

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

**TESE DE DOUTORADO**

**BIORREATOR À MEMBRANA SUBMERSA**  
**PARA TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES:**  
**ESTUDOS HIDRODINÂMICOS E FÍSICO-QUÍMICOS NO**  
**CONTROLE DA COLMATAÇÃO**

**GRAZIELLA PROVENZI**

**ORIENTADOR: PROF. DR. FLÁVIO R. LAPOLLI**

**Florianópolis, 18 Março de 2005**

PROVENZI, Graziella

Biorreator à membrana submersa para tratamento biológico de efluentes: estudos hidrodinâmicos e físico-químicos no controle da colmatação.

154 p

Evolução colmatação da membrana; estudo do comportamento da suspensão biológica

Tese de doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – Florianópolis – SC – março 2005.

*In memoriam*

**Dedico esta Tese à Aladir, meu pai.  
Exemplo de coragem e determinação.**

## AGRADECIMENTOS

É uma honra para mim ter realizado meus estudos na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ter desenvolvido uma tese de doutorado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA). A Instituição sempre ofereceu uma estrutura de qualidade com profissionais qualificados. Estou igualmente honrada de fazer parte da primeira turma de doutorado do PPGEA.

Agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio concedido: a bolsa no país e no exterior (França). Este apoio foi de suma importância para desenvolver esta tese.

Agradeço ao meu orientador, professor Flávio R. LAPOLLI, pela confiança na minha capacidade profissional e por nunca ter medido esforços para o bom desenvolvimento desta tese.

Tenho uma grande gratidão ao professor Alain GRASMICK que me acolheu no Laboratório de “GENIE DES PROCEDES D’ELABORATION DES BIOPRODUITS” (GDPB), na Universidade de Montpellier II, França, e que sempre proporcionou plenas condições de trabalho. Foi um grande privilégio ter a oportunidade de desenvolver este trabalho com um profissional renomado na área. Agradeço-lhe as orientações no direcionamento da pesquisa, bem como toda sua constante cordialidade e paciência que me foram sempre oferecidos.

Agradeço à toda equipe do Laboratório GDPB e em particular aos “*Maîtres de Conférences*” Christelle WISNIEWSKI e Marc HERAN pelo apoio científico oferecido sempre de uma forma motivadora e cordial.

Quero agradecer especialmente aos colegas de doutorado Julio C. A. ORANTES, Jorge LOBOS e Pornthip C. SRIDANG pelo apoio científico e tecnológico neste trabalho e pela grande amizade que transcende distâncias.

É com grande honra e satisfação que agradeço aos membros da banca examinadora, de tamanha excelência profissional, Prof. Dr. Paulo BELLI FILHO, Prof<sup>a</sup> Dra. Célia Regina GRANHEN TAVARES, Prof. Dr. José Carlos CUNHA PETRUS e Dra. María Angeles LOBO RECIO por contribuir para a finalização desta tese.

Agradeço carinhosamente aos meus pais, Aladir PROVENZI (*in memorian*) e Deotildes PROVENZI, e meus irmãos, Rodrigo e Débora PROVENZI, por estarem sempre me apoiando e incentivando em todos os momentos da minha vida, no âmbito pessoal e profissional, desde os mais difíceis aos mais prazerosos.

Agradeço a todos os colegas e amigos do PPGEA que compartilharam comigo os momentos de estudo e de pesquisa. Não posso deixar de oferecer meus agradecimentos aos colaboradores do PPGEA, Thais RABELO MARTINS e Maurício PEREIRA PAIVA, os quais viabilizam nossas questões administrativas na secretaria.

Aos amigos que fiz na França que são de várias partes do mundo, agradeço pela parceria e amizade que, de alguma forma, contribuíram para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Agradeço à Paul MENUT pelo companheirismo, apoio e motivação que me foram oferecidos constantemente no desenvolvimento desta Tese e na caminhada da vida.

...Obrigada a todos...

## SUMÁRIO

<b>Agradecimentos</b> .....	ii
<b>Lista de Figuras</b> .....	vii
<b>Lista de Tabelas</b> .....	ix
<b>Lista de Símbolos e Abreviaturas</b> .....	x
<b>Resumo</b> .....	xiii
<b>Abstract</b> .....	xiv
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	5
2.1 Objetivo Principal.....	6
2.2 Objetivos Específicos.....	6
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	7
3.1 CARACTERÍSTICAS E INTERESSES DOS BIORREADORES À MEMBRANA EM TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	8
3.2 APLICAÇÕES DOS BIORREADORES A MEMBRANA.....	11
3.3 CARACTERÍSTICAS E ATIVIDADES DE SUSPENSÕES BIOLÓGICAS.....	12
3.3.1 Considerações Iniciais.....	12
3.3.2 Características dos Flocos Biológicos.....	13
3.3.3 Idade do Lodo.....	15
3.3.4 Carga Mássica.....	16
3.4 CINÉTICAS REACIONAIS .....	17
3.4.1 Mecanismos de Difusão e de Reação em um Biorreator à Membrana.....	17
3.4.2 Modelos Cinéticos.....	20
3. 4. 2.1 Crescimento Microbiano.....	20
3. 4. 2.2 Modelo de Pirt.....	23
3.5 PRINCÍPIO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	26
3.5.1 Características Gerais.....	26
3.5.2 Fatores que Interferem na Filtração.....	31
3.5.3 Mecanismos Limitantes da Permeabilidade.....	33
3.5.3.1 Adsorção de moléculas de tamanho inferior ou igual aos poros de membranas.....	33
3.5.3.2 Adsorção de moléculas de tamanho superior ou igual aos poros de membranas.....	35
3.5.4 Fluxo Crítico.....	37
3.5.5 Fatores que Auxiliam no Controle da Colmatação.....	39
3.5.6 Evolução e Controle da Permeabilidade.....	41
3.5.7 Fenômenos que Implicam na Coagulação e Flocculação.....	44
3.6 ESTUDO DA MODELAGEM EM BIORREADORES À MEMBRANA.....	46
3.6.1 Suspensões Modelo de Partículas Rígidas.....	46
3.6.2 Soluções Padrões Macromoleculares.....	46
3.6.3 Suspensões Biológicas Complexas.....	47
3.6.4 Modelo ASM (Activated Sludge Models).....	50

3.7 ANÁLISE ECONÔMICA DO BIORREATOR À MEMBRANA.....	53
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>57</b>
4.1 MATERIAIS.....	58
4.1.1 Unidade Piloto.....	58
4.1.1.1 Biorreator de Aclimação.....	58
4.1.1.2 Biorreator à Membrana Submersa.....	58
4.1.1.3 Célula Sartorius.....	61
4.1.2 Substrato.....	62
4.1.3 Adjuvantes.....	63
4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	64
4.2.1 Demanda Química de Oxigênio.....	64
4.2.2 Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Suspensos Voláteis.....	64
4.2.3 Análise da Turbidez.....	64
4.2.4 Controle do pH, Temperatura e Oxigênio Dissolvido.....	65
4.2.5 Caracterização Granulométrica.....	65
4.2.6 Caracterização Microscópica.....	66
4.2.7 Respirometria.....	67
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	68
4.3.1 Biorreator de Aclimação.....	68
4.3.2 Biorreator à Membrana.....	68
4.3.3 Célula Sartorius.....	72
4.3.4 Procedimento de Limpeza do Módulo de Membrana.....	72
4.3.5 Cálculo Experimental das Resistências.....	73
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>75</b>
5.1 EVOLUÇÃO DA COLMATAÇÃO DA MEMBRANA.....	76
5.1.1 Filtração Tangencial no Biorreator à Membrana.....	76
5.1.2 Filtração Frontal na Célula Sartorius.....	85
5.1.3 Limpeza Química das Membranas do BRM.....	87
5.1.4 Resistências da Torta, Interna e da Membrana no BRM.....	90
5.1.5 Estudo do Diâmetro Médio dos Flocos da Suspensão Biológica.....	93
5.1.6 Evolução do conteúdo do $\text{FeCl}_3$ e carvão ativo acumulado no BRM ao longo tempo de operação.....	95
5.1.7. Simulação das Resistências pelo Modelo ASM-3.....	96
5.2 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA SUSPENSÃO BIOLÓGICA.....	101
5.2.1 Biorreator de Aclimação.....	101
5.2.2 Biorreator à Membrana.....	101
5.2.2.1 População bacteriana presente na suspensão biológica do BRM.....	101
5.2.2.2 Estrutura dos flocos da suspensão biológica do BRM.....	105
5.2.2.3 Idade do Lodo.....	107
5.2.2.4 Evolução da temperatura, pH e oxigênio dissolvido na suspensão biológica do BRM.....	108
5.2.2.5 Respirometria.....	109
5.2.2.6 Evolução da DQO, SST e SSV.....	112
5.2.2.7 Qualidade do Permeado.....	119
5.2.2.8 Análises de sedimentação da suspensão biológica do BRM em diferentes condições.....	122
5.2.2.9 Estudo da Biocinética.....	124

5.2.2.10 Carga Mássica.....	128
<b>6. CONCLUSÕES, RECOMENDAÇÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>129</b>
6.1 CONCLUSÕES.....	130
6.2 RECOMENDAÇÕES.....	132
6.3 PERSPECTIVAS.....	133
<b>7. ANEXOS.....</b>	<b>134</b>
Anexo I: Composição e preparação do substrato sintético.....	135
Anexo II: Exemplificação do cálculo experimental das resistências.....	136
Anexo III: Carga aplicada ao BRM.....	137
Anexo IV: Idade do Lodo.....	138
Anexo V: Velocidade de formação da biomassa ( $r_x$ ).....	139
Anexo VI: Resultados brutos das DQO, SST, SSV, T e pH.....	140
Anexo VII: Resultados das PTM, fluxo e $R_{total}$ .....	142
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>144</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Esquema do biorreator com membrana acoplada externamente (a) e biorreator com membrana submersa (b).....	9
Figura 2:	Esquema de Mac Kinney: Relação entre diversidade de microrganismos com a idade do lodo.....	16
Figura 3:	Representação simplificada do metabolismo celular.....	19
Figura 4:	Curva do crescimento microbiano de Monod.....	20
Figura 5:	Variação da taxa de crescimento biológico em função da disponibilidade de substrato, modelo de Monod.....	22
Figura 6:	Esquema do metabolismo bacteriano.....	23
Figura 7:	Diagrama do biorreator à membrana submersa.....	25
Figura 8:	Representação esquemática do sistema de filtração frontal e tangencial.....	30
Figura 9:	Resistência ao fluxo frente a colmatação.....	32
Figura 10:	Esquema do fluxo de filtração em função da pressão transmembrana.....	38
Figura 11:	Eficiência de limpeza em relação à soluções de limpeza.....	40
Figura 12:	Correlação entre fluxo permeado e pressão em várias velocidades tangenciais.....	41
Figura 13:	Solubilidade do hidróxido em função do pH.....	45
Figura 14:	Perfil da permeabilidade experimental e simulada pelo modelo ASM-3 realizado nos estudos de Wintgens <i>et al.</i> , 2003.....	53
Figura 15:	Redução do custo total de operação de biorreatores a membrana...	55
Figura 16:	Representação esquemática e fotografia do biorreator à membrana.....	59
Figura 17:	Módulo da membrana.....	60
Figura 18:	Célula de filtração Sartorius (filtração frontal).....	61
Figura 19:	Fotografia do microscópio utilizado nos experimentos.....	66
Figura 20:	Fluxo de permeação em função da PTM.....	76
Figura 21:	Evolução da resistência total e dos SST ao longo do tempo.....	78
Figura 22:	Evolução da pressão transmembrana com diferentes fluxos de permeação ao longo do tempo.....	80
Figura 23:	Evolução da resistência total e dos SST com FeCl <sub>3</sub> ao longo do tempo.....	81
Figura 24:	Evolução da resistência total e dos SST com FeCl <sub>3</sub> e carvão ativo ao longo do tempo.....	83
Figura 25:	Resistência total em relação à suspensão biológica simples, com FeCl <sub>3</sub> e carvão ativo nas concentrações para SST de 200 e 900 mg/L.....	85
Figura 26:	Fotografias dos módulos das membranas antes das limpezas.....	89
Figura 27:	Resistências total, da torta, interna e da membrana em função do tempo de operação do BRM.....	91
Figura 28:	Granulometria da suspensão biológica do BRM ao longo do tempo de operação.....	93
Figura 29:	Evolução do conteúdo de FeCl <sub>3</sub> e carvão ativo acumulados no BRM ao longo do tempo de operação .....	95

Figura 30:	Resistência da torta do modelo e experimental ao longo do tempo	98
Figura 31:	Resistência total do modelo e experimental ao longo do tempo....	98
Figura 32:	Micrografias de ciliados presentes na suspensão biológica do BRM (A – E) e da literatura (F).....	103
Figura 33:	Micrografias de rotíferos presentes na suspensão biológica do BRM (A – E) e da literatura (F).....	103
Figura 34:	Micrografias de organismos não identificados presentes no BRM	104
Figura 35:	Estrutura dos flocos em função das condições da suspensão biológica do BRM.....	106
Figura 36:	Evolução do pH e da temperatura ao longo do tempo.....	108
Figura 37:	Evolução da taxa de consumo de oxigênio (TCO) e temperatura ao longo do tempo de operação do BRM.....	110
Figura 38:	Taxa de consumo de oxigênio (TCO) ao longo do tempo.....	111
Figura 39:	Evolução da DQO <sub>total</sub> , SST e SSV ao longo do tempo de operação do BRM.....	113
Figura 40:	Evolução da matéria orgânica solúvel ao longo do tempo de operação do BRM.....	115
Figura 41:	Relação entre sólidos suspensos voláteis (SSV) e sólidos suspensos totais (SST) ao longo do tempo de operação do BRM...	117
Figura 42:	Teor da DQO <sub>particulada</sub> ao longo do teor de sólidos suspensos voláteis (SSV) ao longo do tempo de operação do BRM.....	118
Figura 43:	Evolução da DQO <sub>permeado</sub> ao longo do tempo de operação do BRM.....	119
Figura 44:	Fotografias de amostras de substrato, suspensão biológica e permeado.....	121
Figura 45:	Sedimentação da suspensão biológica do BRM.....	123
Figura 46:	Evolução da carga mássica ao longo do tempo de operação do BRM.....	128

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Produção de lodo em tratamento de efluente doméstico por BRM submersa.....	10
Tabela 2:	Condições operacionais e desempenhos de BRM submersa.....	10
Tabela 3:	Principais mercados para água de reúso e níveis de qualidade de água estipulados para cada mercado.....	11
Tabela 4:	Classificação do tamanho médio dos flocos.....	14
Tabela 5:	Resumo de alguns modelos cinéticos mais conhecidos.....	22
Tabela 6:	Algumas aplicações de processos de separação com membranas...	27
Tabela 7:	Dimensões aparentes de diferentes espécies retidas nos diferentes processos de separação.....	28
Tabela 8:	Relação de alguns materiais utilizados no preparo de membranas.	29
Tabela 9:	Resistência específica obtida por diversas suspensões coloidais....	37
Tabela 10:	Influência de alguns parâmetros sobre a Resistência de depósito...	43
Tabela 11:	Modelos de retro-transporte.....	48
Tabela 12:	Comparação entre os custos dos processos biorreatores a membrana (BRM) submersa e lodos ativados convencional (LAC).....	54
Tabela 13:	Produção de lodo de um biorreator a membrana.....	56
Tabela 14:	Custos do BRM em relação a concentração de sólidos totais e TRH.....	56
Tabela 15:	Dados físicos do biorreator.....	59
Tabela 16:	Características gerais do módulo da membrana.....	60
Tabela 17:	Características das membranas planas Millipore.....	62
Tabela 18:	Relação entre as focais do granulômetro a laser e o diâmetro das partículas.....	65
Tabela 19:	Relação das análises realizadas na operação do BRM.....	67
Tabela 20:	Valores para o TRH.....	69
Tabela 21:	Variação de fluxo durante uma jornada.....	70
Tabela 22:	Concentrações de FeCl <sub>3</sub> aplicadas no BRM.....	71
Tabela 23:	Adição dos adjuvantes ao longo do experimento do BRM.....	71
Tabela 24:	Variações no Fluxo de permeação ao longo do tempo.....	77
Tabela 25:	Relação das vazões do permeado.....	86
Tabela 26:	Limpeza das membranas em relação ao tempo de operação do BRM e seus parâmetros de controle.....	87
Tabela 27:	Valores das resistências.....	90
Tabela 28:	Parâmetros padrões para o estudo de simulação.....	96
Tabela 29:	Desvios da R <sub>torta</sub> em relação a Figura 30.....	99
Tabela 30:	Desvios da R <sub>total</sub> em relação a Figura 31.....	100
Tabela 31:	Valores de turbidez do substrato e do permeado de diferentes suspensões.....	120
Tabela 32:	Valores de r <sub>x</sub> e Y <sub>obs</sub> , ao longo das variações de funcionamento do BRM.....	125
Tabela 33:	Apresentação dos valores da fração S <sub>0</sub> /X <sub>0</sub> .....	127

## LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

### Símbolos:

$\alpha$	Resistência específica	(m <sup>-1</sup> )
$\tau$	Tempo de retenção hidráulica	(dia)
$\Omega$	Área superficial da membrana	(m <sup>2</sup> )
$\varepsilon$	Porosidade	(adimensional)
$\gamma$	Gradiente de velocidade	(dia <sup>-1</sup> )
$\rho$	Densidade da suspensão	(Kg/m <sup>3</sup> )
$v$	Velocidade média no módulo	(m/s)
$\phi$	Diâmetro da partícula	( $\mu$ m)
$\mu$	Taxa de crescimento de biomassa	(dia <sup>-1</sup> )
$\theta_C$	Idade do lodo	(dia)
$\mu_f$	Viscosidade do fluido	(Pa/s)
$\mu_{max}$	Velocidade específica de crescimento máximo	(dia <sup>-1</sup> )
$\tau_p$	Tempo de permanência da biomassa	(dia)
$\tau_w$	Estresse ao nível membrana	(N/m <sup>3</sup> )
$a_s$	Área superficial específica aberta ao escoamento	(m <sup>2</sup> )
$B$	Coefficiente de proporcionalidade	(L/h.m <sup>2</sup> .bar)
$b_h$	Coefficiente de declínio (morte celular)	(dia <sup>-1</sup> )
$C$	Concentração da suspensão	(Kg/m <sup>3</sup> )
$C_b$	Concentração no “bulk”	(Kg/m <sup>3</sup> )
$C_m$	Carga mássica	(dia <sup>-1</sup> )
$C_{mb}$	Concentração sobre membrana	(Kg/m <sup>3</sup> )
$D_i$	Coefficiente de difusão induzida	(m <sup>2</sup> /s)
$D_m$	Coefficiente de difusão browniana	(m <sup>2</sup> /s)
$d_p$	Diâmetro hidráulico	(m)
$E$	Substrato eliminado por unidade de biomassa, para manutenção celular	(Kg DQO/Kg ssv.s)
$f_p$	Fração de biomassa não biodegradável	(adimensional)
$h_k$	Constante de kozeny	(adimensional)
$F$	Fluxo de permeação	(L/m <sup>2</sup> .h)
$k_c$	Parâmetro da torta	(m <sup>2</sup> /Kg)
$k_d$	Coefficiente de respiração endógena	(dia <sup>-1</sup> )
$k_f$	Parâmetro da colmatação	(m <sup>-1</sup> )
$k_h$	Taxa de hidrólise	(dia <sup>-1</sup> )
$k_i$	Constante de inibição	(Kg/m <sup>3</sup> )
$k_m$	Coefficiente de transferência de matéria	(m/s)
$k_{O,H}$	Constante de saturação do oxigênio	(Kg/m <sup>3</sup> )
$k_S$	Constante de saturação	(Kg/m <sup>3</sup> )
$k_x$	Constante de saturação p/ hidrólise de substrato lentamente degradável	
$L$	Permeabilidade	(L/h.m <sup>2</sup> .bar)
$M$	Difusão de nutrientes as células	(m <sup>2</sup> /s)
$m$	Massa específica seca	(Kg)
$Od$	Oxigênio dissolvido	(kg/m <sup>3</sup> )

P	Substrato eliminado por unidade de biomassa, para síntese celular	(Kg <sub>DQO</sub> /Kg <sub>SSV</sub> .s)
Q	Vazão	(m <sup>3</sup> /dia)
Q <sub>0</sub>	Vazão de entrada	(m <sup>3</sup> /dia)
Q <sub>e</sub>	Vazão de saída	(m <sup>3</sup> /dia)
Q <sub>p</sub>	Vazão de permeado	(m <sup>3</sup> /dia)
Q <sub>pg</sub>	Vazão de purga	(m <sup>3</sup> /dia)
R	Resistência hidráulica	(m <sup>-1</sup> )
R <sub>a</sub>	Resistência a adsorção de partículas nos poros da membrana	(m <sup>-1</sup> )
R <sub>b</sub>	Resistência ao bloqueamento dos poros da membrana	(m <sup>-1</sup> )
R <sub>d</sub>	Resistência do depósito de partículas na membrana	(m/Kg)
R <sub>de</sub>	Resistência hidráulica do depósito	(m <sup>-1</sup> )
R <sub>g</sub>	resistência pela camada de gel	(m <sup>-1</sup> )
R <sub>interna</sub>	Resistência interna	(m <sup>-1</sup> )
R <sub>membrana</sub>	Resistência à membrana	(m <sup>-1</sup> )
R <sub>pc</sub>	Resistência a polarização de concentração	(m <sup>-1</sup> )
R <sub>torta</sub>	Resistência a camada gel ou torta	(m <sup>-1</sup> )
R <sub>total</sub>	Resistência total	(m <sup>-1</sup> )
r <sub>S</sub>	Velocidade de consumo de substrato	(Kg <sub>DQO</sub> ./m <sup>3</sup> .s)
r <sub>x</sub>	Velocidade de formação de biomassa	(Kg <sub>DQO</sub> ./m <sup>3</sup> .s)
S	Concentração de substrato	(Kg /m <sup>3</sup> )
S <sub>0</sub>	Concentração inicial de substrato	(Kg /m <sup>3</sup> )
S <sub>b</sub>	Área superficial bacteriana	(m <sup>2</sup> )
S <sub>f</sub>	Saturação a colmatação	(m <sup>-1</sup> )
S <sub>S</sub>	Substrato degradável lentamente	(Kg/m <sup>3</sup> )
T	Tortuosidade	(adimensional)
U <sub>Lr</sub>	Velocidade transversal da água no brm	(m/s)
U <sub>sr</sub>	Velocidade transversal dos lodos ativados no brm	(m/s)
V	Volume	(m <sup>3</sup> )
V <sub>r</sub>	Volume reacional global	(m <sup>3</sup> )
W	Taxa de extração	(Kg <sub>SST</sub> / m <sup>3</sup> )
x	Concentração de biomassa	(Kg <sub>SSV</sub> / m <sup>3</sup> )
X <sub>b</sub>	Concentração de microrganismos ou biomassa	(Kg <sub>SSV</sub> / m <sup>3</sup> )
X <sub>B,H</sub>	Biomassa de heterótrofos	(Kg/m <sup>3</sup> )
X <sub>S</sub>	Substrato degradável lentamente	(Kg/m <sup>3</sup> )
X <sub>W</sub>	Concentração de sólidos suspensos totais na extração	(Kg <sub>SST</sub> / m <sup>3</sup> )
Y	Rendimento de conversão teórico	(Kg <sub>SSV</sub> /Kg <sub>DQO</sub> )
Y <sub>obs</sub>	Rendimento de conversão observado ou experimental	(Kg <sub>SSV</sub> /Kg <sub>DQO</sub> )
Z	Espessura do leito filtrante	(m)
Z <sub>p</sub>	Comprimento fictício de um capilar	(m)
μ <sub>p</sub>	Velocidade média de escoamento nos poros	(m/s)
σ	Superfície de filtração de membranas	(m <sup>2</sup> )

**Abreviaturas:**

ASM	Activated sludge models	
BRM	Biorreator a membrana	
CA	Carvão ativo	
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio	(Kg <sub>DBO</sub> /m <sup>3</sup> )
DQO	Demanda química de oxigênio	(Kg <sub>DQO</sub> /m <sup>3</sup> )
FeCl <sub>3</sub>	Cloreto de ferro	
MF	Microfiltração	
PSM	Produtos solúveis microbianos	
PTM	Pressão transmembrana	(Pa)
SST	Sólidos suspensos totais	(Kg/m <sup>3</sup> )
SSV	Sólidos suspensos voláteis	(Kg/m <sup>3</sup> )
TCO	Taxa de consumo de oxigênio	mgO <sub>2</sub> /L.h
TCV	Taxa de carga volumétrica	(Kg/m <sup>3</sup> .dia)
TRH	Tempo de retenção hidráulica	(hora)
TRL	Tempo de retenção do lodo	(dia)
UF	Ultrafiltração	

## RESUMO

O biorreator à membrana (BRM) permite a retenção da biomassa e microrganismos patogênicos, promovendo maior eficiência no tratamento de efluente e segurança bacteriana no permeado. O efluente tratado apresenta boas condições de reúso. O trabalho desenvolvido nesta Tese utilizou o BRM submersa para o tratamento de um efluente sintético, avaliando-se seu desempenho hidrodinâmico e físico-químicos no controle da colmatação. Os estudos experimentais foram realizados no Laboratório de “Génie des Procédés d’Élaboration des Bioproduits” (GDPB), na Universidade Montpellier II, França. Os experimentos consistiram em acompanhar, durante 15 meses ininterruptos, o desempenho dos procedimentos sobre o plano de qualidade de tratamento de um efluente sintético e a evolução da colmatação da membrana. Os adjuvantes: cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) e carvão ativo (CA) foram adicionados no tanque de alimentação, substrato, com o objetivo de aumentar o tamanho médio das partículas da suspensão biológica por floculação e adsorção, para então verificar a minimização da colmatação das membranas. Os fluxos de permeação estudados foram: 5, 10 e 15  $\text{L/h.m}^2$ . Os estudos para a compreensão da colmatação nas membranas apresentaram resultados satisfatórios. A suspensão biológica sem adição de adjuvantes, chamada por suspensão simples, apresentou um comportamento estável durante 120 dias de operação em contínuo. Neste período, a resistência total permaneceu constante e igual a  $1,5\text{E}^{+12} \text{ m}^{-1}$  para o fluxo de permeação à 5  $\text{L/h.m}^2$ . Observou-se uma colmatação irreversível aos 150 dias de operação com fluxo de permeação à 15  $\text{L/h.m}^2$  e sólidos suspensos totais (SST) acima de 11.000 mg/L. A suspensão biológica adicionada de  $\text{FeCl}_3$  e CA apresentou os melhores resultados para o controle de colmatação. Em que o valor final da resistência total foi de  $1,7\text{E}^{+12} \text{ m}^{-1}$  para SST próximo à 12.000 mg/L e fluxo de permeação à 10  $\text{L/h.m}^2$ . Sua velocidade de colmatação foi de  $0,001 \text{ Pa.s}^{-1}$ . Ao longo de todo experimento o permeado apresentou valores de  $\text{DQO}_{\text{total}}$  inferiores a 25 mg/L com uma média de 9,25 mg/L. A turbidez atingiu valores inferiores a 1 NTU, para todas as suspensões testadas no BRM. O sistema apresentou uma redução de  $\text{DQO}_{\text{total}}$  de 99%. De forma global, o desempenho do BRM apresentou resultados satisfatórios. Espera-se que este trabalho possa contribuir para a pesquisa no Brasil e auxiliar o desenvolvimento de trabalhos futuros.

## ABSTRACT

The membrane bioreactor (MBR) allows retention of biomass and pathogens microorganisms, promoting a bigger wastewater treatment efficiency and a bacterial security in the permeate. The treated effluent shows good quality for reuse. The work developed in this These is used the MBR submerged for the treatment of synthetic effluent analyzing the hydrodynamic performance and physic-chemical on fouling control. The experimental studies had been carried out in the Laboratory of "Génie des Procédés d'Élaboration des Bioproduits" (GDPB), at University Montpellier II, France. The experiments had consisted in following, during 15 months uninterrupted, the performance of the procedures on the plan of quality of effluent treatment and the evolution of fouling membrane. The adjuvants: ferric chloride  $\text{FeCl}_3$  and activated coal (AC) were added in the feed tank, the substract, with the objective to of increasing the particle size of biological suspension by flocculation and adsorption, to analyze a minimization of membrane fouling. The permeate fluxes studied were: 5, 10 e 15  $\text{L/h.m}^2$ . The studies for the understanding the fouling in the membranes had presented satisfactory results. The biologic suspension without adjuvants addition, called simple suspension, presented a stationary period during 120 days of operation in continuous. In this period, the total resistance was constant and equal  $1,5\text{E}^{+12} \text{ m}^{-1}$  for the permeate flux 5  $\text{L/h.m}^2$ . An was an irreversible fouling was observed in 150 days of operation with the permeation flow of 15  $\text{L/h.m}^2$  and mixed liqueur suspends solids (MLSS) above of 11.000 mg/L. The suspension added of  $\text{FeCl}_3$  and AC presented the best ones results for the fouling control. The end value for the total resistance was  $1,7\text{E}^{12} \text{ m}^{-1}$  for MLSS near to 12.000 mg/L, with permeate flux 10  $\text{L/h.m}^2$ . The fouling velocity was  $0,001 \text{ Pa.s}^{-1}$ . Throughout all the experiment, the permeate presented inferior values of 25 DQO mg/L with a average of 9,25 mg/L. The turbidity reached inferior values to 1 NTU, for all the suspensions tested in the MBR. The system presented a DCO reduction of 99%. In a global analysis, the performance of the BRM presented satisfactory results. Expects that this work can contribute for research in Brazil and to assist the development of future works.

# **1. INTRODUÇÃO**

A partir da metade do século passado a humanidade vem revendo um antigo conceito de que a água é um bem infinito. Estudos têm comprovado, ao longo dos anos, que a quantidade de água doce no planeta representa pouco mais de 2% da totalidade existente deste líquido. Segundo o Ministério do Meio Ambiente, o Brasil detém 8% de toda essa água, sendo que 80% encontra-se na região amazônica e apenas os 20% restantes servem para o abastecimento das áreas do território brasileiro onde se concentram 95% da população.

Se apenas 2% da água doce da Terra pode ser usada para o consumo, isto agrava-se com o fato de que a maior parte disso é empregada para a agricultura e a indústria. O Ministério do Meio Ambiente informa que, no Brasil, a agricultura utiliza cerca de 65% da água disponível, seguido da indústria com 22% e por fim, o consumo doméstico e comercial atinge 13% do total. Dados da Federação das Indústrias de Santa Catarina mostram que para produzir um barril de cerveja, é necessário a utilização de 1.800 litros de água. O que não representa nada quando comparado ao consumo de 250 mil litros para a produção de uma tonelada de aço ou um milhão de litros gastos para se fabricar mil quilos de papel.

Indústrias e agricultores não têm o costume de reciclar o líquido que usam e as companhias de distribuição ignoram os 70% de água que não chegam às torneiras devido aos vazamentos, conforme boletim informativo da SINGREH (Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos). Ainda há o desperdício gerado pelo uso doméstico e comercial da água. Historiadores dizem que, há dois mil anos, um homem consumia 12 litros de água por dia para satisfazer suas necessidades. O homem romano, inventor de aquedutos de captação de água à distância, aumentou o consumo para vinte litros diários e no século XIX, o europeu consumia sessenta litros por dia. Em 2005, calcula-se que cada habitante de uma metrópole chega a usar duzentos litros de água diários. Estudos realizados pela UNESCO mostram que no século XX, enquanto a população mundial aumentou 3,7 vezes, o consumo de água aumentou 6,7 vezes.

A UNESCO (Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura) declarou em 2003, o Ano Internacional da Água numa tentativa de alertar o mundo sobre o perigo de fazer mal uso desse recurso. Com mesmo intuito, a ONU (Organização das Nações Unidas) lançou uma campanha intitulada: “Água para uma década, 2005 - 2015”, no dia mundial da água, 22 de março, para combater a falta de

água limpa. Em fevereiro de 2005, a ONU alertou que o mundo deve se preparar para mais secas e inundações catastróficas à medida que o aquecimento global alterar os padrões de chuva. Advertiu também que mais de um bilhão de pessoas em países em desenvolvimento já sofrem uma dramática escassez de água limpa para beber e tomar banho. Essa situação ficará ainda pior, devido às mudanças climáticas.

A necessidade do uso racional da água se faz necessária para preservar as vidas futuras. Muitos ambientalistas consideram primordial o uso racional da água e lutam para minimizar os efeitos da degradação das fontes naturais como rios e lençóis freáticos. No nosso Estado, Santa Catarina, embora aparentemente seja em Estado rico em fontes hídricas, pois mais de um terço do território está sobre o aquífero Guarani, que é a reserva de água doce subterrânea do planeta, o quadro não é diferente. Em meados de 2005, o Estado enfrentou a pior estiagem dos últimos 43 anos. Contudo, ações preventivas se fazem necessárias.

Proporcionar o crescimento sócio-econômico sem agredir os recursos naturais é o desafio do desenvolvimento sustentável. Torna-se evidente que se deve dar atenção às ações que visem ao uso racional da água; à aplicação de tecnologias e processos que conduzam ao reúso de efluentes industriais e domésticos; garantir as reservas necessárias para os ecossistemas naturais, entre outras ações proativas para o combate ao desperdício da água.

Com relação ao reúso de efluentes, o Biorreator à Membrana (BRM) é um processo de tratamento de efluente (industrial ou doméstico), o qual confere um permeado com boas condições para este fim. O BRM integra uma etapa biológica e outra etapa de separação de fases por membrana. O biorreator opera de forma semelhante ao processo Lodos Ativados, em que os microrganismos presentes naturalmente no efluente são responsáveis pela degradação da matéria orgânica. Conforme as características físicas da membrana, os microrganismos e demais constituintes do efluente ficam retidos no biorreator. Por consequência, uma concentração importante de biomassa pode ser desenvolvida, intensificando as reações de degradação da matéria orgânica no BRM. A separação de fases depende das características físicas da membrana, das condições de transferências em torno da membrana (polarização de concentração, velocidade, fluxo, entre outros) e também das características da suspensão (estrutura dos flocos, composição da suspensão, etc).

O BRM apresenta muitas vantagens, entre elas pode-se citar: obtenção de permeado com boas qualidades físico-química e microbiológica, apresenta um sistema compacto quando comparado ao tratamento de efluente por lodos ativados e aplicação em um vasto campo, seja no domínio industrial, ambiental e/ou doméstico.

Entretanto, a utilização do BRM no tratamento de efluente ou de água possui algumas limitações. A alta qualidade de efluente tratado ou recuperado, se opõe ao alto custo de instalação e manutenção. A colmatação das membranas é outro fator limitante, em que compromete o desempenho da filtração. Ainda há barreiras culturais, em que existe a falta de conhecimento e compreensão por parte da população, sobre os padrões mínimos de qualidade físico-químicos e microbiológicos do efluente tratado. Contudo, a difusão do BRM encontra-se sem muito incentivo devido à estas limitações. Porém, esforços devem ser realizados a fim de contribuir para transpor as limitações: econômicas, tecnológicas e sociais.

Tendo em vista a problemática da água, o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina compartilha desta preocupação e viabiliza esforços para contribuir com o desenvolvimento sustentável deste recurso. O trabalho realizado nesta Tese apresenta o tratamento biológico de efluente sintético por Biorreator à Membrana (BRM).

Como importância deste trabalho, destaca-se o pioneirismo dos estudos do BRM no tratamento de efluentes na Universidade Federal de Santa Catarina, como também um dos poucos trabalhos realizados nesta área no Brasil. Por conseguinte, abrem-se oportunidades ao desenvolvimento de trabalhos futuros, como continuação do mesmo.

## **2. OBJETIVOS**

## 2.1 Objetivo Principal

Utilizar o biorreator à membrana submersa no tratamento biológico de um efluente sintético.

## 2.2 Objetivos Específicos

- Estudar o fenômeno da colmatação das membranas por meio das resistências, em função de 3 fluxos de permeação: 5, 10 e 15 L/h.m<sup>2</sup> e da adição dos adjuvantes: cloreto férrico e carvão ativo;
- Avaliar o comportamento da pressão transmembrana do BRM em função da variação de fluxos de permeação e dos adjuvantes: cloreto férrico e carvão ativo;
- Aplicar duas concentrações de cloreto férrico: 50 e 100 mg/L no substrato e verificar se o aumento da concentração deste adjuvante contribui na minimização da resistência total;
- Estudar a eficiência do processo de lavagem das membranas;
- Analisar a eficiência do tratamento biológico pelo BRM;
- Realizar uma caracterização microbiológica da suspensão biológica do BRM;
- Avaliar o desempenho dos parâmetros biocinéticos;
- Avaliar a qualidade do permeado;
- Pesquisar modelos matemáticos.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA**

### 3. 1 CARACTERÍSTICAS E INTERESSES DOS BIORREADORES À MEMBRANA EM TRATAMENTO DE EFLUENTES

O biorreator à membrana consiste na união de um tratamento biológico, normalmente lodos ativados, a um processo de separação física: micro ou ultrafiltração por membranas. Com relação ao seu modo de funcionamento, constitui uma alternativa tecnológica interessante ao tratamento de efluentes [Urbain et al., 1994]. A utilização de uma membrana como processo de separação permite aumentar a concentração em microrganismos no biorreator e melhorar a qualidade sanitária da água tratada. Isto resulta um processo confiável e compacto [Buisson *et al.*, 1997; Chaize e Huyard, 1991].

O biorreator à membrana divide-se em três tipos, os quais se apresentam por: biorreator à membrana por fracionamento, de transferência de gás e extrativa. A seletividade do primeiro tipo de biorreator é essencialmente para garantir a retenção de culturas bacterianas e de compostos de alta massa molar. O sistema biológico pode trabalhar com uma idade de lodo independente das condições hidráulicas [Chiemchaisri *et al.*, 1993]. Para o biorreator à membrana de transferência de gás, o processo foi sobretudo desenvolvido com culturas nitrificantes fixadas em membranas, no qual o oxigênio atravessa o biofilme e a membrana [Rothemund *et al.*, 1994]. O sistema do biorreator à membrana extrativa foi concebido para extrair compostos de efluentes industriais tóxicos e favorecer sua biodegradação em um reservatório específico [Livingston, 1994].

O biorreator à membrana por fracionamento apresenta duas variáveis, a membrana pode ser acoplada ao biorreator de forma externa ou submersa (interna), conforme Figura 1. Normalmente, o biorreator por fracionamento é o escolhido para tratamento de efluentes.

Os biorreatores com membranas acopladas externamente são caracterizados por altas concentrações de biomassa floculada. Nestes sistemas, a minimização da colmatação e polarização de concentração, requer que as soluções biológicas sejam bombeadas com altas velocidades tangenciais, acima de 1,5 m/s [Elmaleh e Abdelmoumni, 1998]. Sistemas com altas velocidades tangenciais necessitarão de menos área de membrana e terão, portanto, custos de membranas menores e serão mais

compactos do que biorreatores com membranas submersas com fluxos baixos [Stephenson *et al.*, 2000]. Os biorreatores com membranas externas consomem muita energia, entre 1 a 10 kWh/m<sup>3</sup> de filtrado [Côté e Thompson, 2000]. Devido ao consumo elevado de energia, a aplicação de biorreatores com membranas acopladas externamente com recirculação externa, ainda está restrita a sistemas de pequeno e médio porte, em que o reúso de água é economicamente interessante, e a otimização de espaço é um critério operacional importante [Krauth, 1994; Scheider e Tsutiya, 2001].

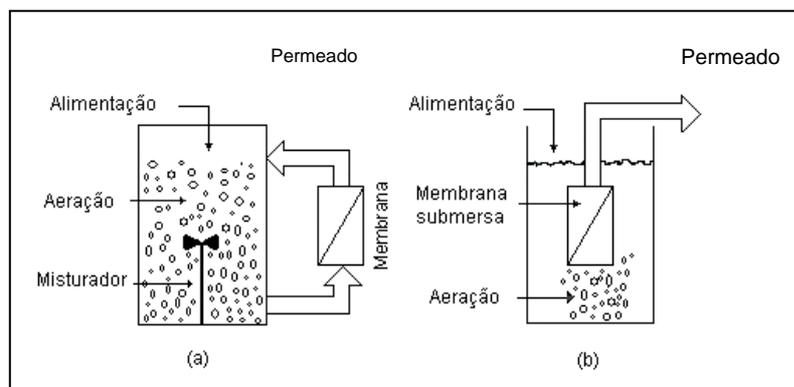


Figura 1: Esquema do biorreator com membrana acoplada externamente (a) e biorreator com membrana submersa (b) [Scheider e Tsutiya, 2001].

Os biorreatores com membranas submersas apresentam baixo consumo de energia, entre 0,2 a 0,4 kWh/m<sup>3</sup> de filtrado [Côté e Thompson, 2000]. Estes sistemas podem ser construídos em duas variantes: a instalação das membranas de sucção em um circuito de recirculação externa ao biorreator e a imersão direta das membranas no biorreator. Esta última, é a melhor opção em sistemas de médio e grande porte, pois são mais compactos [Côté e Thompson, 2000]. Normalmente, as membranas para estes sistemas são de fibras ocas constituídas de um polímero resistente ao cloro com porosidade nominal de 0,1  $\mu\text{m}$  ou módulos com placas [Côté e Thompson, 2000]. A ação combinada de fluxos baixos e a fricção das bolhas de ar e dos sólidos suspensos na superfície da membrana, contribuem para manter as superfícies das membranas livres da colmatação, desta forma, os ciclos de limpeza química tornam-se espaçados [Schneider e Tsutiya, 2001].

A idade do lodo, em biorreatores à membrana, pode ser controlada independentemente do tempo de retenção hidráulica. O BRM pode ser operado com um valor de idade do lodo elevada, por exemplo, acima de 100 dias, nestes casos, a idade de lodo pode ser considerada como infinita. Outra característica do BRM é a possibilidade de baixa produção de lodo (Tabela 1) (Visvanathan *et al.*, 2000). A Tabela 2 apresenta algumas características operacionais de biorreatores à membrana submersa.

Tabela 1: Produção de lodo em tratamento de efluente doméstico por BRM submersa

$\theta_c$ (dias)	Produção de lodo (Kg SST/Kg DBO <sub>5</sub> )	Referência
25	0,53	Trouvé et al., 1994 a
25	0,26	Trouvé at al., 1994b
50	0,22	Takeuchi et al., 1990

Fonte: Visvanathan *et al.*, 2000.

Tabela 2: Condições operacionais e desempenhos de BRM submersa.

Parâmetros	Configuração das Membranas		
	MF (fibras)	MF (fibras)	MF (fibras)
TRH (horas)	24	-	4
$\theta_c$ (dias)	-	40 - 70	Infinito
SST <sub>reator</sub> (Kg/m <sup>3</sup> )	-	15	10 – 11
DQO <sub>alimentação</sub> (mg DQO/l)	60 - 200	100 - 4000	250 – 10.000
Remoção de DQO (%)	97	96	96
Temperatura (%)	-	-	16 - 22
Referência	Chiemchaisri <i>et al.</i> , 1993	Churchouse e Wildgoose, 1999	Yamamoto et al., 1989

MF: microfiltração; TRH: tempo de retenção hidráulica;  $\theta_c$ : idade do lodo; SST: sólidos suspensos totais; CV: carga volumétrica. Fonte: Visvanathan *et al.*, 2000.

### 3.2 APLICAÇÕES DOS BIORREATORES À MEMBRANA

O BRM apresenta um caminho promissor no campo de reúso de efluente doméstico e industrial. Mas também encontra-se aplicação no tratamento de água municipal. Devido a seletividade das membranas, o efluente tratado apresenta uma boa qualidade físico-química e microbiológica. O BRM pode ser operado em microfiltração, ultrafiltração ou ainda por osmose reversa, dependendo do efluente a ser tratado e do resultado que se pretende atingir.

O crescente interesse na utilização dessa tecnologia direcionada ao tratamento de água e efluente é baseado no grande potencial para melhorar as eficiências dos tratamentos quando comparadas às tecnologias tradicionais, facilidade de instalação e ampliação da área filtrante e disponibilidade no mercado com tendências na redução de seu custo. Os maiores mercados de água de reúso em zonas urbanas, demandam águas nos padrões de qualidade de reúso não potável, quase potável e potável, Tabela 3.

Tabela 3: Principais mercados para água de reúso e níveis de qualidade de água estipulados para cada mercado.

<b>Padrão de Qualidade de Água de Reúso</b>	<b>Mercado</b>	<b>Exemplo de Aplicação</b>
<b>CATEGORIA 1</b> DBO <sub>5</sub> < 30 mg/L SST < 30 mg/L Coliformes fecais < 200/100 mL pH entre 6 e 9	- irrigação de áreas com acesso restrito ou controlado de público; - uso recreacional sem contato direto com a água; - uso industrial;	- reflorestamento, pastos, reservas ecológicas. - rios e lagos não utilizados para natação. - água para sistema de refrigeração, processo, etc.
<b>CATEGORIA 2</b> DBO <sub>5</sub> < 10 mg/L Turbidez < 2 NTU Coliformes fecais Ausentes em 100 mL pH entre 6 e 9	- produção agrícola de alimentos; - uso urbano restrições - melhoramento ambiental	- cultivo de produtos agrícolas; - descarga de vasos sanitários, água para sistemas de ar condicionado, hidrantes, construção civil e parques.
<b>CATEGORIA 3</b> Efluente de osmose reversa	Reúso potável indireto	- maioria dos usos residenciais: banho, lavagem de roupas e utensílios.
<b>CATEGORIA 4</b> Água potável	Reúso direto	Reúso potável

Fonte: McCormick, 1999, in: Schneider; Tsutiya, 2001.

### **3.3 CARACTERÍSTICAS E ATIVIDADES DE SUSPENSÕES BIOLÓGICAS**

#### **3.3.1 Considerações Iniciais**

As reações biológicas permitem que os microrganismos metabolizem a matéria orgânica para obter a energia e nutrientes indispensáveis para seu crescimento e sobrevivência. Estas reações biológicas compreendem as reações anabólicas que conduzem à síntese de biomassa, e as reações catabólicas que fornecem a energia.

A catálise envolve reações de oxi-redução exotérmicas que liberam energia. O processo de oxidação é chamado de respiração desde que o oxidante seja o oxigênio. No caso de reações de fermentação, a reação é catalisada por enzimas sem que haja consumo de oxigênio livre. As reações de respiração são chamadas de reações aeróbias enquanto os microrganismos utilizem oxigênio gasoso presente em solução [Metcalf and Eddy, 1979].

Os microrganismos se distinguem igualmente pela fonte de carbono utilizada, em autotróficos e heterotróficos. Para os autotróficos, a energia é fornecida através de reações de oxi-redução de corpos minerais e a síntese de metabólitos essenciais é realizada igualmente a partir de elementos minerais. A fonte de carbono pode ser ainda gás carbônico, íons bicarbonato ou de metano. As reações catabólicas dos heterótrofos são de degradação da matéria nutritiva carbonácea. Para estes organismos, os principais substratos nutritivos carbonáceos são os protídeos, glucídios e lipídeos. Entretanto, os organismos heterótrofos podem se adaptar ao consumo de outros substratos orgânicos como álcoois, fenóis, ou ainda hidrocarbonetos [Gray, 1990].

Além das substâncias carbonáceas, os microrganismos necessitam da presença de elementos minerais para o seu crescimento. O nitrogênio e o fósforo são os principais, eles representam uma porcentagem não negligenciável da biomassa, com 7 a 10% para o nitrogênio e 2 a 3% para o fósforo [Metcalf and Eddy, 1979].

### 3.3.2 Características dos Flocos Biológicos

Os flocos presentes em reatores biológicos são conglomerados de microrganismos vivos e mortos que interagem com sais, partículas inorgânicas e fibras orgânicas, os quais são interligados por “pontes poliméricas celulares”. As espécies filamentosas, polisacarídeos e cátions como  $\text{Ca}^{2+}$ , por exemplo, desempenham uma função muito importante de estruturação de flocos [Jordão e Pessoa, 1995].

O rompimento dos flocos pode ser ocasionado por erosão superficial, devido ao movimento do fluido no interior do reator. A fragmentação dos flocos, como consequência, conduz a uma ruptura da rede filamentosa, consequentemente, a diminuição do tamanho médio dos flocos [Wisniewski, 1996].

Bactérias, protozoários e ocasionalmente organismos superiores podem também estar presentes em torno dos flocos. Eles desempenham uma função essencial na qualidade de água tratada e na produção de lodos.

Os parâmetros para avaliar a situação da floculação são: a densidade bacteriana, a forma, estrutura e tamanho dos flocos [Eikelboom, 2000].

- A densidade bacteriana está essencialmente relacionada às condições de aeração e à carga mássica aplicada. A combinação de uma aeração adequada à uma carga mássica baixa (inferior a 0,3 Kg DBO/Kg SST.d) associa-se a flocos compactos.
- A forma dos flocos pode variar entre arredondados e levemente irregulares. Os flocos de formatos esféricos são os mais freqüentes em sistemas estáveis. Em função das condições de aeração limite e com uma carga mássica entre média à elevada (maior que 0,3 Kg DBO/Kg SST.d), os flocos podem apresentar uma forma irregular com aspecto de “dedos de luva”.
- A estrutura dos flocos correlaciona-se com o meio bacteriano. A presença de bactérias filamentosas pode induzir a formação de estruturas abertas, porque os filamentos perturbam o reagrupamento de espécies que irão formar os flocos.
- O tamanho dos flocos é essencialmente relacionado à turbulência do meio. Porém outros fatores podem conduzir alterações, por exemplo, presença de agentes coagulantes no meio podem aumentar o tamanho médio dos flocos. O tamanho dos flocos presente em um biorreator é consideravelmente variável (Tabela 4). Normalmente, podem estender-se de 0,5 a 3000  $\mu\text{m}$ , entretanto a

maior parte dos flocos concentra-se abaixo de 100  $\mu\text{m}$ . Os pequenos flocos são quase sempre presentes, porém em quantidade não significativa e não interfere na qualidade de água filtrada por membranas.

Tabela 4: Classificação do tamanho médio dos flocos

Classificação	Diâmetro de flocos ( $\mu\text{m}$ )
Pequenos	< 25
Médios	25 - 250
Grandes	> 250

Fonte: EIKELBOOM, 2000

A caracterização dos flocos pode ser auxiliada por microscópio. Os flocos densos são distintamente separados do líquido que os cerca. Ao contrário dos flocos abertos, em que a interface dos flocos e do líquido não apresenta fronteiras definidas, pois um grande número de células não apresenta forte adesão entre os flocos [Vedry, 1987].

O sistema de aeração influencia a distribuição do tamanho dos flocos. A presença de pequenos flocos é significativa em sistemas que utilizam aeradores de superfície com relação aos sistemas equipados com difusores de ar (Kossen, 1979).

Segundo Eikelboom (2000), uma porcentagem elevada de pequenos flocos (superior a 30%) pode ser proveniente de:

1. Presença de agentes complexantes no efluente de entrada, por exemplo EDTA, que extraem os cátions divalentes do meio, diminuindo sua força de coesão;
2. Carga extremamente baixa, inferior a 0,025 Kg DBO/Kg SST.d;
3. Turbulência excessiva no reator.

Portanto, a verificação do tamanho médio dos flocos da suspensão biológica é uma ação importante no controle do desempenho dos biorreatores à membrana.

### 3.3.3 Idade do Lodo

A idade do lodo ( $\theta_c$ ), para os biorreatores à membrana submersa, é calculada conforme a Equação 1, em que esta equação é uma adaptação da idade do lodo descrita por Metcalf and Eddy, 1979. O efluente tratado, chamado de permeado, não contém sólidos, devido a filtração por membranas. A suspensão do biorreator é considerada homogênea, em que a concentração de sólidos é a mesma em todo o biorreator. A idade do lodo, para os biorreatores à membrana submersa, pode ser definida como uma correlação entre o volume contido no biorreator e a taxa de extração da suspensão biológica [Wisniewski, 1996]. Esta última, considera-se as extrações da suspensão biológica para as análises de controle (DQO, DBO, respirometria, microscopia, etc) e as purgas realizadas ao longo do tempo de operação do biorreator.

$$\theta_c = \frac{V}{Q_w} \quad \text{Equação (1)}$$

Em que:

$\theta_c$  = idade do lodo (d)

V = volume do biorreator ( $m^3$ )

$Q_w$  = taxa de extração da suspensão biológica ( $m^3/d$ )

A evolução dos microrganismos presentes no biorreator tem uma relação direta com a idade do lodo, conforme ilustra o esquema de Mac Kinney (Figura 2). Primeiramente, as formas livres surgem e, posteriormente, dão lugar às formas fixas e sucessivamente aos exploradores de matéria orgânica estabilizada, como exemplo deste último, os rotíferos. O esquema de Mac Kinney indica que as características da fauna de um processo por lodos ativados, a um dado momento de sua evolução, são dependentes das espécies majoritárias, da frequência e da diversidade das espécies presentes no meio [Vedry, 1987].

A presença de certas espécies pode caracterizar condições de funcionamento do biorreator. Como exemplos, os zooflagelados indicam que o sistema opera com cargas elevadas, já os ciliados são espécies muito frequentes tanto em cargas baixas, médias ou

altas, porém são predadores de protozoários e sua presença significa uma ampliação do espectro microbiológico. Os rotíferos são característicos de um sistema com cargas baixas, valor de idade de lodo elevada e são considerados predadores de muitos microrganismos [Vedry, 1987].

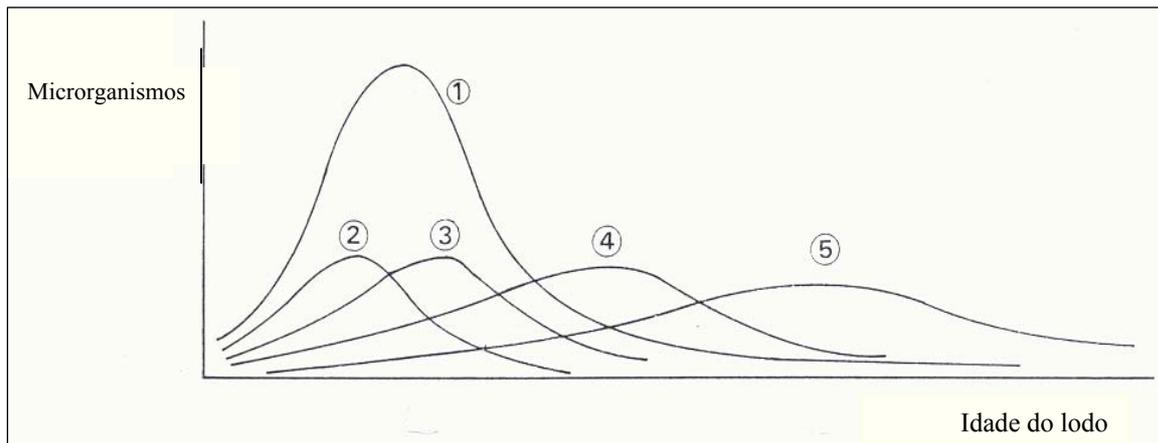


Figura 2: Esquema de Mac Kinney: Relação entre diversidade de microrganismos com a idade do lodo. Legenda: (1) bactérias; (2) zooflagelados; (3) ciliados livres; (4) ciliados fixos; (5) rotíferos. [Vedry, 1987].

### 3.3.4 Carga Mássica

A carga mássica indica a quantidade de substrato disponível aos microrganismos. Muitos fatores interferem no crescimento dos microrganismos, temperatura, pH, carga mássica, entre outros. A Equação 2 apresenta a carga mássica [Metcalf e Eddy, 1979].

$$C_m = \frac{Q \cdot S_0}{X_b \cdot V} \quad \text{Equação (2)}$$

Em que:

$C_m$  = carga mássica (Kg DQO / Kg SSV . d)

$Q$  = vazão diária ( $m^3/d$ )

$S_0$  = concentração inicial de substrato (Kg DQO /  $m^3$ )

$X_b$  = concentração de microrganismos (Kg SSV /  $m^3$ )

$V$  = volume do reator ( $m^3$ )

### 3.4 CINÉTICAS REACIONAIS

#### 3.4.1 Mecanismos de Difusão e de Reação em um Biorreator à Membrana

O substrato, antes de atingir os microrganismos, deve penetrar nos flocos. Sendo assim, os mecanismos importantes são de difusão nos flocos e de difusão e reação ao nível das células microbianas.

- **Difusão nos Flocos**

Os mecanismos tradicionais de difusão ao nível da célula podem ser estudados de duas maneiras. Primeiro pode-se considerar um meio homogêneo, o que significa que os arredores dos flocos apresentam uma atividade aparentemente uniforme. O segundo modelo supõe um meio heterogêneo e microrganismos dispostos uniformemente em um gel intracelular e cada organismo constitui uma zona de metabolização cercada de uma zona de difusão. O floco também pode ser considerado como um caroço de células vivas envolvidas em uma manta de polímeros ou como um caroço inerte envolvido em duas zonas, um filme líquido e uma zona ativa. Este último modelo é o mais utilizado para descrever o funcionamento de biorreatores e por sistemas de biomassa fixa. [Atkinson and Davies, 1974; Wisniewski, 1996].

- **Difusão e reação na célula microbiana**

Ao nível de uma célula bacteriana independente, os mecanismos globais de difusão e assimilação de substrato são compostos por cinco processos de base: transporte, adsorção, pré-digestão, permeação e reação [De Souza Melo, 1984; Wisniewski, 1996].

### **1) Transporte**

Este mecanismo corresponde ao movimento convectivo da fase que contém o substrato aos arredores da célula microbiana e ainda a difusão do substrato ao interior da célula, este transporte é diretamente relacionado à solubilidade do substrato. O transporte externo é associado aos potenciais químicos e hidroquímicos locais. A limitação ao transporte externo é frequentemente modelada pela introdução de uma barreira líquida em que o transporte é refletido pela Lei de Fick, o qual é então proporcional ao coeficiente de difusão e ao gradiente de concentração existente nesta zona.

### **2) Adsorção**

A adsorção corresponde ao processo de obtenção de alimentos realizado pelos microrganismos. Este processo corresponde a retenção de substrato, principalmente aos que não estão em solução, na parede celular. Isto representa o processo de biosorção.

### **3) Pré-digestão**

A matéria orgânica é utilizada como substrato e é modificada ou dissociada no exterior da célula. A pré-digestão é geralmente uma hidrólise que produz uma solubilização e uma diminuição do tamanho das partículas.

### **4) Permeação**

O substrato, uma vez solubilizado, atravessa a membrana celular e penetra na célula. Esta introdução do substrato na célula pode ser realizada por difusão facilitada graças às enzimas que auxiliam neste transporte.

### **5) Reação**

A etapa de reação corresponde à metabolização do substrato que se traduz pela eliminação do substrato, liberação de energia, e criação de novos materiais (células, metabólitos, etc.). O metabolismo divide-se em catabolismo e anabolismo [Leveau and Bouix, 1993].

- O catabolismo corresponde a um conjunto de reações que permitem a recuperação de energia biologicamente utilizável e a produção de metabólitos a partir de substratos orgânicos ou de reservas celulares.
- O anabolismo representa um conjunto de reações que permitem a síntese celular a partir de metabólitos proveniente do catabolismo e de elementos do meio.

O resumo das relações existentes entre os diferentes metabólitos celulares, catabolismo e anabolismo, está representado na Figura 3.

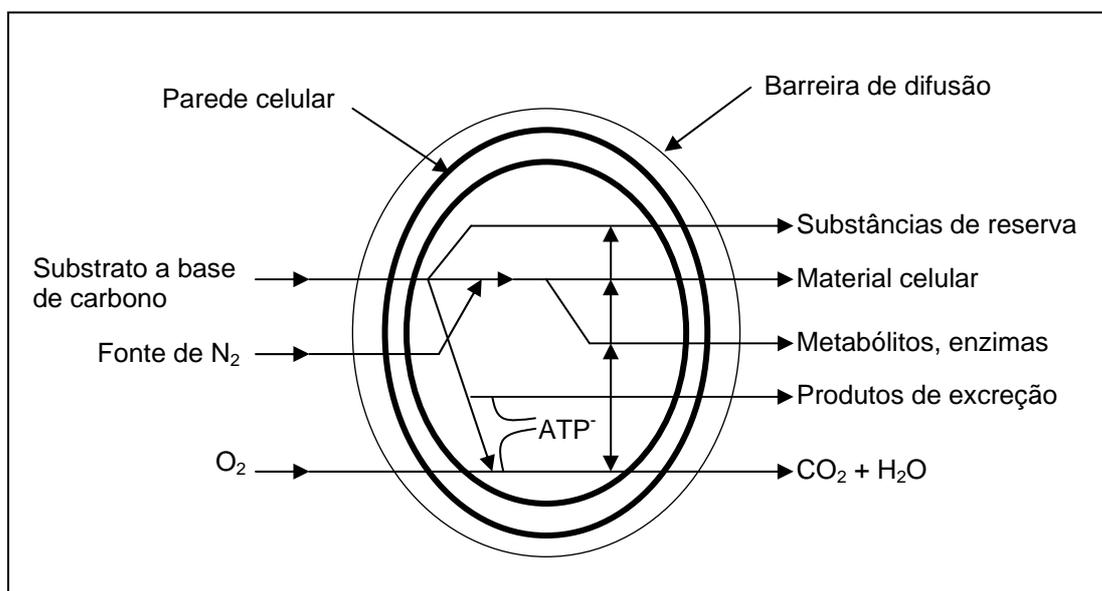


Figura 3: Representação simplificada do metabolismo celular [Leveau and Bouix, 1993]

Com objetivo de diminuir a resistência hidráulica do sistema de filtração do biorreator à membrana, forças hidrodinâmicas importantes são normalmente impostas. Porém, isto tem por consequência a destruição dos macroflocos por coesão superficial devido ao movimento do fluido, e ao aparecimento de pequenos agregados que correspondem a uma fragmentação dos flocos seguido de uma ruptura da rede filamentosa. Esta desestruturação da suspensão e redução do tamanho dos flocos pode apresentar, como principal consequência, a limitação dos transportes difusionais ao nível dos flocos e portanto aumento da reação aparente [Wisniewski, 1996].

### 3.4.2 Modelos Cinéticos

Existem vários modelos direcionados aos processos biológicos de anabolismo, catabolismo, viabilidade celular, etc. Podem ser citados como exemplo os modelos de Monod, Herbert, Andrews-Haldane e Yue-Roques, entre outros. Estes modelos podem estar agrupados de diferentes maneiras, segundo seus mecanismos ou domínio de aplicação [Wisniewski, 1996; Leon-Cruz, 1999].

#### 3.4.2.1 Crescimento Microbiano

O controle efetivo das condições ambientais no tratamento de efluentes é baseado no entendimento dos princípios básicos que governam o crescimento dos microrganismos. O modelo geral de crescimento microbiano de uma cultura num sistema fechado, registrando-se a concentração de microrganismos em função do tempo é mostrado na Figura 4. Esta curva de crescimento foi modelada por Monod, e mostra as diferentes fases de um crescimento microbiano (Rozich & Gaudy, 1992).

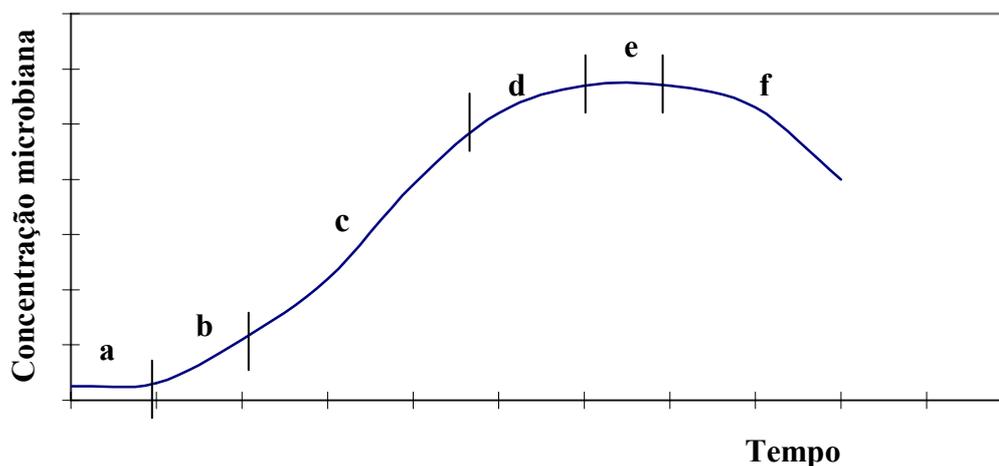


Figura 4: Curva do crescimento microbiano de Monod (Rozich & Gaudy, 1992).

Em que:

- a- Fase lag: representa a aclimatação das células ao substrato, tendo a velocidade de crescimento próximo de zero.
- b- Fase de aceleração: o tempo de geração diminui e há um aumento na velocidade de crescimento.
- c- Fase de crescimento exponencial: o tempo de geração é mínimo com velocidade de crescimento máxima e constante, resultando num aumento rápido no número de massa de organismos.
- d- Fase de desaceleração: diminuição da velocidade do crescimento microbiano.
- e- Fase estacionária: taxa de reprodução é balanceada pela taxa de morte.
- f- Fase de declínio: densidade microbiana diminui, com uma alta taxa de morte dos microrganismos, resultando em um declínio do metabolismo.

A cinética do crescimento biológico proposta por Monod (1942) demonstra as relações entre taxa de crescimento da biomassa ( $\mu$ ) e concentração do substrato (S), conforme Equação 3:

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \left( \frac{S}{K_s + S} \right) \quad \text{Equação (3)}$$

Em que:

$\mu$ : taxa de crescimento da biomassa ( $\text{dia}^{-1}$ )

$\mu_{\max}$ : velocidade específica de crescimento máximo ( $\text{dia}^{-1}$ )

S: concentração do substrato ( $\text{Kg/m}^3$ )

$K_s$ : constante de saturação ( $\text{Kg/m}^3$ )

A curva de crescimento microbiano e a redução de substrato são demonstradas na Figura (5). Constata-se que a remoção e oxidação biológica da matéria orgânica, seguem duas fases distintas. O ponto de intersecção das duas curvas representa o valor da constante de saturação ( $K_s$ ), indicando a limitação do substrato e caracteriza a mudança da fase logarítmica para a fase endógena (Rozich & Gaudy, 1992).

O modelo de Monod descreve perfeitamente as fases do crescimento exponencial e da desaceleração microbiana. Porém a fase de declínio não é bem representada, uma vez que os parâmetros  $\mu_m$ ,  $K_s$  e  $S$  não apresentam a mesma significação com relação as primeiras fases do experimento. Sendo assim, para remediar esta insuficiência, o modelo de Monod foi modificado, e uma constante de declínio ou de morte,  $K_d$ , foi introduzida nos modelos de Herbert, Martin-Washington e outros [Wisniewski, 1996]. A Tabela 5 apresenta, de forma simplificada, alguns modelos utilizados em cinética microbiana.

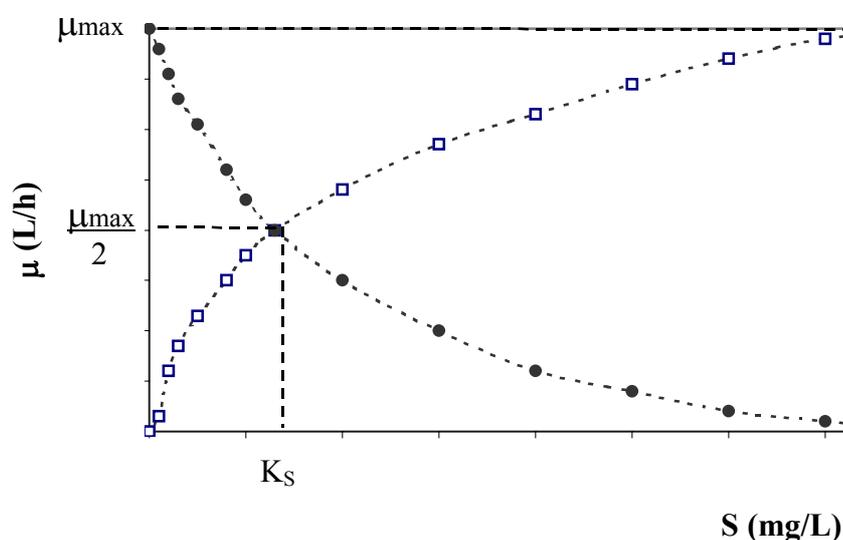


Figura 5: Variação da taxa de crescimento biológico em função da disponibilidade de substrato, modelo de Monod ( $\square$  biomassa,  $\bullet$  substrato). (Rozich and Gaudy, 1992).

Tabela 5: Resumo de alguns modelos cinéticos.

<b>Autores</b>	<b>Equações</b>	<b>Características</b>
Herbert	$\mu = \mu_{\max} \cdot S / (K_s + S)$	Metabolismo endógeno à taxa constante $K_d$ .
Andrews - Haldane	$\mu = \mu_{\max} / (1 + K_s/S + S/K_i)$	Inibição às fortes concentrações com constante de inibição, $K_i$ .
Yue – Roques	$\mu = \mu_{\max} \cdot S / [S + M + b \cdot (S_0 - S)]$	Resistência a difusão de nutrientes às células ( $M$ ) e metabolismo endógeno com taxa constante $K_d$ .

Fonte: Wisniewski, 1996.

### 3.4.2.2 Modelo de Pirt

Uma modelagem do processo de degradação de um substrato carbonado que leva em consideração as condições particulares impostas por um biorreator à membrana foi proposta por Pirt (1982). A assimilação do substrato pode ser descrita a partir de duas hipóteses:

- A síntese de elementos novos (células, substâncias de reserva, etc) gera um aumento da biomassa presente, ou seja, anabolismo.
- A liberação de energia biologicamente utilizada permite a manutenção de células, ou seja, catabolismo.

O consumo de substrato pode ser descrito a partir de dois parâmetros: P e E.

- P: corresponde à quantidade de substrato eliminado por unidade de biomassa, em vista a assegurar a síntese de novos elementos.
- E: compreende a quantidade de substrato eliminado por unidade de biomassa, com objetivo de garantir a manutenção celular.

O esquema do metabolismo bacteriano defendido por Pirt (1992), é apresentado na Figura 6.

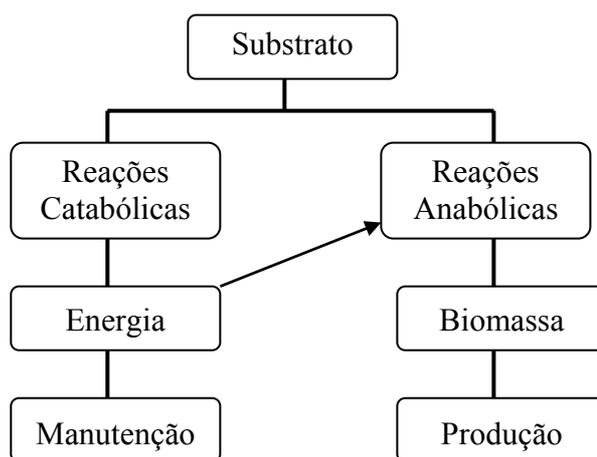


Figura 6: Esquema do metabolismo bacteriano [Pirt, 1982].

A partir destas considerações, os principais parâmetros cinéticos: velocidade de formação de biomassa ( $r_x$ ), velocidade de consumo de substrato ( $r_s$ ) e rendimento de conversão observado ( $Y_{obs}$ ), são dados em função da concentração de biomassa ( $x$ ) e do rendimento de conversão teórico ( $Y$ ) [Wisniewski, 1996].

A velocidade de formação de biomassa ( $r_x$ ) representa a quantidade de biomassa produzida por unidade de volume e de tempo, em vista a síntese de novas células (Equação 4). A velocidade de consumo de substrato ( $r_s$ ) é supostamente proporcional a concentração de biomassa, em que o substrato é consumido por assegurar o crescimento e a manutenção celular (Equação 5). O rendimento de conversão observado ( $Y_{obs}$ ) representa a massa de biomassa produzida por massa total de substrato eliminado (Equação 6).

$$r_x = P.Y.x \quad \text{Equação 4}$$

$$r_s = (P + E).x \quad \text{Equação 5}$$

$$Y_{obs} = r_x/r_s \quad \text{Equação 6}$$

Em que:

$r_x$ : velocidade de formação de biomassa (KgDQO./m<sup>3</sup>.s)

$r_s$ : velocidade de consumo de substrato (KgDQO./m<sup>3</sup>.s)

$Y_{obs}$ : rendimento de conversão observado ou experimental (KgSSV/KgDQO)

P: substrato eliminado por unidade de biomassa, pela síntese de novos elementos (KgDQO/KgSSV.s)

E: substrato eliminado por unidade de biomassa, pela a manutenção celular (KgDQO/KgSSV.s)

Y: rendimento de conversão teórico (KgSSV/KgDQO)

x: concentração de biomassa (KgSSV/m<sup>3</sup>)

Em um reator aberto e perfeitamente agitado (Figura 7), as relações entre os diferentes parâmetros funcionais são dados a partir do balanço de massa que regem a evolução do substrato e da biomassa no seio do sistema.

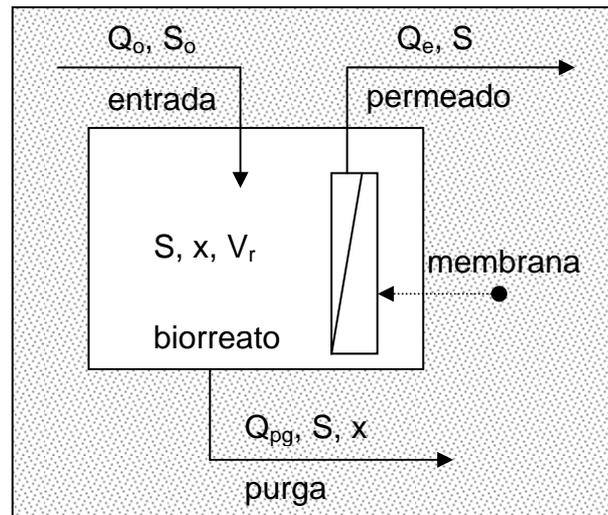


Figura 7: Diagrama de um biorreator à membrana submersa

➤ Balanço de massa para o substrato:

$$Q_0 \cdot S_0 = (Q_{pg} + Q_e) \cdot S + r_s \cdot V_r + V_r \cdot (dS/dt) \quad \text{Equação 7}$$

Com,  $Q_0 = Q_{pg} + Q_e$  Equação 8

$TRH = V_r / Q_0$  Equação 9

Isolando  $r_s$  da equação 7, temos:

$$r_s = [(S_0 - S) / TRH] - (dS/dt) \quad \text{Equação 10}$$

➤ Balanço de massa para a biomassa:

$$r_x \cdot V_r = Q_{pg} \cdot x + V_r \cdot (dx/dt) \quad \text{Equação 11}$$

Com,  $\theta_c = V_r / Q_{pg}$  Equação 12

Isolando  $r_x$  da equação 11, temos:

$$r_x = x / \theta_c + dx/dt \quad \text{Equação 13}$$

Em regime permanente, pode-se expressar P e E:

$$P = (\theta_c \cdot Y)^{-1} \quad \text{Equação 14}$$

$$E = (S_0 - S)/(TRH \cdot x) - P \quad \text{Equação 13}$$

Em que:

$Q_0$  = vazão de entrada (m<sup>3</sup>/dia)

$Q_e$  = vazão de saída (m<sup>3</sup>/dia)

$Q_{pg}$  = vazão da purga (m<sup>3</sup>/dia)

$V_r$  = volume reacional global (m<sup>3</sup>)

$S_0$  = concentração do substrato na entrada (Kg/m<sup>3</sup>)

S = substrato

TRH = tempo de retenção hidráulica (dia)

$\theta_c$  = tempo de permanência da biomassa (dia)

x = concentração de biomassa (Kg/m<sup>3</sup>)

P: substrato eliminado por unidade de biomassa, pela síntese de novos elementos (KgDQO/KgSSV.s)

E: substrato eliminado por unidade de biomassa, pela a manutenção celular (KgDQO/KgSSV.s)

## 3.5 PRINCÍPIO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

### 3.5.1 Características Gerais

Habert *et al.*, 1997, definem membranas como uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases.

Os processos com membranas são largamente utilizados nas áreas da química, biotecnologia, farmacêutica, alimentícia, medicina e no tratamento de águas e efluentes (Tabela 6)

Tabela 6: Algumas aplicações de processos de separação com membranas.

ÁREA	APLICAÇÕES
Tratamento de Águas e Efluentes	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dessalinização e desmineralização</li> <li>• Tratamento de esgotos municipais</li> <li>• Recuperação de produtos</li> </ul>
Química	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Quebra do azeótropo benzeno/hexano</li> <li>• Recuperação de H<sub>2</sub> – síntese da amônia</li> <li>• Fracionamento CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub></li> </ul>
Biotecnologia e Farmacêutica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desidratação do etanol</li> <li>• Purificação de enzimas</li> <li>• Fracionamento de proteínas</li> <li>• Esterilização de meios de fermentação</li> </ul>
Alimentícia	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentração de leite</li> <li>• Concentração do soro de queijo e sucos</li> <li>• Clarificação de sucos, vinhos e cervejas</li> </ul>
Medicina	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hemodiálise</li> <li>• Ar enriquecido em oxigênio</li> <li>• Esterilização de soluções injetáveis</li> </ul>

Fonte: Habert *et al.*, 1997.

Processos com membranas para os quais a diferença de pressão é a força motriz têm sido utilizados para fracionar, concentrar e purificar soluções. Em função da natureza e do tipo de solutos e da presença ou não de partículas em suspensão, membranas com diferentes tamanhos e distribuição de poros ou mesmo densas são empregadas, caracterizando os processos conhecidos como: Microfiltração (MF); Ultrafiltração (UF); Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI) (Schneider e Tsutiya, 2001, Fane, 1994). A Tabela 7 apresenta as dimensões aparentes de diferentes espécies retidas nas membranas em diferentes processos de separação.

Tabela 7: Dimensões aparentes de diferentes espécies retidas nos diferentes processos de separação.

Espécies	Massa Molecular (Da)	Tamanho (nm)	Espécies Retidas (faixa útil)			
			MF	UF	NF	OI
Leveduras e Fungos		$10^3 - 10^4$	█			
Células bacterianas		$300 - 10^4$				
Colóides		$100 - 10^3$		█		
Vírus		$30 - 300$				
Proteínas	$10^4 - 10^6$	$2 - 10$			█	
Polissacarídeos	$10^4 - 10^6$	$2 - 10$				
Enzimas	$10^4 - 10^6$	$2 - 5$				
Açúcares	$200 - 400$	$0,8 - 1,0$				█
Íons Inorgânicos	$10 - 100$	$0,2 - 0,4$				

Fonte: Fane, 1994.

Existem quatro configurações de membranas: planas (em placas), espiral, tubulares e fibra oca. O tipo plano, em placas, apresenta diversas variantes, o mais comum consiste em placas delgadas, recobertas em ambas as faces pelas membranas. Nestas placas existem pequenas ranhuras em que flui o permeado depois de passar através da membrana. O permeado chega a um tubo central por onde é coletado. A configuração de membrana em espiral é constituído por uma envoltória de membrana em torno de uma matriz a qual é ligada a um tubo perfurado. A solução a ser filtrada escoia sobre a membrana enquanto o solvente purificado que passa pela membrana flui para um sistema coletor, por intermédio de um tubo interno. Os dispositivos tubulares consistem em feixes paralelos de tubos de paredes rígidas, porosos ou perfurados. A alimentação pressurizada escoia no interior dos tubos e o permeado goteja pela superfície externa e é reunido por dutos ou vasos apropriados. A configuração de membranas com fibras ocas, o líquido de entrada escoia sobre a superfície externa das

fibras sob pressão e o permeado é coletado pela parte interna das fibras ocas [Perry e Green, 1999].

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes estruturas. De um modo geral as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura.

As membranas sintéticas são produzidas a partir de duas classes distintas de material: os polímeros, na sua grande maioria materiais orgânicos e os inorgânicos, como metais e cerâmicos. As membranas inorgânicas apresentam maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes em relação às orgânicas. A Tabela 8 apresenta resumidamente os materiais empregados no preparo de membranas.

Tabela 8: Relação de alguns materiais utilizados no preparo de membranas.

<b>Poliméricos</b>		<b>Não Poliméricos</b>
• Acetato de celulose	• Poliálcoolvinílico	• Cerâmicas
• Polisulfona	• Polidimetisiloxano	• Grafite
• Polietersulfona	• Poliuretana	• Metais
• Poliacrilonitrila	• EPDM	
• Polietirimida	• EVA	
• Policarbonato		

Fonte: Habert *et al.*, 1997.

O sistema de filtração divide-se em frontal e tangencial. Na filtração frontal também denominada “dead-end”, a alimentação é forçada perpendicularmente com relação à membrana. Neste sistema, existe uma concentração elevada de partículas na região próxima a membrana em função do tempo e, conseqüentemente, ocasiona um aumento da resistência e queda do fluxo do permeado, levando à colmatação. Na filtração tangencial, a alimentação é feita paralelamente sobre a superfície da membrana e parte deste fluido é permeado no sentido transversal à membrana. Este sistema permite diminuir a concentração de partículas que se depositam sobre a membrana,

proporcionando uma filtração mais eficiente [Koros *et al.*, 1996]. A Figura 8 apresenta o esquema de filtração frontal e tangencial.

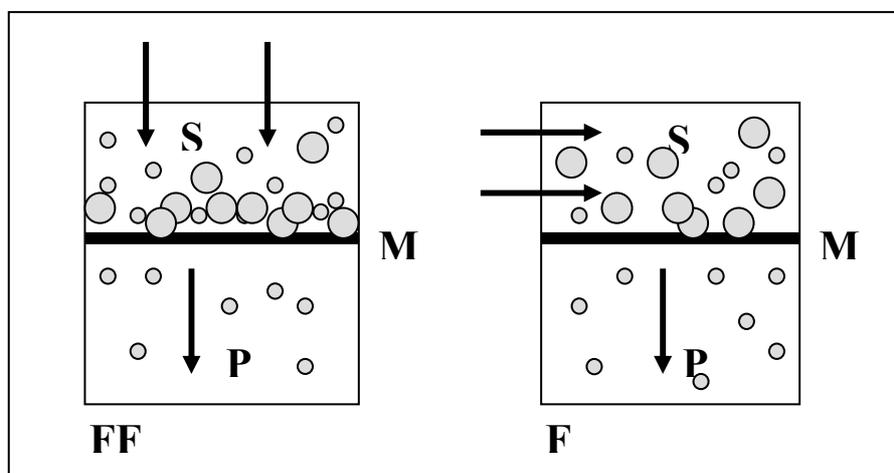


Figura 8: Representação esquemática do sistema de filtração frontal e tangencial. Legenda: filtração frontal (FF), filtração tangencial (FT), suspensão (S), membrana (M), permeado (P) [Koros *et al.*, 1996].

Algumas características são importantes para a filtração, são elas: porosidade, espessura, seletividade e permeabilidade. A porosidade não deve ser entendida somente como sendo o tamanho de poros e sim como uma relação entre a parte sólida e os poros da membrana, ou seja, a “quantidade de vazios” em sua estrutura (porosidade global). A porosidade pode ser relativa à parte superficial ou a toda membrana. Quanto maior a porosidade da subcamada, menor será a resistência ao fluxo de solventes através da membrana. Um aumento na porosidade superficial não implica necessariamente em redução nos níveis de retenção de macromoléculas, já que este aumento pode ser devido ao maior número de poros e não a um aumento em seus diâmetros médios (Petrus, 1997; Juliano, 2000).

Para a espessura, a resistência ao fluxo de um solvente puro, água, por exemplo, se dá fundamentalmente na pele filtrante. A resistência da subcamada vai depender de sua estrutura mais ou menos fechada e de sua espessura (Juliano, 2000). Em membranas com as mesmas características morfológicas, quanto maior a espessura da subcamada, maior a resistência ao fluxo e menor a taxa de permeação (Petrus, 1997; Lapolli, 1998).

Para aumentar a resistência das membranas utilizadas industrialmente, utiliza-se um suporte macroporoso. A nova resistência apresentada pelas membranas é sempre inferior a da subcamada. Dessa forma, a camada filtrante, a subcamada e o suporte macroporoso funcionam com resistências decrescentes e em série (Petrus, 1997; Lapolli, 1998).

A seletividade depende da distribuição dos diâmetros dos poros. A sua determinação para uma membrana é de fundamental importância para sua caracterização. No entanto, não se encontram membranas com diâmetros de poros únicos, e sim, com uma certa distribuição em torno do diâmetro médio. Vários são os métodos para determinação do diâmetro médio dos poros de uma membrana, entre os mais utilizados pode-se citar: medida direta com auxílio do microscópio eletrônico de varredura, porosimetria de mercúrio, porosimetria de deslocamento de líquido e uso de soluções de polímeros polidispersos (Petrus, 1997).

A permeabilidade permite quantificar o material que atravessa a membrana. O fluxo permeado normalmente é expresso em  $L/h.m^2$  ou  $Kg/h.m^2$ , porque permite comparar a permeabilidade de membranas com áreas distintas (Juliano, 2000).

### **3.5.2 Fatores que Interferem na Filtração**

Os principais objetivos do processo biorreatores à membrana são aumentar a eficiência do processo biológico como também obter um efluente com alta qualidade. A união de um tratamento biológico à um processo de separação por membranas é relativamente complexo. Para otimizar o processo com biorreatores à membrana muitos parâmetros devem ser considerados, tais como concentração de sólidos, idade do lodo, tempo de retenção hidráulica, taxa de fluxo, custos materiais e energéticos. O fluxo do permeado é afetado pela colmatação, polarização de concentração, condições operacionais tais como pressão, velocidade e propriedades físicas do efluente do biorreator (Visvanathan *et al.*, 2000 e Wisniewski, 1996).

Na operação de sistemas de separação por membranas, observa-se uma queda no fluxo permeado com o tempo. Este comportamento do fluxo permeado com o tempo é atribuído à polarização de concentração e à colmatação. Este último compreende a

adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana; obstrução de poros por partículas em suspensão e depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana, formando uma camada de gel. A polarização de concentração nada mais é que o aumento de concentração do soluto na interface membrana/solução, que gera uma retrodifusão do soluto em direção ao seio da solução estabelecendo-se um perfil de concentração deste soluto na região próxima a interface membrana/solução. Estes fenômenos promovem resistências frente à filtração, as quais são apresentadas na Figura 9 (Lacoste, 1992; Habert *et al.*, 1997).

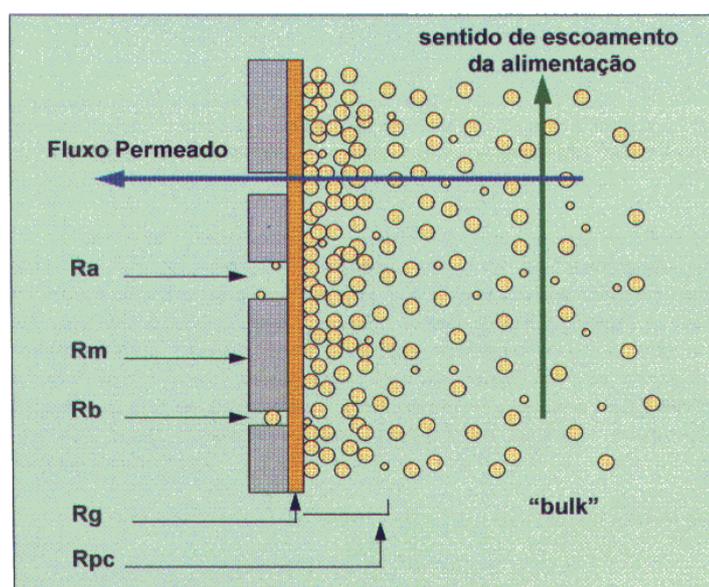


Figura 9: Resistência ao fluxo frente a colmatação.  $R_a$ = resistência à adsorção de partículas nos poros das membranas,  $R_m$ = resistência à membrana,  $R_b$ = resistência ao bloqueamento por partículas à membrana,  $R_g$ = resistência pela camada de gel formada pelo acúmulo de soluto sobre a membrana,  $R_{pc}$ = resistência à polarização de concentração (Bulk = carga de partículas de soluto) (Habert *et al.*, 1997).

O nível da polarização de concentração, na filtração tangencial, é função direta das condições hidrodinâmicas de escoamento da solução de alimentação no interior do módulo contendo a membrana. O fenômeno de polarização de concentração se estabelece rapidamente podendo provocar uma queda inicial acentuada de fluxo permeado.

### **3.5.3 Mecanismos Limitantes da Permeabilidade**

O escoamento de uma solução ou de uma suspensão complexa através de um meio poroso conduz a diferentes fenômenos que alteram a permeabilidade. A distribuição do tamanho médio das partículas que compõem uma suspensão biológica é bem variada. Desta forma, as modificações de propriedades de escoamento podem ser divididas de acordo com o tamanho das partículas do meio em relação aos poros da membrana.

#### **3.5.3.1 Adsorção de moléculas de tamanho inferior ou igual ao tamanho dos poros das membranas**

O fenômeno de adsorção não é devido diretamente ao escoamento da suspensão, mas é consequência de um equilíbrio termodinâmico entre a membrana e a suspensão. Em função da natureza das ligações que retém os compostos adsorvidos, os termos sorção química e física são empregados. Para explicar este fenômeno, as moléculas fixadas diretamente no material formam um primeiro leito de adsorção. Em seguida, pode-se constituir leitos sucessivos pela fixação de moléculas sobre as já fixadas. As interações são de naturezas diferentes segundo o tipo de adsorção [Pouet, 1996; Ognier, 2002]. O primeiro leito de adsorção depende de interações elétricas entre as proteínas e a membrana. Enquanto as forças implicadas na adsorção dos leitos subseqüentes são, de preferência, forças de Van der Waals, de intensidade inferior. As forças de interação são de natureza eletrostática, e portanto, o fenômeno de adsorção correlaciona-se

estritamente às cargas do material que constitui a membrana e os elementos da suspensão [Martinez et al., 1999, Lee *et al.*, 2001].

A formação de um leito de moléculas adsorvidas no interior dos poros de membranas é um processo dito irreversível em filtração, e somente uma regeneração química pode destruir as ligações formadas [Martinez *et al.*, 1999].

Os principais parâmetros que influenciam a quantidade de moléculas adsorvidas são: a temperatura, o teor da suspensão, as propriedades elétricas da suspensão (pH, força iônica, etc) e a natureza do material da membrana. Estudos realizados por Iritani *et al.*, (1994) e Hanemaaijer *et al.*, (1989), mostram que a quantidade de moléculas adsorvidas aumenta com o teor da suspensão até alcançar um patamar limite. Os autores indicam que a quantidade de proteínas adsorvidas, em geral, não excedem a 10 mg/m<sup>2</sup>.

A adsorção é principalmente localizada no interior da membrana, sendo que a superfície interna é maior que a externa. A variação do número de moléculas adsorvidas em função da concentração, a uma dada temperatura, é representada por uma isoterma de adsorção. Os principais modelos de isotermas são:

- i. Isoterma de Langmuir: supõe que a quantidade máxima adsorvida corresponde ao material necessário para formar o primeiro leito, a monocamada.
- ii. Isoterma BET: supõe que as moléculas podem constituir múltiplos leitos.

A influência das propriedades elétricas da suspensão na adsorção é frequentemente estudada, de uma parte, pela influência do pH e de outra parte, pela força iônica. Estudos mostram que a adsorção máxima de partículas sobre a membrana pode ocorrer quando o pH corresponde ao ponto isoelétrico da proteína. Em alguns trabalhos, encontrou-se o pico de adsorção máxima em pH 4,9 [Möckel *et al.*, 1999; Clark *et al.*, 1991]. Este fenômeno é explicado pela particularidade das proteínas no ponto isoelétrico, em que a carga superficial das proteínas é nula e as moléculas encontram-se em um estado compacto e podem então se depositar densamente na membrana. Considerando a influência do material que constitui a membrana, estudos mostram, genericamente, que a adsorção é menos importante sobre materiais hidrofílicos que em relação aos materiais hidrofóbicos [Herrero *et al.*, 1996; Iritani *et al.*, 1994].

Person *et al.*, (1993), afirmaram que a quantidade de material adsorvido é comparável à quantidade correspondente do primeiro leito, ou camada, formada de materiais adsorvidos na membrana. Entretanto, Hanamaaijer *et al.*, (1989), afirmaram que uma adsorção de múltiplos leitos é igualmente possível e que uma quantidade elevada de material adsorvido é superior à quantidade teórica correspondente à um leito simples, pois as propriedades das proteínas no ponto isoelétrico favorecem a associação entre moléculas.

De maneira geral, a resistência interna causada pelo fenômeno de adsorção no interior dos poros de membranas é relativamente baixa, encontrando-se na mesma ordem de grandeza que a resistência da membrana [Ognier, 2002]. No caso de membranas de microfiltração, e considerando uma adsorção por um leito simples, a resistência interna de adsorção, geralmente, encontra-se a um valor inferior à 30% em relação à resistência da membrana [Iritani *et al.*, 1994; Person *et al.*, 1993]. Entretanto, para a adsorção do tipo de múltiplos leitos, a resistência interna de adsorção pode aumentar severamente. Herrero *et al.*, (1996) observaram que a colmatação é devida à adsorção de múltiplos leitos e a restrição do diâmetro dos poros conduz progressivamente, então, ao bloqueamento dos poros das membranas. E neste caso, a resistência à adsorção pode chegar a um valor superior a 10 vezes a resistência da membrana.

### **3.5.3.2 Adsorção de moléculas de tamanho superior ou igual aos poros de membranas**

No momento em que a filtração é realizada de modo frontal, a colmatação é inevitável. Os compostos retidos pela membrana se acumulam na sua superfície onde forma-se uma zona de concentração na qual a resistência interna e resistência da torta crescem continuamente ao longo do tempo. Na filtração em modo tangencial, a formação da zona de concentração depende da relação entre as forças atrativas e repulsivas. As forças atrativas ocorrem devido à convecção forçada pelo impulso do permeado e as forças repulsivas são produzidas pela existência de forças de

cisalhamento parietal, a qual é proveniente da turbulência externa imposta à superfície da membrana [Ognier, 2002].

A colmatação na superfície externa de membranas é composta, a priori, por partículas de tamanho superior ou igual ao tamanho dos poros da membrana. Entretanto, uma vez que a primeira camada ou leito primário é formado, as partículas que virão se depositar podem apresentar um tamanho inferior aos poros da membrana. A deposição de partículas deve-se aos fenômenos de agregação das moléculas [Ognier, 2002]. Kelly e Zydney (1995), observaram que a agregação de proteínas ocorreu pela formação de pontes intermoleculares de bisulfeto. A formação de agregados também depende de outros fatores, dentre os quais as propriedades elétricas da suspensão, a concentração e ainda das concentrações hidrodinâmicas na superfície da membrana.

A resistência específica ( $\alpha$ ) é utilizada para caracterizar a natureza do depósito de partículas sobre a membrana. Em que,  $\alpha$  pode ser calculada conforme apresentado na Equação 14. A resistência específica apresenta uma relação entre a resistência do depósito ( $R_{de}$ ) e a massa específica seca ( $m$ ) de partículas depositadas sobre a superfície de filtração das membranas ( $\sigma$ ) [Ognier, 2002].

$$R_{de} = \alpha \cdot \frac{m}{\sigma} \quad \text{Equação 14}$$

A resistência específica do depósito de material sobre a membrana depende do tamanho, da forma e da estrutura dos compostos colmatados. Os principais parâmetros que definem a resistência do depósito são a porosidade e área específica. A pressão utilizada no sistema influencia na resistência específica, uma vez que a pressão exercida sobre a torta formada pode implicar em uma diminuição da sua porosidade e conseqüentemente produzir um aumento na resistência específica [Ognier, 2002]. A Tabela 9 apresenta alguns valores de  $\alpha$  obtidos de estudos realizados com diferentes suspensões.

Tabela 9: Resistência específica obtida por diversas suspensões coloidais.

Referência	Natureza do depósito	PTM (bar)	$\alpha$ ( $10^{15}$ .m/Kg)
Hodgson <i>et al.</i> , 1993	Bactérias	1	2 – 4
McDonogh <i>et al.</i> , 1994	Agar-agar	1	0,013
McDonogh <i>et al.</i> , 1994	Bactérias	1	0,12
McDonogh <i>et al.</i> , 1994	Lodos ativados	1	0,42
Kim <i>et al.</i> , 1998	Lodos ativados	1	0,07

Mesmo em uma solução composta de partículas bem caracterizadas, a resistência específica ( $\alpha$ ) pode apresentar valores diferentes de um experimento e outro, devido à forma independente de acomodação entre partículas e forças de interação. No caso de suspensões do tipo lodos ativados a variação nos valores de  $\alpha$  pode ser ainda mais acentuada, pois a suspensão apresenta uma grande variedade de espécies, tamanho médio dos flocos, natureza, forma e deformidade das partículas, entre outros [McDonogh *et al.*, 1994].

No caso de compostos orgânicos de natureza polimérica, pode ocorrer uma formação de uma estrutura do tipo gel. A estrutura em forma de gel deve-se à fortes ligações do tipo eletrostático (ligações de hidrogênio, por exemplo) que se constituem entre os compostos da torta. A fixação e o crescimento de microrganismos na superfície das membranas correspondem à formação de um biofilme, o qual, normalmente, apresenta uma estrutura bem organizada [Ognier, 2002].

### 3.5.4 Fluxo Crítico

Para melhor caracterizar os fenômenos de colmatação, é importante considerar a evolução do fluxo em função da pressão transmembrana (PTM). Em filtração de solvente puro, o fluxo do permeado aumenta linearmente, dentro de certos limites, com a pressão transmembrana. A qual constitui a força motriz da filtração necessária para vencer a resistência da membrana. Em contra partida, para a filtração de suspensões biológicas ou lodos ativados, a PTM resta determinantemente dependente do acúmulo de partículas depositadas na membrana. Sendo assim, muitos estudos foram realizados

sobre a evolução do fluxo de filtração em função da pressão transmembrana imposta [Lacoste, 1992; Shimizu et al., 1996; Defrance, 1997]. O esquema da Figura 10 distingue duas zonas, uma de PTM baixa e outra elevada. A zona de PTM baixa representa aquela em que o fluxo aumenta linearmente com a pressão transmembrana. Nesta zona, é a PTM que controla a filtração. Na região de PTM elevada, o fluxo não aumenta mais quando a pressão transmembrana aumenta, podendo mesmo ocorrer um decréscimo da PTM. Nesta zona a filtração depende do nível de colmatação ou acúmulo de partículas sobre a membrana. O ponto de transição entre as duas zonas corresponde ao fluxo crítico e também a uma PTM crítica [Tardieu, 1997].

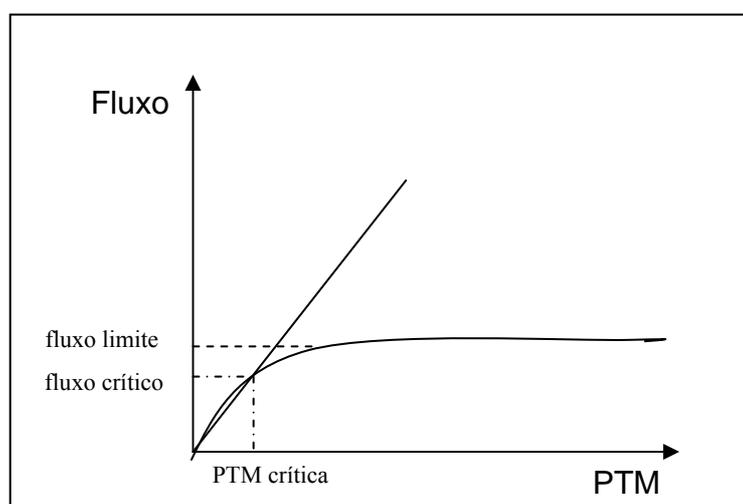


Figura 10: Esquema do fluxo de filtração em função da pressão transmembrana [Tardieu, 1997].

O fluxo crítico e a pressão transmembrana podem ser alterados de acordo com as condições hidrodinâmicas. A viscosidade, por exemplo, apresenta influência sobre o escoamento e correlaciona-se com a temperatura e o teor de sólidos suspensos. Ueda *et al.* (1997) constataram que um aumento na viscosidade coincide com um aumento na pressão transmembrana necessária à manutenção do fluxo. Nagaoka *et al.* (1996) apresentaram uma relação de proporcionalidade entre a resistência e a viscosidade, porém seus resultados mostraram que a viscosidade não é a única variável a ser analisada, pois para um mesmo valor de viscosidade, a resistência pode ter vários valores diferentes.

Acima do fluxo crítico, a resistência não é mais estável e aumenta rapidamente. O fluxo crítico marca a transição entre um regime de polarização estável e instável. No momento em que o fluxo crítico é ultrapassado, as forças de atração são superiores às forças repulsivas e todo aumento de pressão não implica mais em um aumento do fluxo, sendo que o fluxo tende a um valor limite. A operação é então controlada por forças repulsivas e atrativas.

Trabalhar em condições de filtração em regime crítico gera um consumo elevado de energia, aumento dos custos de operação. Como também a colmatação certamente será irreversível, podendo causar sérios danos à membrana. Portanto a determinação experimental do fluxo crítico é importante para o bom desempenho da filtração.

### **3.5.5 Fatores que Auxiliam no Controle da Colmatação**

A operação do sistema com velocidades tangenciais elevadas e pressão transmembrana não muito elevada, deve minimizar a colmatação uma vez que ambas as providências tendem a minimizar os fenômenos mencionados anteriormente. O aumento de velocidade provoca uma diminuição da espessura da camada limite de polarização, aumentando o fluxo de retrodifusão e, como consequência, diminui a concentração na interface com a membrana [Tardieu, 1997; Lacoste, 1992].

A operação em baixa pressão, por diminuir o fluxo do permeado, diminui o aporte de soluto em direção à superfície da membrana. Assim, a membrana ficará menos polarizada. Como os fenômenos de adsorção e deposição do soluto sobre a membrana dependem, fundamentalmente, da concentração do soluto na interface membrana/solução, eles serão minimizados.

Em condições menos polarizadas, a colmatação é bem menor e o fluxo permeado se estabiliza mais rapidamente em valores superiores aos fluxos estáveis, quando se trabalha em condições mais severas de pressão transmembrana. O fluxo inicial no caso de pressões maiores é mais elevado, mas este cai, rapidamente com o tempo de operação [Tardieu, 1997].

A queda do fluxo do permeado em relação ao tempo é inevitável nos processos com membranas. Esta deficiência pode ser minimizada pela execução de alguns

procedimentos, como técnicas e frequências de limpezas, controle no teor de sólidos, velocidade do efluente, aeração próxima ao módulo de membrana, presença de agentes flocculantes, entre outros.

A limpeza das membranas é uma prática indispensável para minimizar a colmatção. Sua eficiência é relacionada com os tipos de soluções de limpeza empregadas. Fan *et al.*, (2000) observaram que uma solução de limpeza ácida apresenta uma eficiência superior em relação às soluções básicas e neutras aplicadas em membranas cerâmicas colmatadas por efluente doméstico (Figura 11).

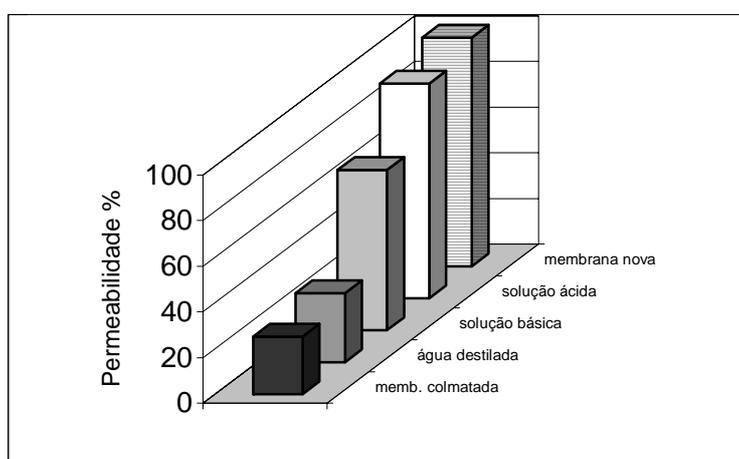


Figura 11: Eficiência de limpeza em relação às soluções de limpeza (Fan *et al.*, 2000).

A aeração tem por objetivo principal oferecer oxigênio aos microrganismos para a biodegradação da matéria orgânica e também manter a biomassa dispersa no biorreator. A turbulência induzida pela aeração promove uma velocidade tangencial na zona próxima ao módulo da membrana. Uma aeração adequada, direcionada ao módulo de membrana em um BRM submersa, contribui para minimizar o depósito de partículas sobre a membrana, considerada por torta. Por conseguinte, esta ação tende a diminuir a resistência interna e a resistência da torta. Entretanto, após um determinado valor, o aumento da intensidade da aeração não proporciona mais nenhum efeito na eficiência de remoção na camada de torta [Aptel *et al.*, 2002; Udeda *et al.*, 1997].

O material que forma a camada da torta pode ser dissipado pelo aumento da velocidade tangencial (membranas com circuito externo) ou pela agitação em torno das membranas (membranas submersas). Observa-se na Figura 12 que o aumento da

velocidade tangencial promove aumento no fluxo e deslocamento na zona de pressão independente [Magara e Itoh, 1991].

O cisalhamento causado pela alta velocidade tangencial pode promover ruptura dos flocos e aumentar a dispersão da biomassa, ainda, o excesso do stress mecânico causado pode prejudicar a interação entre diferentes espécies. Contudo, a transferência de massa e oxigênio dentro da biomassa pode auxiliar no aumento da eficiência do processo de biodegradação [Visvanathan *et al.*, 2000].

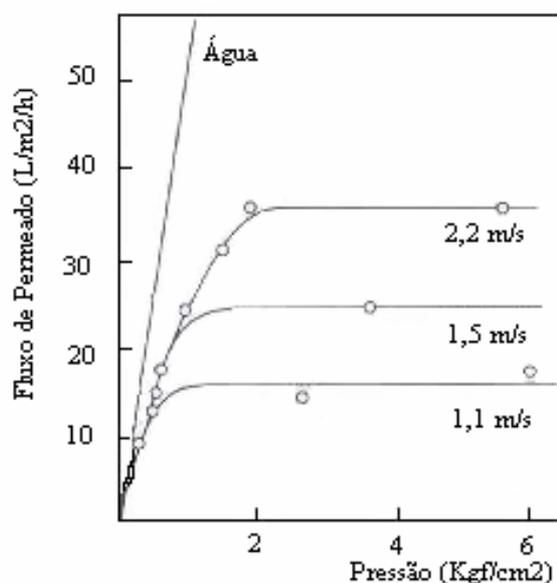


Figura 12: Correlação entre fluxo permeado e pressão em várias velocidades tangenciais. (Visvanathan *et al.*, 2000).

### 3.5.6 Evolução e Controle da Permeabilidade

A Lei empírica de Darcy (Equação 15) relaciona, em um escoamento de fluxo, a vazão do permeado ( $Q_p$ ) à pressão transmembrana (PTM) exercida e ao inverso da espessura do leito filtrante ( $Z$ ). O fluxo de permeação aparece como  $F$ , a área superficial como  $\Omega$  e a permeabilidade como  $L$  [Ognier, 2002].

$$F = \frac{Qp}{\Omega} = L \cdot \frac{PTM}{Z} \quad \text{Equação 15}$$

Entretanto, houve a necessidade de introduzir na Lei de Darcy a influência da viscosidade do fluido ( $\mu_f$ ). A Equação 15 foi corrigida conforme mostra a Equação 16. O coeficiente de proporcionalidade (B) correlaciona com a permeabilidade e a razão ( $Z/B$ ) define uma outra grandeza característica do meio, a resistência total ( $R_{total}$ ).

$$F = \frac{B}{\mu_f} \cdot \frac{PTM}{Z} \quad \text{Equação 16}$$

A permeabilidade e, conseqüentemente, a resistência total dependem da textura do leito filtrante, expresso pela porosidade ( $\epsilon$ ) e área superficial específica aberta ao escoamento ( $a_s$ ). Outras modificações foram feitas na Lei de Darcy, com a introdução do comprimento fictício de um capilar ( $Z_p$ ), do diâmetro hidráulico ( $d_p$ ) e da velocidade média de escoamento nos poros ( $\mu_p$ ). A aplicação da Equação de Poiseuille a cada canal capilar permite encontrar uma equação geral, descrita na Equação 17, que relaciona a permeabilidade e as características estruturais do meio [Ognier, 2002].

$$\frac{PTM}{Z} = h_k \cdot \mu_f \cdot a_s^2 \cdot \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \cdot F \quad \text{Equação 17}$$

A constante de Kozeny ( $h_k$ ) depende unicamente da estrutura do meio e é expressa por:  $h_k = 2T^2$ , em que T é a tortuosidade. Em um meio composto por partículas esféricas, adota-se, normalmente, a constante  $h_k$  com valor 4,5. A resistência total ( $R_{total}$ ) pode ser representada pela Equação 18.

$$R_{total} = h_k \cdot a_s^2 \cdot \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \quad \text{Equação 18}$$

A retenção de partículas sobre a membrana, interna ou externamente, conduzirá modificações no meio, as quais devem ser consideradas. Para representar a resistência total do sistema, a hipótese do modelo que integra as resistências em série pode ser utilizada. Assim, a resistência total do sistema é obtida com a adição da resistência da torta ( $R_{torta}$ ), resistência interna ( $R_{interna}$ ) e a resistência da membrana ( $R_{membrana}$ ) [Ognier, 2002]. O fluxo de permeação ( $F$ ) é então obtido através da Lei de Darcy:

$$F = \frac{PTM}{\mu_f \cdot R_{total}} = \frac{PTM}{\mu_f \cdot (R_{interna} + R_{torta} + R_{membrana})} \quad \text{Equação 19}$$

A  $R_{interna}$  (resistência interna) envolve a adsorção e bloqueamento de partículas no interior dos poros da membrana. A  $R_{torta}$  (resistência da torta) corresponde à resistência à camada gel ou torta formada pelo depósito de partículas na superfície da membrana. Por fim,  $R_{membrana}$  refere-se à resistência da própria membrana.

No caso de suspensões biológicas pelo processo lodos ativados, a resistência da torta ( $R_{torta}$ ) sofre influências de diferentes parâmetros, tais como pressão aplicada no sistema, o tamanho médio dos flocos, entre outros. A Tabela 10 apresenta alguns exemplos da influência destes parâmetros na  $R_{torta}$ .

Tabela 10: Influência de alguns parâmetros sobre a Resistência de depósito

Parâmetros	Influência dos parâmetros	Referência
Pressão aplicada	Aumento de PTM = 0,5 a 1,2 bar Observado: $R_{torta} = 0,5$ a $2 \cdot 10^{15}$ m/Kg	Kim <i>et al.</i> , 1998.
Granulometria	Diminuição do $\phi = 20$ a $4\mu\text{m}$ Observado: $R_{torta} = 3,9$ a $6,4 \cdot 10^{15}$ m/Kg	Choo <i>et al.</i> , 1998.
Área superficial bacteriana	Diminuição de 50% da $R_{torta}$ após tratamento enzimático da Sb	Hodgson <i>et al.</i> , 1993

Legenda:  $\phi$  = tamanho médio dos flocos; Sb = área superficial bacteriana

Fonte: [Ognier, 2002].

O resultado obtido por Kim *et al.*, (1998), sobre a influência da pressão transmembrana na  $R_{\text{torta}}$  não é negligenciável. Da mesma forma, Choo *et al.*, (1998), estudando a influência da granulometria sobre a  $R_{\text{torta}}$ , mostra que quanto menor as partículas suspensas no meio, maior é a possibilidade de obstrução dos poros das membranas pelas presentes partículas, conseqüentemente conduzindo à um aumento da  $R_{\text{torta}}$ .

### 3.5.7 Fenômenos que Implicam na Coagulação e Floculação

A coagulação pode ser definida como uma desestabilização de partículas coloidais e a floculação como uma agregação de partículas desestabilizadas [Fiessinger, 1979]. Para diminuir a barreira energética e desestabilizar a suspensão, vários fenômenos podem ocorrer, entre estes a compressão do duplo leito elétrico e adsorção de íons.

#### - Compressão do duplo leito elétrico:

O aumento da força iônica do meio comprime o duplo leito elétrico e diminui a repulsão entre as partículas. No momento em que a concentração de íons de cargas opostas em relação a partícula aumenta, o volume do leito elétrico diminui [Stumm *et al.*, 1968]. A eficiência dos eletrólitos adicionados aumenta com a valência dos íons. Por exemplo, os íons de  $Al^{+3}$  apresentam um efeito superior aos íons  $Ca^{+2}$  e aos íons  $Na^{+}$  sobre a compressão do duplo leito.

#### - Adsorção de íons:

Certos íons, de cargas opostas às partículas, podem participar de uma reação química na superfície da partícula e se complexar com átomos de sua estrutura. A adsorção de íons pode ser suficiente para reduzir a carga da superfície da partícula e podendo mesmo inverter sua carga. A concentração mínima para ter uma agregação mensurável dependendo da superfície disponível da partícula.

Além destes dois modos de ação, existe ainda a inclusão de colóides em um precipitado de hidróxido, fenômeno conhecido por “sweep flocc” e o fenômeno de ligações entre partículas por espécies poliméricas do coagulante [Stumm *et al.*, 1968]. Os sais de ferro e alumínio são, normalmente, os mais utilizados como coagulantes de suspensões. A ação floculante dos sais de ferro e de alumínio não é devida aos íons metálicos aquosos  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  e  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , mas aos produtos de sua hidrólise que são complexos metálicos polinucleados altamente carregados [Stumm *et al.*, 1968].

A presença de matéria orgânica ou mineral dissolvida tem uma grande influência sobre a coagulação de partículas [Sridang, *et al.*, 2003]. Uma concentração elevada de sais inorgânicos, normalmente, melhora a formação de flocos. A presença de  $\text{Ca}^{2+}$  pode contribuir para formação de flocos, em particular se há também presença de floculantes. [Boller, 1993]. A alcalinidade tem uma função importante na formação de flocos. Este parâmetro correlaciona-se ao pH pois ele traduz a aptidão de fornecimento de  $\text{OH}^-$  necessário à precipitação de sais metálicos. Na prática, o pH é o parâmetro mais importante a considerar. O pH ótimo de coagulação corresponde, geralmente, ao mínimo de solubilidade do hidróxido (Figura 13). O pH e a solubilidade mínima são fortemente influenciados pela força iônica do meio pela presença de compostos orgânicos.

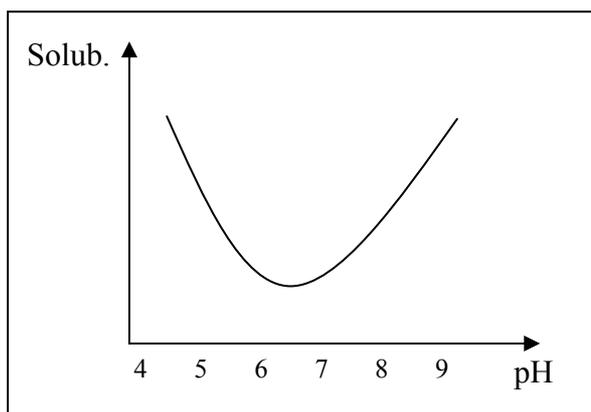


Figura 13: Solubilidade do hidróxido em função do pH [Stumm *et al.*, 1968].

## **3.6 ESTUDO DA MODELAGEM EM BIORREATORES À MEMBRANA**

Um dos desafios da modelagem é estabelecer hipóteses que auxiliem a obtenção de resultados que se aproximem o máximo possível da realidade. Os modelos de filtração que serão apresentados foram desenvolvidos a partir de resultados obtidos de suspensões modelo. Dois grandes tipos de suspensões modelo podem ser citados: suspensões de partículas rígidas e soluções de macromoléculas. A análise de resultados obtidos pode ser utilizada para a compreensão da colmatação por filtração de suspensões bacterianas complexas.

### **3.6.1 Suspensões Modelo de Partículas Rígidas**

As partículas rígidas são, geralmente, consideradas esféricas. O fluxo de permeação estacionário obtido é representado pelo mecanismo de difusão induzida pelo cisalhamento. A influência dos parâmetros de cisalhamento e concentração corresponde às observações experimentais, sendo que o fluxo de permeação evolui de forma linear em relação ao cisalhamento e o logaritmo de concentração. Entretanto, a fragilidade deste modelo encontra-se no fato de que as hipóteses devem ser formuladas por estimativa da concentração de partículas ao nível da membrana. Outra restrição encontrada nas hipóteses, refere-se à negligência das partículas de tamanho inferior a 1µm. Sendo assim, uma modelagem referente à colmatação ocorrida no interior dos poros de membranas pode produzir resultados que não refletem com a realidade [Ognier, 2002].

### **3.6.2 Soluções Padrões Macromoleculares**

Em filtração de soluções macromoleculares, um dos modelos utilizados para prever o fluxo limite é o modelo de gel-polarização. Entretanto, como todo modelo, existem alguns parâmetros que devem ser estimados e com isto pode-se produzir

resultados contestáveis. No modelo gel-polarização, a concentração de gel não pode ser predita e ainda seus coeficientes são superestimados. Paris (2001), observou que os valores da concentração de gel determinados em condições hidrodinâmicas diferentes mas, em mesma solução, apresentaram valores diferentes. De fato, as propriedades físico-químicas intervêm em correlações clássicas de transferência de massa calculadas no seio da suspensão.

O modelo de resistência da polarização de concentração e pressão osmótica introduz uma equação suplementar à equação de convecção-difusão, que permite obter o fluxo de permeação e o perfil de concentração na zona de polarização. Para a resolução do sistema, é necessário considerar a influência da concentração sobre as propriedades da solução: viscosidade, difusão ou resistência [Cheng *et al.*,1998]. Bowen *et al.*, (1996), observaram que os resultados de fluxo de permeação obtidos pelo modelo de pressão osmótica apresentaram valores muito próximos aos valores experimentais. Os desvios mais expressivos foram constatados quando o tamanho das partículas foram próximas ao tamanho dos poros da membrana. O fluxo real foi inferior ao valor estimado pelo modelo, devido aos fenômenos de colmatação interna.

### **3.6.3 Suspensões Biológicas Complexas**

Os constituintes presentes em uma suspensão complexa do tipo lodos ativados são, em sua maioria, de natureza particulada (células bacterianas, flocos, etc) mas, essa suspensão contém também compostos de natureza solúvel ou coloidal (fragmentos celulares, etc). As suspensões modelo de partículas e macromoléculas podem representar as frações particuladas e solúveis da suspensão biológica. Contudo, as suspensões biológicas do tipo lodos ativados se aproximam mais de soluções de macromoléculas, considerando comportamento e tamanho médio de partículas [Ognier, 2002].

O acúmulo de partículas na zona próxima à membrana implica no aparecimento de uma rugosidade aparente induzindo um aumento da turbulência local e com isto, intensificando o retro-transporte de partículas. Os modelos de Difusão Browniana e Difusão Induzida (Tabela 11) compreendem o fenômeno de retro-transporte. O modelo

de Difusão Browniana baseia-se na interação de partículas depositadas e circulantes na zona próxima à membrana. Este modelo apresenta um coeficiente de difusão o qual é proporcional ao gradiente de velocidade parietal. O modelo de Difusão Induzida baseia-se em uma migração lateral e em uma retro-difusão de partículas devido ao transporte convectivo na zona da membrana [Belfort *et al.*, 1994; Tardieu *et al.*, 1999].

Tabela 11: Modelos de retro-transporte

Difusão Browniana	Difusão Induzida
$J = k_m \cdot \ln \frac{C_{\text{superfície}}}{C_{\text{solução}}}$	$J = k_i \cdot \ln \frac{C_{\text{superfície}}}{C_{\text{solução}}}$
$k_m = 0,81 \cdot \left[ \frac{y_0 \cdot (D_m)^2}{L} \right]^{1/3}$	$k_i = 0,81 \cdot \left[ \frac{y_0 \cdot (D_i)^2}{L} \right]^{1/3}$
$D_m = 2,15 \cdot 10^{-19} \cdot \phi^{-1}$	$D_i = 2,15 \cdot 10^{-19} \cdot \gamma_0 \cdot \phi^2$

Fonte: Belfort *et al.*, 1994.

O gradiente de velocidade ( $\gamma_0$ ) para ambos modelos é determinado a partir das Equações 20, 21 e 22:

$$\gamma_0 = \frac{\lambda \cdot \rho \cdot v^2}{8 \cdot \mu_f} \quad \text{Equação 20}$$

$$\lambda = 0,316 \cdot \left( \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\mu_f} \right)^{-0,25} \quad \text{Equação 21}$$

$$\mu_f = \mu_{\text{água}} \cdot 1,045 \cdot \exp(0,082 \cdot SST) \quad \text{Equação 22}$$

Estes modelos (difusão browniana e induzida) foram testados por Wisniewski (1996), Leon-Cruz (1999) e Ognier (2002). Em todos os trabalhos dos referidos autores, os resultados experimentais apresentaram valores muito diferentes em relação aos

resultados teóricos (oriundos dos modelos). Leon-Cruz (1999) obteve valores de fluxo de permeação ( $J_e$ ) igual a 25 L/h para os dados experimentais, 0,27 L/h para o modelo difusão browniana e 522 l/h para o modelo difusão induzida, para uma velocidade de 1,3 m/s e SST igual a 1,8 g/L. Os resultados evidenciam uma diferença nos valores de fluxo de permeação entre a modelagem e os dados experimentais bastante significativa. Os dados experimentais apresentaram valor de  $J_e$  praticamente 90 vezes maior que o modelo de difusão browniana e 20 vezes menor para o modelo de difusão induzida. O pesquisador explica que para o modelo de difusão induzida, arbitrou-se um valor para o depósito de torta sobre a membrana de 20 a 30 vezes maior em relação aos dados experimentais, por este motivo, justifica-se a obtenção dos resultados de fluxo de permeação 20 vezes superior em relação aos valores experimentais. Entretanto para o modelo de difusão browniana, este modelo é um pouco restrito para descrever o mecanismo de colmatção, pois os fenômenos considerados são direcionados a compostos de baixa massa molar o que não é o caso de compostos de efluentes domésticos.

No trabalho de Liu *et al.*, (2003) foi apresentado um modelo para analisar os efeitos hidrodinâmicos na acumulação de lodo na superfície de membranas de um BRM. Os resultados para a velocidade tangencial experimental e a calculada pelo modelo foram satisfatórios, com valores muito próximos entre si. Com este resultado, os autores sugerem que a equação desenvolvida para a velocidade tangencial (Equação 23) pode ser aplicada em uma ampla faixa de teor de SST (2-20 g/L). A aplicação estatística do “teste-proof” mostrou resultados com nível de significância de 0,0001%.

$$U_{sr} = 1,311U_{Lr}^{1,226} \cdot e^{-0,0105SST} \quad \text{Equação 23}$$

Em que,

$U_{sr}$  = velocidade tangencial dos lodos ativados no BRM (m/s)

$U_{Lr}$  = velocidade tangencial da água no BRM (m/s)

SST = sólidos suspensos totais (g/L)

### 3.6.4 Modelo ASM (Activated Sludge Models)

O modelo ASM descreve o processo de tratamento por lodos ativados. As cinéticas que compreendem o modelo ASM são a hidrólise da matéria biodegradável ( $r_h$ ) e o crescimento de biomassa ( $r_x$ ), os quais são apresentados nas Equações 24 e 25.

$$r_h = -k_H \cdot \frac{\left( \frac{X_S}{X_{B,H}} \right)}{k_X + \left( \frac{X_S}{X_{B,H}} \right)} \cdot X_{B,H} \quad \text{Equação 24}$$

$$r_x = \mu_{O,H} \left( \frac{S_S}{k_S + S_S} \right) \left( \frac{O_d}{k_{O,H} + O_d} \right) \cdot X_{B,H} \quad \text{Equação 25}$$

O modelo ASM aplicado ao biorreator à membrana com extração de lodo controlada, assumindo um regime permanente, apresenta algumas considerações:

- Morte bacteriana = crescimento bacteriano:

$$b_h = \mu_{\max} \cdot \frac{S_S}{k_S + S_S} \quad \text{Equação 26}$$

- Considerando-se estabilização da biomassa:

$$X_b = \frac{(Q/V_r) \cdot O_d}{b_h \cdot \left( \frac{1}{y} - 1 + f_p \right)} \quad \text{Equação 27}$$

Em que:

$X_b$	: concentração de biomassa	$f_p$	: fração de biomassa não biodegradável
$X_{B,H}$	: biomassa de heterótrofos	$\mu_{max}$	: velocidade específica de crescimento máximo
$X_S$	: substrato degradável lentamente	$\mu_{O,H}$	: velocidade específica de crescimento dos heterótrofos
$S_S$	: substrato degradável rapidamente	$y$	: coeficiente de produção de lodo
$O_d$	: oxigênio dissolvido	$b_h$	: taxa de morte celular
$k_S$	: constante de saturação	$Q$	: vazão (m <sup>3</sup> /d)
$k_X$	: constante de saturação p/ hidrólise de substrato lentamente degradável	$V_r$	: volume reacional (m <sup>3</sup> )
$k_H$	: taxa de hidrólise		
$k_{O,H}$	: constante de saturação do O <sub>2</sub>		

Lee *et al.* (2002) utilizaram o modelo ASM-1 (versão 1) para verificar a influência dos produtos solúveis microbianos (PSM) na colmatação e na qualidade do efluente. A estequiometria e as taxas do processo foram alteradas do modelo original para as equações direcionadas aos produtos microbianos solúveis (PSM). Para a calibração do modelo, parâmetros cinéticos foram determinados independentemente, tais como testes de TCO (taxa de consumo de oxigênio). Os pesquisadores concluíram que o modelo utilizado pode ser útil na otimização de parâmetros operacionais nos aspectos de qualidade de efluente e colmatação de membrana.

Wintgens *et al.* (2003) estudaram a aplicação do modelo ASM-3 (versão 3) em biorreatores à membrana submersa para descrever o perfil de filtração de um efluente municipal. O módulo de membranas utilizado era composto de fibras capilares de 0,1 µm submersas no BRM. Basicamente, o modelo ASM-3 é estruturado na Lei de Darcy, mostrado anteriormente pela Equação 19, porém o modelo ASM-3 apresenta pequenas modificações.

$$J = \frac{PTM}{\mu \cdot R_{total}} = \frac{PTM}{\mu \cdot (R_{externa} + R_{interna} + R_{membrana})} \quad \text{Equação 28}$$

$$R_{\text{interna}} = k_c \cdot c_{mb} \quad \text{Equação 29}$$

$$R_{\text{torta}} = S_f \cdot \left( 1 - e^{-k_f \int_0^t F(t) dt} \right) \quad \text{Equação 30}$$

$$k_p = \frac{\tau_w \phi_c}{\mu_f} \quad \text{Equação 31}$$

$$F = k_p \cdot \ln \left( \frac{c_{mb}}{c_b} \right) \quad \text{Equação 32}$$

Em que,

$R_{\text{externa}}$	: resistência da torta ( $\text{m}^{-1}$ )	$t$	: tempo (s)
$R_{\text{interna}}$	: resistência interna ( $\text{m}^{-1}$ )	$\tau_w$	: estresse ao nível membr. ( $\text{N}/\text{m}^3$ )
$R_{\text{membrana}}$	: resistência da membrana ( $\text{m}^{-1}$ )	$\phi$	: diâmetro médio das partículas (m)
$k_c$	: parâmetro da torta ( $\text{m}^2/\text{Kg}$ )	$\mu_f$	: viscosidade do fluido ( $\text{Ns}/\text{m}^2$ )
$k_f$	: parâmetro da colmatação ( $\text{m}^{-1}$ )	$C_{mb}$	: concentração sobre membr. ( $\text{g}/\text{m}^3$ )
$k_p$	: coef. transf. massa ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ )	$C_b$	: concentração no “bulk” ( $\text{g}/\text{m}^3$ )
$S_f$	: saturação a colmatação ( $\text{m}^{-1}$ )	$F$ :	: fluxo de permeação ( $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )

Com a substituição das equações 29 a 32, na Equação 28, chega-se na equação geral de fluxo do modelo ASM-3. Os parâmetros arbitrados para simular o fluxo de permeação são:  $R_{\text{membrana}}$ ,  $k_c$ ,  $S_f$  e  $k_f$  e os parâmetros variáveis em uma determinada faixa pré-estipulada são: tempo e teor de sólidos suspensos totais.

$$F_{(t)} = \frac{PTM}{\left( R_{\text{membrana}} + k_c \cdot c_b e^{F(t)/k_p} + S_f \left( 1 - e^{-k_f \int_0^t F(t) dt} \right) \right) \mu} \quad \text{Equação 33}$$

Segundo Wintgens *et al.* (2003), a comparação dos resultados experimentais aos simulados pelo modelo ASM-3 foram satisfatórios. A Figura 14 mostra um dos resultados de permeabilidade obtidos. Os pesquisadores concluíram que o modelo

ASM-3 aplicado ao BRM e dentro das condições dos seus estudos, permitiu uma simulação do perfil de filtração muito próximo ao experimental e que pode ser um ótimo instrumento de estudos.

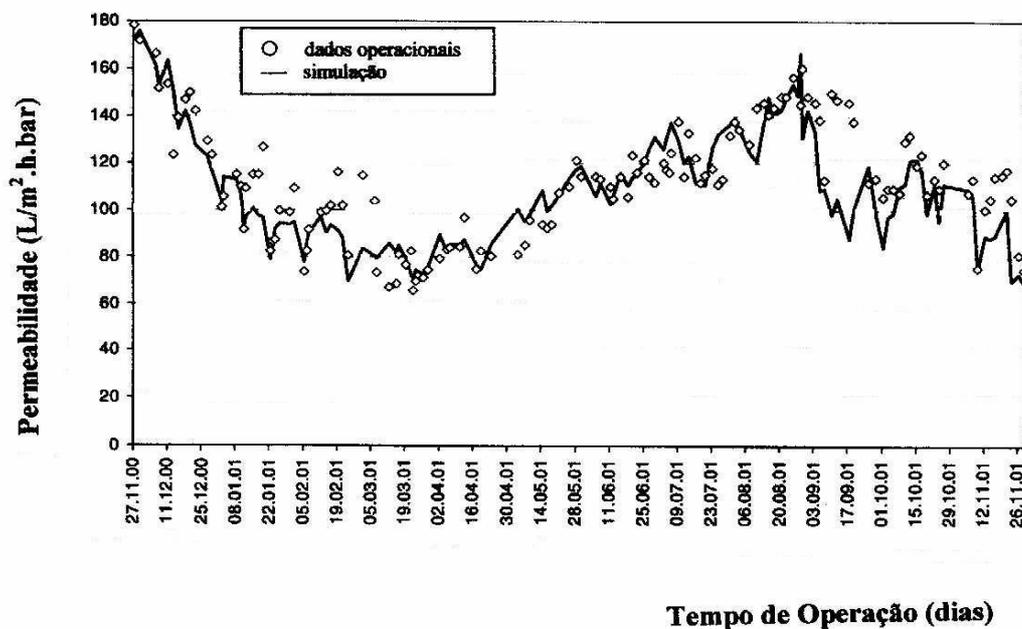


Figura 14: Perfil da permeabilidade experimental e simulada pelo modelo ASM-3 realizado nos estudos de Wintgens *et al.*, 2003.

### 3.7 ANÁLISE ECONÔMICA DO BIORREATOR À MEMBRANA

A análise econômica do BRM realizada compreende um breve estudo bibliográfico inicial, pois há muito a ser estudado e desenvolvido sobre este assunto.

O sucesso de qualquer processo é determinado pelos benefícios técnicos e econômicos. Nos anos 90, os japoneses utilizaram o processo biorreatores à membrana em escala real, pois julgaram que o reúso de efluente era mais econômico quando comparado aos custos dispensados para o tratamento de água potável e sua distribuição (Aya, 1994). A Tabela 12 apresenta uma comparação entre os custos dos processos em biorreatores à membrana submersa e lodos ativados convencional. O processo BRM

parece ser mais atrativo do que o processo de lodos ativados, em termos de requerimento de área e consumo de energia.

Tabela 12: Comparação entre os custos dos processos biorreatores à membrana (BRM) submersa e lodos ativados convencional (LAC).

<b>MBR submersa</b>			<b>LAC</b>	
		<b>custo</b>		<b>custo</b>
Área da planta (m <sup>2</sup> )	Biorreator	20	Tanque de aeração	66,70
	(carga de 2 KgDQO/m <sup>3</sup> .d)		(carga de 0,6 KgDQO/m <sup>3</sup> .d)	
			Tanque de sedimentação 1	66,70
			Tanque de sedimentação 2	10
			Tanque de sediment. do lodo	13,50
	<b>TOTAL (\$/m<sup>2</sup>)</b>	<b>20</b>	<b>TOTAL (\$/m<sup>2</sup>)</b>	<b>156,90</b>
Força elétrica (Kw)	Bomba de alimentação	0,25	Bomba de alimentação	0,25
	Aeração	3,70	Aeração	5,50
	Bomba de sucção	0,20		
	<b>TOTAL (\$/Kw)</b>	<b>4,15</b>	<b>TOTAL (\$/Kw)</b>	<b>5,75</b>
Operação	<b>TOTAL (US\$/d)</b>	<b>8,37</b>	<b>TOTAL (US\$/d)</b>	<b>11,25</b>

Fonte: Visvanathan *et al.*, 2000.

O custo de operação de biorreatores à membrana diminuiu consideravelmente entre os anos de 1990 e 2000, principalmente devido à redução do custo das membranas, que chegou em mais de 50% (Figura 15). O aumento da concorrência no setor e o aumento da escala dos sistemas instalados garantem a continuação da tendência de redução de custos dos biorreatores à membrana nos próximos 10 a 15 anos (Churchhouse & Wildgoose, 1999).

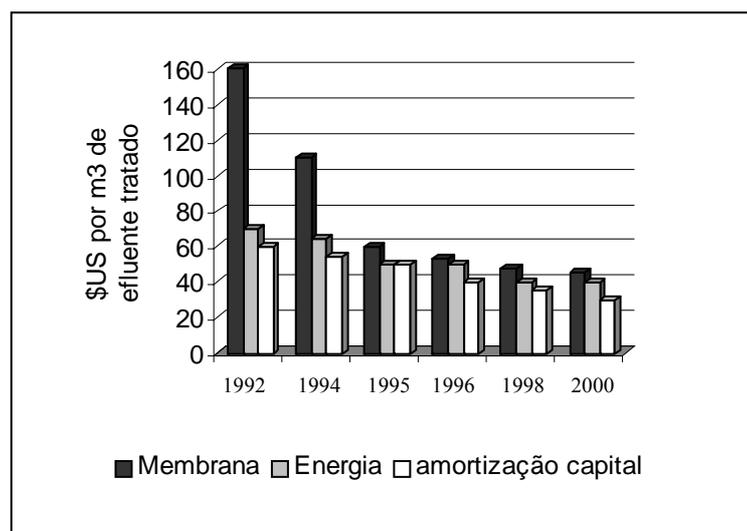


Figura 15: Redução do custo total de operação de biorreatores à membrana. (Visvanathan *et al.*, 2000).

Para uma análise de custo de um biorreator à membrana deve-se considerar o tempo de retenção hidráulica (TRH) e o teor de sólidos no biorreator (SST), e deve-se considerar os cálculos de produção de lodo e a aeração fornecida ao sistema. [Yoon *et al.*, 2004].

No BRM, é possível proceder uma retenção completa do lodo, proporcionando alta concentração de SST no biorreator, o que gera um valor para a idade de lodo ( $\theta_c$ ) elevada e uma baixa fração de F/M (food/microorganisms). Uma  $\theta_c$  elevada conduz a uma menor produção de lodo. Invariavelmente, uma baixa produção de lodo envolve em minimização de custos como também em melhorias na qualidade ambiental.

Yoon *et al.*, 2004, estudaram a relação entre SST e TRH com a produção de lodo. A Tabela 13 apresenta a produção de lodo de um BRM com fluxo de 1000 m<sup>3</sup>/dia. Observa-se que a produção de lodo diminui com o aumento dos SST e do TRH.

Tabela 13: Produção de lodo de um biorreator à membrana

<b>Produção de Lodo (ton/dia)</b>				
SST (mg/L)	TRH (h)			
	2h	8h	14h	16h
6000	0,90	0,75	0,52	0,42
8000	0,88	0,61	0,37	0,26
12000	0,86	0,45	0,02	0

Fonte: [Yoon *et al.*, 2004].

Na continuidade dos estudos de Yoon *et al.*, (2004), foi observado que os custos de operação diminuem com o aumento do TRH e aumento da concentração dos sólidos suspensos totais (SST), conforme demonstrado na Tabela 14.

Tabela 14: Custos do BRM em relação a concentração de sólidos totais e TRH

<b>Custos / ano (US\$)</b>				
SST (mg/L)	TRH (h)			
	2h	8h	14h	16h
6000	14000	12500	11000	10000
8000	14000	11300	8900	6500
12000	14000	10000	5000	3500

Fonte: [Yoon *et al.*, 2004].

Os pesquisadores concluíram que o sistema mais econômico calculado para o BRM foi quando operado com TRH = 16h, sólidos suspensos totais igual a 12000 mg/L e com aeração à 13,3 m<sup>3</sup>ar/min., para tratar 1000 m<sup>3</sup> de efluente doméstico por dia. O alto teor de SST também favorece a eficiência de tratamento do sistema e minimização da planta.

Entretanto, o custo referente às limpezas químicas da membrana colmatada, devido ao funcionamento com alta concentração de biomassa, deve ser estudado. Este tipo de análise ainda não está bem elucidada e necessita de trabalhos a serem desenvolvidos [Yoon *et al.*, 2004].

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

## **4.1 MATERIAIS**

### **4.1.1 Unidade Piloto**

#### **4.1.1.1 Biorreator de Aclimação**

O biorreator de aclimação consistia de um reservatório de acrílico com dimensões de 60x25x20 cm. O sistema de aeração era composto por dois difusores com diâmetro de 20 cm cada um, os quais foram instalados na base do biorreator. A cultura bacteriana foi adicionada neste biorreator e então, iniciou-se a aclimação das células ao substrato. O período de aclimação correspondeu a fase lag da curva do crescimento microbiano de Monod. O objetivo de iniciar o tratamento de efluente em um biorreator de aclimação foi permitir que o crescimento microbiano da fase lag não recebesse as interferências provenientes do stress hidrodinâmico promovido pelo sistema de agitação e de filtração do BRM.

#### **4.1.1.2 Biorreator à Membrana Submersa**

A representação da unidade piloto do biorreator à membrana (BRM) está apresentado na Figura 16. O biorreator era composto de um reservatório de acrílico em forma elíptica, o qual continha um segundo reservatório interno central de mesmo formato. Este, tinha por função, atuar como sistema de segurança para acidentes de sobrecarga no volume. Estes acidentes poderiam ser acometidos por desajustes nas vazões das bombas de alimentação e/ou saída do BRM, ou obstrução nas mangueiras destas bombas. As características físicas do biorreator, com relação aos anéis concêntricos, estão apresentadas na Tabela 15. O volume útil para a suspensão biológica contida no BRM (entre os dois anéis) era de 30 litros.

O sistema de agitação mecânica assegurava um escoamento circular horizontal da suspensão biológica, em torno de 0,3 m/s, proporcionando uma mistura homogênea e evitando-se decantação. Este sistema era constituído de um motor (Eurostar Ika Werke) e de uma hélice marinha ( $\Phi$  7,9 cm), em que a rotação estava fixada à 400 rpm. O eixo conectado à hélice estava posicionado no sentido vertical e disposto à uma distancia de 1/3 da altura, em relação a base do biorreator.

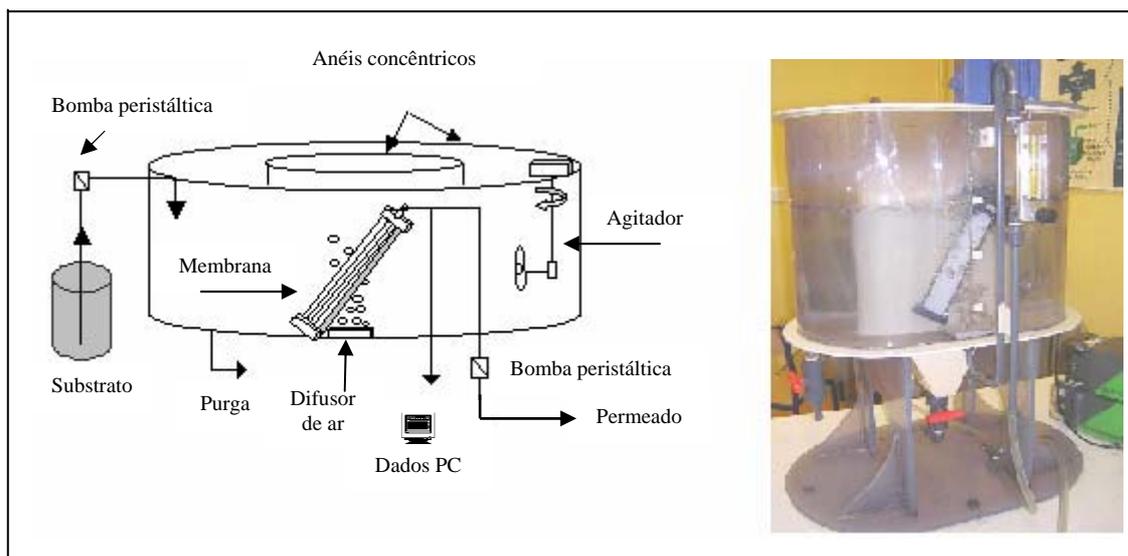


Figura 16: Representação esquemática e fotografia do biorreator à membrana

Tabela 15: Dados físicos do biorreator

Anéis concêntricos	Largura (cm)	Comprimento (cm)	Altura (cm)
1º anel	31	87	41
2º anel	8,5	63,5	32

O módulo da membrana de microfiltração era imerso no BRM e posicionado à 60° em relação ao plano horizontal. A aste de fixação do módulo estava posicionada entre os anéis concêntricos, na altura de 50 cm em relação a base do BRM. A Figura 17 mostra o módulo da membrana e suas características estão apresentadas na Tabela 16. A membrana selecionada para este BRM é a mais utilizada em sistemas em que a membrana encontra-se em contato direto com a suspensão biológica. Os múltiplos feixes das membranas aumentam a superfície de contato e a flexibilidade, devido ao material da membrana, auxilia na filtração.



Figura 17: Módulo da membrana

Tabela 16: Características gerais do módulo da membrana

Material da membrana	polisulfona
Diâmetro médio dos poros	0,1 $\mu\text{m}$
Área filtrante	0,1 $\text{m}^2$
Área específica	258 $\text{m}^2/\text{m}^3$
Nº de fibras de membrana	72
Comprimento das fibras	20 cm
Diâmetro externo das fibras	2 mm
Espaçamento entre fibras	2 mm
Fabricante e código do módulo	Société Polymem - GUFL D 104

O sistema de aeração era composto por 2 placas porosas quadradas (com 10 cm de lado) para promover um fornecimento de oxigênio à todo sistema e estavam posicionadas na base do BRM. Uma das placas estava localizada sob o módulo de membranas, e a outra, no lado oposto. A aeração gerava um borbulhamento ascendente, sendo assim, a placa porosa, a qual estava posicionada sob o módulo de membranas, direcionava as bolhas de ar diretamente às membranas. O posicionamento da placa porosa sob o módulo de membranas teve por objetivo contribuir, de certa forma, para minimizar a deposição de partículas sobre as membranas, ou seja, a colmatação.

O BRM trabalhou em sistema contínuo. O biorreator era equipado com duas bombas peristálticas (Watson Marlow 505S), uma para a alimentação e outra para o permeado. O valor fluxo da alimentação apresentava o mesmo valor do fluxo do permeado, pelo ajuste nas bombas de alimentação e saída.

Um sensor de pressão (Ashcroft) era localizado na saída do módulo das membranas, junto ao permeado, em que os dados da pressão transmembrana eram captados continuamente (a cada 1 hora) ao longo do tempo de operação do BRM. O controle das informações e tratamento dos dados de pressão era gerado pelo programa Labview.

#### 4.1.1.3 Célula Sartorius

Os ensaios de filtração frontal foram realizados na célula Sartorius (Figura 18) com o objetivo de verificar a resistência total deste tipo de filtração. Esta célula constitui um reservatório cilíndrico com capacidade de 200 mL. A pressão de filtração à ar era controlada por manômetro. Utilizou-se membranas planas Millipore nos ensaios de filtração frontal, as quais eram colocadas em um suporte plástico localizado na base da célula Sartorius. Suas características estão apresentadas na Tabela 17.

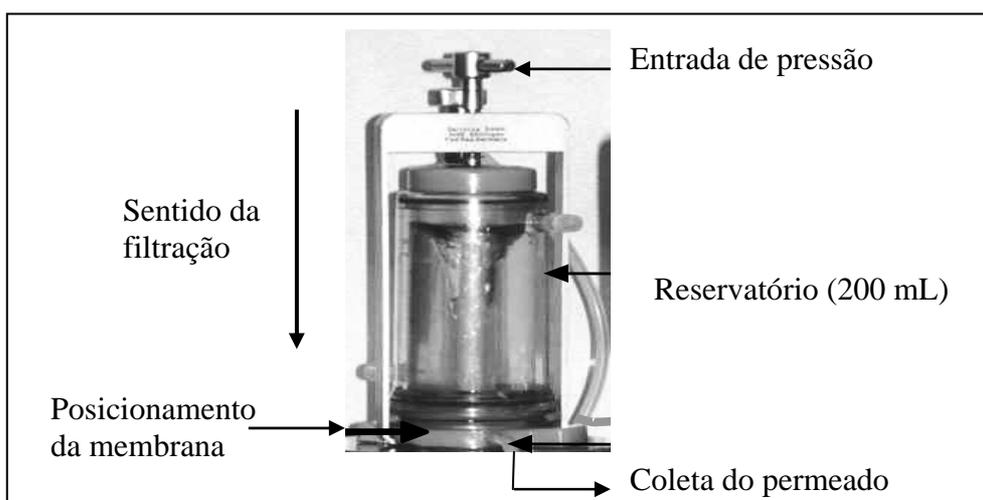


Figura 18: Célula de filtração Sartorius (filtração frontal).

Tabela 17: Características das membranas planas Millipore.

<b>Características</b>	<b>Valor</b>
Material da membrana	Ester de celulose
Tipo de membrana	assimétrica
Diâmetro médio dos poros ( $\mu\text{m}$ )	0,5
Espessura da membrana ( $\mu\text{m}$ )	105
Diâmetro da membrana (mm)	47
Área ( $\text{cm}^2$ )	11,3

#### 4.1.2 Substrato

##### Cultura bacteriana

Utilizou-se uma policultura bacteriana proveniente do tanque de aeração da Estação de Tratamento de Esgotos da cidade de Montpellier – França.

##### Substrato sintético

Um substrato sintético, facilmente biodegradável, foi utilizado na alimentação do BRM. A decisão de trabalhar com este tipo de substrato foi tomada para permitir trabalhar em condições reprodutivas e arbitrárias.

Este substrato foi preparado à partir de uma fonte única de carbono, etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). A adição do composto hidrogeno-ortofosfato de diamônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) foi realizada com objetivo de assegurar os nutrientes: nitrogênio e fosfato. Estes compostos foram diluídos em água de torneira e adicionados continuamente ao BRM através de uma bomba peristáltica (Watson Marlow 505S). Ajustes de pH foram realizados esporadicamente com NaOH (2N) ou HCl (2N) para manutenção de valores de pH entre 6 – 7. A preparação do substrato sintético estão apresentados no Anexo I.

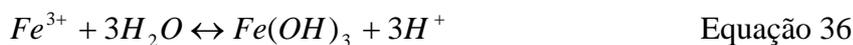
### 4.1.3 Adjuvantes

No decorrer do experimento foram utilizados os adjuvantes cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) e carvão ativo (CA) com o objetivo de verificar a minimização da colmatação das membranas. Em tratamento de efluentes, o cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) comporta-se como um excelente coagulante e o carvão ativo atua como adsorvente. Ambos podem auxiliar na permeabilidade e minimização da colmatação de membranas (Pikkarainen, *et al.*, 2004, Sridang 2003, Lee *et al.*, 2001).

As concentrações utilizadas para o  $\text{FeCl}_3$  foram 50 e 100 mg/L e para o carvão ativado foi 50 mg/L, este último com tamanho de partículas compreendido entre 5 – 60  $\mu\text{m}$ . Decidiu-se trabalhar com concentração de 50 mg/L para  $\text{FeCl}_3$  e CA devido aos bons resultados de filtração observados em Sridang (2003). O aumento da concentração de 50 para 100 mg/L para o  $\text{FeCl}_3$  foi realizado com o objetivo de verificar uma redução da resistência total das membranas devido ao aumento da floculação, conforme observado por Pikkarainen, *et al.*, 2004.

Estes adjuvantes foram colocados diretamente no substrato sintético para que pudessem ser adicionados continuamente ao BRM. Houve a necessidade de utilizar um agitador mecânico (Eurostar Ika Werke) na alimentação devido a fácil sedimentação do  $\text{FeCl}_3$  e do carvão ativo.

O  $\text{FeCl}_3$  presente em um meio aquoso sob aeração e pH próximo a neutralidade, conduz a formação de precipitados de hidróxido de ferro como indicado nas equações 35 e 36.



## **4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS**

### **4.2.1 Demanda Química de Oxigênio**

As medidas da demanda química de oxigênio (DQO) foram realizadas segundo a metodologia do Standard Methods (1999). A qual refere-se a adição de 2 mL de amostra da suspensão biológica nos tubos de DQO - HACH, os quais continham os reativos sais de prata e mercúrio e dicromato de potássio. Os tubos eram aquecidos por 2h a 150°C. Após o resfriamento dos tubos de DQO, realizou-se leitura em espectrofotômetro.

### **4.2.2 Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Suspensos Voláteis**

As análises da concentração dos sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) foram realizadas conforme as recomendações do Standard Methods (1999).

Resumidamente, para os SST, filtrou-se à vácuo 10 mL da suspensão biológica do BRM e os sólidos retidos na membrana foram secos em estufa à 100°C por 2h. Para os SSV, deu-se continuidade ao procedimento já realizado para os SST, em que a membrana e os sólidos contidos nela foram colocados em mufla à 500°C por 2h.

### **4.2.3 Análise da Turbidez**

Análises de turbidez foram realizadas em amostras do permeado e do substrato que continha  $\text{FeCl}_3$  e/ou carvão ativo, as quais foram inseridas no turbidímetro (HACH 2100 AN IS) e a leitura foi iniciada. O branco utilizado foi água destilada.

#### 4.2.4 Controle do pH, Temperatura e Oxigênio Dissolvido.

O controle do pH foi realizado diariamente na alimentação e na suspensão biológica do BRM pelo pHmetro (HANNA Instruments HI 8915). As possíveis correções de pH foram realizadas com soluções de NaOH 2N e HCl 2N. A verificação da temperatura e do oxigênio dissolvido foram realizados diariamente na suspensão biológica por meio do medidor portátil múltiplos parâmetros (OXI 340 i (WTW) com eletrodo: cell Ox 325).

#### 4.2.5 Caracterização Granulométrica

A análise granulométrica da suspensão biológica foi determinada pelo granulômetro à laser (Microsizer – Malvern). A análise baseia-se na difração de um raio laser nas partículas em suspensão. As lentes focais permitem medir as partículas da suspensão dentro de uma faixa determinada, conforme apresenta a Tabela 18.

Tabela 18: Relação entre as focais do granulômetro a laser e o diâmetro das partículas.

<b>Focal do granulômetro (mm)</b>	<b>Diâmetro médio das partículas (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
300	1,2 – 600
100	0,5 – 180
45	0,1 – 80

Para o procedimento da análise granulométrica, foi utilizado um volume médio de 6 mL da suspensão contida no biorreator para cada análise realizada. Esta amostra era adicionada em um pequeno compartimento, o qual continha cerca de 200 mL de água. Utilizou-se agitação mecânica para homogeneização da amostra. O laser era ativado e análise era realizada imediatamente.

#### 4.2.6 Caracterização Microscópica

A análise microscópica foi realizada em microscópio óptico (NIKON, fase/contraste 2) o qual estava acoplado à uma câmara (KAPPA) interligada à um microcomputador, em que as imagens eram visualizadas e registradas pelo programa ARCHIMED PRO, versão 2.3.3 - Microvision Instruments. A fotografia do microscópio está apresentada na Figura 19.

A metodologia da análise microscópica consistiu em coletar uma pequena amostra da suspensão biológica contida no BRM, aproximadamente 0,1 mL. Esta foi colocada sobre uma lâmina de microscópio e então, foi coberta por uma lamínula. Os possíveis excessos da suspensão presentes nas extremidades da lamínula foram secos suavemente com papel absorvente.



Figura 19: Fotografia do microscópio utilizado nos experimentos

#### 4.2.7 Respirometria

A metodologia da respirometria foi seguida conforme apresentada por Sridang 2003. Em que, 500 mL da suspensão biológica do BRM e uma barra magnética foram adicionados em frasco próprio para a análise. Este frasco foi colocado sobre um agitador mecânico, ajustado para rotação à velocidade média. O eletrodo de oxigênio dissolvido (OXI 340 i (WTW) com eletrodo: cell Ox 325) foi introduzido no frasco que continha a amostra da suspensão biológica e então, foi acionado para realizar a leitura do consumo de oxigênio. O programa (Hyperterminal HILGRAVE Monroe, Michigan USA, versão 595160). registrou as leituras de oxigênio dentro de um intervalo de tempo pré-determinado (30 segundos).

Para finalizar este item: *4.2 Materiais*, a Tabela 19 apresenta, resumidamente, as análises realizadas ao longo do experimento, bem como a periodicidade das mesmas e o método ou instrumento utilizado.

Tabela 19: Relação das análises realizadas na operação do BRM

Análises	Método / Instrumento	Periodicidade
DQO	Standard Methods/99	a cada 3 dias
SST e SSV	Standard Methods/99	a cada 3 dias
Granulometria	Microsizer - Malvern	semanais
Microscopia	Archimed Pro	quinzenais
PTM	Labview Program	a cada hora
Turbidez	HACH	semanais
pH	Hanna Instruments	diárias
Temperatura	OXI 340 i – WTW	diárias
Oxigênio dissolvido	OXI 340 i – WTW	diárias
Respirometria	OXI 340 i - WTW	mensais

### **4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Os estudos experimentais foram realizados no Laboratório de “Génie des Procédés d’Élaboration des Bioproduits” (GDPB), da Universidade Montpellier II, França, em uma unidade piloto de biorreator à membrana submersa. Os experimentos consistiram em avaliar, durante 15 meses ininterruptos, o desempenho do tratamento do efluente sintético e a evolução da colmatção da membrana. A adição do cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) e carvão ativo (CA) no substrato teve por objetivo estudar a minimização da colmatção.

#### **4.3.1 Biorreator de Aclimação**

O biorreator de aclimação foi alimentado com 10 litros da policultura bacteriana proveniente do tanque de aeração da estação de tratamento de esgoto e 10 litros de água de torneira, completando um volume de 20L. O valor do oxigênio dissolvido foi determinado para manter um valor superior a 6 mg/L. O etanol foi o único substrato utilizado, com alimentação pontual a cada 12h. O pH foi controlado para permanecer entre 7 e 8, sendo assim, a adição de NaOH (2N) ou HCl (2N) foram recursos utilizados quando necessário. A temperatura da suspensão biológica foi medida diariamente. Foram realizadas análises de SST e DQO. A etapa de aclimação do efluente perdurou, 30 dias, aproximadamente, pois observou-se através da velocidade de crescimento das células o fim da fase lag e início da fase de aceleração.

#### **4.3.2 Biorreator à Membrana**

A suspensão biológica contida no biorreator de aclimação (20 litros) foi totalmente adicionada ao biorreator à membrana. O volume útil do BRM é 30L, sendo assim, adicionou-se 10 litros de água de torneira à suspensão biológica para completar este volume. Durante todo o experimento, a aeração fornecida à suspensão biológica no BRM foi ajustada à 20 NL/min, para cada aerador. O oxigênio dissolvido na suspensão

biológica foi ajustado para fornecer continuamente uma concentração superior a 6 mgO<sub>2</sub>/L. O pH da suspensão biológica no BRM foi mantido entre 7 – 7,5. As correções de pH foram realizadas com soluções de NaOH (2N) ou HCl (2N). A temperatura da suspensão biológica foi monitorada por eletrodos e variou conforme as interferências ambientais climáticas. O objetivo foi analisar a atividade microbiana com relação as mudanças de temperatura ambientais ao longo do tempo de operação. A agitação mecânica do BRM foi regulada à 400 rpm.

As bombas da alimentação e do permeado foram ajustadas para garantir que a vazão de entrada fosse igual à vazão de saída. O reservatório destinado ao substrato continha um volume útil de 90 L. O pH da alimentação foi estipulado para permanecer entre 6,5 – 7 e correções de pH foram realizadas com soluções de NaOH (2N) ou HCl (2N).

No decorrer do trabalho, três fluxos de permeação: 5, 10 e 15 L/h.m<sup>2</sup> foram estudados. Estes fluxos foram escolhidos após pré-ensaios de filtração. Para manter o fluxo de permeação constante ao longo do tempo, o nível de pressão das bombas de entrada e saída foram ajustadas quando necessário. A evolução da pressão transmembrana foi captada pelo sensor de pressão e armazenada a cada hora pelo programa Labview.

Para propiciar operação de filtração do BRM por períodos longos, escolheu-se trabalhar com teor máximo de sólidos suspensos totais (SST) a 12.000 mg/L. O teor mínimo para os SST foi estipulado a 8.000 mg/L. Para tanto, purgas eventuais foram realizadas para manter o teor de SST entre 8.000 a 12.000 mg/L, ao longo do tempo do experimento. A carga aplicada foi fixada a 0,3 KgDQO/m<sup>3</sup>.d (Anexo III).

O tempo de retenção hidráulica (TRH) é um parâmetro dependente da vazão e do volume útil do reator. Devido a variação de vazão, o TRH apresenta três valores distintos, conforme apresentado na Tabela 20.

Tabela 20: Valores para o TRH

<b>Fluxo</b> (L/h.m <sup>2</sup> )	<b>Vazão</b> (L/h)	<b>THR</b> (h)	<b>THR</b> (dias)
5	0,5	60	2,50
10	1,0	30	1,25
15	1,5	20	0,83

O fluxo crítico foi determinado com teor máximo de SST, 12.000 mg/L. Os fluxos de permeação foram ajustados de 1 a 20 L/h.m<sup>2</sup>, durante uma mesma jornada. O procedimento envolveu o aumento do fluxo de permeação ao longo do tempo e observou-se o valor da PTM para cada fluxo estipulado.

O estudo da colmatação das membranas do BRM foi realizado em filtração tangencial e apresentaram quatro etapas, as quais estão apresentadas:

Etapa 1: Variações no fluxo de permeação do BRM ao longo do tempo, sem adição de adjuvantes.

A operação do BRM foi iniciada com fluxo de permeação à 5 L/h.m<sup>2</sup>. Este fluxo foi mantido por 120 dias. O objetivo foi avaliar a colmatação ao longo do tempo. Posteriormente o fluxo de permeação foi duplicado e após 12 dias de operação, retornou-se o fluxo inicial, 5 L/h.m<sup>2</sup>, para verificar uma colmatação reversível ou irreversível. Da mesma forma, procedeu-se com fluxo à 15 L/h.m<sup>2</sup>. Nesta etapa, o BRM operou sem adição dos adjuvantes. O período total desta primeira etapa foi de 150 dias.

Etapa 2: Alterações diárias do fluxo de permeação com adição de FeCl<sub>3</sub>

Analisou-se a PTM com variação de fluxos 5 e 10 L/h.m<sup>2</sup> e 5 e 15 L/h.m<sup>2</sup>, dentro de uma mesma jornada de trabalho (24 h), com e sem adição de FeCl<sub>3</sub>. Primeiramente, o BRM operou com variação de fluxos entre 5 e 10 L/h.m<sup>2</sup>, na mesma jornada, durante quatro dias. Dando continuidade ao processo de filtração, o fluxo de permeação foi ajustado para operar entre 5 e 15 L/h.m<sup>2</sup>, durante quatro dias. Posteriormente, este processo foi repetido com adição de FeCl<sub>3</sub> a 50 mg/L. A Tabela 21 apresenta a variação dos fluxos durante uma jornada.

Tabela 21: Variação de fluxo durante uma jornada.

<b>Duração do fluxo de permeação (h)</b>	<b>Fluxo de permeação (L/h.m<sup>2</sup>)</b>	<b>Período correspondente a uma jornada (h)</b>
8	5	0 – 08
4	10 ou 15	8 – 12
2	5	12 – 14
4	10 ou 15	14 – 18
6	5	18 – 24

Etapa 3: Aplicação de duas concentrações de FeCl<sub>3</sub>, com fluxo à 10 L/h.m<sup>2</sup>

Estudou-se a influência da concentração de FeCl<sub>3</sub> (50 e 100 mg/L) sobre a colmatação e resistência das membranas, com fluxo de permeação constante, à 10 L/h.m<sup>2</sup>, por um período de 115 dias. A Tabela 22 apresenta os períodos em que utilizou-se as concentrações de 50 e 100 mg/L de FeCl<sub>3</sub> ao longo do tempo da operação do BRM. O objetivo deste estudo foi verificar se o aumento da concentração do FeCl<sub>3</sub> corresponderia à um aumento da minimização da colmatação das membranas, como observado nos estudos de Pikkarainen, *et al.*, 2004.

Tabela 22: Concentrações de FeCl<sub>3</sub> aplicadas no BRM

Concentração de FeCl <sub>3</sub> (mg/L)	Tempo de operação do BRM (dias)
50	45
100	40
50	30

Etapa 4: Aplicação de FeCl<sub>3</sub> e carvão ativo no substrato, com fluxos de 10 e 15 L/h.m<sup>2</sup>

Nesta etapa, dois adjuvantes (FeCl<sub>3</sub> e CA) foram adicionados no substrato, ambos na concentração de 50 mg/L, por um período de 50 dias. O objetivo de adicionar um segundo adjuvante, foi verificar a minimização da colmatação em relação aos demais ensaios: sem adjuvantes e com apenas FeCl<sub>3</sub>. Também estudou-se dois fluxos de permeação: à 10 e à 15 L/h.m<sup>2</sup>, por 15 e 35 dias, respectivamente.

Resumidamente, os adjuvantes foram adicionados no substrato ao longo de todo experimento do BRM, conforme apresenta a Tabela 23.

Tabela 23: Adição dos adjuvantes ao longo do experimento do BRM.

Período de estudo (dias)	Adjuvantes
0 – 180	Ausência
180 – 260	FeCl <sub>3</sub> – 50 mg/L
260 – 300	FeCl <sub>3</sub> – 100 mg/L
300 – 330	FeCl <sub>3</sub> – 50 mg/L
330 – 380	FeCl <sub>3</sub> e CA – 50 mg/L

### 4.3.3 Célula Sartorius

Os ensaios de filtração frontal foram realizados em uma célula Sartorius, com uma amostra da suspensão biológica proveniente do BRM. Após ensaios preliminares, as duas concentrações escolhidas para serem utilizadas na filtração foram 200 e 900 mg/L. As suspensões estudadas foram: sem adjuvantes, com adição de  $\text{FeCl}_3$  à 50 mg/L e com adição de  $\text{FeCl}_3$  e CA, ambos à 50 mg/L.

Os ensaios com filtração frontal foram realizados com o objetivo de analisar a resistência total da membrana plana em relação à duas concentrações de SST com adição de adjuvantes e observar suas limitações de filtração. Como também verificar se este tipo de filtração e membrana poderiam ser aplicados à um BRM.

Porém, estes ensaios não foram realizados com o objetivo de comparação com a filtração tangencial realizada no BRM. Isto porque as condições de experimento não são compatíveis. As diferenças entre os tipos de filtração são muitas, dentre as quais pode-se citar: material e tipo de membranas, teor de SST, fluxo de permeação, a pressão exercida, condições hidrodinâmicas, entre outros.

### 4.3.4 Procedimento de Limpeza do Módulo de Membrana

A limpeza das membranas seguiu a metodologia descrita por Sridang (2003). Em que, primeiramente retirou-se o módulo de membrana do BRM e a água presente no módulo foi drenada. Esta etapa perdura por 30 minutos. Pesou-se o módulo de membranas drenado com toda a biomassa presente. Retirou-se a biomassa do módulo de membranas cuidadosamente com uma espátula para não agredir as membranas. Esta biomassa foi retornada ao BRM. Procedeu-se uma limpeza com água de torneira. Imergiu-se o módulo de membrana em um tanque com água e procedeu-se a filtração e retrolavagem. Os valores da PTM foram registrados. Preparou-se uma solução básica de NaOH (4 g/L), onde o módulo de membrana foi imerso e procedeu-se novamente uma filtração e retrolavagem, durante 6h. Os valores da PTM foram registrados. Posteriormente, o módulo passou por um enxágüe com água de torneira. O mesmo procedimento foi realizado com uma solução de hipoclorito de sódio (200 ppm) e em

seguida com uma solução ácida (ácido cítrico à 2%). Ao final do processo, o módulo foi enxáguado com água para eliminar a solução ácida. Em um tanque com água, o módulo de membranas foi imerso para a última etapa de filtração do processo de limpeza. Pesou-se o módulo de membranas limpo. Desta forma, o valor da biomassa depositada sobre as membranas foi conhecido por diferença de peso.

A operação do BRM foi interrompida para limpeza das membranas quando a pressão transmembrana (PTM) alcançava fluxo crítico. Neste ponto, os gastos energéticos são elevados para manter o fluxo de permeação e a membrana colmata rapidamente. A limpeza das membranas também ocorreu no momento que antecedia a adição dos adjuvantes no sistema.

Durante os processos de limpeza das membranas, a filtração foi interrompida, mas a suspensão biológica do BRM continuou recebendo substrato. A vazão de entrada foi igual a vazão de saída. Portanto, a alimentação nos dias de limpeza, foi realizada com apenas adição de etanol a cada 12h, isto para não extrapolar o volume do BRM, pois sem filtração, não há vazão de saída. Esta decisão foi tomada para que os microrganismos não morressem enquanto o processo de limpeza fosse realizado, o qual perdurou em torno de 3 a 4 dias.

#### 4.3.5 Cálculo Experimental das Resistências

A equação para o cálculo das resistências segue a Lei de Darcy. Esta equação foi apresentada na Revisão Bibliográfica e é representada a seguir.

$$F = \frac{PTM}{\mu \cdot R_{total}} = \frac{PTM}{\mu \cdot (R_{torta} + R_{interna} + R_{membrana})}$$

Equação 28  
Revisão Bibliográfica

Ao isolar a resistência total, tem-se:

$$R_{total} = \frac{PTM}{\mu \cdot F} \quad \text{Equação 37}$$

O cálculo experimental da resistência total ( $R_{total}$ ) foi obtido pela medida do valor da pressão transmembrana (PTM), fluxo de permeação (F) e viscosidade da suspensão biológica ( $\mu$ ). Os valores da  $R_{total}$  pode ser calculado ao longo da operação do BRM, pois os valores da PTM são registrados continuamente.

Para o cálculo experimental das resistências:  $R_{torta}$ ,  $R_{interna}$  e  $R_{membrana}$ , a operação do BRM deve ser interrompida e um processo de limpeza deve ser iniciado.

A  $R_{torta}$  pode ser calculada conforme exposto na Equação 38. A subtração da resistência interna pela resistência da membrana ( $R_{interna} - R_{membrana}$ ) foi obtida experimentalmente pela medida da PTM durante a primeira etapa de limpeza da membrana, ou seja, a primeira filtração do módulo de membrana imerso em um tanque com água sem de biomassa impregnada externamente sobre a membrana.

$$R_{torta} = R_{total} - (R_{interna} - R_{membrana}) \quad \text{Equação 38}$$

A  $R_{membrana}$  foi obtida experimentalmente pela medida da PTM durante a última etapa de limpeza da membrana, ou seja, a última filtração do módulo de membrana imerso em um tanque com água.

A  $R_{interna}$  foi calculada experimentalmente conforme apresentado na Equação 39. O Anexo II apresenta um exemplo do cálculo experimental das resistências.

$$R_{interna} = R_{total} - (R_{torta} + R_{membrana}) \quad \text{Equação 39}$$

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

## 5.1 EVOLUÇÃO DA COLMATAÇÃO DA MEMBRANA

### 5.1.1 Filtração Tangencial no Biorreator à Membrana

O fluxo crítico foi determinado experimentalmente no BRM, com teor máximo de sólidos suspensos totais (SST) utilizado neste trabalho: 12.000 mg/L. A Figura 20 apresenta o fluxo de permeação em função da pressão transmembrana (PTM). Observa-se que o fluxo crítico encontrado foi 15 L/h.m<sup>2</sup> e a PTM correspondente foi 0,30 bar, enquanto que o fluxo limite foi 17 L/h.m<sup>2</sup> com PTM de 0,44 bar.

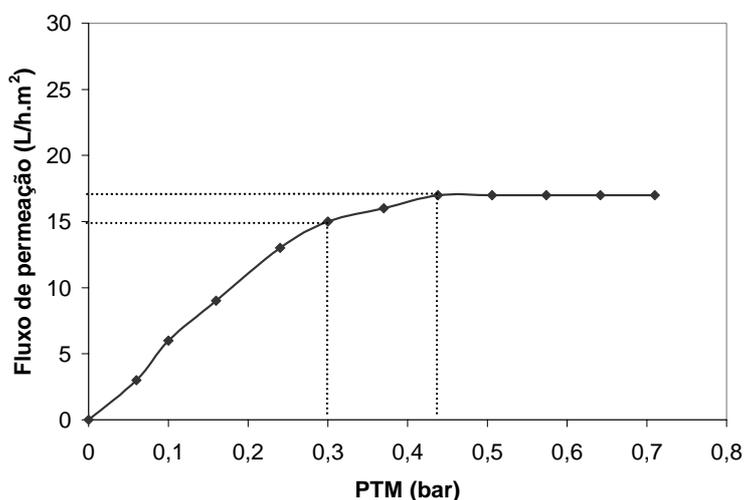


Figura 20: Fluxo de permeação em função da PTM

Com o resultado obtido da determinação do fluxo crítico à 0,3 bar, decidiu-se utilizar este valor como parâmetro de controle para cessar a operação do BRM e iniciar um processo de limpeza das membranas.

O BRM operou em contínuo por 380 dias. Neste período, estudou-se a variação de fluxo de permeação: 5, 10 e 15 L/h.m<sup>2</sup> e a ação dos adjuvantes FeCl<sub>3</sub> e CA para verificar a minimização da colmatação nas membranas do BRM. Estes estudos foram divididos em quatro etapas, as quais são apresentadas a seguir.

Etapa 1: Variações no fluxo de permeação do BRM ao longo do tempo, sem adição de adjuvantes

O BRM iniciou sua operação com fluxo de permeação à 5 L/h.m<sup>2</sup>. A variação de fluxo realizada ao longo do tempo é apresentada na Tabela 24. O objetivo de ajustar o fluxo de permeação de 10 para 5 L/h.m<sup>2</sup> e posteriormente de 15 para 5 L/h.m<sup>2</sup>, foi verificar a colmatção reversível e irreversível da membrana. A suspensão biológica contida no BRM não sofreu purgas nem adição de adjuvantes.

Tabela 24: Variações no Fluxo de permeação ao longo do tempo

Período (dias)	Fluxo de Permeação (L/h.m <sup>2</sup> )
0 – 120	5
120 – 132	10
132 – 140	5
140 – 148	15
148 - 150	5

A evolução da resistência total ( $R_{total}$ ) e dos sólidos suspensos totais (SST) está apresentada na Figura 21. Observa-se que nos primeiros 120 dias, o sistema operou dentro de um regime estável, em condições subcríticas. Não foi observado aumento da resistência em relação ao tempo com fluxo de 5 L/h.m<sup>2</sup>, mesmo sendo constatada uma elevação gradual no teor de sólidos suspensos totais, de 2.000 a 8.800 mg/L. No decorrer deste período, a resistência total da membrana manteve um valor médio de  $1,5E^{12} \text{ m}^{-1}$  e a velocidade de colmatção foi consideravelmente baixa:  $0,00002 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ .

O ajuste do fluxo de permeação de 5 para 10 L/h.m<sup>2</sup>, período correspondente aos dias 120 a 132, promoveu uma elevação da resistência total para  $3,5E^{+12} \text{ m}^{-1}$ . A resistência total manteve-se com este mesmo valor durante todo este período.

Com o ajuste do fluxo de permeação de 10 à 5 L/h.m<sup>2</sup>, foi observado um retorno do valor da resistência inicial:  $1,5E^{12} \text{ m}^{-1}$ . Este resultado indica uma colmatção reversível em que o aumento da resistência observada pelo o aumento do fluxo de permeação foi devido à polarização de concentração.

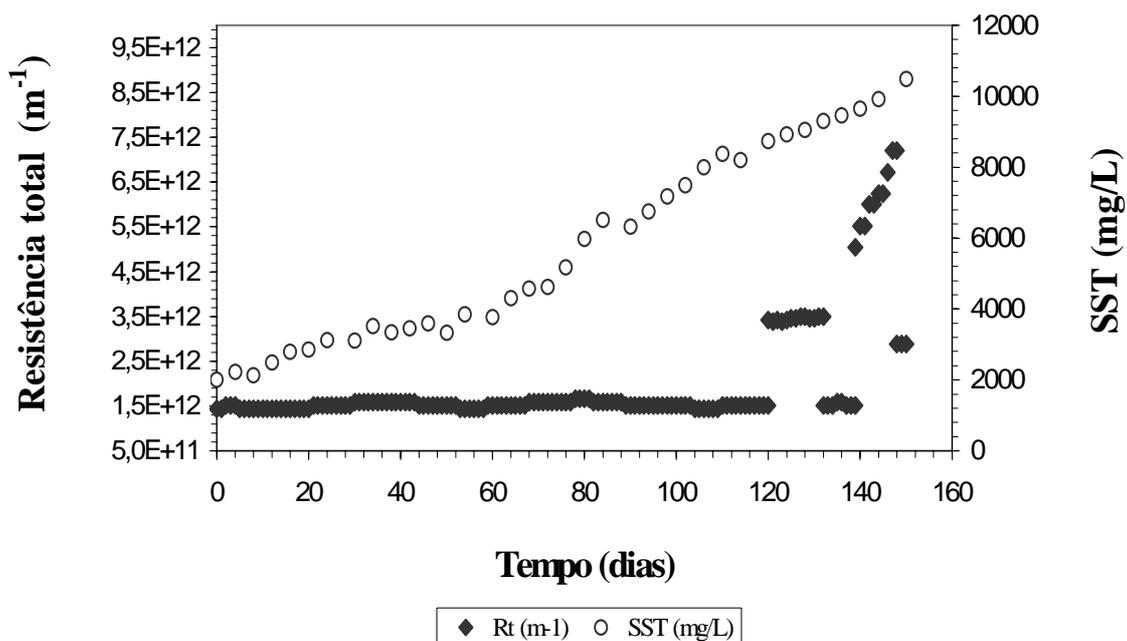


Figura 21: Evolução da resistência total e dos SST ao longo do tempo.

O aumento da  $R_{total}$  observado foi devido, em grande parte, pela polarização de concentração. Isto ocorreu porque no momento em que o fluxo de permeação foi aumentado, aumentou-se também a concentração de partículas que estavam próximas às membranas e por conseqüência elevou-se a resistência total. O sistema operou em condições subcríticas, com isto, a diminuição do fluxo de permeação conduziu à uma diminuição da concentração das partículas da suspensão biológica nas proximidades das membranas e por conseqüência, a resistência total retornou ao seu valor de partida.

O ajuste do fluxo de 5 para 15 L/h.m<sup>2</sup> (Figura 21) correspondente ao período 140 a 148 dias, conduziu um crescimento contínuo da resistência total ao longo do tempo. Neste período, além do valor do fluxo de permeação ter sido triplicado, o sistema operou com um teor de SST elevado, entre 9.500 a 10.500 mg/L. Devido à tais condições, o sistema estava instável. A velocidade de colmatação foi 0,01 Pa.s<sup>-1</sup>. Os valores da resistência total variaram de 5E<sup>12</sup> a 7E<sup>12</sup> m<sup>-1</sup>, em que este último correspondeu à uma PTM de 0,3 bar. Sabe-se que um fluxo de permeação à 15 L/h.m<sup>2</sup> e com PTM de 0,3 bar indica operação em fluxo crítico.

Com o retorno do fluxo de permeação à 5 L/h.m<sup>2</sup>, não foi observado um retorno do valor da resistência de partida. Nesta etapa, a resistência apresentou um valor de

$2,8E^{+12} \text{ m}^{-1}$  sendo que o valor de partida era de  $1,5E^{12} \text{ m}^{-1}$ , constatou-se uma diferença próxima ao dobro de seu valor. Este resultado indica que a colmatação foi irreversível.

É provável que tenha ocorrido uma evolução contínua da colmatação no interior dos poros das membranas, devido operação em fluxo crítico. A partir do momento em que há um bloqueamento no interior dos poros, a recuperação das membranas só pode ser realizada por meio da retrolavagem e/ou limpeza química das membranas.

A pressão transmembrana (PTM) alcançou o valor de 0,3 bar correspondendo a resistência de  $7E^{12} \text{ m}^{-1}$  para fluxo à  $15 \text{ L/h.m}^2$ . Este valor de PTM corresponde ao fluxo crítico e foi condição estipulada para interromper o sistema de filtração do BRM e iniciar o processo de limpeza.

### Etapa 2: Alterações diárias do fluxo de permeação com adição de $\text{FeCl}_3$

Esta etapa foi desenvolvida com o objetivo de realizar uma analogia às variações de fluxo de efluente que chega diariamente à uma Estação de Tratamento de Efluente Municipal (ETEM). Avaliou-se a PTM com os fluxos  $5$  e  $10 \text{ L/h.m}^2$  e  $5$  e  $15 \text{ L/h.m}^2$ , com e sem  $\text{FeCl}_3$  ( $50 \text{ mg/L}$ ), ao longo do tempo. Cada experimento perdurou por 4 dias.

A Figura 22 apresenta a evolução da PTM com diferentes fluxos de permeação ao longo do tempo. O teor de sólidos suspensos totais no BRM esteve entre  $10.000$  e  $12.000 \text{ mg/L}$ .

Observou-se que para flutuações de fluxo entre  $5$  e  $10 \text{ L/h.m}^2$ , a PTM obteve, em média,  $0,05$  e  $0,10$  bar, respectivamente. Ou seja, o dobro do fluxo correspondeu ao dobro da PTM. Para a variação de fluxo entre  $5$  e  $10 \text{ L/h.m}^2$ , com adição de  $\text{FeCl}_3$ , observou-se uma diminuição nos valores da PTM, quando comparado ao experimento sem  $\text{FeCl}_3$ . Foi observado uma PTM de  $0,04$  bar e  $0,07$  bar para os fluxos de  $5$  e  $10 \text{ L/h.m}^2$ , respectivamente, com este adjuvante.

Os resultados da Figura 22 para as flutuações de fluxo entre  $5$  e  $15 \text{ L/h.m}^2$ , mostram que a PTM apresentou uma média de  $0,09$  bar e  $0,28$  bar, respectivamente. O fluxo de permeação foi triplicado, e a PTM apresentou a mesma intensidade de aumento. Para o fluxo à  $15 \text{ L/h.m}^2$ , o sistema encontrou-se próximo ao fluxo crítico. No experimento realizado com os mesmos fluxos de permeação, mas com adição de  $\text{FeCl}_3$ ,

observou-se que a PTM foi, em média, 0,05 bar para o fluxo de 5 L/h.m<sup>2</sup> e 0,14 bar para 15 L/h.m<sup>2</sup>. Com relação ao fluxo à 15 L/h.m<sup>2</sup>, observou-se que a adição de FeCl<sub>3</sub> foi acompanhado de uma diminuição de 50% no valor da PTM.

Estes resultados indicam que o FeCl<sub>3</sub> contribuiu para minimizar a colmatção das membranas. A floculação promovida pelo FeCl<sub>3</sub> na suspensão biológica conduziu à agregação de partículas e consequentemente, os flocos aumentaram seu tamanho. Com isto, provavelmente, ocorreu uma diminuição ou eliminação das pequenas partículas, especialmente as de tamanho próximo aos poros das membranas utilizada neste experimento (0,1µm). Dentro das condições de operação deste experimento, a diminuição no valor da PTM foi, provavelmente, devida à floculação gerada pelo FeCl<sub>3</sub>.

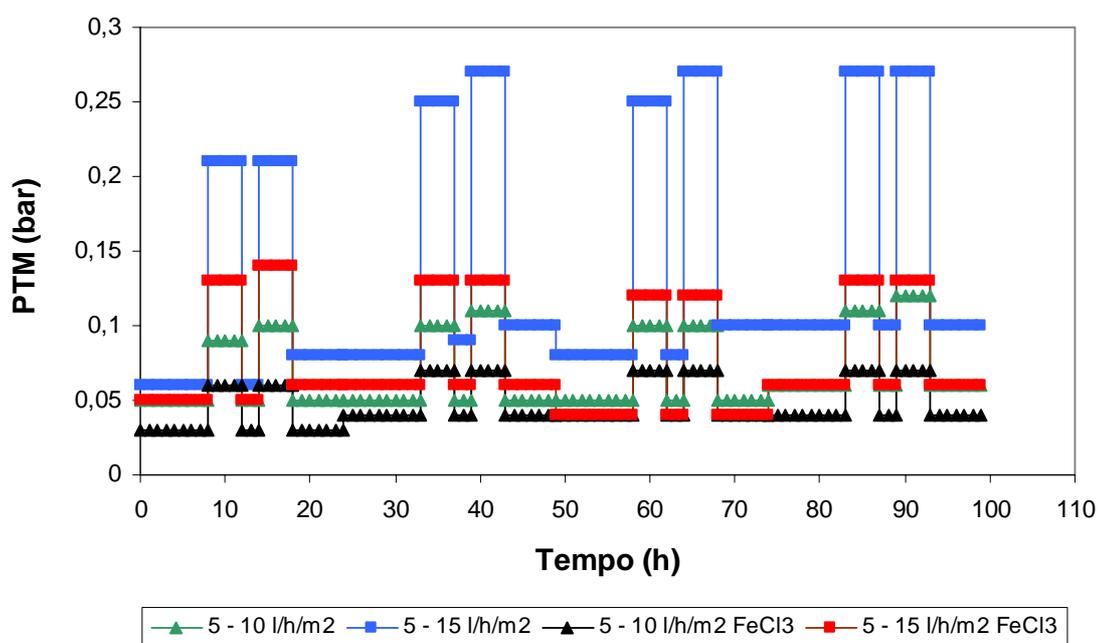


Figura 22: Evolução da pressão transmembrana com diferentes fluxos de permeação ao longo do tempo

Etapa 3: Aplicação de duas concentrações de FeCl<sub>3</sub>, com fluxo à 10 L/h.m<sup>2</sup>

O BRM operou com fluxo de 10 L/h.m<sup>2</sup>, por 115 dias. Duas concentrações de FeCl<sub>3</sub> (50 e 100 mg/L) foram adicionadas no substrato, em períodos distintos. O objetivo foi verificar se o aumento da concentração do FeCl<sub>3</sub> conduz à uma diminuição da resistência total, devido ao aumento na floculação a qual promove uma minimização da colmatação. A evolução da resistência total e dos SST ao longo do tempo pode ser observada na Figura 23.

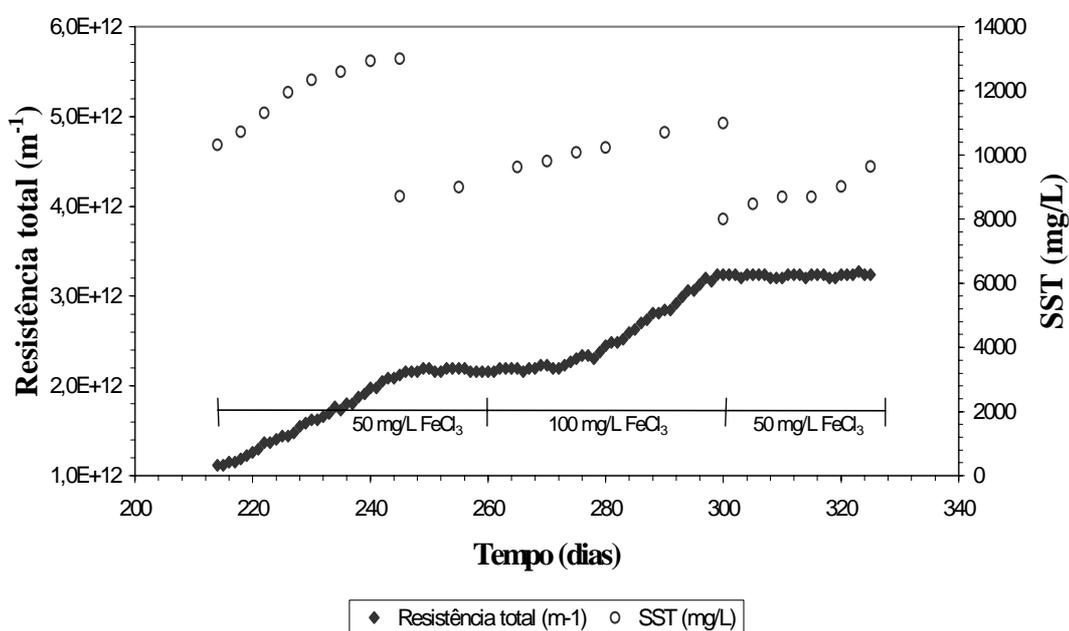


Figura 23: Evolução da resistência total e dos SST com FeCl<sub>3</sub> ao longo do tempo.

O BRM operou inicialmente com FeCl<sub>3</sub> à 50 mg/L, em que foi observado um crescimento contínuo da resistência, atingindo o valor máximo de 2,2 E<sup>12</sup> m<sup>-1</sup>. A velocidade de colmatação foi 0,0011 Pa.s<sup>-1</sup>. O teor elevado de SST, entre 10.000 a 13.000 mg/L, pode ter influenciado na evolução da resistência. Com a diminuição do teor dos SST para 8.000 mg/L, devido a purga, a resistência total manteve o valor de 2,2 E<sup>12</sup> m<sup>-1</sup>.

O aumento da concentração do  $\text{FeCl}_3$  para 100 mg/L ocorreu a partir do dia de operação 260. Não foi observado uma diminuição na resistência total com o aumento da concentração do  $\text{FeCl}_3$ , a qual permaneceu com o valor de  $2,2 \text{ E}^{12} \text{ m}^{-1}$  por mais 15 dias. Com SST acima de 10.000 mg/L, foi observado um aumento contínuo da resistência total até alcançar um valor de  $3,2 \text{ E}^{12} \text{ m}^{-1}$ . A velocidade de colmatação foi  $0,0012 \text{ Pa.s}^{-1}$ . O aumento da resistência foi devido ao aumento do teor dos SST, entre 10.000 a 12.000 mg/L e não pelo aumento da concentração de  $\text{FeCl}_3$ .

O BRM voltou a operar com  $\text{FeCl}_3$  à 50 mg/L a partir do dia de operação 300. A resistência total permaneceu à  $3,2 \text{ E}^{12} \text{ m}^{-1}$  até o final deste experimento. Observou-se que os SST mantiveram-se entre 8.000 e 10.000 mg/L.

Constatou-se que, nestas condições estudadas, a resistência total não diminuiu com o aumento da concentração do  $\text{FeCl}_3$ . Observou-se que a resistência total aumentou a partir de um certo teor de SST, o qual foi 10.000 mg/L.

Ao comparar os resultados da  $R_{\text{total}}$  da etapa 3 com a etapa 1, com fluxo de permeação à  $10 \text{ L/h.m}^2$ , observou-se que a  $R_{\text{total}}$  do experimento com  $\text{FeCl}_3$  foi 1,5 vez menor que à  $R_{\text{total}}$  do experimento sem adição de  $\text{FeCl}_3$ , sendo que o tempo de experimento com este adjuvante foi 6 vezes superior.

A etapa 3 findou com uma  $R_{\text{total}}$  igual a  $3,2 \text{ E}^{12} \text{ m}^{-1}$ , valor próximo da  $R_{\text{total}}$  sem adição de  $\text{FeCl}_3$ . Entretanto, durante os 115 dias de experimento, o teor de SST foi mantida elevada, entre 8.000 a 12.000 mg/L contra a concentração de 4.000 mg/L da suspensão sem  $\text{FeCl}_3$ .

#### Etapa 4: Aplicação de $\text{FeCl}_3$ e carvão ativo no substrato, com fluxos de 10 e 15 $\text{L/h.m}^2$

Inicialmente, o BRM operou à 10  $\text{L/h.m}^2$  durante 15 dias e após este período, o fluxo de permeação foi ajustado à 15  $\text{L/h.m}^2$  durante 35 dias. Ambos adjuvantes foram adicionados no substrato na concentração de 50  $\text{mg/L}$ . A Figura 24 apresenta a evolução da resistência total e dos SST com  $\text{FeCl}_3$  e carvão ativo ao longo do tempo.

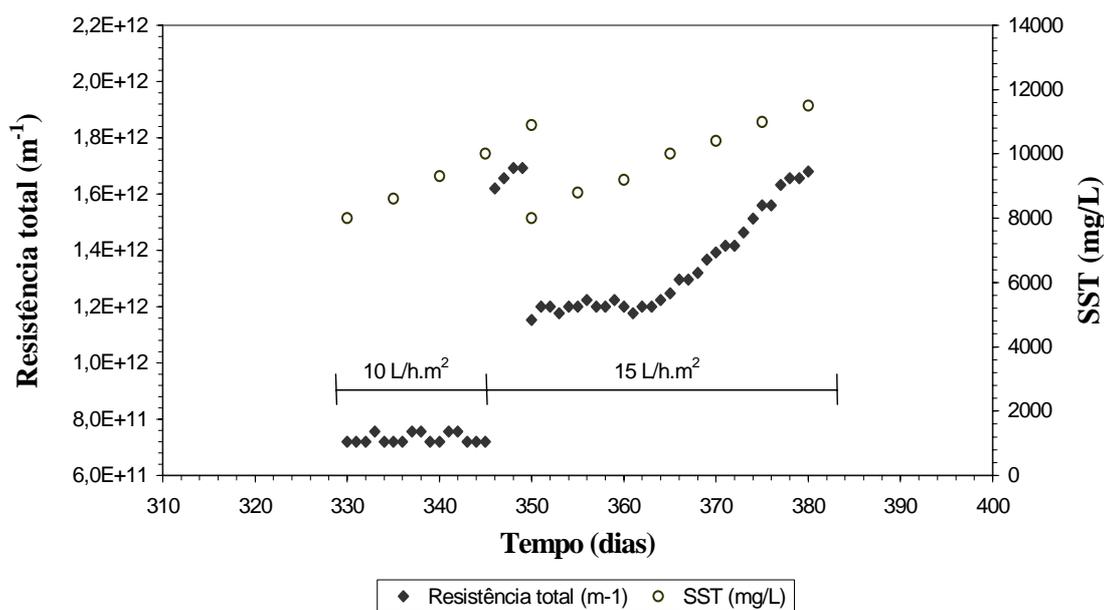


Figura 24: Evolução da resistência total e dos SST com  $\text{FeCl}_3$  e carvão ativo ao longo do tempo.

Observou-se que, para o fluxo à 10  $\text{L/h.m}^2$ , o valor médio da  $R_{\text{total}}$  foi  $0,7\text{E}^{12} \text{ m}^{-1}$  durante 15 dias e com teor de SST entre 8.000 a 10.000  $\text{mg/L}$ .

Ao comparar a etapa 4 com a etapa 3 e 1, para o fluxo à 10  $\text{L/h.m}^2$  e teor de SST entre 8.000 a 10.000  $\text{mg/L}$ , o valor da  $R_{\text{total}}$  com adição de  $\text{FeCl}_3$  e carvão ativo foi 3 vezes menor que a  $R_{\text{total}}$  do experimento com apenas com adição de  $\text{FeCl}_3$  ( $R_{\text{total}} = 2,2\text{E}^{12} \text{ m}^{-1}$ ) e 5 vezes menor em relação ao experimento sem a presença de adjuvantes ( $R_{\text{total}} = 3,5\text{E}^{12} \text{ m}^{-1}$ ).

O ajuste do fluxo de permeação à  $15 \text{ L/h.m}^2$ , foi realizado a partir do dia de operação 245. A Figura 24 mostra que a  $R_{\text{total}}$  atingiu  $1,7\text{E}^{12} \text{ m}^{-1}$ . O valor da  $R_{\text{total}}$  continua baixo, mesmo para um teor de SST elevado.

Devido ao teor de SST próximo à  $12.000 \text{ mg/L}$ , realizou-se uma purga e o teor de SST foi reduzido para  $8.000 \text{ mg/L}$ . A redução no teor de SST foi acompanhada da redução da  $R_{\text{total}}$ . Observou-se que o valor médio da  $R_{\text{total}}$  foi  $1,2\text{E}^{12} \text{ m}^{-1}$  durante 15 dias. Este valor de  $R_{\text{total}}$  foi 6 vezes menor quando comparado ao experimento sem adjuvantes, dentro das mesmas condições de fluxo e teor de SST.

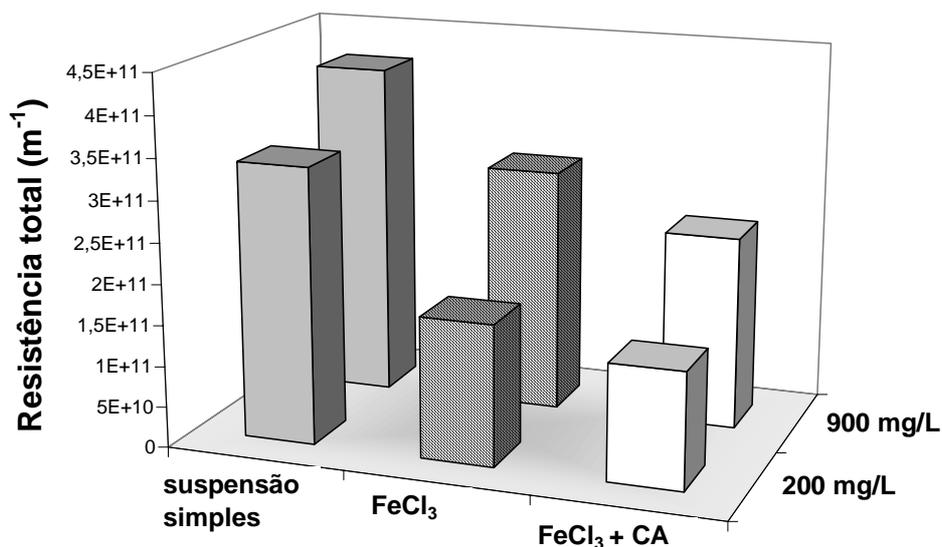
Quando o teor de SST aumentou para valores superiores a  $10.000 \text{ mg/L}$  a  $R_{\text{total}}$  aumentou continuamente. O valor final da  $R_{\text{total}}$  foi  $1,7\text{E}^{12} \text{ m}^{-1}$  para teor de SST próximo à  $12.000 \text{ mg/L}$ . A velocidade de colmatação foi  $0,001 \text{ Pa.s}^{-1}$ .

O carvão ativo tem a propriedade de adsorção, sendo assim, provavelmente, muitas partículas da suspensão biológica foram adsorvidas na sua superfície. Desta forma, havia uma menor probabilidade das pequenas partículas obstruírem o interior dos poros das membranas.

Ao analisar as etapas 1, 3 e 4 em conjunto, observa-se que na etapa 4, os valores obtidos da  $R_{\text{total}}$  foram muito inferiores em relação às resistências totais das etapas 1 e 3, quando comparado dentro das mesmas condições de fluxo e teor de SST. Constata-se que a adição de  $\text{FeCl}_3$  e carvão ativo contribuíram na minimização da colmatação das membranas.

### 5.1.2 Filtração Frontal na Célula Sartorius

O estudo da filtração frontal foi realizado em uma célula Sartorius. A resistência total em relação as suspensões avaliadas estão apresentadas na Figura 25.



	suspensão simples	FeCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub> + CA
200 mg/L	3,3737E+11	1,72049E+11	1,41869E+11
900 mg/L	4,109E+11	2,98443E+11	2,36447E+11

Figura 25: Resistência total em relação à suspensão biológica simples, com FeCl<sub>3</sub> e carvão ativo nas concentrações para SST de 200 e 900 mg/L.

Observou-se que a resistência diminuiu gradualmente em relação ao tipo de suspensão na seguinte ordem:  $R_{total}$  suspensão simples  $>$   $R_{total}$  suspensão com FeCl<sub>3</sub>  $>$   $R_{total}$  suspensão com FeCl<sub>3</sub> + carvão ativo. A filtração realizada com suspensão com teor de SST à 900 mg/L apresentou valores de resistência superiores em relação àquelas realizadas com suspensão com teor de SST à 200 mg/L, para todos os tipos de suspensões testadas.

Para os ensaios com teor de SST à 200 mg/L, a  $R_{total}$  com presença de FeCl<sub>3</sub> na suspensão biológica foi, praticamente, 2 vezes menor quando comparado a  $R_{total}$  da suspensão simples (sem adjuvantes). Com mesmo teor de SST, observou-se o valor da

$R_{total}$  igual a  $1,4E^{11} m^{-1}$  para a suspensão adicionada de  $FeCl_3$  e carvão ativo. Este resultado corresponde a uma redução na  $R_{total}$  superior a 50% em relação a suspensão simples.

Entretanto, para as amostras com SST a 900 mg/L, a redução no valor das resistências totais foi menos significativa nas suspensões biológicas com presença de adjuvantes. A  $R_{total}$  com  $FeCl_3$  e carvão ativo foi 40% menor quando comparada a suspensão simples.

Observou-se uma diminuição na resistência total com adição dos adjuvantes em relação a suspensão biológica simples (sem adjuvantes). Como também, constatou-se que quanto menor o teor de SST menor o valor de resistência total, indicando sua importância no controle das resistências e por consequência da colmatação de membranas.

Os resultados da  $R_{total}$  obtidos pela filtração frontal e a rápida colmatação da membrana, indicam que este tipo de filtração associado à membrana plana não são recomendados para serem aplicados à um BRM.

Nestes ensaios de filtração frontal, a vazão do permeado diminuiu rapidamente com o decorrer do tempo de filtração, conforme mostra a Tabela 25. Com teor de SST a 200 mg/L, a suspensão simples apresentou um valor inicial para a vazão do permeado de 1,8 L/h e ao final de seis minutos de filtração a vazão chegou a 0,9 L/h. Para a filtração da suspensão com mesmo teor de SST, a suspensão adicionada de  $FeCl_3$  e carvão ativo apresentou uma vazão inicial de 3,6 L/h a qual decresceu até estabilização em 2,1 L/h, em um período de três minutos. Observa-se que a filtração com  $FeCl_3$  e carvão ativo foi 2 vezes mais rápida que a filtração com a suspensão simples e a vazão de partida da amostra  $FeCl_3$  e carvão ativo foi 2 vezes maior que a vazão inicial da amostra de suspensão simples.

Tabela 25: Relação das vazões do permeado

Concent.	Parâmetros	Suspensão simples	$FeCl_3$	$FeCl_3 + CA$
200 mg/L	Q inicial (L/h)	1,8	2,6	3,6
	Q final (L/h)	0,9	1,8	2,1
	Período (min.)	6	3	3
900 mg/L	Q inicial (L/h)	1,5	2,2	3,0
	Q final (L/h)	0,7	1	1,4
	Período (min.)	3	2,3	2

### 5.1.3 Limpeza Química das Membranas do BRM

No decorrer dos 380 dias de operação do BRM, foram realizadas cinco limpezas químicas das membranas. A Tabela 26 apresenta as datas de limpeza em relação ao tempo de operação do BRM, com seus parâmetros de controle. A Figura 26 apresenta as fotografias dos módulo de membranas antes das limpezas.

Tabela 26: Limpeza das membranas em relação ao tempo de operação do BRM e seus parâmetros de controle.

Parâmetros de controle	Limpeza das membranas				
	1°	2°	3°	4°	5°
PO* BRM (dias)	150	180	210	330	380
Torta (g)	133	155	36	40	60
SST (g/L)	2 - 10	9 - 11	8 - 10	8 - 13	8 - 11
Fluxo (L/h.m <sup>2</sup> )	5, 10 e 15	5, 10 e 15	5, 10 e 15	10	10 e 15
Adjuvantes	-	-	FeCl <sub>3</sub> 50 mg/L	FeCl <sub>3</sub> 50 e 100 mg/L	FeCl <sub>3</sub> + CA 50 mg/L

\* PO: período de operação

O conhecimento da massa da torta aderida nas membranas do BRM é uma informação importante para melhor compreensão dos resultados de resistência e colmatação. Em relação à 1° e 2° limpezas, constatou-se que a torta aderida às membranas apresentava uma massa sensivelmente maior quando comparado às massas das limpezas subseqüentes, em que houve adição dos adjuvantes FeCl<sub>3</sub> e carvão ativo.

A Tabela 26 mostra que, na 2° limpeza, o módulo de membranas continha uma torta de 155g com apenas 30 dias de operação do BRM. Neste período, operou-se com teor de SST entre 9.000 a 11.000 mg/L e com fluxos de até 15 L/h.m<sup>2</sup>. Estes fatores podem ter contribuído para uma elevada massa de torta em um curto prazo. O período de operação do BRM que antecedeu a primeira limpeza foi 5 vezes maior que o período da segunda limpeza. Porém nesta primeira etapa, operou-se por 120 dias com fluxo de permeação à 5 L/h.m<sup>2</sup>, e o teor de SST evoluiu lentamente de 2.000 a 10.000 mg/L.

A remoção da torta nas duas primeiras limpezas apresentou certa dificuldade, devido a sua forte aderência às membranas. Constatou-se que a torta obtida na 2° limpeza, apresentava no seu interior uma massa compacta de cor preta (Figura 26-B1,2).

A coloração preta de lodos é associada à presença de microrganismos anaeróbios. Sendo assim, provavelmente, este fenômeno ocorreu devido à baixa ou nenhuma difusão de oxigênio no interior da torta. Microrganismos facultativos estão presentes na suspensão biológica e a ausência de oxigênio conduz ao desenvolvimento de microrganismos anaeróbios.

O período que antecedeu a segunda e terceira limpeza foi o mesmo, 30 dias de operação do BRM. Entretanto a massa da torta correspondente à terceira limpeza foi 4,3 vezes menor em relação a torta da segunda limpeza. Nesta terceira etapa houve a presença de  $\text{FeCl}_3$  e o fluxo de permeação manteve-se abaixo do fluxo crítico fator que contribui para minimizar o depósito de partículas sobre a membrana, denominada por torta. A Figura 26 – C1,2 mostra um maior teor da torta na base do módulo de membranas. A torta apresentava uma massa pouco coesa e uma baixa aderência sobre as membranas. Talvez este comportamento da massa da torta possa ser devido a algum tipo de interação promovido pelo  $\text{FeCl}_3$ . A torta não apresentou uma massa de coloração negra como ocorrido na etapa precedente, pois houve difusão de oxigênio no interior da massa da torta. A difusão de oxigênio no interior da torta foi possível devido a baixa coesão entre as partículas.

A aeração promovida pelo difusor posicionado abaixo do módulo de membranas dificulta a aderência de partículas sobre as membranas e com isto a membrana fica livre da torta, auxiliando na permeabilidade das membranas. Porém, nos ensaios em que não houveram a adição dos adjuvantes, a massa da torta era muito coesa, e a ação das bolhas de ar sobre a membrana não proporcionaram muita dispersão das partículas.

A massa da torta correspondente a quarta limpeza foi de 40g para um período de 120 dias de operação, sob um fluxo de  $10 \text{ L/h.m}^2$  e teor de SST entre 8.000 a 13.000 mg/L. O período que antecedeu a quarta limpeza foi 4 vezes maior em relação a etapa que antecedeu a terceira limpeza, porém não houve uma diferença significativa na massa da torta. Outro fator que possa ter influenciado na formação da torta foi a operação com fluxo constante à  $10 \text{ L/h.m}^2$ . A torta não apresentou uma massa de coloração negra como ocorrido na segunda limpeza.

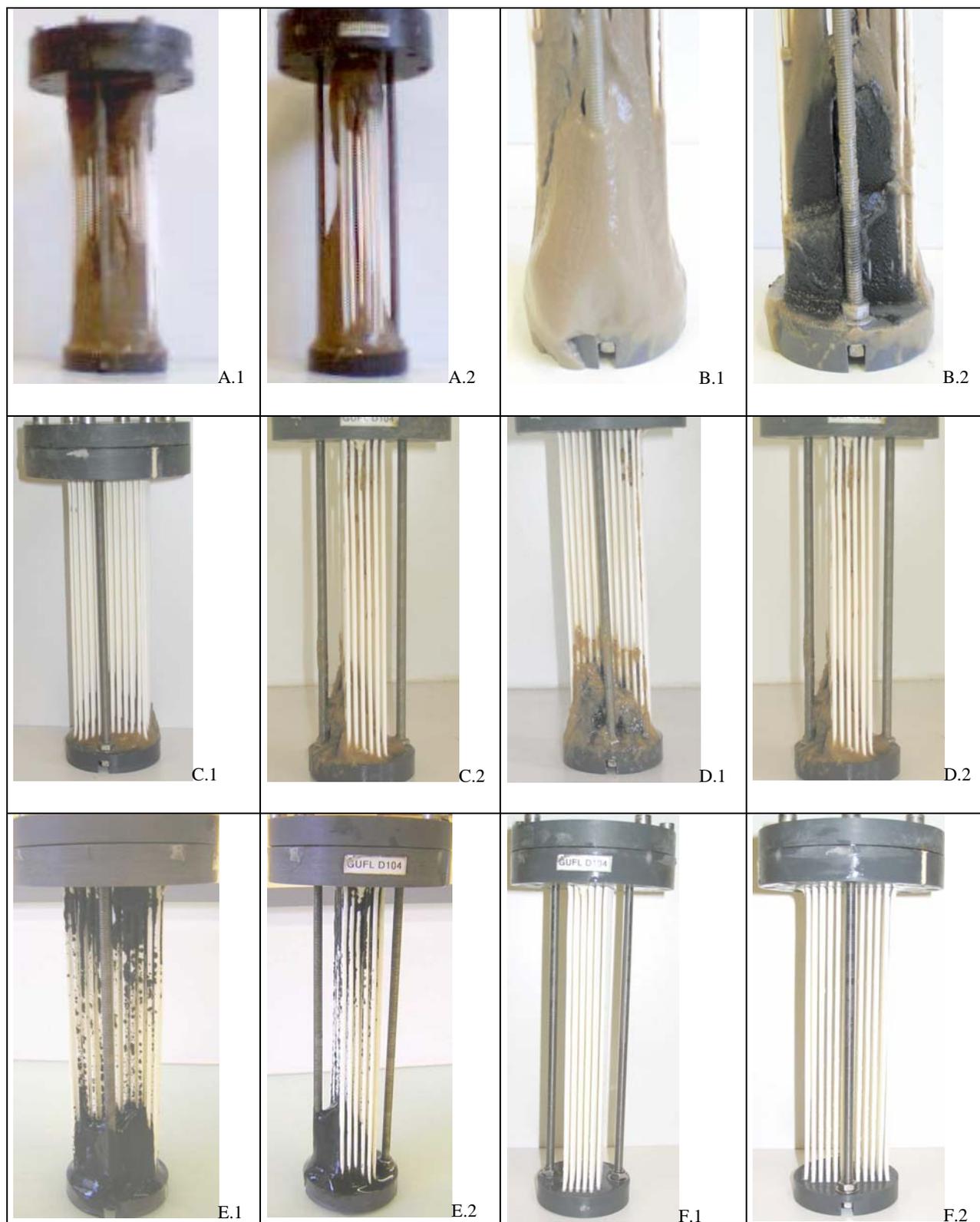


Figura 26: Fotografias dos módulos das membranas antes das limpezas

[A1,2]: 1ª limpeza (dia 150), foto frontal e lateral; [B1,2]: 2ª limpeza (dia 180), ambas fotos frontais;  
 [C1,2]: 3ª limpeza (dia 210), foto por trás e lateral; [D1,2]: 4ª limpeza (dia 330), foto frontal e lateral;  
 [E1,2]: 5ª limpeza (dia 380), foto frontal e lateral; [F1,2]: módulo frontal e lateral de membranas limpas.

Na quinta limpeza, o módulo de membranas continha uma torta de 60g. Entretanto o BRM operou com fluxo de 15 L/h.m<sup>2</sup> durante 30 dias de operação. A Figura 26 - E1,2 mostra o módulo de membranas antes da 5ª limpeza e observou-se que a torta concentra-se na base do módulo, mas com uma pequena presença na parte superior do mesmo. A coloração negra da torta é devida a presença de carvão ativo e não pelo desenvolvimento de microrganismos. A massa da torta é pouco coesa e pouco aderente às membranas. Por esta característica, a extração da torta foi realizada sem dificuldade.

Após o término dos cinco processos de limpeza química, a permeabilidade inicial foi retomada. A Figura 26 - F1,2 apresenta a fotografia do módulo de membranas após a limpeza.

### 5.1.4 Resistências da Torta, Interna e da Membrana no BRM

Os valores das resistências:  $R_{total}$ ,  $R_{torta}$ ,  $R_{interna}$  e  $R_{membrana}$  estão apresentados na Tabela 27 e Figura 27, respectivamente.

Em uma análise geral da Figura 27, observou-se que  $R_{total}$ ,  $R_{torta}$  e  $R_{interna}$  das suspensões com adição de adjuvantes apresentaram valores inferiores em relação aos valores das resistências das suspensões sem adição de adjuvantes.

Tabela 27: Valores das resistências

Suspensão Biológica	NLQM <sup>1</sup>	PO <sup>2</sup> BRM (dias)	Torta (g)	$R_{total}$ (E <sup>+12</sup> m <sup>-1</sup> )	$R_{torta}$ (E <sup>+12</sup> m <sup>-1</sup> )	$R_{interna}$ (E <sup>+12</sup> m <sup>-1</sup> )	$R_{membrana}$ (E <sup>+12</sup> m <sup>-1</sup> )
Suspensão simples	1º	150	133	7,2	4,56	2,16	0,48
Suspensão simples	2º	180	155	6,48	3,36	2,64	0,48
FeCl <sub>3</sub> (50mg/L)	3º	210	36	3,12	1,68	0,96	0,48
FeCl <sub>3</sub> (100mg/L)	4º	330	40	3,24	1,80	0,72	0,48
FeCl <sub>3</sub> (50mg/L) CA (50mg/L)	5º	380	60	1,68	0,96	0,24	0,48

1: NLM: número de limpeza química da membrana    2: PO: período de operação

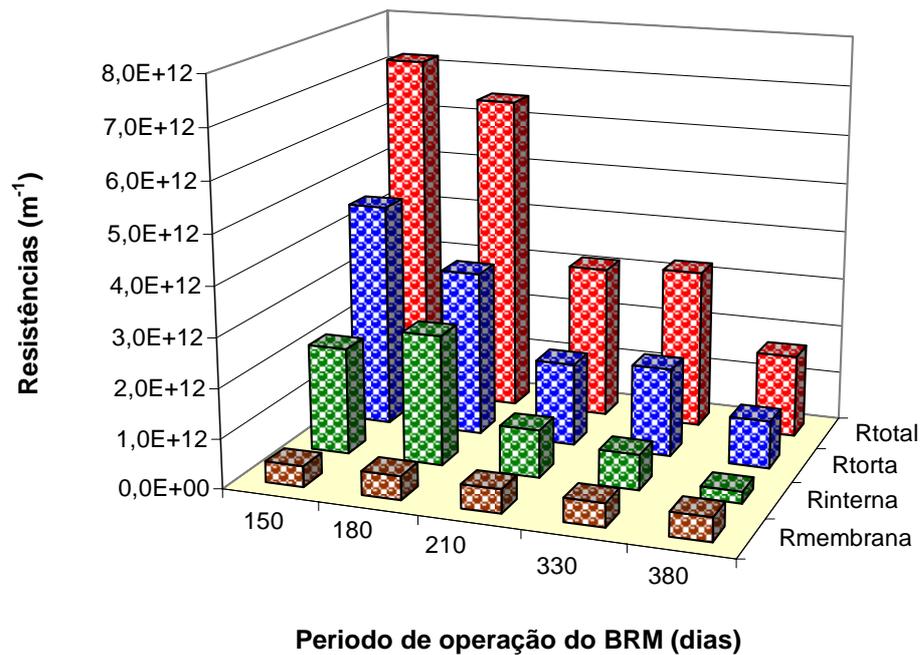


Figura 27: Resistências do sistema ao longo do tempo de operação do BRM.

Comparando-se as resistências das suspensões simples (sem adição de adjuvantes), em relação à primeira e segunda limpeza, observou-se que a  $R_{total}$  foi  $7,2 E^{+12} m^{-1}$  contra  $6,48 E^{+12} m^{-1}$ , respectivamente. Entretanto, o período que antecedeu a primeira limpeza, foi cinco vezes maior que o período antecedente da segunda limpeza. Para uma resistência de  $6,48 E^{+12} m^{-1}$  em um período de operação do BRM de 30 dias, deve-se levar em consideração as variações de fluxos diários de  $5 - 10 L/h.m^2$  e  $5 - 15 L/h.m^2$  e com teor de SST entre  $8.000$  a  $12.000 mg/L$ . Neste período o BRM operou próximo ao fluxo crítico, em que a PTM atingiu  $0,28 bar$ . Com fluxo à  $15 L/h.m^2$ , as partículas da suspensão biológica foram pressionadas contra as membranas de forma mais intensa, colmatando o interior dos poros.

Comparando-se as resistências obtidas na terceira e segunda limpeza, dentro do mesmo tempo de operação e fluxos de permeação, observou-se que a  $R_{total}$  e  $R_{torta}$  apresentaram uma redução no seu valor de  $50\%$  e a  $R_{interna}$  apresentou uma redução no seu valor de  $63\%$ .

As resistências:  $R_{total}$ ,  $R_{torta}$  e  $R_{interna}$  em relação à quarta e terceira limpeza das membranas, apresentaram valores próximos entre si. Porém, o período de operação do BRM referente às resistências obtidas na quarta limpeza foi 4 vezes maior que às resistências obtidas na terceira limpeza.

Os valores das resistências obtidos na quinta limpeza correspondem ao experimento com adição de  $FeCl_3$  e CA, o qual foi realizado em um período de 50 dias de operação do BRM. Observou-se uma redução no valor da  $R_{total}$  e  $R_{torta}$  de 70 % e para a  $R_{interna}$  de 90%, em relação às resistências calculadas na segunda limpeza. Ressalta-se que as resistências obtidas na quinta limpeza foram os valores mais baixos em relação às demais, mesmo sob fluxo de permeação à  $15 L/h.m^2$  e com teor de SST entre 8.000 a 12.000 mg/L, por 35 dias de operação.

A diminuição das resistências pela adição de adjuvantes na suspensão biológica de um BRM foi observada por muitos pesquisadores (Judd and Hillis, 2001; Lee et al., 2001; Guigui et al., 2002; Pikkarainen et al., 2004). Os pesquisadores sugerem que a diminuição das resistências pode ser devida à formação de uma torta menos coesa, mais permeável.

### 5.1.5 Estudo do Diâmetro Médio dos Flocos da Suspensão Biológica

O estudo do diâmetro médio dos flocos da suspensão biológica, ou granulometria, é um importante mecanismo de controle que contribui na análise do desempenho de filtração. Análises granulométricas foram realizadas periodicamente ao longo do experimento, e os resultados estão apresentados na Figura 28.

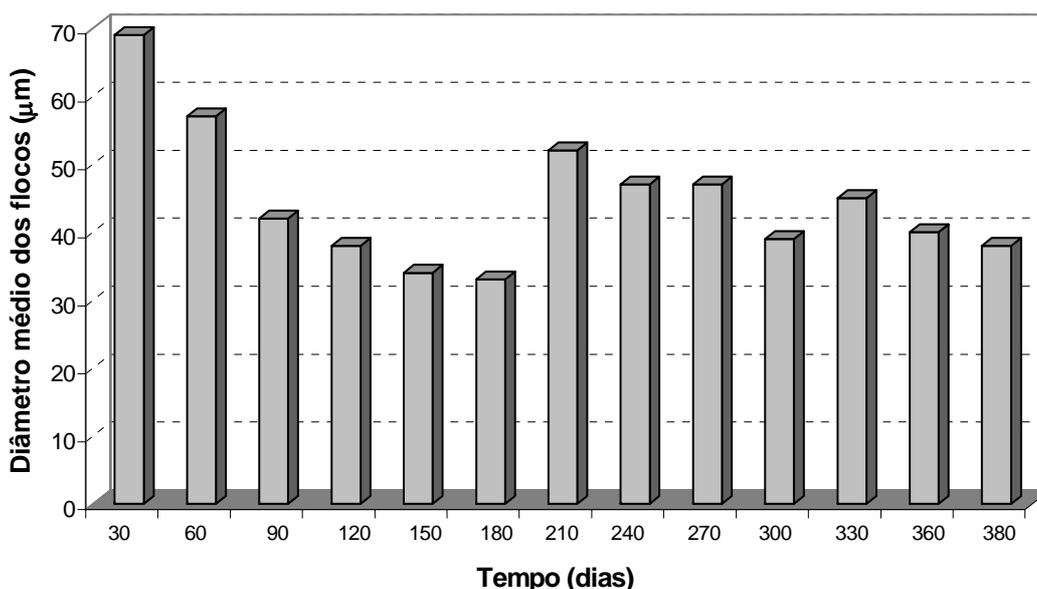


Figura 28: Granulometria da suspensão biológica ao longo do tempo de operação do BRM.

Inicialmente a suspensão biológica foi aclimatada em um reservatório, onde a homogeneização era garantida apenas com a aeração, havendo baixo estresse hidrodinâmico. Passado o período de aclimação, a suspensão biológica foi colocada no BRM. Após 30 dias de operação, realizou-se a primeira análise granulométrica, quando se observou o valor de 69  $\mu\text{m}$ , correspondendo o maior valor para o diâmetro médio dos flocos durante todo o experimento. Entre os dias de operação do BRM 30 a 180, foi observado uma diminuição gradual no diâmetro médio dos flocos para a suspensão biológica simples (sem adição de adjuvantes) de 52%. Este comportamento pode ter sido ocasionado pelo estresse hidrodinâmico gerado no sistema, como defende Wisniewski (1996) em sua Tese.

Com a adição de 50 mg/L de  $\text{FeCl}_3$ , constatou-se um aumento de 37% no tamanho médio dos flocos da suspensão biológica, conforme mostra a Figura 28 na coluna correspondente ao dia 210. Entretanto, o estresse hidrodinâmico conduziu, novamente, à diminuição no tamanho médio dos flocos.

A adição de 100 mg/L de  $\text{FeCl}_3$  está representado na coluna do dia de operação 270, em que observou-se uma estabilização no tamanho médio dos flocos.

A adição de 50 mg/L de carvão ativo e 50 mg/L de  $\text{FeCl}_3$  é representada pelas colunas dos dias de operação 330, 360 e 380. No primeiro momento foi observado um aumento de 13% no tamanho dos flocos. Porém, com o decorrer do tempo, a tendência foi a diminuição do diâmetro médio dos flocos, causada, provavelmente, pelo estresse hidrodinâmico.

Em uma análise geral, observou-se que o diâmetro médio dos flocos da suspensão biológica apresentou valores superiores em relação ao tamanho dos poros das membranas (0,1  $\mu\text{m}$ ) do BRM. Flocos com tamanho inferior a 1  $\mu\text{m}$  estavam presentes na suspensão, porém na proporção de 1% em relação ao total da amostra. Em relação ao diâmetro médio dos flocos, os resultados sugerem que o acúmulo de partículas possa ocorrer em maior número na parte externa da membrana, formação da torta, e com menos intensamente no interior dos poros das membranas. De acordo com a classificação apresentada por Eikelboom (2000), os flocos desta suspensão biológica enquadram-se em flocos de tamanho médio por estarem entre 25 e 250  $\mu\text{m}$ .

As análises granulométricas realizadas podem auxiliar na compreensão das resistências estudadas. No período correspondente à adição de adjuvantes, observou-se que o valor médio do diâmetro dos flocos foi 44  $\mu\text{m}$ . Quando comparado com os resultados de resistência, observamos que, neste período, houve uma significativa diminuição nas  $R_{\text{total}}$ ,  $R_{\text{torta}}$  e  $R_{\text{interna}}$ . A floculação e adsorção promoveram um aumento no tamanho médio dos flocos e contribuíram para minimizar a colmatação.

### 5.1.6 Evolução do conteúdo de $\text{FeCl}_3$ e carvão ativo acumulado do BRM ao longo do tempo de operação

O cloreto férrico e carvão ativo foram adicionados no tanque de alimentação e sendo assim, obtiveram uma entrada contínua no BRM. Não foi observado presença de  $\text{FeCl}_3$  e/ou carvão ativo no permeado. Portanto, houve um acúmulo destes adjuvantes no BRM. A Figura 29 apresenta a evolução do conteúdo de  $\text{FeCl}_3$  e carvão ativo acumulados no BRM ao longo do tempo de operação. As purgas da suspensão biológica do BRM foram realizadas nos dias de operação 240, 290, 330 e 350 e representaram uma diminuição no conteúdo dos adjuvantes.

Ao final do experimento, o  $\text{FeCl}_3$  aplicado foi calculado e encontrava-se com 141.000 mg e o carvão ativado com 70.000 mg na suspensão biológica do BRM. Em termos de concentração, tem-se 4700 mg/L e 2333 mg/L de  $\text{FeCl}_3$  e carvão ativo, respectivamente. O acúmulo gerado poderia ser entendido como um aumento de doses destes adjuvantes ao longo do tempo. Talvez o aumento contínuo do teor do  $\text{FeCl}_3$  e carvão ativo tenha sido um outro fator que contribuiu para a diminuição das resistências.

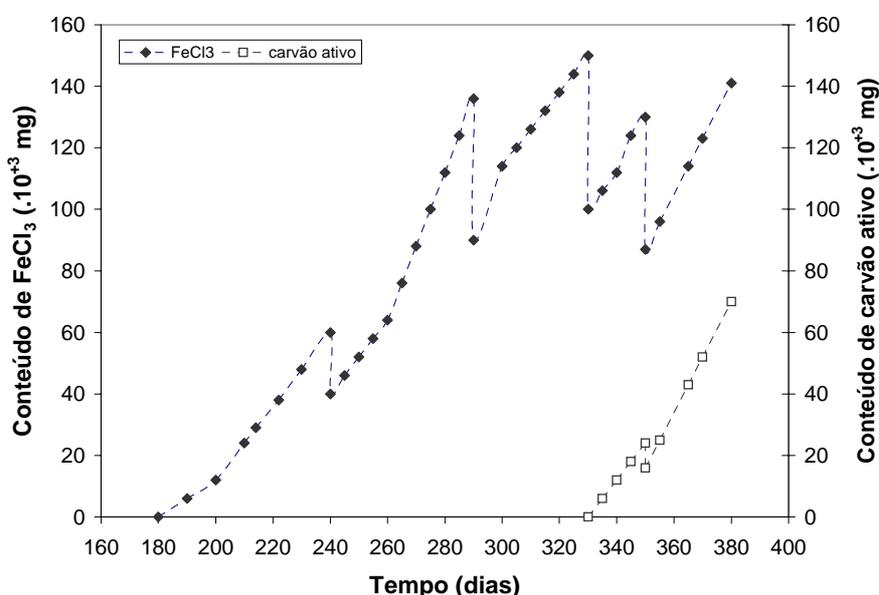


Figura 29: Evolução do conteúdo de  $\text{FeCl}_3$  e carvão ativo acumulados no BRM ao longo do tempo de operação.

### 5.1.7 Simulação das Resistências pelo Modelo ASM-3

A simulação abordada neste item não tem a pretensão de mostrar um estudo aprofundado, pois o assunto ainda requer muito estudo. O objetivo é apenas levantar uma breve discussão e iniciar uma reflexão sobre o assunto.

O estudo da simulação das resistências foi baseado na aplicação das equações do modelo ASM-3, as quais foram apresentadas na Revisão Bibliográfica. Os parâmetros do modelo, apresentados na Tabela 28, são necessários para a execução do modelo. Os valores dos parâmetros do modelo são baseados no trabalho de Wintgens *et al.*, 2003, pois estes valores estão próximos com os valores experimentais obtidos nesta Tese. Os referidos pesquisadores utilizaram em seus estudos um biorreator à membrana submersa operado em contínuo com efluente doméstico com módulo de membranas em fibras e tamanho de poros de 0,1  $\mu\text{m}$ .

O parâmetro  $k_C$  representa a torta na superfície da membrana, também chamada por “cake layer” e sua unidade é dada em área por peso de torta. Outro parâmetro padrão utilizado é o  $S_F$ , considerado como indicador para o máximo valor da  $R_{\text{interna}}$ , na zona crítica. Por fim,  $k_F$  está intimamente relacionado com o teor da suspensão, colmatação interna nos poros e  $R_{\text{interna}}$ .

Tabela 28: Parâmetros padrões para o estudo de simulação.

Parâmetros	Valores (Wintgens <i>et al.</i> , 2003)	Valores (Dados experimentais da Tese)
$R_{\text{membrana}} \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$5,00.E^{11}$	$4,80.E^{11}$
$k_C \text{ (m}^2\text{/Kg)}$	$4,82.E^{11}$	—
$S_F \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$1,78.E^{12}$	$2,16.E^{12}$ (p/ $\Delta P = 0,3$ bar)
$k_F \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$8,30.E^{-2}$	—

As equações do modelo para calcular as resistências são apresentadas abaixo.

$$R_{\text{torta}} = k_c \cdot c_m$$

Equação 29  
(Revisão Bibliográfica)

$$R_{interna} = S_f \cdot \left( 1 - e^{-k_f \int_0^t F(t) dt} \right)$$

Equação 30  
(Revisão Bibliográfica)

$$F(t) = \frac{PTM}{\left( R_m + k_c \cdot c_b e^{F(t)/k_p} + S_f \left( 1 - e^{-k_f \int_0^t F(t) dt} \right) \right) \mu}$$

Equação 33  
(Revisão Bibliográfica)

O objetivo da análise de simulação está direcionado as  $R_{interna}$ ,  $R_{torta}$  e  $R_{total}$ . Para resolução das equações de resistências foi considerada uma variação de SST entre 8.000 a 12.000 mg/L, como estipulado para o experimento prático. O fluxo de permeação do modelo foi fixado a 15 L/h.m<sup>2</sup>. Em relação aos parâmetros da Tabela 28, foi utilizado  $R_{membrana}$  e  $S_F$  de acordo com os valores experimentais obtidos nesta Tese, e por fim,  $k_C$  e  $k_F$  são os valores dados por Wintgens *et al.*, 2003.

As Figuras 30 e 31 apresentam os valores das  $R_{interna}$  e  $R_{total}$ , respectivamente, calculadas pelo modelo e experimental, ao longo do tempo de operação.

A Figura 30 apresenta a resistência da torta experimental e calculada de acordo com o modelo. Estipulou-se operar com uma faixa de SST entre 8.000 a 12.000 mg/L, com isto tem-se um valor de resistência do modelo que pode variar do valor mínimo até o máximo. A  $R_{torta}$  (min.) encontra-se a  $3,86E^{+12} \text{ m}^{-1}$  e a  $R_{torta}$  (max.) a  $5,78E^{+12} \text{ m}^{-1}$ . O valor do SST experimental para a  $R_{torta}$  foi utilizado para calcular a  $R_{torta}$  do modelo. Teoricamente, para um modelo bem ajustado, a  $R_{torta}$  experimental deve encontrar-se entre o valor da  $R_{torta}$  máximo e mínimo do modelo e próximo do valor  $R_{torta}$  (SST experimental).

Em relação à  $R_{torta}$  do dia 150, observou-se que a  $R_{torta}$  experimental encontrava-se entre os valores da  $R_{torta}$  mínimo e máximo. A  $R_{torta}$  (SST experimental) apresentou um desvio de 11% em relação à  $R_{torta}$  experimental. Nesta etapa, a parte experimental evoluiu sem alterações no teor de SST (purgas) e sem a presença de adjuvantes ( $\text{FeCl}_3$  e/ou carvão ativo).

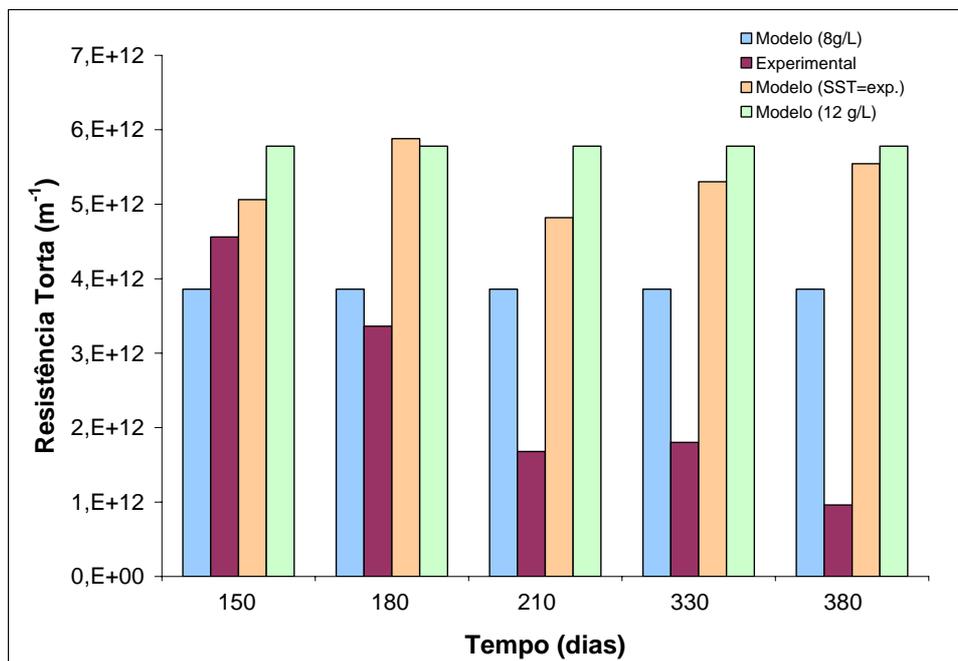


Figura 30: Resistência da torta do modelo e experimental ao longo do tempo.

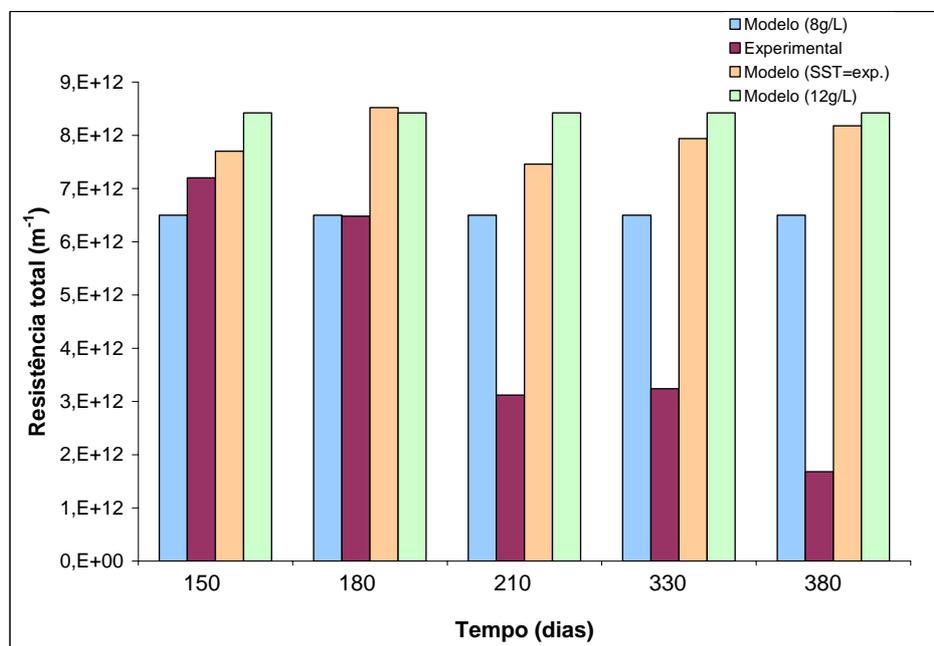


Figura 31: Resistência total do modelo e experimental ao longo do tempo.

Entretanto, para a  $R_{\text{torta}}$ , o modelo considera como única variável apenas o parâmetro  $c_m$ , uma vez que  $k_C$  é um parâmetro fixo. Neste cálculo não se considerou o fluxo de permeação, tempo de operação e nem o tamanho médio dos flocos da suspensão biológica, fatores importantes para a formação da torta sobre a membrana, e consequentemente para resistência da torta. Com relação a esta análise, constatou-se que os valores da  $R_{\text{torta}}$  experimental estão significativamente distantes em relação aos valores da  $R_{\text{torta}}$  do modelo, para os dias de operação 180, 210, 330 e 380 apresentados Figura 29. Em relação as três últimas etapas (dias de operação 210, 330 e 380), houve a presença de  $\text{FeCl}_3$  e/ou carvão ativo na suspensão biológica, acompanhando-se de uma torta permeável e de massa não muito elevada. Estes fatores também não são considerados pelo modelo. Contudo, constatam-se grandes desvios nos valores da  $R_{\text{torta}}$  do modelo em relação à  $R_{\text{torta}}$  experimental (Tabela 29).

Tabela 29: Desvios da  $R_{\text{torta}}$  em relação a Figura 30

Cm (g/L)	Desvios				
	150 (dias)	180 (dias)	210 (dias)	330 (dias)	380 (dias)
8	15%	15%	130%	114%	302%
12	26%	72%	244%	220%	502%
exp.	11%	75%	186%	195%	477%

De acordo com o modelo, e as considerações estipuladas, a  $R_{\text{interna}}$  resultou em um valor constante em relação ao tempo de operação. Isto porque,  $S_F$  e  $k_F$  apresentam valores fixos. O valor do fluxo também foi um valor fixo. Pela Equação 30 a única variável foi o tempo, porém esta variação não oferece uma alteração no resultado final da  $R_{\text{interna}}$ . De acordo com as considerações do modelo, a  $R_{\text{interna}}$  obteve um valor constante de  $2,16E^{+12} \text{ m}^{-1}$ . Experimentalmente, a  $R_{\text{interna}}$  pode sofrer alterações em seu valor devido à vários fatores, entre eles, diâmetro médio das partículas da suspensão biológica, características físico-químicas da suspensão, fluxo de permeação e também o tempo de operação, entre outros. O resultado para a  $R_{\text{interna}}$  calculada pelo modelo não seguiu um comportamento evolutivo conforme a  $R_{\text{interna}}$  experimental.

A Figura 31 mostra os valores da  $R_{\text{total}}$  experimental e do modelo. As considerações estipuladas para a  $R_{\text{torta}}$ , seguem também para a  $R_{\text{total}}$ . O comportamento da  $R_{\text{total}}$  apresentada na Figura 31 apresenta uma evolução semelhante ao da  $R_{\text{torta}}$

mostrada na Figura 30. Visto que, a  $R_{total}$  nada mais é que a soma da  $R_{membrana}$ ,  $R_{interna}$  e  $R_{torta}$ . Uma vez que a  $R_{membrana}$  é constante e observamos também que a  $R_{interna}$  do modelo conduziu a um valor constante ao longo do tempo. Os desvios dos valores da  $R_{total}$  do modelo em relação a  $R_{total}$  experimental são apresentados na Tabela 30. Os desvios encontrados nos dias 150 e 180 foram menores em relação aos dias 210, 330 e 380. O maior desvio encontrado foi para o dia 380, 400%, o qual correspondeu o modelo com  $C_m$  igual a 12 g/L.

Tabela 30: Desvios da  $R_{total}$  em relação a Figura 31

<b>C<sub>m</sub></b> <b>(g/L)</b>	<b>Desvios</b>				
	<b>150 (dias)</b>	<b>180 (dias)</b>	<b>210 (dias)</b>	<b>330 (dias)</b>	<b>380 (dias)</b>
<b>8</b>	10%	1%	108%	100%	287%
<b>12</b>	17%	30%	170%	160%	400%
<b>exp.</b>	7%	32%	140%	145%	387%

Wintgens *et al.* (2003), aplicaram o modelo ASM-3 para o estudo da permeabilidade de uma suspensão biológica. Os resultados obtidos pelo modelo apresentaram um desvio médio de 11% em relação aos dados experimentais. Contudo, os autores não utilizaram nenhum tipo de adjuvante na suspensão biológica. No presente trabalho, os maiores desvios foram encontrados onde havia presença de  $FeCl_3$  e/ou carvão ativo. Os fenômenos causados pela floculação e adsorção não foram considerados pelo modelo utilizado.

Muitos modelos foram utilizados para representar os resultados de filtração tangencial, tais como difusão browniana, difusão induzida, entre outros (Wisniewski, 1996; Leon-Cruz, 1999; Ognier, 2002; Wintgens *et al.*, 2003). Entretanto, os modelos tendem a refletir, normalmente, um comportamento perfeito, o que na prática nem sempre ocorre. Sendo assim, a comparação entre os resultados experimentais e simulados podem conduzir a diferenças significativas.

Contudo, a simulação de dados direcionada para o BRM ainda requer estudos mais aprofundados, considerando a complexidade das interações hidrodinâmicas, físico-químicas, entre outras.

## **5. 2 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA SUSPENSÃO BIOLÓGICA**

Neste item abordam-se os aspectos do tratamento biológico, observando se existe interferência na qualidade do tratamento gerada pela presença de  $\text{FeCl}_3$  e/ou carvão ativo no biorreator à membrana. A caracterização de microrganismos presentes na suspensão, bem como a estrutura dos flocos, foram análises realizadas ao longo de todo experimento. E por fim, a atividade dos microrganismos, bem como as cinéticas reacionais, foram estudadas.

### **5.2.1 Biorreator de Aclimação**

O período da aclimação das células microbianas da suspensão biológica foi de 30 dias. A suspensão biológica apresentou temperaturas entre 22 a 26°C e pH entre 7 e 8. Os sólidos suspensos totais apresentaram valores entre 1.850 a 2.710 mg/L e a DQO (demanda química de oxigênio) apresentou valores entre 3.540 a 4.925 mg/L.

### **5.2.2 Biorreator à Membrana**

#### **5.2.2.1 População bacteriana presente na suspensão biológica do BRM**

Ao longo do experimento, foram realizadas análises microscópicas periódicas. A partir do 120º dia de operação do BRM observou-se a predominância de ciliados. Estes microrganismos, observados na suspensão biológica do BRM, possuíam forma oval com pequenos e numerosos filamentos em suas extremidades, tamanho em torno de 60  $\mu\text{m}$  e com extrema mobilidade. Estas características estão em conformidade com as características dos ciliados descritos na literatura (Vedry, 1987; Eikelboom, 2000). A Figura 32 apresenta alguns ciliados presentes no BRM. Estes microrganismos estiveram presentes em grande número na suspensão biológica até o fim dos trabalhos. Segundo Vedry (1987), a significância biológica destes organismos está na caracterização de um meio aquático com oxidação total. O substrato fornecido no BRM foi etanol, por sua

vez, devido sua simples composição química, o etanol foi facilmente assimilado pelos microrganismos e então sua oxidação no BRM foi total.

A partir do 180º dia de operação do BRM, observou-se a presença de rotíferos (Figura 33). Estes microrganismos apresentavam uma forma arredondada, porém devido ao movimento contráctil da alimentação podem apresentar uma forma mais alongada. Possuíam uma mobilidade pequena se comparada à mobilidade dos ciliados. Observou-se a presença de uma cauda dupla. O tamanho médio encontrado destes microrganismos foi de 200 µm. O significado biológico da presença de rotíferos em lodos ativados, segundo Vedry (1987), indica uma suspensão com idade de lodo elevada e meio aquático que apresenta oxidação total.

Durante todo o experimento foram observados organismos não identificáveis presentes na suspensão biológica do BRM (Figura 34).

O teor de  $\text{FeCl}_3$  e carvão ativo presente na suspensão biológica não trouxe toxicidade ao meio, pois observou-se a presença contínua de microrganismos como os ciliados e rotíferos.

A identificação dos microrganismos presentes na suspensão biológica tornou-se importante para auxiliar na compreensão do tratamento biológico do efluente.

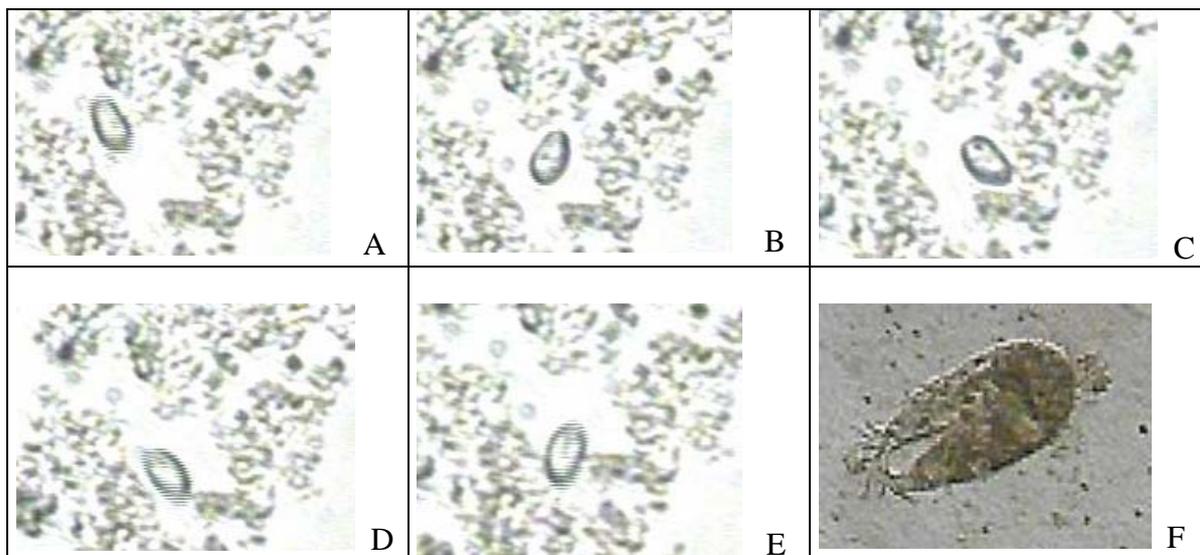


Figura 32: Micrografias de ciliados presentes na suspensão biológica do BRM (A – E) e da literatura\* (F). Fotos da suspensão do BRM feitas com objetiva 10. Fotos de A a E são sequenciais.

\* Vedry, 1987.

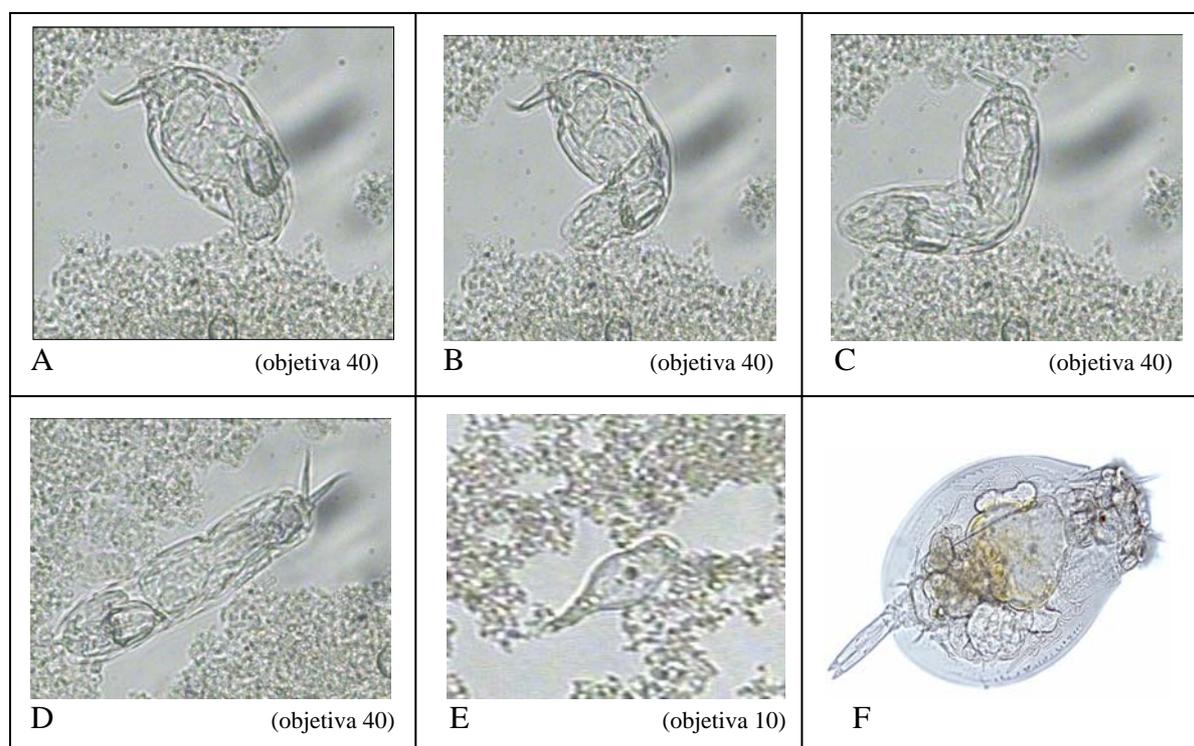


Figura 33: Micrografias de rotíferos presentes na suspensão biológica do BRM (A – E) e da literatura\* (F). Fotos de A a D são sequenciais. Vedry, 1987.

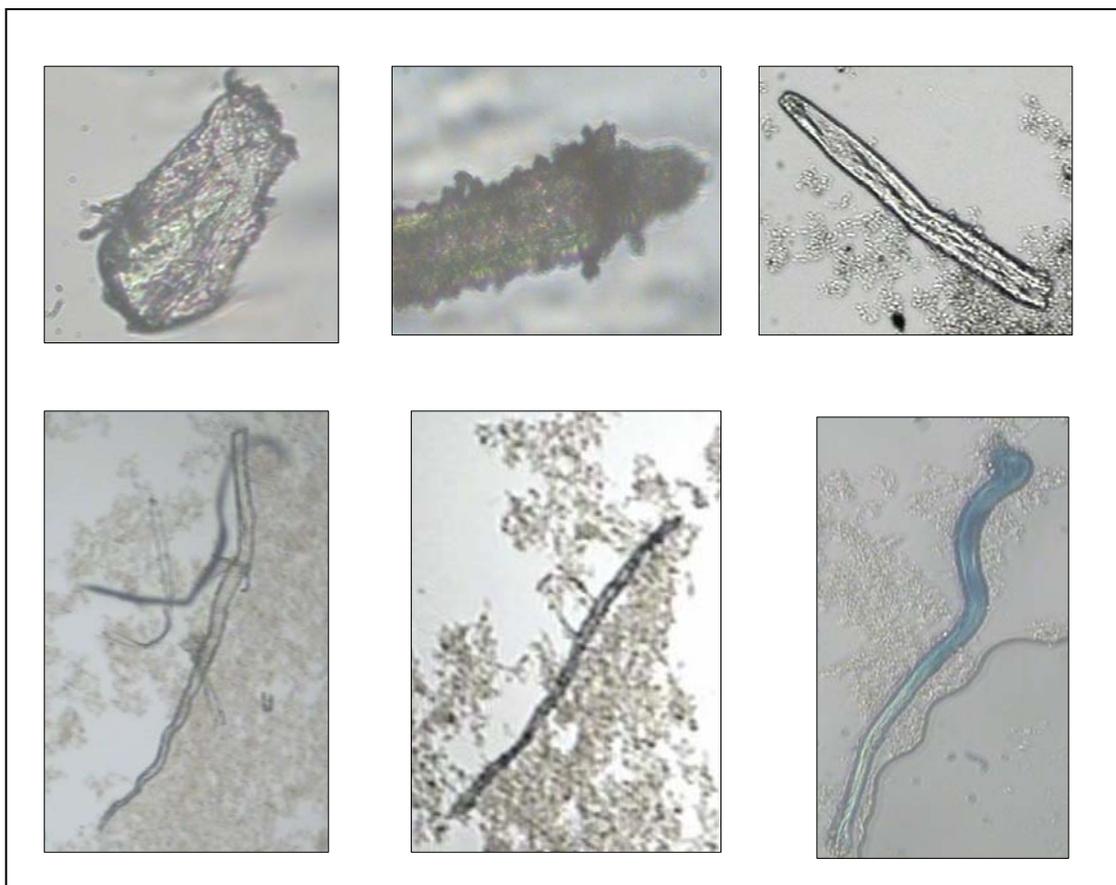


Figura 34: Micrografias de organismos não identificados presentes no BRM

Análises microscópicas puderam auxiliar na compreensão da atividade microbiana. Os microrganismos utilizaram o substrato para a sua manutenção e também para sua reprodução. Constatou-se, através das análises microscópicas, que houve períodos em que a população microbiana era pequena e outros um pouco mais elevada. Acredita-se que devido a operação do BRM com uma carga aplicada baixa, em torno de 1000 mg DQO/L, o substrato foi utilizado em maior proporção para a manutenção das células e com isto a reprodução de microrganismos foi menos acentuada. Além do substrato, a temperatura e pH são outros fatores que contribuem para a atividade microbiana, em que a temperatura variou em função das condições climáticas, refletindo esta variação na atividade microbiana.

### 5.2.2.2 Estrutura dos flocos da suspensão biológica do BRM

Através de análises microscópicas pode-se observar a estrutura e tamanho dos flocos, como também a presença de microrganismos, em termos representativos. Para uma análise microscópica global da lâmina que contém a amostra da suspensão biológica, é necessário um deslocamento da mesma em pequenos pontos. Este deslocamento não confere muita precisão, ainda o calor que emana da lâmpada do microscópio tende a secar a amostra em poucos minutos. Sendo assim, a contagem do tamanho dos flocos por microscopia pode ser pouco confiável. As análises granulométricas, podem oferecer uma contagem dos tamanhos diversos dos flocos de maneira mais eficiente. Contudo, as análises microscópicas têm uma importância mais direcionada a estrutura dos flocos e à identificação de microrganismos presentes no meio.

Micrografias foram realizadas periodicamente na suspensão biológica, ao longo do experimento. A Figura 35 mostra a estrutura dos flocos ao longo das condições da suspensão biológica do BRM. De forma global, observaram-se flocos com tamanhos diversos em todas as condições estudadas. A forma dos flocos encontrada foi irregular, em sua maioria. Entretanto, os flocos apresentaram bordas bem definidas.

Segundo Eikelboom, 2000, a combinação de uma aeração adequada à uma carga mássica baixa, inferior a 0,3 Kg DQO/Kg SSV.d, associa-se a flocos compactos. Ao longo de todo experimento, a carga mássica manteve-se inferior a 0,2 Kg DQO/Kg SSV.d. A Figura 35 - A.1,2 mostra flocos compactos, independente do tamanho dos mesmos. A Figura 35 - B1,2 apresenta a suspensão biológica com  $\text{FeCl}_3$ , onde observa-se que os flocos parecem menos coesos entre si. Da mesma forma, tem-se a mesma impressão para a suspensão com  $\text{FeCl}_3$  com carvão ativo (Figura 35 - C1,2). Eikelboom (2000), explicou que a presença de agentes complexantes no afluente pode extrair cátions divalentes do meio conduzindo à uma diminuição na força de coesão dos flocos. A baixa coesão da torta, a qual é formada por partículas e flocos da suspensão biológica, foi observada pela presença de  $\text{FeCl}_3$  e/ou carvão ativo nos procedimentos de limpeza das membranas e nos resultados de eficiência de filtração. Pontos negros só foram encontrados na suspensão com carvão ativo. Provavelmente, estes pontos negros sejam realmente as partículas de carvão adsorvidos (Figura: 35 - C1,2).

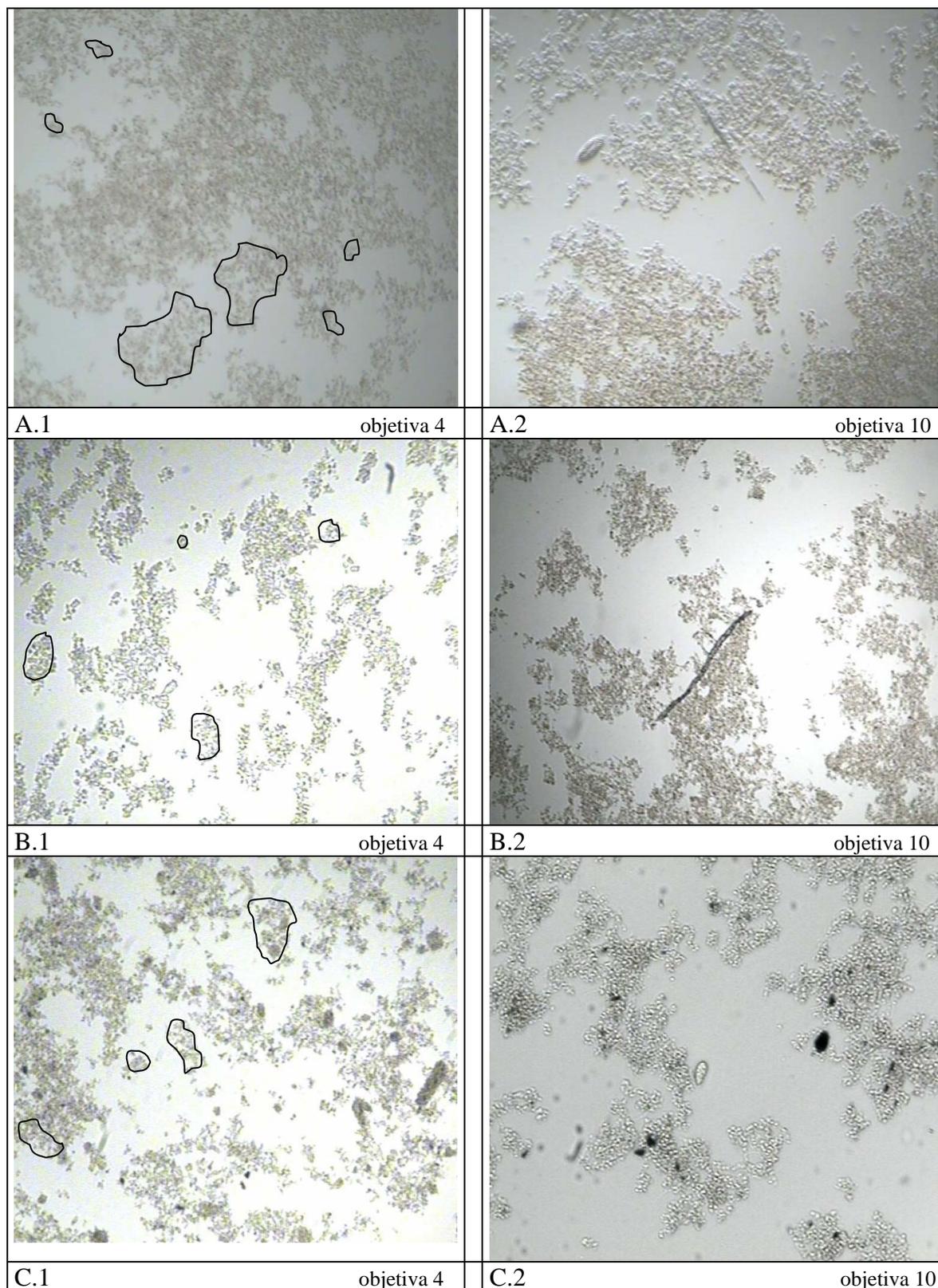


Figura 35: Estrutura dos flocos em função das condições da suspensão biológica do BRM. (A.1 e A.2): suspensão biológica simples; (B.1 e B.2): suspensão biológica com  $\text{FeCl}_3$  e (C.1 e C.2): suspensão biológica com  $\text{FeCl}_3$  e carvão ativo.

### 5.2.2.3 Idade do Lodo

A idade do lodo ( $\theta_c$ ) da suspensão biológica do BRM calculada foi de 300 dias (cálculo apresentado no Anexo IV). Observou-se que o BRM apresentou uma  $\theta_c$  com valores elevados. Este resultado pode ser encontrado em muitos trabalhos sobre biorreatores à membrana. Como exemplificação de idades de lodo encontradas em BRM, evidencia-se o trabalho de Tardieu *et al.* (1999), em que apresentaram a influência hidrodinâmica na velocidade de colmatação em um BRM para tratamento de efluente. Neste trabalho, foram estudadas idades de lodo distintas: 15, 20, 100 dias e também com uma idade de lodo infinita. A idade de lodo infinita é considerada para idades de lodo muito elevadas, acima de 100 dias. Outros pesquisadores também obtiveram altos valores para idades de lodo elevadas em seus estudos em BRM, Yamamoto *et al.*, 1989, obteve  $\theta_c$  infinita e Churchouse e Wildgoose, 1999 obtiveram  $\theta_c$  igual a 70 dias.

Segundo a classificação de Von Sperling (1997), o sistema por lodos ativados convencional apresenta uma idade de lodo entre 4 a 10 dias e o sistema por lodos ativados aeração prolongada apresenta uma idade de lodo entre 10 e 30 dias. O BRM não apresenta uma classificação para a idade do lodo como encontrado para o sistema de tratamento Lodos Ativados. Entretanto, a suspensão biológica contida no reator do BRM desenvolveu-se de forma semelhante ao sistema de Lodos Ativados.

Devido a configuração do BRM, sua operação pode ser realizada de forma que a idade do lodo não dependeu do tempo de retenção hidráulica. Os biorreatores à membrana podem operar por longos períodos e com elevada massa de sólidos no sistema, dependendo dos parâmetros estipulados. Sendo assim, a massa de sólido retirada do sistema, seja por purgas ou para análises, por unidade de tempo, pode ser pouco expressiva. Por conseqüência, a idade do lodo tende a ser elevada.

### 5.2.2.4 Evolução da temperatura, pH e oxigênio dissolvido na suspensão biológica do BRM

A temperatura e o valor do pH interferem na atividade dos microrganismos e por conseqüência no tratamento do efluente. Em relação à estes parâmetros, normalmente, a atividade ótima de microrganismos encontrados em lodos ativados encontra-se em pH próximo à neutralidade e temperaturas em torno de 25°C (Vedry, 1987). Temperaturas inferiores a 20°C restringem a atividade dos microrganismos, deixando-os em “repouso”. Valores de pH extremos podem promover uma desnaturação protéica conduzindo até a morte dos microrganismos presentes em lodos ativados. Os microrganismos precisam de oxigênio dispensável para a manutenção de sua existência. Portanto, o monitoramento periódico destes parâmetros é de suma importância para a manutenção e compreensão da atividade dos microrganismos e tratamento do efluente.

A evolução da temperatura no BRM e dos valores de pH da alimentação e da suspensão biológica do BRM foram monitoradas ao longo do tempo e estão representadas na Figura 36.

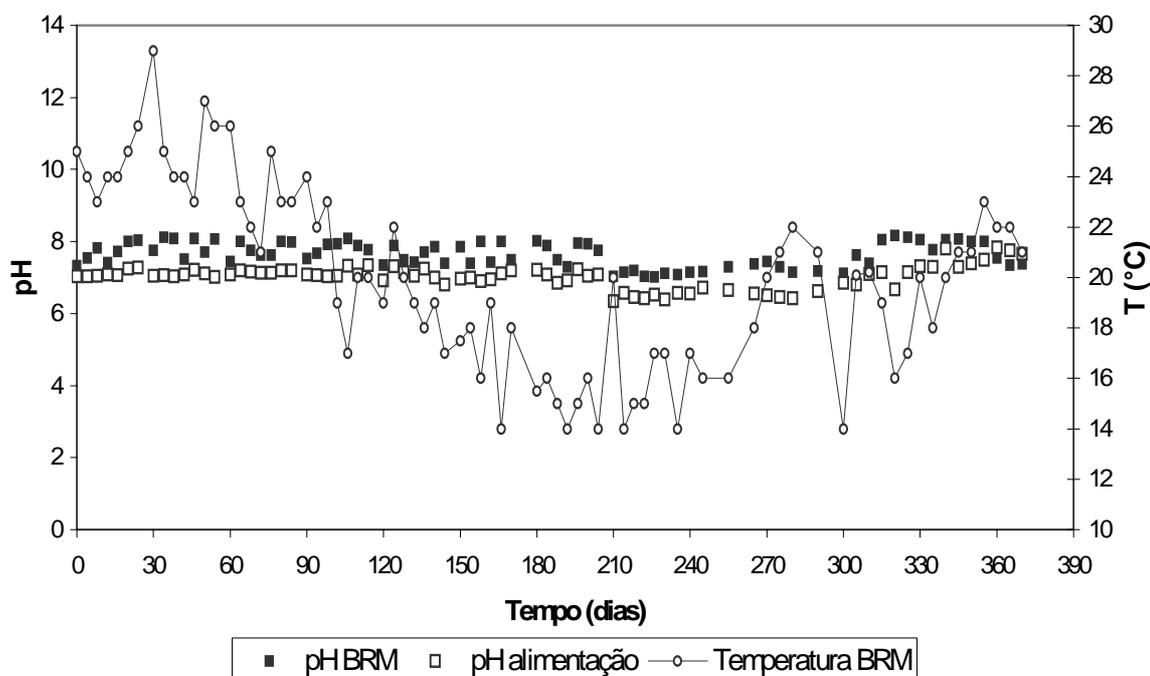


Figura 36: Evolução do pH e da temperatura ao longo do tempo.

O fornecimento de oxigênio dissolvido ao BRM foi mantido por dois difusores os quais garantiram uma manutenção constante de oxigênio em torno de 6 mgO<sub>2</sub>/L. O fornecimento de oxigênio no BRM garantiram vida aos microrganismos e também auxiliaram na minimização da colmatação das membranas e ainda contribuíram para manter uma mistura completa da suspensão biológica. Valores de oxigênio dissolvido entre 4 – 6 mgO<sub>2</sub>/L são valores normalmente usados em biorreatores à membrana, apesar do custo de energia gerado (Wagner e Rosenwinkel, 2000; Cicek *et al.*, 2001; Xing *et al.*, 2001).

O pH da alimentação e da suspensão biológica do BRM mantiveram-se próximo à neutralidade, com auxílio de soluções de NaOH (2N) ou HCl (2N), quando necessário. A temperatura da suspensão biológica variou ao longo do tempo devido às alterações climáticas do ambiente. Observou-se na Figura 36 que nos primeiros 60 dias de operação do BRM, a temperatura da suspensão biológica esteve, em sua maioria, acima de 25°C. Posteriormente, a temperatura diminuiu gradualmente atingindo temperaturas de 14°C. A temperatura da suspensão biológica do BRM esteve abaixo de 20°C, entre os dias de operação 120 e 270, como também entre os dias de operação 300 e 350. Com isto, totalizou 200 dias com funcionamento do BRM em temperaturas não muito elevadas. Com base nestes dados, a atividade dos microrganismos foi baixa.

#### **5.2.2.5 Respirimetria**

A análise de respirometria mostra a quantidade de oxigênio dispensada por hora pelos microrganismos, a qual é formalmente empregada por: taxa de consumo de oxigênio (TCO). Frequentemente, a taxa de consumo de oxigênio é representada pelas siglas em inglês: “OUR” (Oxygen Uptake Rate). A Figura 37 apresenta a evolução da taxa de consumo de oxigênio (TCO), temperatura e SSV ao longo do tempo de operação do BRM.

Observou-se que a evolução da taxa de consumo de oxigênio (TCO) foi praticamente acompanhada pela temperatura da suspensão biológica. Este comportamento era esperado, uma vez que a temperatura induz uma maior ou menor

atividade dos microrganismos e por conseqüência relaciona-se com o consumo de oxigênio.

A adição de  $\text{FeCl}_3$  na suspensão biológica foi realizada a partir do 180º dia de operação do BRM. Entre os dias 180 e 330, a taxa de consumo de oxigênio continuou a apresentar uma evolução de acordo com a temperatura. Este comportamento pode indicar que o  $\text{FeCl}_3$  não promove alterações na atividade dos microrganismos presentes na suspensão biológica do BRM.

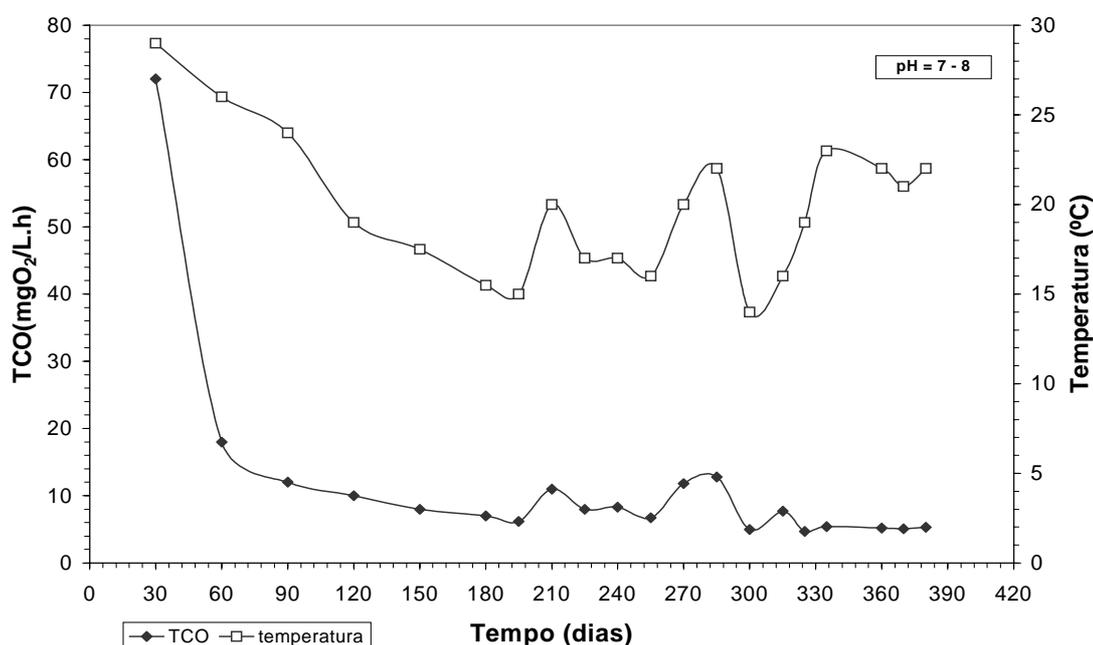


Figura 37: Evolução da taxa de consumo de oxigênio (TCO) e temperatura ao longo do tempo de operação do BRM.

Entretanto, a Figura 37 mostra que a partir do 330º dia de operação do BRM, a taxa de consumo de oxigênio tornou-se praticamente constante, mesmo com as alterações na temperatura. Este período coincidiu com a adição de carvão ativo juntamente com o  $\text{FeCl}_3$ .

O BRM operou, em sua maioria, com uma taxa de consumo de oxigênio inferior a  $15 \text{ mgO}_2/\text{L/h}$ . Devido a este baixo valor, talvez os microrganismos utilizassem energia consumida para a manutenção de células e pouco ou nada para sua reprodução. Este

fenômeno é conhecido por respiração endógena. Para tanto, foi realizado uma análise respirométrica para avaliar o tipo de respiração do sistema (Figura 38).

Esta análise respirométrica envolve a medição da TCO em uma amostra a qual seguiu por 24h sem alimentação. Após este período mediu-se novamente a TCO e adicionou-se um substrato facilmente assimilável (etanol) e mediu-se a TCO a cada 5 min. Portanto, observou-se na Figura 38 que a TCO foi praticamente a mesma em relação a amostra recém retirada do BRM (com recebimento de substrato) e 24h mais tarde (sem recebimento de substrato). Este resultado pode indicar que a respiração dos microrganismos foi direcionada para a manutenção de sua existência. Com isto, verificou-se que o sistema trabalhou na fase de respiração endógena. Ainda na Figura 38 observou-se que a adição de substrato conduziu um aumento imediato e elevado da TCO de 5 a 200 mg/L/h. Com o decorrer do tempo ocorreu uma diminuição da TCO até o valor de partida devido ao consumo do substrato, período este correspondente a 30 min.

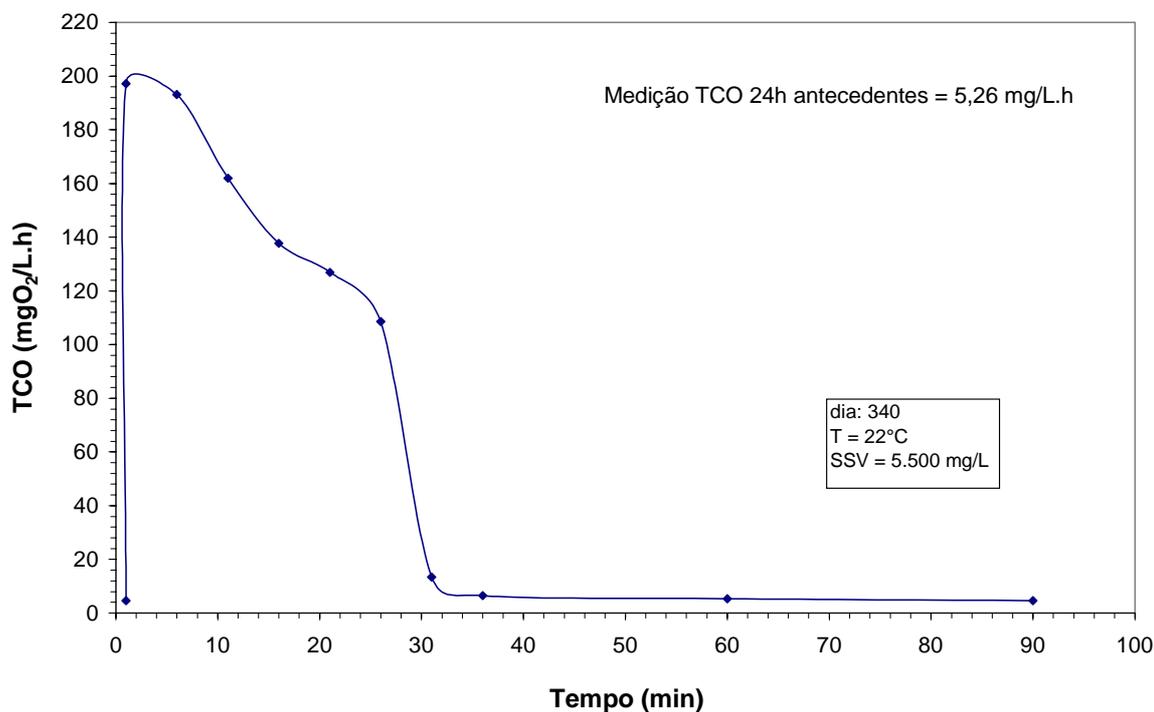


Figura 38: Taxa de consumo de oxigênio (TCO) ao longo do tempo.

### 5.2.2.6 Evolução da DQO, SST e SSV

A evolução da demanda química de oxigênio total ( $DQO_{total}$ ), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) ao longo do tempo de operação do BRM é apresentado na Figura 39. Observou-se que ao longo do tempo foram realizadas cinco purgas para garantir o funcionamento do biorreator com SST entre 8.000 a 12.000 mg/L.

Constatou-se, nesta Figura, uma evolução paralela e estável para as curvas de  $DQO_{total}$ , SST e SSV durante os primeiros 180 dias de operação do BRM. Em que coincidiu com a primeira purga e suspensão biológica sem adição de adjuvantes. Entretanto, nas etapas posteriores, do dia 180 ao 380, a evolução das curvas de  $DQO_{total}$ , SST e SSV foram instáveis. Este comportamento foi devido às alterações na suspensão biológica ocasionadas pelas purgas e adição de adjuvantes.

Para cada purga realizada, houve uma extração parcial da suspensão e uma diluição da suspensão restante para completar o volume do reator. Esta mudança no meio conduziu à uma reestruturação dos flocos e por conseqüência, a atividade dos microrganismos foi alterada. A adição de adjuvantes também ocasionou uma alteração no meio, devido a floculação e adsorção.

Segundo Wisniewski (1996), as alterações ocorridas na suspensão biológica, podem alterar a atividade dos microrganismos do meio. Com isso, os microrganismos podem ter uma velocidade de formação de biomassa retardada. Esta atividade pode ser retomada, mas os microrganismos precisam de um certo tempo para se readaptarem à tais alterações

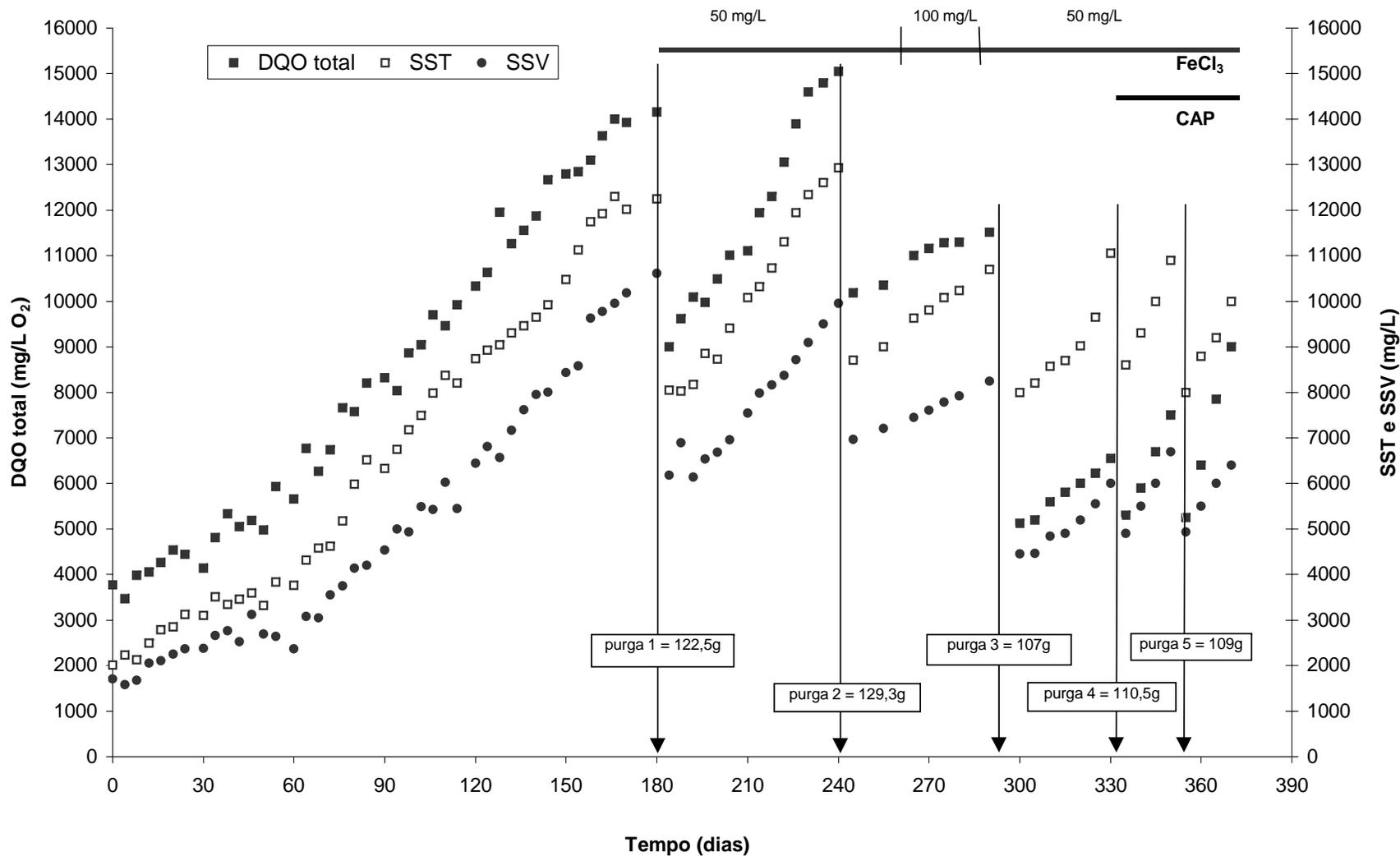


Figura 39: Evolução da DQO<sub>total</sub>, SST e SSV ao longo do tempo de operação do BRM

- **Fração orgânica solúvel e particulada**

O teor de matéria orgânica total corresponde ao teor de  $DQO_{total}$  da suspensão biológica bruta. Este valor considera a integridade da matéria orgânica, que compreende a matéria orgânica solúvel e matéria orgânica particulada.

a) matéria orgânica solúvel

A quantificação da matéria orgânica solúvel é essencial, pois representa a liberação de sub-produtos de baixa massa molar proveniente da quebra ou desestruturação dos flocos ou da célula bacteriana.

A matéria orgânica solúvel presente no BRM foi quantificada no permeado obtido da filtração a vácuo da suspensão biológica através de membranas Millipore 0,1  $\mu\text{m}$ . A Figura 40 apresenta a evolução da matéria orgânica solúvel ao longo do tempo de operação do BRM. Os resultados mostram que a  $DQO_{solúvel}$  manteve-se com valores inferiores a 50 mg/L no período correspondente aos 180 dias de operação. A partir desta data, houve a adição de  $\text{FeCl}_3$  no BRM e com isto esperava-se uma diminuição nos valores da  $DQO_{solúvel}$ . Entretanto, não foi observado uma diferença muito importante em relação a suspensão simples. No período entre os dias de operação 180 e 280, a  $DQO_{solúvel}$  manteve-se abaixo de 35 mg/L, exceto em um único ponto que esteve próximo a 45 mg/L. Porém, nos 40 dias seguintes, os resultados de  $DQO_{solúvel}$  foram acima de 50 mg/L. Com adição de carvão ativo juntamente com  $\text{FeCl}_3$ , observou-se que os valores de  $DQO_{solúvel}$  foram, em sua maioria, inferiores a 20 mg/L, representando uma significativa redução de DQO solúvel em relação à suspensão biológica simples.

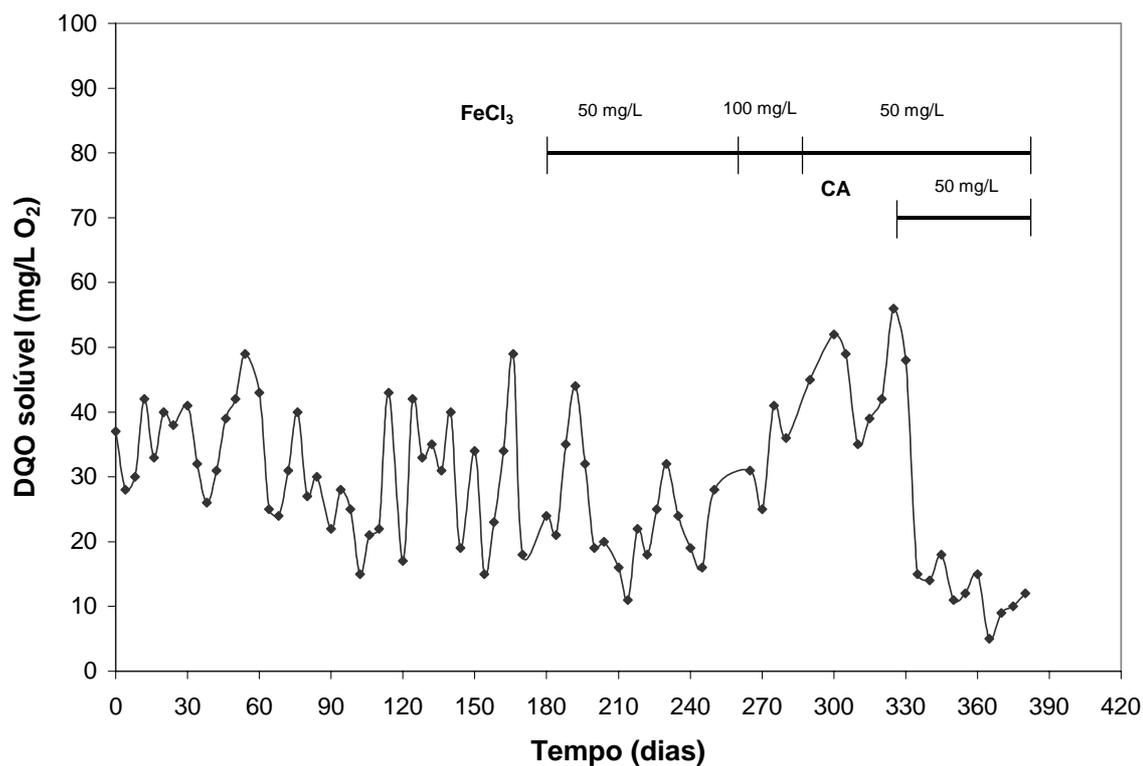


Figura 40: Evolução da matéria orgânica solúvel ao longo do tempo de operação do BRM.

Esperava-se uma redução nos valores de DQO, de maneira mais evidente, com a presença do FeCl<sub>3</sub> e/ou carvão ativo na suspensão biológica. Com relação aos resultados obtidos, talvez as partículas inferiores a 0,1 μm não recebam muita influência da floculação conduzida pelo FeCl<sub>3</sub> ou da adsorção promovida pelo carvão ativo.

#### b) matéria orgânica particulada

A fração particulada pode ser estimada a partir da medida do teor dos sólidos suspensos totais (SST) e do teor dos sólidos suspensos voláteis (SSV), representativo do teor de biomassa. A fração particulada é apresentada na Figura 41, em que é dividida em seis estágios, devido à alteração das concentrações de sólidos, ocasionado pelas cinco purgas efetuadas.

A determinação destes parâmetros mostra que o grau de mineralização do lodo restou praticamente constante ao longo dos 290 dias de ensaio, e que a fração orgânica (SSV) corresponde a uma média de 76% de SST (Figura 41 – estágio 1 a 3). A literatura indica valores semelhantes, compreendidos entre 75 a 80% (Pitter e Chudoba, 1990; Wisniewski, 1996). Entretanto, houve uma diminuição do grau de mineralização nos últimos três estágios apresentados na Figura 41, compreendendo 56, 60 e 63% para os estágios 4, 5 e 6, respectivamente.

A  $DQO_{\text{particulada}}$  pode ser encontrada através da diferença da  $DQO_{\text{total}}$  menos a  $DQO_{\text{solúvel}}$ . A Figura 42 apresenta o teor em  $DQO_{\text{particulada}}$  em função do teor de sólidos suspensos voláteis (SSV) ao longo do tempo. Sua representação gráfica está dividida em seis estágios, devido à alteração das concentrações de sólidos, ocasionado pelas cinco purgas efetuadas. Constata-se que a  $DQO_{\text{solúvel}}$  representa uma pequena parte sobre a  $DQO_{\text{total}}$  (menos de 1%). Esta Figura mostra um ligeiro aumento da  $DQO_{\text{particulada}}$  em relação à evolução dos SSV.

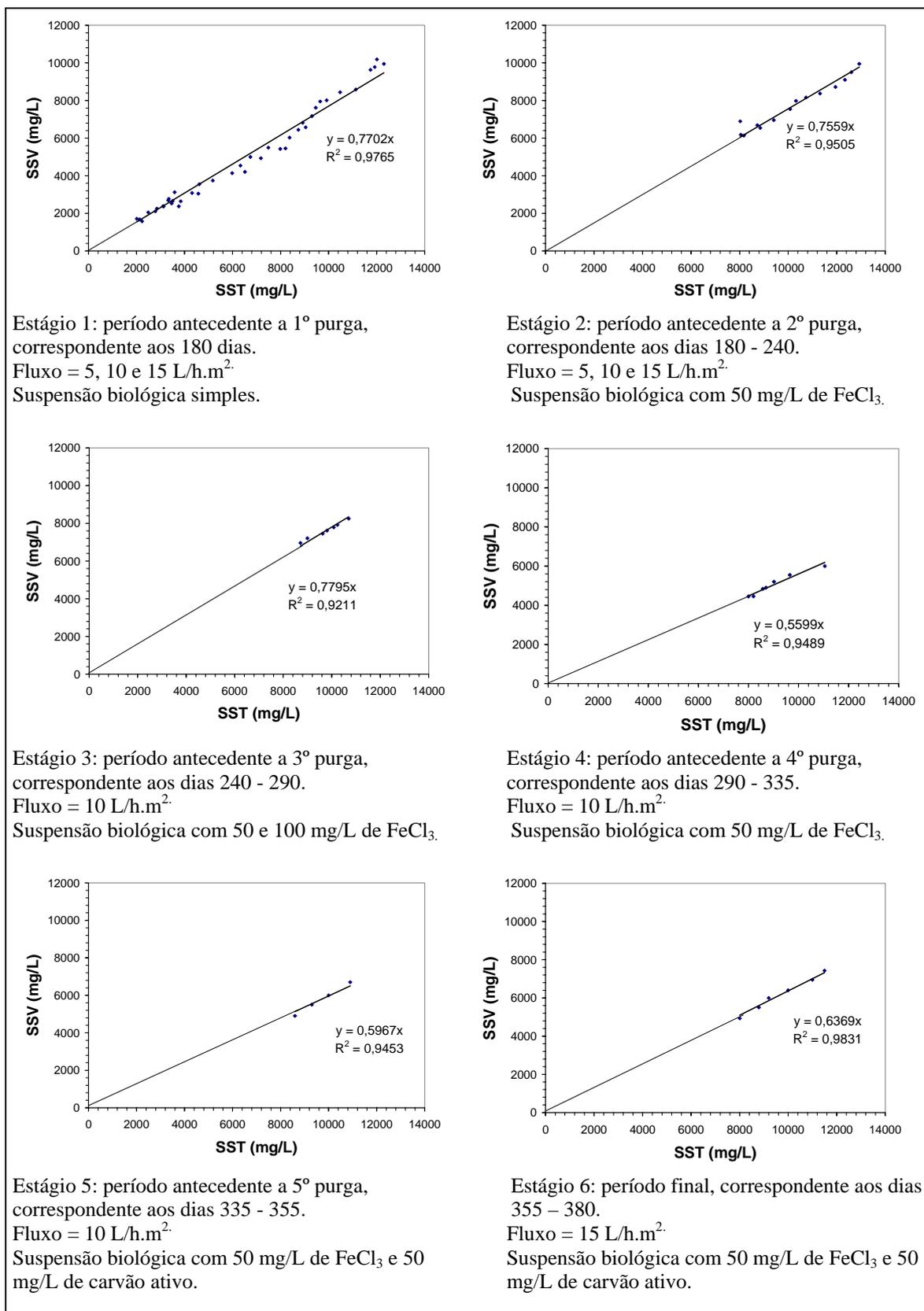


Figura 41: Relação entre sólidos suspensos voláteis (SSV) e sólidos suspensos totais (SST) ao longo do tempo de operação do BRM.

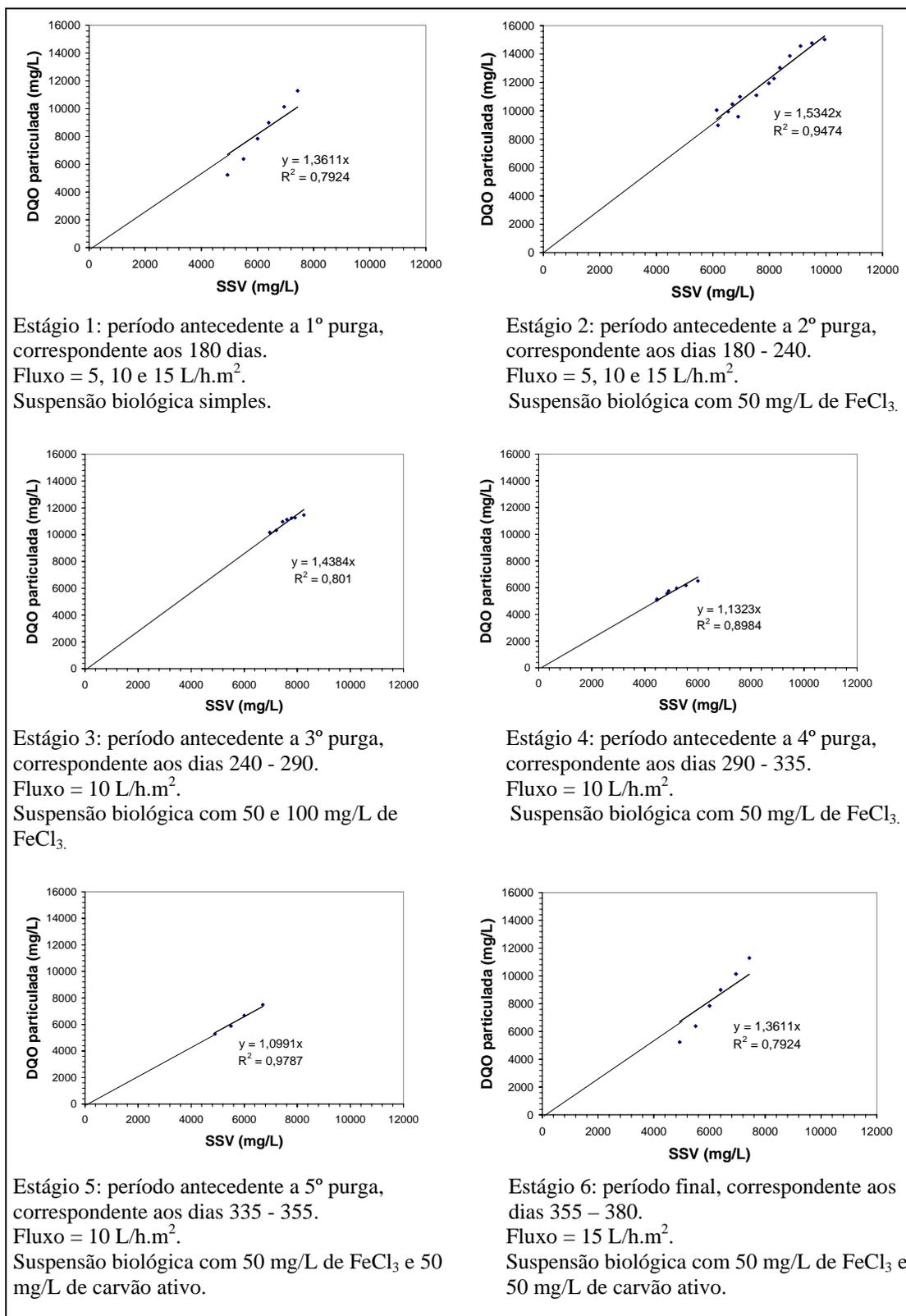


Figura 42: Teor da DQO<sub>particulada</sub> ao longo do teor de sólidos suspensos voláteis (SSV) ao longo do tempo de operação do BRM.

### 5.2.2.7 Qualidade do Permeado

Análises da demanda química de oxigênio (DQO) do permeado foram realizadas periodicamente ao longo do tempo de operação do BRM (Figura 43). Observou-se que nos primeiros 180 dias de operação, a  $DQO_{\text{permeado}}$  manteve-se inferior a 20 mg/L. Este período corresponde a suspensão biológica sem adjuvantes. Com a adição de  $FeCl_3$  no BRM verificou-se que, entre os dias 180 e 280, a  $DQO_{\text{permeado}}$  manteve-se abaixo de 15 mg/L, correspondendo uma redução de DQO de 25%. Ao longo de todo experimento, ocorreram três valores de  $DQO_{\text{permeado}}$  que estiveram entre 20 e 25 mg/L, entre os dias 290 e 310. Talvez este resultado possa ser devido deficiência na manutenção adequada das mangueiras que conduzem o permeado ou do próprio reservatório de permeado. Os dias 330 a 380 correspondem a suspensão biológica com  $FeCl_3$  e carvão ativo e com exceção de um único ponto, a  $DQO_{\text{permeado}}$  manteve-se inferior a 10 mg/L. Este resultado corresponde a uma redução de DQO de 50% em relação a suspensão biológica simples. De modo geral, os resultados de  $DQO_{\text{permeado}}$  foram satisfatórios.

A DQO do substrato que alimentava o BRM foi mantida constante e seu valor era de 950 mg/L, para o fluxo de 5 L/h.m<sup>2</sup>. Considerando uma média nos valores da  $DQO_{\text{permeado}}$ , obtem-se um valor de 9,25 mg/L. Nestas condições, o sistema apresentou uma redução média de DQO de 99%.

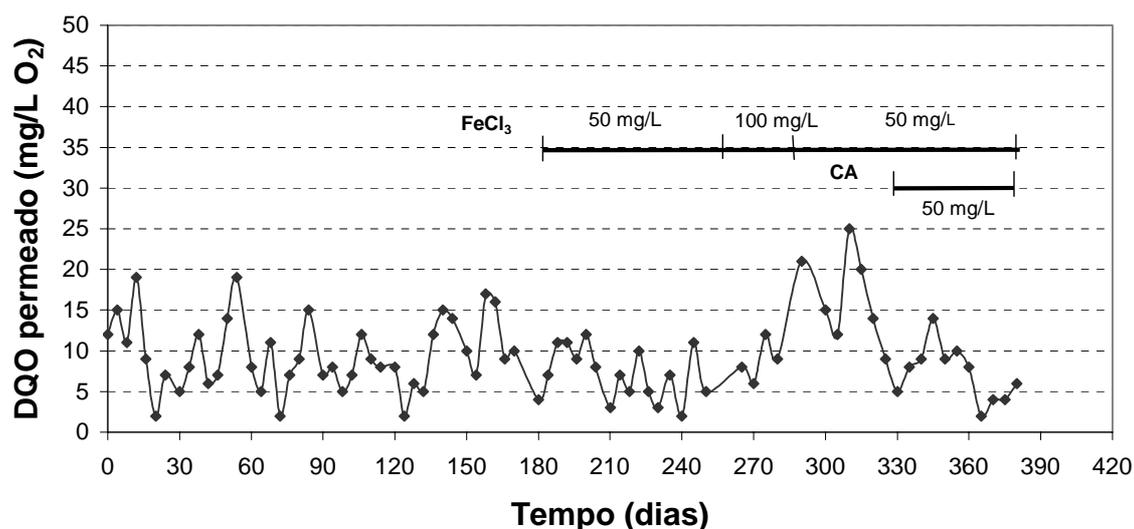


Figura 43: Evolução da  $DQO_{\text{permeado}}$  ao longo do tempo de operação do BRM.

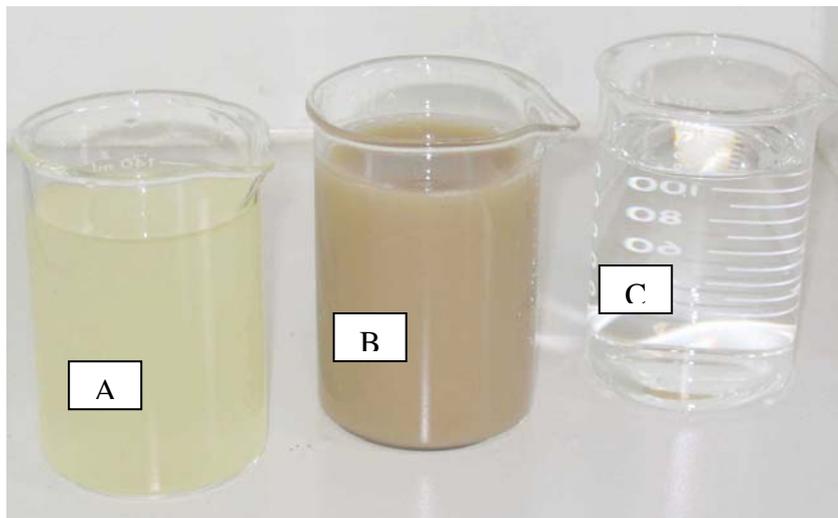
A redução da  $DQO_{\text{permeado}}$  em relação à suspensão com  $FeCl_3$  e/ou carvão ativo eram resultados esperados. Isto porque a floculação e a adsorção tendem a aumentar o tamanho das partículas e desta forma, reduzindo o conteúdo de partículas pequenas, sobretudo as de tamanho inferiores aos poros das membranas. As análises granulométricas indicaram uma pequena redução no teor de partículas inferiores a  $1 \mu\text{m}$ .

Entretanto este comportamento não foi observado nas análises de  $DQO_{\text{solúvel}}$  (Figura 40). Observa-se na Figura 43 uma sutil diferença, em termos de concentração da  $DQO_{\text{permeado}}$  entre as suspensões biológicas simples, com  $FeCl_3$  e  $FeCl_3$  com carvão ativo. A  $DQO_{\text{permeado}}$  e  $DQO_{\text{solúvel}}$  não apresentaram uma evolução semelhante entre si. Ambas foram realizadas com amostras de permeado filtradas com membranas de  $0,1 \mu\text{m}$ . A diferença está no tipo de filtração e tipo de membrana.

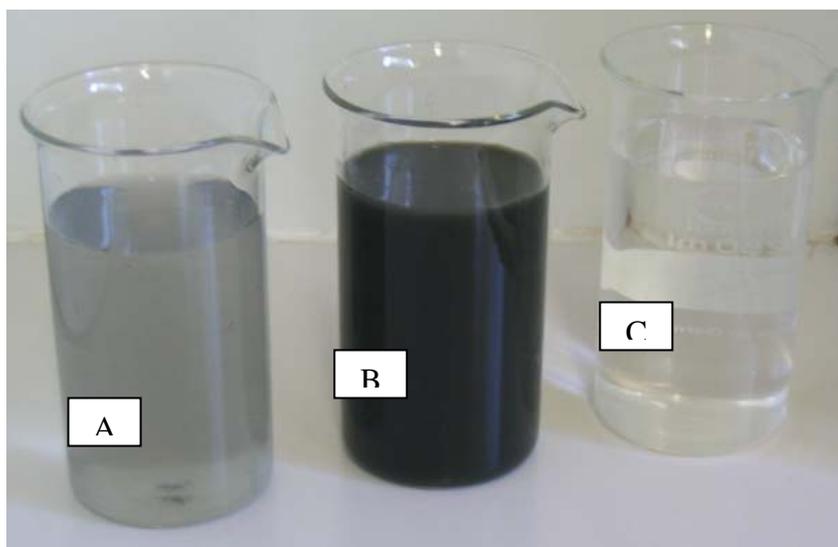
A qualidade do permeado, em termos de turbidez, pode ser analisada na Tabela 31 e Figura 44. A referida Tabela mostra que os valores de turbidez do permeado foram inferiores a 1 NTU, para todas as suspensões testadas no BRM. Observou-se que o permeado era incolor, conforme mostra a Figura 44. Com isto, admite-se que o  $FeCl_3$  e o carvão ativo não estavam presentes no permeado pois provavelmente foram retidos pela membrana e com isto acumularam-se no BRM.

Tabela 31: Valores de turbidez do substrato e do permeado de diferentes suspensões.

Parâmetros	Turbidez (NTU)	
	Substrato	Permeado
Ausência de adjuvantes	10	0,21
$FeCl_3$	66	0,14
$FeCl_3$ + carvão ativo	92	0,11



1: Aplicação de 50 mg/L de  $\text{FeCl}_3$



2: Aplicação de  $\text{FeCl}_3$  e carvão ativo, ambos a 50 mg/L

Figura 44: Fotografias de amostras de substrato, suspensão biológica e permeado.

(1.A): substrato [50 mg/L  $\text{FeCl}_3$ ];

(2.A): substrato [50 mg/L  $\text{FeCl}_3$  + CA];

(1.B): suspensão biológica [50 mg/L  $\text{FeCl}_3$ ];

(2.B): suspensão biológica [50 mg/L  $\text{FeCl}_3$  + CA];

(1.C): permeado [50 mg/L  $\text{FeCl}_3$ ];

(2.C): permeado [50 mg/L  $\text{FeCl}_3$  + CA];

### **5.2.2.8 Análises de sedimentação da suspensão biológica do BRM em diferentes condições**

Análises de sedimentação foram realizadas com três diferentes concentrações de sólidos suspensos totais: 2.000, 6.000 e 10.000 mg/L. Para cada teor analisou-se a evolução da sedimentação para a suspensão biológica simples, suspensão biológica adicionada de 50 mg/L de  $\text{FeCl}_3$  e por fim, suspensão biológica com  $\text{FeCl}_3$  e carvão ativo, ambos com 50 mg/L. A Figura 45 apresenta a evolução da sedimentação nestas condições.

Os resultados mostram que o aumento no teor de SST foi acompanhado de uma redução da sedimentação em todas as suspensões analisadas. Na Figura 45-A observou-se que a suspensão simples, sem adição de adjuvantes, atingiu seu valor máximo de sedimentação à 400 mL após 60 minutos, enquanto que a suspensão com adição de  $\text{FeCl}_3$  atingiu 300 mL após 30 minutos e a suspensão com adição de  $\text{FeCl}_3$  e carvão ativo alcançou 200 mL de suspensão sedimentada após 35 minutos. Constatou-se que estes adjuvantes auxiliam na sedimentação da suspensão biológica e são eficazes na floculação e adsorção.

Observou-se que o aumento da concentração da suspensão biológica foi acompanhado de uma diminuição na eficiência da sedimentação.

Nos três ensaios, (Figura 45: A, B e C) os melhores resultados de sedimentação foram para a suspensão com adição de  $\text{FeCl}_3$  e CA.

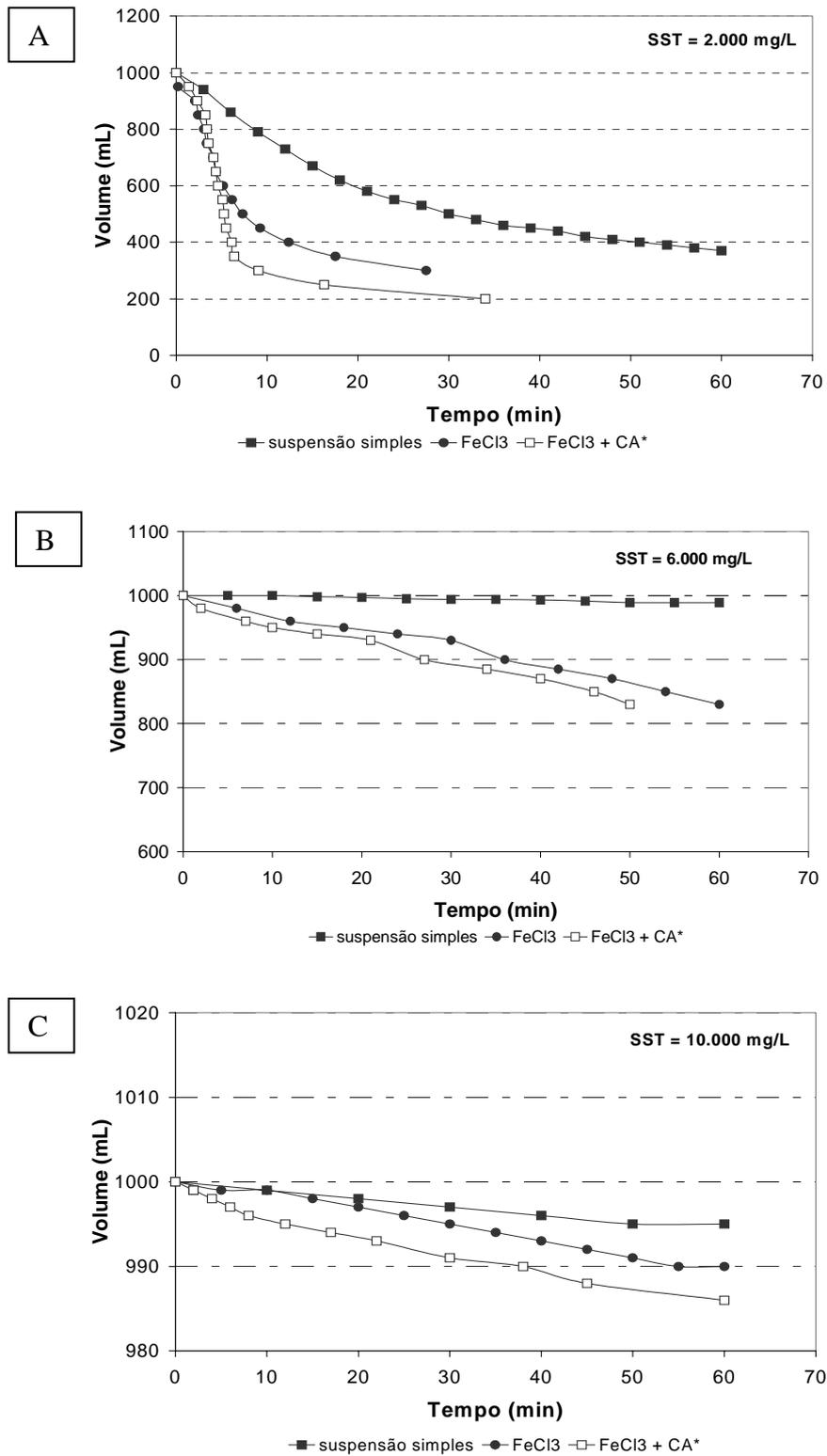


Figura 45: Sedimentação da suspensão biológica do BRM.  
 Em que: (A): SST = 2.000 mg/L; (B): SST = 6.000 mg/L e (C): SST = 10.000 mg/L.  
 \*CA: carvão ativo

### 5.2.2.9 Estudo da Biocinética

O estudo da biocinética reacional contribui para a compreensão da eficiência do tratamento de efluente como também reflete a sensibilidade das células bacterianas ao estresse hidrodinâmico.

Segundo Vedry (1987), o meio no qual a cultura microbiana desenvolve-se, é de grande importância. Isto porque, a resposta do sistema depende da adaptação da população as condições exteriores. As principais características de um reator aberto, perfeitamente agitado e em regime permanente são:

- A concentração dos reativos é a mesma em todos os pontos do reator;
- A cultura bacteriana não é exposta a mudanças de concentração em matéria orgânica, ou seja, o teor da DQO do substrato é constante.
- O volume do reator permite uma diluição da poluição, pois compostos com concentrações muito elevadas podem ser nocivas às bactérias.

O etanol é um composto totalmente solúvel, rapidamente biodegradável e facilmente assimilável pelos microrganismos presentes em sistemas de Lodos Ativos. Sua constante de saturação  $k_s$  teórica é igual a 1,6 mgDQO/L. (Pitter e Chudoba, 1990).

Nesta Tese, trabalhou-se com uma carga volumétrica constante igual a 0,380 KgDQO/m<sup>3</sup>.dia. Portanto, a concentração de substrato foi ajustada para cada fluxo de permeação para manter o valor da carga volumétrica constante. O sistema operou com fluxos de 5, 10 e 15 L/h.m<sup>2</sup> e por conseqüência, a DQO substrato foi 950, 475 e 317 mgDQO/L, respectivamente. Contudo, obtiveram-se valores de  $S_0$  bem superiores a constante de saturação  $k_s$  (1,6 mgDQO/L). Comportamento similar foi encontrado por Wisniewski (1996) e Leon-Cruz (1999).

O biorreator operou em contínuo e por conseqüência, o substrato foi adicionado continuamente na suspensão biológica. Portanto, a observação da velocidade do consumo de substrato ( $r_s$ ) torna-se de difícil alcance. Sendo assim, algumas considerações foram estipuladas.

Considerou-se um consumo total de etanol, pois este é facilmente assimilável. A velocidade de consumo de substrato,  $r_s$ , pode ser calculada então pela Equação 40, na qual, obteve-se um valor  $r_s$  constante e igual a 380 mg/L/dia (0,38 Kg/m<sup>3</sup>/dia).

$$r_s = \frac{Q \cdot S_0}{V}$$

Equação 40

Em que:

Q = vazão (m<sup>3</sup>/d)

S<sub>0</sub> = teor em DQO do substrato na alimentação (Kg/m<sup>3</sup>)

V = volume do reator (m<sup>3</sup>)

A velocidade de formação de biomassa ( $r_x$ ) e do rendimento de conversão observada ( $Y_{obs}$ ), é apresentada em seis estágios, devido à alteração das concentrações de sólidos, ocasionado pelas cinco purgas efetuadas e pelas alterações de fluxo de permeação numa mesma jornada. A Tabela 32 apresenta os valores de  $r_x$  e  $Y_{obs}$  obtidos, de acordo com as variações de parâmetros realizados no decorrer do experimento. O Anexo V apresenta a obtenção do  $r_x$ .

Tabela 32: Valores de  $r_x$  e  $Y_{obs}$ , ao longo das variações de funcionamento do BRM.

<b>Estágios</b>	<b>Período (dias)</b>	<b>Suspensão biológica</b>	<b>Fluxo (L/h.m<sup>2</sup>)</b>	<b><math>r_x</math> (mgSSV/L/dia)</b>	<b><math>Y_{obs}</math> mgSSV/mgDQO</b>
1	0 - 120	simples	5	37	0,097
2	214 - 244	FeCl <sub>3</sub> (50mg/L)	10	78	0,205
3	245 - 299	FeCl <sub>3</sub> (100mg/L)	10	28	0,074
4	300 - 334	FeCl <sub>3</sub> (50mg/L)	10	51	0,134
5	335 - 354	FeCl <sub>3</sub> + CA	10	118	0,311
6	355 - 380	FeCl <sub>3</sub> + CA	15	98	0,258

O tempo de aclimação dos microrganismos deve ser levado em consideração, pois as alterações do meio geradas pela modificação na suspensão biológica em termos de concentração e adição de adjuvantes, como também nas alterações de fluxo, promovem um certo estresse microbiano. Para cada período, tem-se então um valor de  $r_x$  e  $Y_{obs}$ . O período entre os dias 120 a 214 corresponde a alterações de fluxo numa mesma jornada, sendo assim, dificultando a obtenção de valores confiáveis para o  $r_x$  e  $Y_{obs}$ , portanto, o período referido não consta na Tabela 32.

A maior velocidade de formação de biomassa,  $r_x$ , encontrada foi 118 mgSSV/L/dia para suspensão biológica com adição de FeCl<sub>3</sub> e carvão ativo com fluxo

de permeação de 10 L/h.m<sup>2</sup>. Este resultado foi acompanhado do rendimento de conversão observado,  $Y_{obs}$ , com 0,311 mgSSV/mgDQO. Leon-Cruz (1999), também observou valores de  $Y_{obs}$  variados os quais estiveram entre 0,25 a 0,35 mgSSV/mgDQO. Outra exemplificação, Wisniewski (1996), obteve  $Y_{obs}$  igual a 0,34 mgSSV/mgDQO.

Esta grande variação nos valores de  $r_x$  e  $Y_{obs}$  deve-se à aclimação dos microrganismos a cada alteração sofrida no meio. A atividade dos microrganismos está em função de sua adaptação e de sua aclimação, que em condições favoráveis devem conduzir a uma melhor atividade (Tucek e Chudoba, 1969). Entretanto, para os reatores abertos, a estabilidade destes sistemas é tardia, pois as espécies presentes em uma cultura mista, vão entrar em competição entre si pelo substrato. Assim sendo, pode-se obter cinéticas diferentes, de acordo com as variações operacionais, pois isto depende da adaptação fisiológica de cada comunidade microbiana (Wisniewski, 1996).

O tempo de passagem hidráulica também apresenta uma grande importância, pois está correlacionado a uma seleção de espécies presentes enriquecendo uma ou outra população. Isto explica a existência de valores de constantes cinéticas pouco semelhantes encontrados em trabalhos científicos (Wisniewski, 1996; Ognier, 2002). No item (5.2.2.1) foi apresentado a população bacteriana presente na suspensão biológica, em que foi observado diferentes populações ao longo do tempo de operação do BRM.

- **Influência da fração  $S_0/X_0$**

A matéria orgânica residual é diretamente influenciada pela fração  $S_0/X_0$ , pois está intimamente relacionada ao crescimento bacteriano. De fato, os polímeros bacterianos que compõem a matéria orgânica residual são, geralmente, produzidos durante o período de crescimento e multiplicação celular (Hejzlar e Chudoba, 1986). A fração  $S_0/X_0$  favorece o crescimento e, igualmente, a produção de sub-produtos bacterianos. A fração  $S_0/X_0$  inferior a 3 significa um crescimento celular pouco significativo.

A Tabela 33 apresenta os valores obtidos da fração  $S_0/X_0$ . Devido as 5 purgas realizadas ao longo do experimento, a fração  $S_0/X_0$  é apresentada em 6 estágios. Pelos valores obtidos da fração  $S_0/X_0$ , observou-se que o crescimento celular na suspensão biológica do BRM foi extremamente baixo. Este resultado já era esperado, devido aos resultados obtidos na respirometria, em que foi observada respiração endógena. A fração  $S_0/X_0$  correspondente ao estágio 1 da Tabela 33 apresenta um grande desvio em relação aos outros valores. Isto se deve ao valor inicial  $X_0$  do estágio 1 ser muito baixo (1710 mg/L) em comparação aos  $X_0$  dos demais estágios (2 – 6), que apresentam um teor entre 8000 a 12000 mg/L.

Tabela 33: Apresentação dos valores da fração  $S_0/X_0$ .

<b>Estágios</b>	<b>Período (dias)</b>	<b>Suspensão Biológica</b>	<b>Fluxo (L/h.m<sup>2</sup>)</b>	<b><math>S_0/X_0</math> mgDQO/mgSSV</b>
1	0 - 120	simples	5	0,555
2	214 - 244	FeCl <sub>3</sub> (50mg/L)	10	0,058
3	245 - 299	FeCl <sub>3</sub> (100mg/L)	10	0,067
4	300 - 334	FeCl <sub>3</sub> (50mg/L)	10	0,105
5	335 - 354	FeCl <sub>3</sub> + CA	10	0,095
6	355 - 380	FeCl <sub>3</sub> + CA	15	0,063

### 5.2.2.10 Carga Mássica

A carga mássica ( $C_m$ ) foi calculada segundo a Equação 2 apresentada no item 3.2.4 da Revisão Bibliográfica e sua evolução ao longo do tempo é apresentada na Figura 46. Observou-se que a carga mássica decresce com o tempo de operação do BRM. Isto ocorreu porque a  $DQO_{\text{substrato}}$  e a vazão de entrada foram parâmetros arbitrados e controlados. Sendo assim, juntamente com a vazão tem-se um valor constante de  $0,380 \text{ KgDQO/m}^3 \cdot \text{dia}$ . Devido a estas considerações, a carga mássica acaba por ter uma relação inversamente proporcional aos sólidos suspensos totais. A Figura 46 mostra que o BRM iniciou com uma  $C_m$  de  $0,19 \text{ d}^{-1}$  e manteve-se entre  $0,03$  e  $0,05 \text{ d}^{-1}$  devido ao teor de SST estar entre  $8.000$  a  $12.000 \text{ mg/L}$ , aproximadamente.

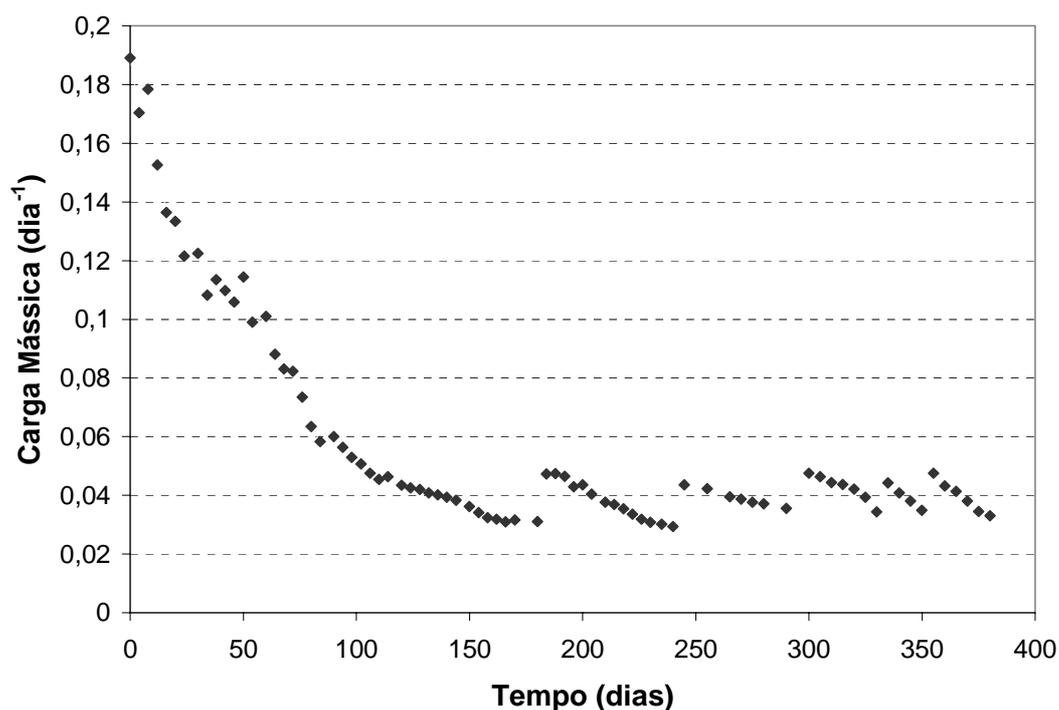


Figura 46: Evolução da carga mássica ao longo do tempo de operação do BRM.

## **6. CONCLUSÕES, RECOMENDAÇÕES E PERSPECTIVAS**

## 6.1 CONCLUSÕES

Os japoneses foram os precursores do Bioreator a Membrana (BRM) e no final da década de 90 muitos estudos foram realizados na Europa. O desenvolvimento do BRM é promissor e acredita-se que sua aplicação em escala real será expressiva, em poucos anos. O LaRA-UFSC tendo uma visão proativa desenvolveu estudos em parceria com a França para compreender um pouco desta tecnologia e trazê-la para o Brasil. Esta tese apresenta-se como uma contribuição inicial para a compreensão do processo BRM e seguimento de trabalhos futuros.

O estudo da colmatação das membranas foi realizado com êxito. As resistências foram os parâmetros utilizados para analisar a colmatação das membranas. Primeiramente, foi realizada uma variação de fluxos de permeação: 5, 10 e 15 L/h.m<sup>2</sup> para uma suspensão sem adição de adjuvantes. Observou-se que o BRM pode operar em longo período (120 dias) com baixo fluxo de permeação (5 L/h.m<sup>2</sup>) e com teor de SST pouco elevado (2.000 – 9.000 mg/L), para uma suspensão biológica simples. Nestas condições, a  $R_{total}$  foi constante e igual a  $1,5E^{+12} m^{-1}$ . Porém, o aumento de fluxos de permeação, 10 e 15 L/h.m<sup>2</sup>, com teor de SST a partir de 10.000 mg/L, conduziu à um aumento do depósito de partículas sobre as membranas. A colmatação irreversível foi observada aos 150 dias de operação com o fluxo de permeação a 15 L/m<sup>2</sup>.h e sólidos suspensos totais acima de 11.000 mg/L.

A influência do FeCl<sub>3</sub> e carvão ativo sobre o fenômeno da colmatação foi estudada. Observou-se que estes adjuvantes minimizaram a colmatação das membranas. As resistências foram menores quando comparadas ao experimento sem adjuvantes. A  $R_{total}$  com FeCl<sub>3</sub> foi 1,5 vez menor em relação à  $R_{total}$  sem FeCl<sub>3</sub> e o tempo de experimento com este adjuvante foi 6 vezes superior. O valor da  $R_{total}$  com FeCl<sub>3</sub> e carvão ativo foi 3 vezes menor quando comparado ao experimento com apenas FeCl<sub>3</sub> e 5 vezes menor em relação ao experimento sem a presença de adjuvantes. Estes adjuvantes permitiram operar com fluxo de permeação à 15 L/h.m<sup>2</sup> com resistências baixas. Fotografias das membranas colmatadas mostraram pouca quantidade de torta aderida às membranas para os experimentos com adição de FeCl<sub>3</sub> e carvão ativo. Conclui-se que a ação destes adjuvantes contribuiu para diminuir a colmatação das membranas e permitir operação com maiores fluxos.

O procedimento de limpeza das membranas com uso de NaOH à 4 g/L, ácido cítrico à 2% e hipoclorito de sódio a 200 ppm foi eficiente na recuperação das membranas. Observou-se que, para todas as cinco limpezas realizadas ao longo do experimento, a resistência total retornou ao seu valor inicial.

A caracterização microbiológica da suspensão biológica foi realizada com sucesso e constatou-se a presença de ciliados e rotíferos. Na caracterização de flocos, observou-se flocos com morfologia compacta e bordas definidas para a suspensão simples e flocos menos coesos na presença de  $\text{FeCl}_3$  e/ou carvão ativo na suspensão.

O crescimento celular observado na suspensão biológica do BRM foi baixo, uma vez que a fração  $S_0/X_0$  foi inferior a 1 mgDQO/mgSSV ao longo do experimento. O BRM operou na fase de respiração endógena. Com o baixo crescimento celular, há uma baixa produção de biomassa e por conseqüência ocorre uma menor colmatação nas membranas. Por este motivo, para um BRM, é interessante operar na fase de respiração endógena, com baixos valores de  $C_m$  e fração  $S_0/X_0$ .

Análises granulométricas da suspensão biológica auxiliaram na compreensão da colmatação. Observou-se que o diâmetro médio dos flocos da suspensão biológica apresenta valores superiores em relação ao tamanho dos poros das membranas ( $0,1 \mu\text{m}$ ) do BRM. Flocos com tamanho inferior a  $1 \mu\text{m}$  estavam presentes na suspensão, porém na proporção de 1% em relação ao total da amostra. O estresse hidrodinâmico gerado no BRM conduziu à uma quebra e desestruturação de flocos da suspensão biológica com ou sem adição de adjuvantes. A adição de  $\text{FeCl}_3$  proporcionou um aumento no tamanho médio dos flocos de 33 a  $52 \mu\text{m}$ .

As análises da qualidade do permeado mostraram, ao longo de todo experimento, valores de DQO inferiores a  $25 \text{mgO}_2/\text{L}$ , com uma média de  $9,25 \text{mgO}_2/\text{L}$ , e valores inferiores a 1 NTU para a turbidez, para todas as suspensões testadas no BRM. O permeado apresentou uma boa qualidade, em que pode-se indicar uma aplicação para reúso não potável. Sugere-se aplicação do permeado obtido pelo BRM em irrigações de áreas com acesso restrito ou controlado do público, uso recreacional sem contato direto com a água ou uso industrial, como resfriamento de caldeiras, por exemplo.

A simulação de resistências testada pelo modelo ASM-3 apresentou resultados próximos aos experimentais para o experimento sem adição dos adjuvantes. A ação da floculação e adsorção promovida pelo  $\text{FeCl}_3$  e carvão ativo sobre as partículas da

suspensão biológica não são consideradas no modelo aplicado, sendo assim, os resultados apresentaram grandes desvios, para os ensaios com estes adjuvantes. A simulação de dados direcionada para o BRM ainda requer estudos mais aprofundados.

Como conclusão geral, os objetivos desta Tese foram almeçados e a pesquisa iniciada irá gerar trabalhos futuros, contribuindo para a pesquisa no Brasil e em particular no LARA – UFSC.

## 6.2 RECOMENDAÇÕES

O tratamento e a minimização do lodo representam um desafio para as estações de tratamento de esgoto, devido aos fatores econômicos, ambientais e de regulamentares. O biorreator à membrana pode ser aplicado no tratamento de esgotos e contribuir na redução do excesso de produção de lodo. Portanto, pesquisas direcionadas a minimização do lodo é uma recomendação de estudo que pode ser explorada em trabalhos futuros. Para tanto, sugere-se o uso de uma carga volumétrica baixa, como também uma idade de lodo elevada, como observado por Wei *et al.*, 2003 e Yoon, 2003.

Uma análise de custo aprofundada é de grande importância para o desenvolvimento dos bioreatores a membrana. Alguns trabalhos iniciais foram realizados, entretanto há muito a ser explorado (Rossi *et al.*, 2002; Yoon *et al.*, 2004). Os custos para a implantação e operação do BRM, bem como a comparação com outros processos, como Lodos Ativados, podem ser tópicos de estudo para uma análise de custo aprofundada.

A modelagem do BRM vem sendo discutida, porém há muito a ser estudado (Lee *et al.*, 2002; Gehlert e Hapke, 2002; Wintgens *et al.*, 2003). A colmatção nas membranas, bem como a polarização de concentração, são dificuldades enfrentadas na execução de modelos matemáticos, entre outros. O tipo de efluente e suas características físico-químicas são parâmetros que também interferem na formação de hipóteses e equações para a construção e execução de um modelo. Sendo assim, a modelagem de um bioreator a membrana é um assunto importante para continuar a ser estudado.

E por fim, estudos direcionados ao tratamento de efluentes como têxteis e alimentícios, pode interessar à indústria.

### 6.3 PERSPECTIVAS

A água de reúso é um mercado muito importante que vêm abrindo um espaço cada vez mais expressivo. O BRM além de realizar um tratamento biológico do efluente, proporciona condições físico-químicas e microbiológicas adequadas para obtenção de um permeado que pode ser reutilizado. O esgotamento de novos mananciais está levando muitas empresas de saneamento básico a considerar o uso de sistemas filtrantes, como BRM, para reciclar as águas residuárias.

Conforme a grande preocupação mundial com a falta de água na Terra em poucos anos, o reúso de água torna-se inevitável. Para contribuir com o uso racional da água, o uso do BRM no campo doméstico e industrial, apresenta uma perspectiva de crescimento vertiginoso em pesquisas e aplicação em escala real.

## **7. ANEXOS**

## ANEXO I

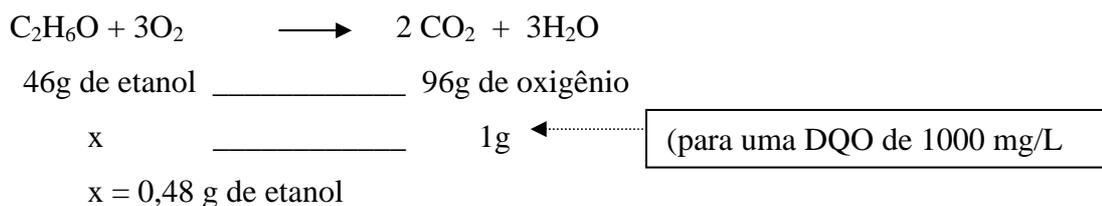
- **Composição e preparação do substrato sintético:**

- ✓ Composição:

A composição de base do substrato corresponde ao etanol ( $C_2H_5OH$ ), como fonte de carbono, e hidrogeno-ortofosfato de diamônio:  $((NH_4)_2HPO_4)$ , como fonte de nutrientes, e água de torneira a fim de obter uma  $DQO_{substrato}$  igual a 950 mg/L. No decorrer do experimento, foi adicionado na composição do substrato os adjuvantes: cloreto férrico ( $FeCl_3$ ) e carvão ativo.

- ✓ Preparação:

- ❖ **Etanol:  $C_2H_5OH$**



Cálculo do volume:

$$V = \text{mol} / \text{densidade} = 0,48 / 0,81 = 0,59 / 0,95\% = 0,62 \text{ mL}$$

V = 0,62 mL de etanol para cada litro do tanque de alimentação.

Ex: para o reservatório de alimentação de 90L, utilizou-se 55,8 mL de etanol

- ❖ **Hidrogeno-ortofosfato de diamônio:  $(NH_4)_2HPO_4$**

Para o reservatório de alimentação de 90 litros, utilizou-se 7,5 g de  $(NH_4)_2HPO_4$

- ❖ **Cloreto férrico:  $FeCl_3$**

Utilizado em duas concentrações: 50 e 100 mg/L

- ❖ **Carvão ativo granulado**

Utilizado na concentrações: 50 mg/L

## ANEXO II

- **Exemplificação do cálculo experimental das resistências:**

- Período = 150 dias de experimento.
- Emprego da Lei de Darcy:

$$R_{total} = \frac{PTM}{\mu \cdot F}$$

Em que:

$R_{total}$  = resistência total ( $m^{-1}$ )

PTM = pressão transmembrana (Pa)

$\mu$  = viscosidade (Pa/s) =  $10^{-3}$  Pa/s (período = 150dias)

F = fluxo (m/s) = 15 (L/h/m<sup>2</sup>) =  $4,166E^{-6}$  m/s (período = 150dias)

Para o valor de  $\Delta P$  obtido, aplica-se a Lei de Darcy e obtém-se as resistências

- $R_{total}$

PTM (Pa)	$R_{total} (m^{-1})$
30000	7,2E+12

- $R_{interna} + R_{membrana}$

PTM (Pa)	$R_{interna} + R_{membrana} (m^{-1})$
11000	2,64E+12

- $R_{membrana}$

PTM (Pa)	$R_{membrana} (m^{-1})$
2000	4,8E+11

- $R_{torta}$ , aplica-se a equação:  $R_{torta} = R_{total} - (R_{interna} + R_{membrana})$

$R_{torta} (m^{-1})$
4,56E+12

- $R_{interna}$ , aplica-se a equação:  $R_{interna} = R_{total} - (R_{torta} + R_{membrana})$

$R_{interna} (m^{-1})$
2,16E+12

### ANEXO III

- **Carga aplicada ao BRM**

A carga aplicada é sempre constante: 0,38 Kg/m<sup>3</sup>.dia. Para tanto, deve-se calcular a DQO de entrada quando os fluxos de permeação são alterados, para manter a carga aplicada constante.

A equação da carga aplicada segue abaixo:

$$Carga = \frac{Q_{entrada} \cdot DQO_{entrada}}{V_{bioreator}}$$

Sendo assim, para os 3 fluxos de permeação: 5, 10 e 15 L/h.m<sup>2</sup> utilizados, temos:

Fluxo de permeação (L/h.m <sup>2</sup> )	Q <sub>entrada</sub> (L/dia)	V <sub>bioreator</sub> (L)	DQO <sub>entrada</sub> (mg/L)	Carga aplicada	
				mg/l.dia	Kg/m <sup>3</sup> .dia
5	12	30	950	380	0,38
10	24	30	475	380	0,38
15	36	30	317	380	0,38

## ANEXO IV

- **Idade do Lodo**

A idade do lodo experimental foi calculada pela equação abaixo:

$$\theta_c = \frac{V}{Q_w}$$

Em que:

$\theta_c$  = idade do lodo (d)

V = volume do biorreator ( $m^3$ )

$Q_w$  = taxa de extração da suspensão biológica ( $m^3/d$ )

Para calcular a taxa de extração:

$$Q_w = \frac{\text{volume de extração da suspensão biológica}}{\text{Período total da extração}}$$

$$Q_w = \frac{41 \text{ litros}}{380 \text{ dias}} = 0,1 \text{ L/dia}$$

O volume de extração da suspensão biológica envolve as purgas e as amostras da suspensão biológica retiradas para as análises de DQO, SST, microscopia, granulometria, etc.

Sendo que:

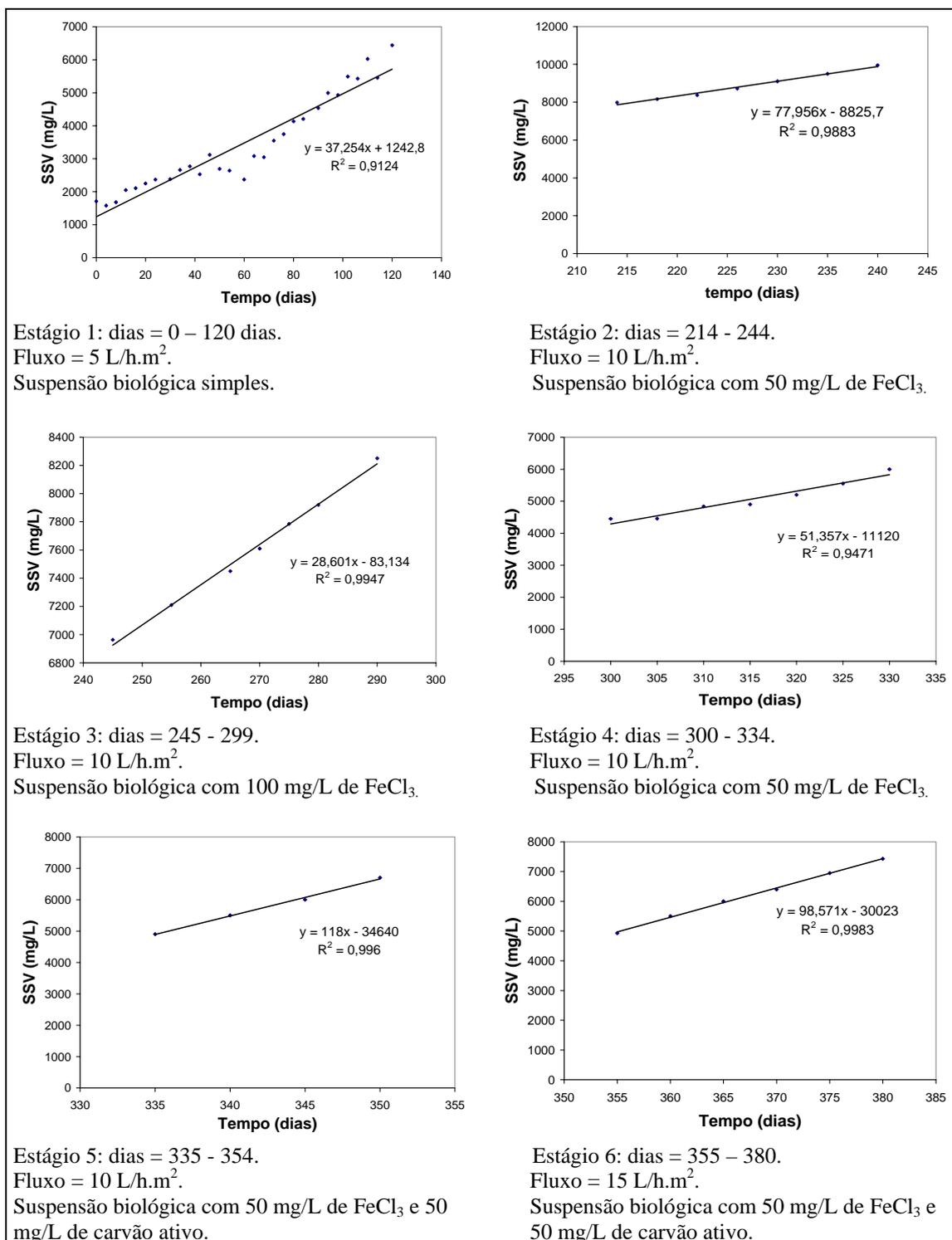
$$V_{\text{biorreator}} = 30 \text{ litros}$$

Então:

$$\theta_c = \frac{30 \text{ (L)}}{0,1 \text{ (L/dia)}} = 300 \text{ dias}$$

## ANEXO V

- Velocidade de formação da biomassa ( $r_x$ ):



## ANEXO VI

- **Resultados brutos das DQO, SST, SSV, T e pH em função do tempo de operação do BRM:**

T (dias)	DCO <sub>total</sub> (mg/l)	DCO <sub>perm.</sub> (mg/l)	DCO <sub>soluv.</sub> (mg/l)	DCO <sub>subst.</sub> (mg/l)	SST (mg/l)	SSV (mg/l)	Temp °C	pH BRM	pH Subst.
0	3774	12	37	934	2010	1710	25	7,33	7,04
4	3463	15	28	962	2231	1580	24	7,54	7,03
8	3977	11	30	953	2130	1680	23	7,82	7,05
12	4058	19	42	951	2490	2050	24	7,41	7,09
16	4267	9	33	917	2786	2108	24	7,73	7,06
20	4539	2	40	973	2850	2250	25	8,01	7,25
24	4438	7	38	949	3127	2367	26	8,04	7,28
30	4137	5	41	944	3104	2380	25	7,75	7,05
34	4811	8	32	952	3511	2661	25	8,11	7,06
38	5331	12	26	968	3347	2770	24	8,09	7,04
42	5046	6	31	957	3460	2530	24	7,51	7,09
46	5187	7	39	939	3589	3119	23	8,09	7,22
50	4975	14	42	945	3322	2692	27	7,7	7,12
54	5926	19	49	934	3840	2640	26	8,06	7,01
60	5656	8	43	951	3762	2372	25	7,44	7,08
64	6765	5	25	950	4312	3082	23	8,01	7,19
68	6261	11	24	959	4575	3045	22	7,75	7,16
72	6734	2	31	950	4617	3547	21	7,62	7,13
76	7662	7	40	949	5176	3746	25	7,63	7,13
80	7578	9	27	968	5984	4134	23	8	7,2
84	8201	15	30	957	6515	4205	23	7,99	7,19
90	8321	7	22	978	6327	4537	20	7,52	7,08
94	8039	8	28	952	6745	4995	22	7,67	7,07
98	8865	5	25	954	7180	4930	23	7,92	7,03
102	9045	7	15	951	7492	5492	19	7,94	7,05
106	9706	12	21	944	7989	5429	17	8,09	7,33
110	9461	9	22	951	8375	6025	20	7,88	7,09
114	9920	8	43	965	8203	5453	20	7,77	7,35
120	10334	8	17	963	8740	6440	19	7,35	6,92
124	10640	2	42	450	8923	6813	22	7,88	7,32
128	11956	6	33	450	9044	6574	20	7,5	7,15
132	11260	5	35	450	9307	7167	19	7,43	7,05
136	11560	12	31	450	9465	7615	18	7,7	7,25
140	11870	15	40	300	9652	7950	19	7,85	7
144	12673	14	19	300	9920	8010	17	7,4	6,8
150	12790	10	34	300	10480	8440	18	7,85	6,96
154	12847	7	15	*	11130	8583	18	7,4	7
158	13100	17	23	*	11745	9630	16	8	6,9
162	13637	16	34	*	11920	9780	19	7,43	6,95
166	14000	9	49	*	12300	9950	14	8,01	7,12
170	13930	10	18	*	12015	10185	18	7,5	7,19

T (dias)	DCO <sub>total</sub> (mg/l)	DCO <sub>perm.</sub> (mg/l)	DCO <sub>soluv.</sub> (mg/l)	DCO <sub>subst.</sub> (mg/l)	SST (mg/l)	SSV (mg/l)	Temp °C	pH BRM	pH Subst.
180	14160	4	24	*	12250	10610	17	8,02	7,21
184	9000	7	21	*	8050	6180	16	7,89	7,09
188	9620	11	35	*	8023	6893	15	7,5	6,86
192	10090	11	44	*	8175	6135	14	7,3	6,91
196	9970	9	32	*	8850	6540	15	7,95	7,23
200	10490	12	19	*	8730	6690	16	7,93	7,05
204	11010	8	20	*	9410	6960	14	7,76	7,08
210	11110	3	16	*	10080	7540	16	7,04	6,34
214	11950	7	11	*	10320	7980	14	7,15	6,58
218	12300	5	22	930	10730	8160	15	7,19	6,45
222	13056	10	18	955	11310	8370	15	7,03	6,42
226	13896	5	25	926	11950	8720	16	7,01	6,53
230	14600	3	32	945	12340	9100	17	7,12	6,39
235	14800	7	24	935	12600	9500	14	7,09	6,58
240	15050	2	19	951	12930	9950	15	7,15	6,55
245	10180	11	16	450	8710	6963	16	7,16	6,72
255	10350	5	28	450	9000	7210	21	7,3	6,65
265	11000	8	31	450	9630	7450	18	7,37	6,55
270	11155	6	25	450	9810	7610	20	7,45	6,51
275	11280	12	41	450	10085	7785	21	7,3	6,45
280	11300	9	36	450	10235	7920	22	7,14	6,42
290	11515	21	45	450	10700	8250	21	7,18	6,62
300	5120	15	52	460	8000	4450	14	7,11	6,85
305	5200	12	49	480	8200	4460	20,1	7,62	6,8
310	5600	25	35	450	8570	4840	20,2	7,4	7,1
315	5800	20	39	500	8700	4900	19	8,05	7,15
320	6000	14	42	470	9020	5200	16	8,16	6,67
325	6225	9	56	460	9650	5550	17	8,12	7,15
330	6550	5	48	460	11050	6000	20	8,05	7,31
335	5300	8	15	500	8600	4900	18	7,77	7,3
340	5900	9	14	500	9300	5500	20	8,05	7,8
345	6700	14	18	460	10000	6000	21	8,06	7,3
350	7500	9	11	460	10900	6700	21	8,01	7,4
355	5250	10	12	470	8000	4930	23	8,01	7,5
360	6400	8	15	320	8790	5500	22	7,54	7,84
365	7850	2	5	320	9200	6000	22	7,35	7,75
370	9000	4	9	320	10000	6400	21	7,38	7,65
375	10150	4	10	320	11000	6950	20	7,49	7,25
380	11300	6	12	320	11500	7430	22	7,05	7,11

\* entre os dias 150 a 214, não consta os valores da DCO<sub>substrato</sub>, pois neste período, trabalhou-se com as 3 vazões (5, 10 e 15 L/m<sup>2</sup>.h) na mesma jornada. E por esta razão, há 3 concentrações diferentes na mesma jornada.

## ANEXO VII

- **Resultados das PTM, fluxo e  $R_{total}$  em função do tempo de operação do BRM:**

<b>Tempo (dias)</b>	<b>PTM (bar)</b>	<b>PTM (Pa)</b>	<b>Fluxo (L/m<sup>2</sup>.h)</b>	<b><math>R_{total}</math> (m<sup>-1</sup>)</b>
0	0,02	2000	5	1,440E+12
7	0,02	2000	5	1,440E+12
14	0,02	2000	5	1,440E+12
28	0,02	2000	5	1,440E+12
35	0,02	2000	5	1,440E+12
42	0,02	2000	5	1,440E+12
49	0,02	2000	5	1,440E+12
60	0,02	2000	5	1,440E+12
67	0,02	2000	5	1,440E+12
74	0,02	2000	5	1,440E+12
81	0,02	2000	5	1,440E+12
90	0,02	2000	5	1,440E+12
97	0,02	2000	5	1,440E+12
104	0,02	2000	5	1,440E+12
111	0,02	2000	5	1,440E+12
118	0,02	2000	5	1,440E+12
125	0,1	10000	10	3,600E+12
128	0,1	10000	10	3,600E+12
132	0,1	10000	10	3,600E+12
132	0,02	2000	5	1,440E+12
136	0,02	2000	5	1,440E+12
139	0,21	21000	15	5,040E+12
142	0,21	21000	15	5,040E+12
145	0,21	21000	15	5,040E+12
148	0,3	30000	15	7,200E+12
148	0,04	4000	5	2,880E+12
150	0,04	4000	5	2,880E+12

**Nota:** entre os dias 150 a 214, não consta os valores dos parâmetros apresentados na tabela acima, pois neste período, trabalhou-se com as 3 vazões (5, 10 e 15 L/m<sup>2</sup>.h) na mesma jornada, dificultando os cálculos para  $R_{total}$ .

<b>Tempo (dias)</b>	<b>PTM (bar)</b>	<b>PTM (Pa)</b>	<b>Fluxo (L/h/m<sup>2</sup>)</b>	<b>R<sub>total</sub> (m<sup>-1</sup>)</b>
214	0,03	3000	10	1,080E+12
222	0,03	3000	10	1,080E+12
230	0,04	4000	10	1,440E+12
240	0,05	5000	10	1,800E+12
245	0,06	6000	10	2,160E+12
250	0,06	6000	10	2,160E+12
255	0,06	6000	10	2,160E+12
260	0,06	6000	10	2,160E+12
260	0,06	6000	10	2,160E+12
265	0,06	6000	10	2,160E+12
270	0,06	6000	10	2,160E+12
275	0,06	6000	10	2,160E+12
275	0,07	7000	10	2,520E+12
280	0,07	7000	10	2,520E+12
285	0,07	7000	10	2,520E+12
285	0,08	8000	10	2,880E+12
290	0,08	8000	10	2,880E+12
300	0,08	8000	10	2,880E+12
300	0,08	8000	10	2,880E+12
305	0,08	8000	10	2,880E+12
310	0,09	9000	10	3,240E+12
315	0,09	9000	10	3,240E+12
320	0,09	9000	10	3,240E+12
325	0,09	9000	10	3,240E+12
330	0,02	2000	10	7,200E+11
335	0,02	2000	10	7,200E+11
340	0,02	2000	10	7,200E+11
345	0,02	2000	10	7,200E+11
350	0,05	5000	15	1,200E+12
355	0,05	5000	15	1,200E+12
365	0,05	5000	15	1,200E+12
370	0,07	7000	15	1,680E+12
380	0,07	7000	15	1,680E+12

## **8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. **ALI, A. et all.** Potabilisation des eaux de surface par couplage microfiltration – électrolyse, In:- Interfiltra – Intermembrane. Paris, 1994. Recueil des Conférences, p.186-191, 1994.
2. **APTEL, P.; MOULIN, P.; QUEMENEUR, F.** Micro et Ultrafiltration: Conduite des Essais Pilotes Traitements des Eaux et Effluents. Les Cahiers du Club Français des Membranes N°2. 102p, 2002.
3. **ATKINSON, B.; DAVIES, I.J.** Chem. Engrs. 52, 248-268. 1974.
4. **AYA, H.** Modular membranes for self-contained reuse systems. Wat. Qual. Int. 4, 21-22. 1994.
5. **BELFORD, G.; DAVIS, R.H.; ZYDNEY, A.L.** The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration. Journal of Membrane Science. 96, 1-58. 1994.
6. **BOLLER, M.** Removal of organic matter by physico – chemical mechanisms in wastewater treatment plants. Wat.Sci.Tech. Vol. 27, N°11, pp167-183, 1993.
7. **BOWEN W.R., HILAL N., LOVITT R.W., WRIGHT C.J.,** Characterisation of membrane surfaces: direct measurement of biological adhesion using an atomic force microscope, Journal of Membrane Science, vol 154, 205-212. 1999.
8. **BRAILE, P.M; CAVALCANTI, J.E.W.A.** Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo – SP, 764p, 1979.
9. **BUISSON, H.; COTE, P.; PRADERIE, M.; PAILLARD, H.** The use of membranes for upgrading wastewater treatment plants. IAWQ Conference on Upgrading of Water and Wastewater System. May 25-28, Kalmar, 1997.
10. **CHAIZE, S.; HUYARD, A.** Membrane Bioreactor on Domestic Wastewater Treatment Sludge Production and Modeling Approach. Water Sci. Technol. N° 23, 1591 – 1600, 1991.
11. **CHENG, T.W.; YEH, H.M.; GAU, C.T.** Flux analysis by modified osmotic-pressure model for laminar ultrafiltration of macromolecular solutions. Separation and Purification Technology. 13, 1-8. 1998.
12. **CHIEMCHAI SRI, C.; WONG, Y.K.; URASE, T.; YAMAMOTO, K.** Organic Stabilization and Nitrogen Removal in Membrane Separation

- Bioreactor for Domestic Wastewater Treatment. *Water Sci. Technol.* N° 25 (10), 231 – 240, 1992.
13. **CHIEMCHAISRI, C.; YAMAMOTO, K.; VIGNESWARAN, S.** Household Membrane Bioreactor in Domestic Wastewater Treatment. *Water Sci. Technol.* N° 27 (1), 171 – 178, 1993.
  14. **CHURCHHOUSE, S.; WILDGOOSE, D.** Membrane Bioreactors Progress from the Laboratory to Full Scale Use. *Membrane Technol.*, 111; 4-8, 1999.
  15. **CICEK, N.; MACOMBER, J.; DAVEL, J.; SUIDAN, M.T.; AUDIC, J.; GENESTET, P.** Effect of solids retention time on the performance and biological characteristics of a membrane bioreactor. *Water Science and Technology*. Vol. 43, N° 11, pp43-50, 2001.
  16. **CLARK, W.M.; BANSAL, A.; SONTAKKE, M.; MA, Y.H.** Protein adsorption and fouling in ceramic ultrafiltration membranes. *Journal of membrane Science*. 55, 21-38. 1991.
  17. **CÔTÉ, P.; THOMPSON, D.** Wastewater Treatment Using Membranes: the North American Experience. *Wat. Sci. Tech.*, 41:209-215, 2000.
  18. **DE SOUZA MELO, H.** Contribution à la modélisation des processus de traitement biologique des effluents II. Etude des inhibiteurs. Thèse de Doctorat. INSA – Toulouse. 1984.
  19. **DEFRANCE, L.; JAFFRIN, M.Y.** Comparison between filtration at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux: application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*. 152, 203-210. 1999.
  20. **EIKELBOOM, D. H.** Process control of activated sludge plants by microscopic investigation. IWA Publishing. 2000.
  21. **ELMALEH, S.; ABDELMOUMNI, L.** Experimental Test to Evaluate Performance of an Anaerobic Reactor Provided With an External Membrane Unit. *Wat. Sci. Tech.* 38:385-392, 1998.
  22. **FAN, X-J; URBAIN, V.; QUIAN, Y.; MANEM, J.** Ultrafiltration of Activated Sludge with Ceramic Membranes in a Cross Flow Membrane Bioreactor Process. *Water Science & Technology*. First World Water Congress, Vol. 43, N° 10-11, pp 243-250, 2000.

23. **FANE, A.G.** Pressure driven membrane process – microfiltration, ultrafiltration and reverse osmosis. ELAN – 1<sup>st</sup> Latin American on Membrane Processes – Rio de Janeiro, 3-6 Aug. 1994.
24. **FIESSINGER, F.** Coagulation. Proc. AIDE KYOTO. 32-37. 1979.
25. **GEHLERT, G.; HAPKE, J.** Mathematical modeling of a continuous aerobic membrane bioreactor for the treatment of different kinds of wastewater. Desalination. 146, pp 405 – 412, 2002.
26. **GRAY, N.F.** Activated Sludge Theory and Practice. Oxford University Press, 272p, 1990.
27. **GUIGUI, C.; ROUCH, J.C.; DURAND-BOURLIER, L.; BONNELYE, V.; APTEL, P.** Impact of coagulation conditions on the in-linecoagulation UF process for drinking water production. Desalination. 147, 95-100. 2002.
28. **HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R.** Processos de Separação com Membranas. COPPE – UFRJ, 200p, 1997.
29. **HANEMAAIJER, J.H.; ROBBERTSEN, T.; VAN DEN BOOMGAARD, T.H.; GUNNINK, J.W.** Fouling of ultrafiltration membranes. The role of protein adsorption and salt precipitation. Journal of Membrane Science. 40, 199-217. 1989.
30. **HEJZLAR, J.; CHUDOBA, J.** Microbial polymers in the aquatic environment – I. Production by activated microorganisms under different conditions. Wat. Res. 20,10, 1209-1216. 1986.
31. **HERRERO, C.; PRADANOS, P.; CALVO, J.I.; TEJERINA, F.; HERNANDEZ, A.** Flux decline in protein microfiltration: influence of operative parameter. Journal of Colloid and Science. 187, 344-351. 1997.
32. **HODGSON, P.H.; LESLIE, G.L.; SCHNEIDER, R.P.; FANE, A.G.; FELL, C.J.D.; MARSHALL, K.C.** Cake resistance and solute rejection in bacterial microfiltration: The role of the extracellular matrix. Journal of Membrane science. 79, 35-53, 1993.
33. **IRITANI, E.; TACHI, S.; MURASE, T.** Influence of protein adsorption on flow resistance of microfiltration membrane. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 89, 15-22. 1994.

34. **JORDÃO, E.P.; PESSOA, C.A.** Tratamentos de esgotos domésticos. ABES. 3<sup>o</sup> edição. 1995.
35. **JUDD, S.J.; HILLIS, P.** Optimization of combined coagulation and microfiltration for water treatment. *Water Research*, 35(12):2895-2904. 2001.
36. **JULIANO, L.N.** Preparação e caracterização de membranas para clarificação de sucos de frutas. Universidade Federal de Santa Catarina. Dissertação, 85p, 2000.
37. **KELLY, S.T.; ZYDNEY, A.L.** Mechanisms for BSA fouling during microfiltration. *Journal of Membrane Science*. 107, 115-127. 1995.
38. **KIM, J.S.; LEE, C.H.; CHUN, H.D.** Comparison of ultrafiltration characteristics between activated sludge and BAC sludge. *Water Research*. 32, 11, 3443-3451. 1998.
39. **KOROS, W.J. ; MA, Y.H. ; SHIMIDZU, T.** Terminology for membranes and membrane processes. *Journal of Membrane Science*. Vol. 20, pp149-159, 1996.
40. **KOSSEN, N.W.F.** Oxygen transport into bacterial flocs and biochemical oxygen consumption » *Prog. Wat. Tech.*, 11,9,9-22, 1979.
41. **KRAUTH, K.; STAB, K.F.** Pressurised Bioreactor With Membrane Filtration for Wastewater Treatment. *Water Res.* N° 27, 405 – 411, 1994.
42. **KUNIKANE, S. et all.** A comparative study on the application of membrane technology to the public water supply. *Journal of Membrane Science*, n. 102, p.149-154, 1995.
43. **LACOSTE, B.** Étude d'un procédé de traitement des eaux usées sur membranes minérales par couplage microfiltration ou ultrafiltration tangentielle et systèmes biologiques en aérobie. Montpellier. 227p. Thèse. Université de Montpellier II – France, 1992.
44. **LAPOLLI, F. R.** Biofiltração e Microfiltração Tangencial para Tratamento de Esgotos. 186p. Tese. Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo – SP, 1998.
45. **LAPOLLI, F.R.** Sistema Especialista Difuso para Controle de Estações de Tratamento de Esgotos pelo Processo de Lodos Ativados. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina. 80p. 1993.
46. **LEE, J.C.; KIM, J.S.; KAN, I.J.; CHO, M.H.; PARK, P.K.; LEE, C.H.** Potential and Limitations of Alum or Zeolite Addition to Improve the

- Performance of a Submerged Membrane Bioreactor. *Water Science and Technology*. Vol. 43 N°11, 59 – 66, 2001.
47. **LEE, Y.; CHO, J.; SEO, Y.; LEE, J.W.; AHN, K-H.** Modeling of submerged membrane bioreactor process for wastewater treatment. *Desalination*. 146, pp 451 - 457, 2002.
48. **LEON-CRUZ, A.** Le bioreacteur a membranes; Etude de cinetiques reactionnelles en anoxie et identification des parametres de controle du procede. Aplication au traitement des eaux. Thèse. Université Montpellier II. 1999.
49. **LEVEAU J.Y.; BOUIX, M.** Cinétiques microbiennes. *Biotechnologie*. 4<sup>ème</sup> ed. Tec. Doc. Lavoisier. Paris. 1993.
50. **LIU, R.; HUANG, X.; SUN, Y.F.; QIAN, Y.** Hydrodynamic effect on sludge accumulation over membrane surfaces in a submerged membrane bioreactor. *Process Biochemistry*. 39, 157-163. 2003.
51. **LIVINGSTON, A.G.** Extractive membrane bioreactors : A new process technology for detoxifying chemical industry wastewaters. *J. Chem. Tech. Biotech.* 60, 117-124. 1994.
52. **MAGARA, Y.; ITOH, M.** The effect of Operational Factors on Solid/Liquid Separation by Ultramembrane Filtration in a Biological Denitrification System for Collected Human Excreta Treatment Plants. *Water Sci. Technol.* N° 23, 1583 - 1590, 1991.
53. **MARTINEZ, F.; MARTIN, A.; PRADANOS, P.; CALVO, J.I.; PALACIO, L.; HERNANDEZ, A.** Protein adsorption and deposition onto microfiltration membranes: the role of solute-solid interaction. *Journal of Colloid and Interface Science*. 221, 254-261, 2000.
54. **McCORMICK, A.B.** Economic Reuse of Municipal Wastewater in an Urban Environment, 1999, in: SCHNEIDER, R.P.; TSUTIYA, M.T. *Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reuso*. 1º Ed. – São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 234p, 2001.
55. **McDONOGH, R.; SEHAULE, G.; FLEMMING, H.C.** The permeability of biofouling layers on membranes. *Journal of Membranes Sciences*. 87, 199-217. 1994.

56. **METCALF and EDDY, INC.** Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse. New Delhi, Tata McGraw-Hill. 920p. 1979.
57. **MÖCKEL, D.; STAUDE, E.; GUIVER, M.D.** Static protein adsorption, ultrafiltration behavior and cleanability of hydrophilized polysulfone membrane. *Journal of Membrane Science*. 158, 63-75, 1999.
58. **NAGAOKA, H.; UEDA, S.; MIYA, A.** Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process. *Wat. Sci. Tech.* 34, 165-172. 1996.
59. **OGNIER S.** Contribution pour le controle dynamique du colmatage en bioreacteur à membranes, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, France. 2002.
60. **OGNIER S., WISNIEWSKI C.; GRASMICK A.** Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: a local critical flux concept. *Journal Membrane Science*, 229, 171-177. 2004.
61. **PARAMESHWARAN, K.; VISVANATHAN, C.; BEN AIM, R.** Membrane as Solid/Liquid Separator and air Diffuser in a Bioreactor. *J. Environ. Eng.* 1998.
62. **PARIS, J.** Etude et modélisation des mécanismes de transfert de matière en ultrafiltration. Thèse. Université de Droit, d'Economie et des Sciences d »Aix-Marseille. 2001.
63. **PERSON, K.M. ; CAPANNELLI, G. ; BOTTINO, A. ; TRAGARDH, G.** Porosity and protein adsorption of four polymeric microfiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. 76, 61-71. 1993.
64. **PERY, R.H.; GREEN, D.W.** Perry's Chemical Engineers Handbook (versão CD-Rom), 1999.
65. **PETRELLA, R.** O Direito da Água. *Revista Vitale*. N.1, p 10-13. 2001.
66. **PETRUS, J.C.C.** Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Tese. 139p. 1997.
67. **PIKKARAINEN, A.T.; JUDD, S.J.; JOKELA, J.; GILLBERG, L.** Pre-coagulation for microfiltration of an upland surface water. *Water Research*. 38, 455-465. 2004.

68. **PIRT, S.J.** Maintenance energy: a general model for energy-limited and energy sufficient growth. *Arch. Microbiol.* 133, 300-302. 1982.
69. **PITTER, P.; CHUDOBA, J.** Biodegradability of organic substance in the aquatic environment. CRC Press. 1990.
70. **POUET, M.F.** Traitements physico-chimiques associés à une microfiltration d'eau usée urbaine. These. Université Montpellier II. 163 pg. 1994.
71. **ROSSI, L.; LUBELLO, C.; CAMELI, M.; GRIFFINI, O.** Ultrafiltration compared to traditional solid removal for drinking water treatment: design and economic analysis, e21179<sup>a</sup> Proceeding for AWA Conference held in Melbourne, Australia, 2002.
72. **ROTHEMUND, C.; CARMER, A.; WILDERER, P.A.** Biofilms growing on gas permeable membranes. *Wat. Sci. Tech.* 29-10/11, 447-454. 1994.
73. **ROZICH, A.F.; GAUDY Jr., A.F.** Design and operation of activated sludge. Processes using respirometry. Lewis publishers, Inc., New York. 1992.
74. **SCHNEIDER, R.P.; TSUTIYA, M.T.** Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reuso. 1<sup>o</sup> Ed. – São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 234p, 2001.
75. **SHIMIZU, Y.; OKUNO, Y.; URYU, K.; OHTSUBO, S.; WATANABE, A.** Filtration characteristics of hollow fiber microfiltration membranes used in membrane bioreactor for domestic wastewater treatment. *Wat. Res.* 30,10,2385-2392. 1996.
76. **SRIDANG, P. C.** Ultrafiltration de suspensions aqueuses sur membranes immergées: influence de la configuration des modules, de l'hydrodynamique et du conditionnement des suspensions. 180p. Thèse. Université de Montpellier II – France, 2003.
77. **SRIDANG, P.C.; HÉRAN, M.; GRASMICK, A.** Surface water clarification by ultra-filtration with an immersed membrane system: effect of coagulation/aeration on flux enhancement. *Water Science and Technology, Wat. Supply*, V. 3, N° 5-6, 393-399. 2003.
78. **STANDART METHODS of Examination of Water and Wastewater.** 20<sup>th</sup> Edition. American Public Health Association, 1325p. 1999.

79. **STEPHEENSON, T.** *et all.* Membrane Bioreactors for wastewater treatment. Publishing IWA, London, 179p, 2000.
80. **STUMM, W.; O'MELIA, C.R.** Stoichiometry of coagulation. J.A.W.W.A., pp514-518, 1968.
81. **TAKEUCHI, K.; FUTUMURA, O.; KOJIMA, R.** Integrated Type Membrane Separation Activated Sludge Process for Small Scale Sewage Treatment Plants. Ebara Infilco Japan, 1990.
82. **TARDIEU, E.** Caractérisation du colmatage dans un bioréacteur à membrane recirculé appliqué au traitement d'eau résiduaire urbaine. Montpellier. 179p. Thèse. Université de Montpellier II – France, 1997.
83. **TARDIEU, E.; GRASMICK, A.; JAUGEY, V.; MANEM, J.** Influence of hydrodynamics on fouling velocity in recirculated MBR for wastewater treatment. Journal of Membrane Science. 156/1, 131-140. 1999.
84. **TROUVE, E.; DUPONT, C.; HUYARD, A.; MANEM, J.** Cost of anaerobic treatment of wastewaters on membrane bioreactors: optimal filtration device. Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Symposium on Anaerobic Digestion, Cape Town, South Africa. 567-576. 1994 (b).
85. **TROUVE, E.; URABIN, V.; MANEM, J.** Treatment of Municipal Wastewater by a Membrane Bioreactor: Results of a Semi-Industrial Pilot-Scale Study. Water Sci. Technol. Vol. 30(4), 151 – 157, 1994 (a).
86. **TUCEK, F.; CHUDOBA, J.** Purification efficiency in aeration tanks with complete mixing and piston flow. Water Research, 3, 559-570, 1969.
87. **UDEDA, T.; HATA, K.; KIKUOTA, Y.; SEINO, O.** Effects of aeration on Suction Pressure in a Submerged Membrane Bioreactor. Water Res. Vol. 31(3), 489 – 494, 1997.
88. **URBAIN, V.; TROUVE, E.; MANEM, J.** Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater Treatment and Recycling. Proceeding of 67<sup>th</sup> Annual Conference and Exposition of Water and Environment Federation. Vol. 1, 317 – 327, 1994.
89. **VEDRY, B.** L'analyse écologique des boues activées. Ed. Christian Brucker. Paris, 120 p. 1987.

90. **VISVANATHAN, C.; AIM, R.B.; PARAMESHWARAN, K.** Membrane separation bioreactors for wastewater treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30(1): 1-48, 2000.
91. **VON SPERLING, M.** Princípios básico do tratamento esgoto, Vol. 2, 210p, 1996.
92. **VON SPERLING, M.** Lodos Ativados – Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, Vol. 4, 415p, 1997.
93. **WAGNER, J.; ROSENWINKEL, K-H.** Sludge production in membrane bioreactors under different conditions. *Water Science and Technology*. Vol. 41, Nº 10-11, pp 251-258, 2000.
94. **WEI, Y.; HOUTEN, R.T.V.; BORGER, A.R.; EIKELBOOM, D.H.; FAN, Y.** Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment. *Water Research*, 37, 4453 – 4467, 2003.
95. **WINTGENS, T.; ROSEN, J.; MELIN, T.; BREPOLS, C.; DRENSLA, K.; ENGELHARDT, N.** Modelling of a membrane bioreactor system for municipal wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*. 216, 55-65, 2003.
96. **WISNIEWSKI, C.** Etude du comportement de cultures mixtes en bioreacteur a membrane. Cinetiques reactionnelles et filtrabilite. 174p. Thèse. Université de Montpellier II – France, 1996.
97. **WISNIEWSKI, C.; GRASMICK, A.** Floc size distribution in a membrane bioreactor and consequences for membrane fouling. *Colloids and Surfaces A*, 138: 403- 411. 1998.
98. **XING, C-H.; QIAN, Y.; WEN, X-H.; WU, W-Z.; SUN, D.** Physical and biological characteristics of a tangential-flow MBR for municipal wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*. pp 31-42. 2001.
99. **YAMAMOTO, K.; HIASA, H.; TALAT, M.; MATSUO, T.** Direct Solid Liquid Separation Using Hollow Fiber Membranes in Activated Sludge Aeration Tank. *Water Sci. Technol.* Vol. 21, 43 – 54, 1989.
100. **YAMAMOTO, K.; WIN, K.A.** Tannery Wastewater Treatment using Sequencing Batch Membrane Reactor. *Water Sci. Technol.* Vol. 22, 1639 – 1648, 1991.

101. **YOON, S-H.** Important operational parameters of membrane bioreactor sludge disintegration (MBR-SD) system for zero excess sludge production. *Water Res.* 37, pp 1921-1931, 2003.
102. **YOON, S-H. ; KIM, H-S.; YEOM, I-T.** The optimum operational condition of membrane bioreactor (MBR): cost estimation of aeration and sludge treatment.
103. **ZHANG Y., BU D., LIU C.G., LUO X., GU P.** Study of retarding membrane fouling by ferric salts dosing in membrane bioreactors. *WEMT 04*, V. 2, 753-760. 2004.
104. **ZHANG, B.; YAMAMOTO, K.; OHGAKI, S.; KAMIKO, N.** Floc Size Distribution and Bacterial Activities in Membrane Separation Activated Sludge Process for Small-Scale Wastewater Treatment / Reclamation. *Water Sci. Technol.* Vol. 35(6), 37 – 44, 1997.