

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

Tiago José Belli

**BIORREATOR À MEMBRANA EM BATELADA SEQUENCIAL
PARA A REMOÇÃO DE NUTRIENTES DE ESGOTO
SANITÁRIO: DESEMPENHO DO TRATAMENTO,
COLMATAÇÃO DAS MEMBRANAS E ESTRATÉGIAS DE
OTIMIZAÇÃO.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.

Coorientadora: Prof. Miriam Cristina Santos Amaral, Dr.

FLORIANÓPOLIS
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Belli, Tiago José
BIORREATOR À MEMBRANA EM BATELADA SEQUENCIAL PARA A
REMOÇÃO DE NUTRIENTES DE ESGOTO SANITÁRIO: DESEMPENHO DO
TRATAMENTO, COLMATAÇÃO DAS MEMBRANAS E ESTRATÉGIAS DE
OTIMIZAÇÃO. / Tiago José Belli ; orientador, Flavio
Rubens Lapolli ; coorientadora, Miriam Cristina Santos
Amaral. - Florianópolis, SC, 2015.
275 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental.

Inclui referências

1. Engenharia Ambiental. 2. Tratamento esgoto. 3.
Remoção nutriente. 4. Biorreator à membrana. 5. Colmatação
das membranas. I. Lapolli, Flavio Rubens. II. Amaral,
Miriam Cristina Santos. III. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Ambiental. IV. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

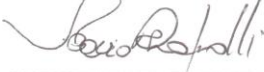
"Biorreator à membrana em batelada sequencial para remoção de nutrientes de esgoto sanitário: desempenho do tratamento, colmatção das membranas e estratégias de otimização".

Tiago José Belli

A Tese foi julgada e aprovada pela banca examinadora no Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

DOUTOR EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Aprovado por:



Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.
Orientador



Prof. Rejane Helena Ribeiro da Costa, Dr.



Prof. Paulo Belli Filho, Dr.



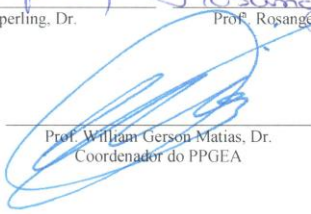
Prof. Maria Ângela Lobo Recio, Dr.



Prof. Marcos Von Sperling, Dr.



Prof. Rosângela Bergamasco, Dr.



Prof. William Gerson Matias, Dr.
Coordenador do PPGA

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
MARÇO/2015

Às minhas meninas: Isadora e Rayra.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Flávio R. Lapolli, pela oportunidade, confiança e grande acessibilidade. Sou muito grato por me permitir ingressar nesse grupo de pesquisa, no qual pude me aventurar pelo meio acadêmico e crescer tanto profissionalmente quanto pessoalmente.

À minha coorientadora, Prof.^a Miriam Cristina S. Amaral, sempre receptiva em atender e responder meus questionamentos. Obrigado por suas correções e sugestões sempre muito pertinentes. É uma grande satisfação a ter como coorientadora desse trabalho.

À Rayra Costa, que vem desde os tempos do TCC da graduação, caminhando ao meu lado, me apoiando nos momentos difíceis e sorrindo comigo nas alegrias. Obrigado por compreender a minha ausência nos momentos importantes em que não pude estar junto a você e da nossa filha. Reconheço e agradeço por toda sua ajuda, direta ou indireta, a finalização desse trabalho.

Ao meu valioso presente que ganhei no período desse doutorado: minha filha Isadora. Assistir contigo incontáveis vezes os episódios da Peppa Pig, Galinha Pintadinha e Palavra Cantada tornou a escrita dessa Tese mais divertida!

À Luzia e ao Raimundo, pelo apoio incondicional! Ter pessoas boas como vocês por perto torna tudo mais fácil.

Aos meus pais, José e Lurdes. Pessoas humildes e de pouca escolaridade, mas que souberam me ensinar importantíssimos valores que me conduziram até aqui. Muito obrigado!

Aos bolsistas Jaqueline, Marina e Ilson pela grande contribuição nas atividades laboratoriais e operação do reator. Em especial, agradeço a bolsista, orientanda e amiga Franciele, que é diretamente responsável pela finalização desse trabalho. Sou imensamente grato a sua dedicação nesses dois anos de laboratório, com incontáveis análises EPS/SMP que você tanto gostava.

Ao Wanderli Leite, Tiago Vitor e Pauline, grandes amigos com quem tive a oportunidade de conviver no nosso querido apto A3-11.

À Lorena Guimaraes, pela amizade e ensinamentos na técnica de FISH.

À Caroline Rodrigues, pela importante contribuição na correção do inglês dos artigos e disponibilidade em ir até ali na Austrália apresentar os resultados dessa pesquisa. Thanks!

Ao amigo Ronaldo Kellner pela grande ajuda em manter o reator operando durante as minhas ausências. Ah, obrigado também pelas conversas sobre os nossos amigos ETs entre uma DQO e outra.

Ao grande Hélio Pinheiro, sempre criativo na hora de solucionar os problemas envolvidos na montagem e manutenção do reator.

Aos amigos que passaram ou ainda permanecem na equipe LaRA: Lucila Coral, Jossy Brasil, Marcelo Bueno, Raphael Tarpani, Marie Cherie, Fernanda Poersch, André Battistelli, Naiara Justino, Damaris Nuñez.

Aos demais amigos do PPGEA que tive a feliz oportunidade de conviver durante esses quatro anos: Claudia Lavina, Cris de Leis, Heloisa Fernandes, Debora Toledo, Isabela Bonatto, Daniele Damasceno, Franciele Fedrizzi, Edivan Cherubini (companheiro nas horas Palmeiras!), Guilherme Zanghelini, Juliana, Pilar Serbent, Jorge Tavares, Karina Joussef e Juliana Mueller.

À Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo suporte financeiro ao desenvolvimento dessa pesquisa e ao CNPq pela concessão da bolsa.

“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade”
Albert Einstein

RESUMO

O lançamento de esgotos com tratamento inadequado ou muitas vezes sem tratamento tem conduzido a um cenário de constante degradação ambiental de ambientes aquáticos. Além do aporte de matéria orgânica, destaca-se também nesse processo a elevada carga de nutrientes, especialmente nitrogênio e fósforo, que desembocam nos corpos hídricos e culminam na intensificação do fenômeno de eutrofização. A grande importância na preservação dos recursos hídricos remete à busca por tecnologias que sejam capazes de garantir um efluente tratado com baixo residual de poluentes, minimizando o impacto associado ao seu lançamento. Neste contexto, esta pesquisa teve por objetivo avaliar a utilização de um biorreator à membrana (BRM), operado em batelada sequencial, na remoção de matéria orgânica e nutrientes de esgoto sanitário. Os estudos no BRM foram desenvolvidos a partir de duas etapas. A Etapa 1 envolveu a avaliação do desempenho do BRM e da filtrabilidade do licor misto mediante a variação da idade do lodo (80, 40 e 20 dias). Na Etapa 2, avaliou-se a utilização de agentes químicos (quitosana, MPE – *Membrane Performance Enhancer* e FeCl_3) como auxiliares na remoção de nutrientes e minimizadores do processo de colmatação das membranas. Os resultados obtidos na Etapa 1 mostraram que a redução da idade do lodo otimizou o rendimento do reator quanto à remoção de nitrogênio total. Por outro lado, a remoção de fósforo não apresentou melhora significativa com a redução da idade do lodo. Contudo, a partir da implementação da fase de pré-aeração no ciclo operacional do reator, melhores resultados foram observados quanto à remoção desse nutriente, de onde se conclui que tal fase é essencial para o bom rendimento na remoção de fósforo na configuração de reator utilizado nessa pesquisa. É importante destacar o efeito da sazonalidade sobre o desempenho do reator na remoção de fósforo, em que foram observadas menores eficiências de remoção desse nutriente no período de verão e maiores no período de inverno. Os resultados mostraram também uma deterioração da filtrabilidade do licor misto durante a operação do reator com idade de lodo de 20 dias, apresentando nesse caso uma maior velocidade de colmatação das membranas. Os resultados da Etapa 2 mostraram que a utilização dos agentes químicos no BRM teve maior efeito sobre a remoção de fósforo, em que a aplicação do FeCl_3 resultou na maior eficiência de remoção desse nutriente. A adição dos agentes químicos reduziu a concentração de

DQO solúvel do licor misto do BRM, condicionando uma melhor filtrabilidade, com destaque ao MPE, que alcançou uma redução de quatro vezes na velocidade de colmatação das membranas. Por fim, conclui-se, a partir das Etapas 1 e 2, que os melhores resultados foram obtidos a partir das seguintes condições operacionais: idade de lodo de 20 dias; temperatura de até 20 °C; ciclo operacional com fase de pré-aeração e aplicação do agente químico MPE.

Palavras-chave: Nitrogênio e fósforo; Idade de lodo; Colmatação das membranas, Biorreator à membrana; Batelada sequencial.

Abstract

The discharge of wastewater without adequate treatment can lead off to several problems in an aquatic ecosystem, one of which is eutrophication due to excessive nitrogen and phosphorus loading. Therefore, the preservation of water resources requires the use of technologies that are able to ensure a treated effluent with minimum residual pollutants, reducing the impact associated with their disposal. In this context, the present study aimed to evaluate the use of a membrane bioreactor (MBR), operated in sequencing batch modality, for organic matter and nutrients removal from municipal wastewater. The studies were performed in two steps. Step 1 includes the evaluation of MBR performance and membrane fouling under different solids retention time (80, 40 and 20 days). In step 2, was evaluated the use of three different kinds of flocculants (chitosan, MPR and FeCl_3) in the MBR, aiming a higher nutrient removal and lower membrane fouling. The results from step 1 showed that the solids retention time reduction improved the reactor performance regarding to total nitrogen removal. Likewise, the biological phosphorus removal process (EBPR) was also benefited. However, the MBR phosphorus removal efficiency was only improved from the use of a pre-aeration phase, prior to the beginning of the filtration phase. Although the nutrients removal was benefited from the application of lower solids retention time (20 days), it was found that the filterability of the mixed liquor under such condition was deteriorated, showing the highest membrane fouling rate in this case. The results from step 2 showed that the use of flocculants in the BRM had the highest effect on the phosphorous removal process, wherein the application of FeCl_3 resulted in the higher removal efficiency of this nutrient. The utilization of flocculants reduced the soluble COD concentration of the mixed liquor, providing better filterability, highlighting the MPE, which achieved the higher reduction in the membrane fouling rate. At last, it concludes, from steps 1 and 2, which the best results were obtained from the following operating conditions: solids retention time of 20 days; temperature to 20 °C; operating cycle with pre-aeration phase and application of flocculant MPE.

Keywords: Nitrogen and phosphorus removal; Solids retention time; Membrane fouling; Membrane bioreactor; Sequencing batch reactor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Mecanismo de transporte em membrana densa (a) e membrana porosa (b). (BAKER, 2004).	37
Figura 2. 2 - Representação esquemática do processo de separação por membranas. (Adaptado de REIF, 2006).....	38
Figura 2. 3 Componentes retidos em cada processo de separação por membranas. (adaptado de Mulder (2003); Metcalf e Eddy (2003); Judd (2006).....	40
Figura 2. 4 Crescimento acumulativo da capacidade instalada da fabricante Zenon nos últimos anos (CHANG, 2011). (MGD: Milhões de galão por dia. 1000 galões = 3785 litros).....	44
Figura 2. 5 Configurações de biorreatores à membrana: (a) BRM de recirculação externa e (b) BRM com membrana submersa.	45
Figura 2. 6 Diferentes configurações e BRM (adaptado de Davis, 2010)	47
Figura 2. 7 - Redução do número de etapas no ciclo operacional de um BRMBS frente ao reator RBS convencional (SCHEUMANN, 2010)..	48
Figura 2. 8 - Taxa de aeração versus a permeabilidade em BRM (IVANOVIC e LEIKNES, 2008).....	52
Figura 2. 9 Representação do processo de colmatção	55
Figura 2. 10 - Colmatção das membranas em BRM: (a) bloqueio dos poros e (b) formação da torta (MENG et al., 2009).	56
Figura 2. 11 Fatores que afetam a colmatção das membranas (CHANG, et al., 2002)	56
2. 12 - Representação esquemática do processo de retrolavagem em membranas de fibra oca (NÓBREGA, 2009).	59
Figura 2. 13 - Representação das transformações bioquímicas realizada pelas PAOs (adaptado de Vasquez, 2010)	66
Figura 2. 14 - Representação das transformações bioquímicas realizada pelas GAOs (adaptado de Vasquez, 2010).....	67
Figura 2. 15 - Ciclo operacional de um reator em batelada sequencial.	69
Figura 2. 16 - Ciclo operacional de um reator RBS contemplado para etapa anóxica e anaeróbia	70
Figura 3. 1 Representação esquemática da unidade experimental.....	77
Figura 3. 2 Unidade experiencial: imagem frontal (a) e (b) lateral do biorreator à membrana.	78
Figura 3. 3 - Imagens frontal e lateral do módulo de membranas.....	78
Figura 3. 4 - Imagem lateral do reator piloto e vista superior do módulo de membranas.	79

Figura 3. 5 - Pontos amostrados na unidade piloto BRM.....	90
Figura 3. 6 - Representação da sequencia metodológica utilizada para extração do EPS/SMP.	92
Figura 3. 7 - Representação esquemática da aplicação da técnica de FISH (adaptado de Fernandes, 2013).	94
Figura 3. 8 - Representação esquemática da sequencia metodológica para determinação da atividade de OAP e OPAD.....	97
Figura 3. 9 representação esquemática da sequencia metodológica para determinação da $TCO_{Endógena}$, $TCO_{Autotrófica}$ (NH_4^+ e NO_2^-) e $TCO_{Heterotrófica}$	100
Figura 3. 10 - Representação do aparato experimental utilizado nos testes respirométricos (Batista et al., 2005).....	100
Figura 3. 11 - Representação do procedimento respirométrico para determinação da (1) $TCO_{Endógena}$; (2) $TCO_{Autotrófica-NH_4}$ e (3) $TCO_{Heterotrófica}$	101
Figura 3. 12 - Representação do procedimento respirométrico para determinação da (1) $TCO_{Endógena}$ e (2) $TCO_{Autotrófica-NO_2}$	102
Figura 3. 13 - Representação esquemática do aparato experimental utilizado para determinação do MFI e “specific cake resistance” (α).	103
Figura 3. 14 - Representação esquemática do aparato experimental utilizado para determinação das resistências.....	105
Figura 3. 15 - Sequência metodológica para determinação das resistências (adaptado de Le-clech et al., 2006).	106
Figura 4. 1 Distribuição das seções a partir dos resultados obtidos nas Distribuição dos resultados em seções a partir das etapas 1 e 2.....	114
Figura 4 . 2 Permeabilidade hidráulica dos módulos utilizados.	115
Figura 4 . 3 Determinação do fluxo crítico do módulo de membranas	116
Figura 4 . 4 Tempo de mistura durante etapa anóx/anaeróbia.	117
Figura 4 . 5 - Valores médios da eficiência de remoção de DQO total e DQO solúvel no BRM para cada estratégia.	121
Figura 4 . 6 - Concentração de DQO ao final da etapa de aeriação e no permado ao longo dos dias operacionais do BRM.	121
Figura 4 . 7 Variação da relação A/M ao longo dos dias de operação do BRM.	122
Figura 4 . 8 Comportamento da taxa de consumo de oxigênio específica ($TCO_{Específica}$) exógena pelas bactérias heterotróficas aeróbias ao longo dos dias de operação do BRM.....	124
Figura 4 . 9 - Nitrogênio amoniacal no esgoto e permeado do BRM e respectiva eficiência de remoção ao longo dos dias de operação.....	127

Figura 4 . 10 - Concentração de nitrogênio amoniacal no permeado do BRM para todas as estratégias operacionais.	129
Figura 4 . 11 - Concentração média de $N-NO_3^-$ ao final das etapas de enchimento, anox/anaeróbia e aeróbia para cada estratégia.....	130
Figura 4 . 12 – Relação DQO/Ntotal verificada ao longo dos dias operacionais.	130
Figura 4 . 13 - Percentual da redução de nitrato durante a fase de alimentação e fase anox/anaeróbia para cada idade de lodo aplicada.	131
Figura 4 . 14 - Concentração de $N-NO_3^-$ no permeado do BRM para cada estratégia operacional aplicada.	132
Figura 4 . 15 - Evolução nos valores de VCN (velocidade de consumo de nitrato) para cada idade de lodo aplicada.	132
Figura 4 . 16 - Relação da massa de $N-NO_3^-$ reduzida por massa de acetato consumida nos ensaios para determinação da VCN para cada idade de lodo aplicada.....	133
Figura 4 . 17 - Valores médios da TCOEspecífica relativa a oxidação da amônia e nitrito para cada idade de lodo.....	134
Figura 4 . 18 – Comportamento da TCOEspecífica das bactérias oxidadoras de amônia e valores da VCA observados ao longo da operação do reator.....	135
Figura 4 . 19 - Comportamento da relação Alimento/microrganismo (A/M) observada ao longo dos dias operacionais.	136
Figura 4 . 20 – Valores da TCOEspecífica e velocidade de oxidação da amônia (VCA) e respectivos valores de temperatura e pH no reator. .	136
Figura 4 . 21 – População de NSO no BRM ao longo dos dias operacionais.	139
Figura 4 . 22 – Concentração média de $N-NH_4^+$ e pH no licor misto do BRM no final da fase de enchimento para cada idade de lodo aplicada.	140
Figura 4 . 23 – Temperatura no reator e respectivas eficiências de remoção de fósforo	144
Figura 4 . 24 – População de GAO no BRM ao longo dos dias operacionais.	147
Figura 4 . 25– População de PAO no BRM ao longo dos dias operacionais.	148
Figura 4 . 26 - Relação entre a liberação de fosfato (PLiberação) e absorção do fosfato (Pabsorção) observada para cada estratégia operacional.....	151

Figura 4 . 27 – Concentração média de fosfato na fase anóxica/anaeróbia, aeróbia e no permeado para cada idade de lodo aplicada.	152
Figura 4 . 28 – Valores médios de $N-NO_3^-$ reduzido e $P-PO_4^{3-}$ liberado ao final da etapa anox/anaeróbia.	155
Figura 4 . 29 – Concentração de $P-PO_4^{3-}$ e $N-NO_3^-$ ao longo de um ciclo operacional do reator para cada idade de lodo aplicada.	157
Figura 4 . 30 - Comportamento do P-Liberação e P-Absorção via PAO e DPAO do inóculo.	160
Figura 4 . 31 – Comportamento do P-Liberação e P-Absorção via PAO e DAPO para cada idade de lodo aplicada.	161
Figura 4 . 32 – comportamento do P-Absorção via PAO e DPAO ao longo dos dias operacionais.	162
Figura 4 . 33 - Evolução no teor de SST e SSV e respectiva relação SSV/SST ao longo dos dias de operação.	165
Figura 4 . 34 - Evolução dos valores médios de TCO específica endógena da biomassa do BRM para cada idade de lodo aplicada.	166
Figura 4 . 35 – Regressão linear entre a massa de SSV gerada cumulativa e massa de DQO consumida cumulativa para cada idade de lodo.	167
Figura 4 . 36 – Comportamento do Y_{obs} observado em função da idade de lodo.	168
Figura 4 . 37 – Evolução dos valores da pressão transmembrana (PTM). VC: Velocidade de colmatação.	174
Figura 4 . 38 – Evolução da velocidade de colmatação (VC)	175
Figura 4 . 39 – Concentração de polissacarídeos (PS) e proteínas (PN) no esgoto, licor misto do reator e permeado ao longo dos dias operacionais.	Erro! Indicador não definido.
Figura 4 . 40 – Concentrações médias de SMP no BRM, em termos de polissacarídeos e proteínas, para cada idade de lodo aplicada.	177
Figura 4 . 41 – Evolução das concentrações de SMP e respectivos valores de alimento/microrganismo (A/M) ao longo dos dias operacionais do BRM.	178
Figura 4 . 42 – Relação entre SMP (proteínas e polissacarídeos) e A/M	178
Figura 4 . 43 – Concentrações médias de EPS em termos de polissacarídeos e proteínas para cada idade de lodo aplicada.	179
Figura 4 . 44 – valores da relação proteínas/polissacarídeos (PN/OS) no EPS para cada idade de lodo.	180

Figura 4 . 45 – valores médios da DQO no final da fase de aeração, no permeado e os respectivos valores de DQO retida.....	181
Figura 4 . 46 – Correlação da velocidade de colmatação (VC) com os valores médios da DQOretida, SMP e COD.....	182
Figura 4 . 47 – Correlação entre PTM e SMP para cada idade de lodo.	183
Figura 4 . 48 -Distribuição temporal dos valores do MFISobrenadante e MFILicor-misto.....	184
Figura 4 . 49 – Imagens da hibridização da biomassa do reator com DAPI para diferentes idades de lodo.....	186
Figura 4 . 50 - Valores médios do MFISobrenadante para cada idade de lodo.	189
Figura 4 . 51 – Correlação entre os valores médios do MFIsobrenadante e valores médios de proteínas e polissacarídeos observados em cada idade de lodo.....	190
Figura 4 . 52 – Distribuição temporal dos valores da resistência específica da torta (RST) e respectivos teores de SST no licor misto.	190
Figura 4 . 53 – Relação Rsólúvel/Rsólidos para cada idade de lodo aplicada.	193
Figura 4 . 54 – Correlação entre os valores médios do MFIsobrenadante e Rsólúvel/Rsólidos.	193
Figura 4 . 55 – Concentração de DQO solúvel no esgoto e permeado e respectivas eficiências de remoções para cada agente químico utilizado.	197
Figura 4 . 56 – Perfil de decaimento do carbono orgânico dissolvido (COD) ao longo de um ciclo operacional para cada estratégia aplicada.	198
Figura 4 . 57 –Concentração de $N-NH_4^+$ no esgoto e permeado e respectivas eficiências de remoções para cada agente químico.	201
Figura 4 . 58 – Concentrações de $N-NH_4^+$, $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$ ao longo de um ciclo operacional do BRM para cada estratégia operacional ...	203
Figura 4 . 59 – Valores médios de $N-NO_2^-$ no permeado do BRM para cada estratégia operacional aplicada.	205
Figura 4 . 60 – Valores médios da viscosidade do licor misto para cada estratégia operacional aplicada.	206
Figura 4 . 61 – Perfil do decaimento de $N-NH_4^+$ durante os ensaios para determinação da velocidade de consumo de amônia (VCA) em cada estratégia operacional aplicada.	207

Figura 4 . 62 – valores da velocidade de consumo de amônia (VCA) para cada estratégia operacional aplicada.....	208
Figura 4 . 63 – comportamento do N-NO ₃ ⁻ , N-NO ₂ ⁻ e acetato durante os ensaios para determinação da velocidade de consumo de nitrato (VCN) com Quitosana (A), MPE (B) e FeCl ₃ (C).....	209
Figura 4 . 64 - Relação da massa de N-NO ₃ ⁻ reduzida por massa de acetato consumida nos ensaios para determinação da VCN em cada estratégia operacional.....	211
Figura 4 . 65 – TCO autotrófica específica das bactérias oxidadoras de amônia (TCO-NH ₄ ⁺) e das bactérias oxidadoras de nitrito (TCO-NO ₂ ⁻) relativas ao final de cada estratégia operacional.	212
Figura 4 . 66 – Valores médios de P-PO ₄ ³⁻ no licor misto do BRM na fase anox/anaeróbia e respectivos valores médios de DQO no esgoto.	215
Figura 4 . 67 – Perfil da concentração de P-PO ₄ ³⁻ em um ciclo operacional do BRM para cada estratégia operacional aplicada.	216
Figura 4 . 68 – valores médios da relação de fosfato liberado por DQO consumida na fase anox/anaeróbia do BRM para cada estratégia operacional aplicada.....	218
Figura 4 . 69 – Teor de fósforo (%) por massa de SSV para cada agente químico utilizado.....	219
Figura 4 . 70 – Comportamento do P-Liberação e P-Absorção via PAO e DAPO para cada estratégia operacional aplicada.....	221
Figura 4 . 71 – Perfil das concentrações de nitrato, fosfato e acetato durante o ensaio para determinação da atividade das DPAOs para as estratégias com FeCl ₃ e MPE.....	223
Figura 4 . 72 - Evolução no teor de SST e SSV e respectiva relação SSV/SST para cada agente químico utilizado.....	224
Figura 4 . 73 – Valores médios da TCO específica endógena da biomassa do BRM para cada estratégia operacional aplicada.....	225
Figura 4 . 74 – Regressão linear entre a massa de SSV gerada cumulativa e massa de DQO consumida cumulativa no BRM para cada estratégia.	226
Figura 4 . 75 – Valores médios da TCO-Específica endógena da biomassa do reator e respectivos valores médios da relação A/M para cada estratégia.	227
Figura 4 . 76 – Comportamento da pressão transmembrana (PTM) para cada estratégia operacional aplicada.	230

Figura 4 . 77 – Velocidade de colmatação (VC) das membranas do BRM para cada estratégia operacional aplicada.	231
Figura 4 . 78 – Valores de (a) MFILM e (b) MFILM-Centrifugado na primeira e última semana de aplicação de cada agente químico.	231
Figura 4 . 79 – Concentrações médias de SMP em termos de polissacarídeos e proteínas para cada estratégia operacional aplicada.	232
Figura 4 . 80 – Valores médios da DQO solúvel do licor misto (final da aeração) e permeado e respectivos valores de DQO retida pela membrana para cada estratégia operacional aplicada.	233
Figura 4 . 81 – valores médios da cor verdadeira do licor misto (final da aeração) e permeado do BRM para cada estratégia operacional.	234
Figura 4 . 82 – Valores médios da DQO solúvel no licor misto do BRM e respectivos valores da velocidade de colmatação (VC) para cada estratégia.	235
Figura 4 . 83 – Concentração de metais no biofilme formado sobre a membrana do BRM durante o período de aplicação de cada agente químico.	235
Figura 4 . 84 – Concentração total dos metais avaliados no biofilme formado sobre a membrana para cada agente químico aplicado.	236
Figura 4 . 85 – Tamanho médio das partículas para cada estratégia. ...	237
Figura 4 . 86 – Distribuição do tamanho das partículas do licor misto ao final do período de aplicação de cada agente químico.	238
Figura 4 . 87 – Imagens da microscopia optica do licor misto do BRM para cada estratégia operacional (amplificação de 100 vezes).	239
Figura 4 . 88 – Valores médios do IVL _{Diluido} para cada estratégia operacional aplicada.	240
Figura 4 . 89 – Valores médios do IVLDiluido para cada estratégia operacional.	241

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 - Condições recomendadas ao processo de nitrificação	62
Tabela 2. 2 - Coagulantes utilizados na remoção de fósforo.....	72
Tabela 3.1 Características do módulo de membranas.....	79
Tabela 3. 2 Tabela - Distribuição das estratégias operacionais utilizadas..	81
Tabela 3. 3 - Tempo empregado nas fases operacionais do reator para cada estratégia operacional utilizada.	83
Tabela 3.4 - Condições operacionais aplicadas ao reator para cada estratégia operacional utilizada.	84
Tabela 3.5 – Dosagem dos floculantes utilizados.	85
Tabela 3. 6 - Análises de monitoramento do BRM	89
Tabela 3. 7 - Parâmetros analisados em diferentes pontos amostrados.	90
Tabela 3. 8 - Descrição das sondas utilizadas nas análises de FISH.	94
Tabela 3. 9 - Análise e frequência dos ensaios realizados com o licor misto do BRM.....	95
Tabela 3.10 - Resumo e frequência dos ensaios realizados com o licor misto	102
Tabela 3. 11 - Características da membrana e do aparato experimental ...	105
Tabela 3. 12 - Métodos analíticos e frequência das análises.	111
Tabela 4. 1 - Taxa de consumo de oxigênio com lodo ETE-1 e ETE-2 ..	118
Tabela 4. 2 – COV aplicada e valores de DQO total no esgoto e permeado e respectivas eficiências de remoção para cada estratégia operacional.....	120
Tabela 4. 3 – DQO solúvel no permeado ao final das fases de alimentação, anóxica/anaeróbia e aeração do BRM.....	123
Tabela 4. 4 - CNV aplicada e concentrações médias de Ntotal no esgoto e permeado e respectivas eficiências de remoção	125
Tabela 4. 5 - Valores médios de pH, temperatura e OD no final das fases anox/anaeróbia e aeróbia para todas as estratégias operacionais.	128
Tabela 4. 6 – Estimativa percentual da população de NSO ao longo dos dias operacionais do BRM.....	142
Tabela 4. 7 – Fósforo total no afluente e efluente e respectiva eficiência de remoção para cada estratégia operacional aplicada.....	143
Tabela 4. 8 – Estimativa percentual da população de PAO e GAO ao longo dos dias operacionais do BRM.....	149
Tabela 4. 9 – Concentração média de P-PO ₄ ³⁻ ao final das fases de enchimento, anóxica/anaeróbia e aeróbia do reator para todas as estratégias operacionais aplicadas.....	150
Tabela 4. 10 – Valores médios de PLiberação por massa de DQO consumida durante a fase anox/anaeróbia, COV aplicada e relação A/M durante para cada idade de lodo aplicada.	153

Tabela 4. 11 – Relação P-Liberado/C-Consumido para cada idade de lodo obtidos a partir de ensaios de bancada.	154
Tabela 4. 12 – Valores médios de temperatura e pH observados no mês em que cada análise de ciclo foi realizada.	158
Tabela 4. 13 - Valores de P-Liberação e P-Absorção observados nas análises de ciclo para cada idade de lodo aplicada.	159
Tabela 4. 14 – Estimativa da remoção de fósforo via assimilação e via EBPR.	159
Tabela 4. 15 – Valores de P-Absorção via PAOs e DPAOs para cada idade de lodo.	163
Tabela 4. 16 – Valores médios da resistência à filtração devido ao sólidos em suspensão (Rss), compostos solúveis (Rsol) e coloidais (Rcol).	192
Tabela 4. 17 – COV aplicada e valores de DQO total no esgoto e permeado e respectivas eficiências de remoção para cada estratégia operacional.	196
Tabela 4. 18 – Valores médios da DQO solúvel ao final das fases de alimentação, anox/anaeróbia e aeração do BRM para cada estratégia operacional aplicada.	197
Tabela 4. 19 - Velocidade específica de consumo de COD para cada estratégia operacional.	198
Tabela 4. 20 – DQO solúvel e COD ao final da fase aeróbia do BRM para cada estratégia operacional aplicada.	199
Tabela 4. 21 - CNV aplicada e concentrações médias de Ntotal no esgoto e permeado e respectivas eficiências de remoção para cada estratégia operacional.	200
Tabela 4. 22 - Concentrações médias de N-NH ₄ ⁺ no esgoto e permeado e respectivas eficiências de remoção para cada estratégia operacional.	201
Tabela 4. 23 - Valores médios de pH, temperatura e oxigênio dissolvido no final da fase aeróbia do BRM e relação DQO/Ntotal do esgoto para cada estratégias operacionais.	205
Tabela 4. 24 - CPV aplicada e concentrações médias de Ptotal no esgoto e permeado e respectivas eficiências de remoção para cada estratégia operacional.	213
Tabela 4. 25 – Concentração média de P-PO ₄ ³⁻ ao final das fases de enchimento, anoxica/anaeróbia e aeróbia do reator para todas as estratégias operacionais aplicadas.	214
Tabela 4. 26 – Velocidades de P-Liberação e P-Absorção observados durante as análises de ciclo para cada estratégia aplicada.	217
Tabela 4. 27 – Valores de P-Absorção via PAOs e DPAOs para estratégia operacional aplicada.	222

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A/M – Alimento/microrganismo
BRM – Biorreator à membrana
BRMBS – Biorreator à membrana em batelada sequencial
COD – Carbono orgânico dissolvido
COV – Carga orgânica volumétrica
CNV – Carga nitrogenada volumétrica
DPAO – organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes
DQO – Demanda química de oxigênio
EBPR – *Enhanced biological phosphorus removal*
EPS – Substância polimérica extracelular
FISH - Hibridização in situ fluorescente
GAO – Organismos acumuladores de glicogênio
MFI - Índice de incrustação da membrana
MPE – *Membrane performance enhancer*
Ntotal – Nitrogênio total
OD – Oxigênio dissolvido
PAO – Organismos acumuladores de fósforo
Ptotal – Fósforo total
P-Liberação – Fósforo liberado
P-Absorção – Fósforo absorvido
RBS – Reator em batelada sequencial
RST – Resistência específica da torta
SMP – Produto microbiano solúvel
SST – Sólidos suspensos totais
SSV – Sólidos suspensos voláteis
TCO – Taxa de consumo de oxigênio
TCO_{Específica} - Taxa de consumo de oxigênio específica
VCA – Velocidade de consumo de amônia
VCN – Velocidade de consumo de nitrato
θc – Idade do lodo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E HIPÓTESES.....	30
1.1 INTRODUÇÃO	30
1.2 OBJETIVOS	33
1.2.1 Objetivo geral	33
1.2.2 Objetivos específicos	33
1.3 HIPÓTESES DA PESQUISA.....	33
2.1 TECNOLOGIA DE MEMBRANAS.....	36
2.2 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM) ..	38
2.3 BIORREATOR À MEMBRANA (BRM)	42
2.3.1 Histórico, Definição e Variações de BRMs.....	42
2.3.3 Aspectos operacionais em BRMs	48
2.3.4 Incrustação das membranas	54
2.3.5 Limpeza das membranas.....	58
2.4 REMOÇÃO DE NUTRIENTES DOS ESGOTOS.....	59
2.4.1 Remoção biológica de nitrogênio	59
2.4.2 Remoção biológica de fósforo	63
2.4.3 Remoção química de fósforo	71
3. MATERIAIS E MÉTODOS	77
3.1. UNIDADE EXPERIMENTAL.....	77
3.2 OPERAÇÃO DO REATOR	80
3.2.1 Estratégias operacionais.....	81
3.3 PARÂMETROS OPERACIONAIS	87
3.3.1 Determinação do Tempo de mistura do BRM	87
3.3.2 Determinação da permeabilidade hidráulica das membranas	87
3.3.3 Determinação do fluxo crítico das membranas.....	87
3.3.4 Controle da idade do lodo.....	88
3.3.5 Limpeza das membranas.....	88
3.4 MONITORAMENTO DO BRM	89
SMP: produto microbiano solúvel; EPS: Substância polimérica extracelular; FISH: Hibridização fluorescente in situ.....	89
3.4.1 Eficiência do BRM	89
3.4.2 Análise de ciclo	90
3.4.3 Monitoramento do SMP e EPS.....	91
3.4.4 Granulometria por difração a laser	92
3.4.5 Microscopia óptica da suspensão biológica.....	93
3.4.6 Hibridização Fluorescente in situ – FISH.....	93

3.4.7	Determinação de metais no biofilme da membrana	94
3.5	ENSAIOS COM A BIOMASSA DO BRM.....	95
3.5.1	Determinação da atividade dos Organismos Acumuladores de Fósforo (PAO) e Organismos Acumuladores de Fósforo Desnitrificantes (DPAO).....	95
3.5.2	Determinação da velocidade de consumo de amônia (VCA) e velocidade de consumo de nitrato (VCN).....	97
3.5.3	Determinação da taxa de consumo de oxigênio (TCO) por bactérias autotróficas e heterotróficas.....	98
3.6	AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE INCRUSTAÇÃO DO LICOR MISTO DO BRM.....	102
3.6.1	Índice de incrustação da membrana (MFI)	102
3.6.2	Determinação das resistências à filtração	104
3.6.3	Índice volumétrico de lodo (IVL)	109
3.6.4	Ensaio de Nanofiltração com o permeado do BRM.....	109
3.7	MÉTODOS ANALÍTICOS	110
3.8	TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS	112
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	114
4.1	SEÇÃO I: ESTUDOS PRELIMINARES	115
4.1.1	Determinação da permeabilidade hidráulica e fluxo crítico do módulo membranas.....	115
4.1.2	Tempo de mistura do BRM.....	116
4.1.4	Inóculo e partida do reator	117
4.2	SEÇÃO II: INFLUÊNCIA DA IDADE DO LODO NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E NUTRIENTES DE ESGOTO SANITÁRIO EM BIORREATOR À MEMBRANA OPERADO EM BATELADA SEQUENCIAL.	119
4.2.1	Remoção de DQO e variação da matéria orgânica nas fases operacionais do reator.	119
4.2.2	Remoção de nitrogênio total	125
4.2.3	Remoção de fósforo	143
4.2.4	Evolução e bioatividade da biomassa no BRM.....	164
4.2.5	Potencialidade de reúso do permeado do BRM	169
4.2.5	Conclusões	172
4.3	SEÇÃO III - AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE INCRUSTAÇÃO DO LICOR MISTO DO BRM OPERADO SOB DIFERENTES IDADES DE LODO.....	174
4.3.1	Comportamento da Pressão transmembrana	174

4.3.2	Produtos microbianos solúveis (SMP) e substâncias poliméricas extracelulares (EPS).....	177
4.3.3	Ensaio de filtração de bancada.....	183
4.3.4	Conclusões.....	194
4.4	SEÇÃO IV: INFLUÊNCIA DA APLICAÇÃO DE QUITOSANA, MPE E $FeCl_3$ NA REMOÇÃO DE NUTRIENTES DE ESGOTO SANITÁRIO EM BIORREATOR A MEMBRANA OPERADO EM BATELADA SEQUENCIAL.	196
4.4.1	Remoção de DQO.....	196
4.4.2	Remoção de nitrogênio amoniacal e nitrogênio total.....	200
4.4.3	Remoção de Fósforo.....	213
4.4.4	Evolução e bioatividade da biomassa no BRM.....	224
4.4.5	Conclusões.....	228
4.5	SEÇÃO V: EFEITOS DA APLICAÇÃO DE QUITOSANA, MPE E $FeCl_3$ NA FILTRABILIDADE DO LICOR MISTO, COLMATAÇÃO DAS MEMBRANAS E PROPRIEDADES DO LODO EM BRM.	230
4.5.1	Comportamento da Pressão transmembrana (PTM) do BRM e Ensaio de Filtração de Bancada (MFI).....	230
4.5.2	Produtos microbianos solúveis (SMP) e teor de matéria orgânica no licor misto do BRM.	232
4.5.3	Colmatação inorgânica das membranas.....	235
4.5.4	Características da biomassa do BRM.....	236
4.5.6	Conclusões.....	242
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES	245
5.1	Considerações Finais.....	245
5.2	Recomendações.....	247
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	249
7.	APÊNDICES	271

Capítulo 1

Introdução, Objetivos e Hipóteses

“The important thing in Science is not so much to obtain new facts as to discover new ways of thinking about them”.

William Bragg

1. INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E HIPÓTESES

1.1 INTRODUÇÃO

A disposição inadequada de efluentes domésticos e/ou industriais tem sido apontada como um dos principais fatores responsáveis pela constante degradação ambiental de ecossistemas aquáticos.

No Brasil, o imenso déficit no que se refere à coleta e tratamento de esgoto sanitário torna esse cenário ainda mais delicado. Os números apresentados pelo Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), revelam que até o ano de 2013 apenas 39% dos esgotos gerados no país são tratados, sendo o restante lançado diretamente nos corpos d'água, sem nenhuma forma de tratamento.

O lançamento de esgotos sem tratamento prévio incorre em uma série de problemas de ordem ambiental ao manancial, em que se destaca o elevado aporte de matéria orgânica ao corpo receptor, que provoca intenso consumo de oxigênio dissolvido da água, e gera, por sua vez, impactos negativos à vida aquática. Além disso, destaca-se também a elevada concentração de nutrientes presente nesses despejos, especialmente nitrogênio e fósforo, que quando lançados no corpo hídrico podem favorecer o crescimento de plantas aquáticas, levando ao fenômeno de eutrofização. Chama atenção ainda o fato de que muitas vezes esses mananciais, supostamente poluídos, são utilizados como fonte de abastecimento de água à população, o que pode resultar em diversos problemas de saúde pública.

Percebe-se, então, que o tratamento dos esgotos assume grande importância no que diz respeito à preservação dos recursos hídricos, sendo também de grande importância como medida mitigadora às doenças de veiculação hídrica.

Inicialmente, os sistemas de tratamento eram voltados à remoção de matéria orgânica e sólidos em suspensão dos esgotos. Com o acirramento da legislação ambiental, aliada à crescente preocupação com a poluição hídrica, a remoção de nitrogênio e fósforo passou também a ser considerada no projeto de estações de tratamento de esgotos (ETEs). Como se sabe, a remoção desses nutrientes exige maiores critérios de engenharia, demandando tanques aeróbios, anóxicos e anaeróbios na linha de tratamento e adequada recirculação do efluente entre eles. Como exemplo, pode-se citar o processo Bardenpho e o sistema UCT (*University of Cape Town*) como os mais difundidos para a

remoção biológica de nitrogênio e fósforo. Apesar do grande avanço obtido nesses sistemas, alcançando elevadas remoções de nitrogênio e fósforo, eles são caracterizados por requerer elevada área de instalação, grande gasto energético devido à recirculação do efluente e de relativa complexidade operacional.

Uma outra vertente que vem ganhando força quanto à remoção de nutrientes de esgotos são os reatores descontínuos, operados sob a modalidade de batelada sequencial. Nos reatores em batelada sequencial (RBS), as diferentes condições ambientais necessárias à remoção de nitrogênio e fósforo são propiciadas a partir da alternância de fases ao longo do tempo, em um único tanque. Dessa forma, as etapas anaeróbias, anóxicas e aeróbias ocorrem sequencialmente dentro de um ciclo operacional, utilizando-se apenas um reator. Tal condição tem atraído maior atenção a esses reatores, principalmente por requerer uma menor área de instalação e por dispensar a necessidade de recirculação de efluentes. Os reatores RBS se destacam ainda por sua maior flexibilidade operacional, em que os tempos de cada fase do ciclo podem ser facilmente modificados para compensar eventuais alterações das condições do processo, características do afluente, ou objetivos do tratamento (MORGENROTH, E. & WILDERER, P. A., 1998; TSILOGEORGIS *et al*, 2008).

Embora os reatores RBS tenham despertado grande interesse face à sua flexibilidade operacional, sabe-se que a clarificação do efluente por meio da sedimentação gravitacional, comumente praticada nesses reatores, pode ser considerada hoje pouco eficiente, se comparada à clarificação obtida por meio da filtração em membranas. Nesse sentido, tem-se observado em pesquisas recentes uma melhoria significativa na qualidade do efluente final quando os reatores RBS operam associados à tecnologia de membranas filtrantes, usualmente de micro ou ultrafiltração (McADAM *et al*, 2005; SCHEUMANN e KRAUME, 2009; KAEWSUK *et al*, 2010;). Dessa associação, surgem então os modernos biorreatores à membrana em batelada sequencial (BRMBS), nos quais a separação entre a biomassa e o efluente tratado é realizada através do processo de filtração, que dispensa a necessidade da etapa de sedimentação e reduz o tempo de ciclo do reator (DONG e JIANG, 2009).

Apesar das vantagens reportadas, o uso de BRMBS no tratamento de esgotos tem sido ainda pouco praticado, especialmente no Brasil, onde a tecnologia dos biorreatores à membrana é ainda emergente. Diante desse

cenário, percebe-se a necessidade em se estudar e melhor compreender o funcionamento dos BRMBs, sobretudo quanto ao seu desempenho na remoção de fósforo de esgoto sanitário.

Dentre os diferentes parâmetros que afetam a remoção biológica de fósforo, a idade do lodo é usualmente apontada como determinante. Embora a utilização de menores idades de lodo seja favorável à remoção biológica de fósforo, tal condição operacional pode não ser adequada para biorreatores à membrana. Trabalhos publicados na literatura sugerem que sob baixa idade do lodo o processo de colmatação das membranas torna-se mais severo, tendo em vista a maior produção de produtos microbianos no licor misto (CHO et al, 2005; NG, TAN e ONG, 2006; AHMED et al, 2007). Assim, de maneira geral, a remoção de fósforo é favorecida com a redução da idade do lodo, mas, em contrapartida, a colmatação das membranas se torna mais intensa. Nesse cenário, a utilização de coagulantes/floculantes vem ganhando força, pois permite a manutenção de idades de lodo mais baixas sem afetar o desempenho das membranas. Dessa maneira, o presente trabalho tem por objetivo estudar o efeito da variação da idade do lodo na remoção de nutrientes, em especial o fósforo, e também avaliar a utilização de coagulantes/floculantes como auxiliares no desempenho do reator e na minimização da colmatação das membranas.

A presente pesquisa insere-se como uma vertente dos trabalhos que vem sendo desenvolvidos junto ao Laboratório de Reuso de Águas-LaRA (ANDRADE, 2001; PELEGRIN, 2004; PROVENZI, 2005; MAESTRI, 2007; CAMPELLO, 2009; BELLI, 2011; KELLNER, 2014) quanto ao tratamento de esgoto sanitário em biorreatores a membrana. Dessa forma, o LaRA vem paulatinamente somando esforços no desenvolvimento de pesquisas que busquem otimizar a remoção de poluentes presentes nos esgotos, de modo a minimizar os impactos associados ao seu lançamento no ambiente aquático.

Por fim, é importante considerar o atual cenário de escassez hídrica, sobretudo nos estados da região sudeste, em que grande parte dos reservatórios destinados ao abastecimento público apresentam níveis preocupantes. Frente a essa situação de déficit hídrico, as companhias de saneamento passam a considerar a utilização de corpos d'água, antes visto como impróprios para abastecimento, como uma opção, o que naturalmente encarece o seu tratamento. Sob tal condição, a utilização dos BRMs como alternativa de tratamento dos esgotos passa a ganhar força, tendo em vista o elevado potencial de reuso do efluente gerado

por tal tecnologia. Dessa maneira, percebe-se uma mudança de postura em relação à aplicação dos BRMs no setor de saneamento brasileiro, os quais eram vistos anteriormente como inviáveis e agora passam a ser uma demanda, tornando o estudo dessa tecnologia merecedora de maior atenção.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho de um biorreator à membrana operado em regime de batelada sequencial na remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) de esgoto sanitário.

1.2.2 Objetivos específicos

- 1) Operar o reator sob as idades de lodo de 80, 40 e 20 dias, avaliando seu rendimento na remoção de nitrogênio, fósforo e matéria orgânica de esgoto sanitário;
- 2) Avaliar o efeito da variação da idade do lodo no potencial incrustante do licor misto e no processo de colmatção das membranas;
- 3) Avaliar os efeitos da utilização da quitosana, MPE (*membrane performance enhancer*) e FeCl_3 como auxiliares na remoção de fósforo de esgoto sanitário no BRM;
- 4) Avaliar os efeitos da aplicação da quitosana, MPE e FeCl_3 no potencial incrustante do licor misto e no processo de colmatção das membranas do BRM.

1.3 HIPÓTESES DA PESQUISA

A partir dos objetivos específicos, são postuladas as seguintes hipóteses:

Primeira hipótese: Menores idades de lodo proporcionam maiores remoções de nutrientes;

Segunda hipótese: O potencial incrustante do licor misto é afetado pela variação da idade do lodo;

Terceira hipótese: A remoção de nutrientes é favorecida mediante a aplicação de agente químico no BRM;

Quarta hipótese: A aplicação de agente químico no BRM melhora a filtrabilidade do licor misto e atenua o processo de colmatação das membranas.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

“A ciência será sempre uma busca e jamais uma descoberta. É uma viagem, nunca uma chegada”.

Karl Popper

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TECNOLOGIA DE MEMBRANAS

Uma membrana pode ser conceitualmente entendida como uma barreira semipermeável que separa duas fases e que permite a passagem de certos componentes entre essas fases em detrimento a outros (JUDD, 2006; GALLEGUILLOS, 2011).

A produção e utilização de membranas sintéticas vêm sendo realizadas há décadas. No entanto, foi a partir dos últimos 50 anos que estas membranas ganharam maior importância como processo de separação, sobretudo no setor industrial (REIF, 2006). Atualmente, a tecnologia de membranas tem encontrado inúmeras aplicações em diferentes áreas, em que se destaca a sua utilização em processos industriais para produção de alimentos, na dessalinização de água para consumo humano e mais recentemente no tratamento de águas residuárias (FANE, *et al.*, 2011).

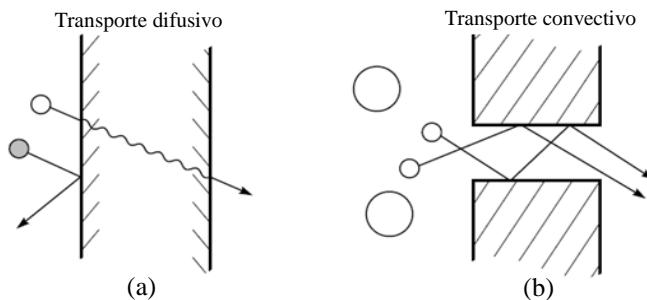
Remigy e Desclaux (2007) comentam que uma membrana sintética ideal deve apresentar alta permeabilidade associada à alta seletividade e deve ser termicamente, quimicamente e mecanicamente resistente.

A permeabilidade está relacionada com o tamanho e a densidade de poros da membrana. No entanto, a espessura da membrana irá influenciar também na taxa de fluxo através de cada poro. A resistência térmica e química está associada aos materiais que compoem a membrana. Ressalta-se que os materiais também interferem na permeabilidade da membrana, principalmente devido às características relacionadas com a hidrofobicidade. Duas membranas com mesmo tamanho de poros e mesma densidade de poros, mas constituídas de materiais que apresentam diferentes hidrofobicidades apresentaram diferentes valores de permeabilidade. Por fim, a resistência mecânica depende de aspectos operacionais, mas também da estrutura da membrana e da sua geometria. (GALLEGUILLOS, 2011).

Stephenson *et al.* (2000) reportam que as membranas podem ser classificadas, segundo a sua morfologia, em duas categorias: membranas densas e membranas porosas. No primeiro caso, a membrana não apresenta poros em sua superfície e o transporte do permeado envolve etapas de dissolução (sorção das moléculas na superfície da membrana)

difusão e posterior desorção dos componentes (Figura 2.1a). Este mecanismo de transporte ocorre em função do gradiente de concentração na interface da membrana com a solução a ser processada e se verifica principalmente em sistemas de osmose inversa, em que é possível até mesmo a separação de íons. Já membranas porosas (Figura 3.1b), como no caso da micro e da ultrafiltração, o mecanismo de transporte é fundamentalmente convectivo, e a separação se dá por exclusão de tamanho de poros. Dessa forma, se a partícula for maior que o tamanho de poro da membrana, ela será retida, e, se esta for menor que os poros da mesma, será filtrada. Em geral, o fluxo em processos convectivos é conhecidamente mais alto se comparado aos obtidos em processos difusivos (BAKER, 2004; CZEKAJ, 2003).

Figura 2.1 Mecanismo de transporte em membrana densa (a) e membrana porosa (b). (BAKER, 2004).



Em princípio, qualquer material que permita a síntese de filmes com porosidade controlada pode ser utilizado para a fabricação de membranas (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001). Dois são os tipos de materiais usualmente aplicados na confecção das membranas: os materiais poliméricos (orgânicos) ou os cerâmicos (inorgânicos). Observa-se no atual mercado de saneamento o predomínio das membranas fabricadas a partir de polímeros orgânicos, por serem estas de custos mais acessíveis. Por outro lado, as membranas inorgânicas apresentam maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes em relação às orgânicas. Membranas constituídas a partir de material metálico também existem, mas estas têm aplicações específicas que não dizem respeito à tecnologia de biorreatores à membrana (JUDD, 2006).

De maneira geral, todos os polímeros podem ser utilizados para a confecção de membranas sintéticas, porém na prática o que se observa é

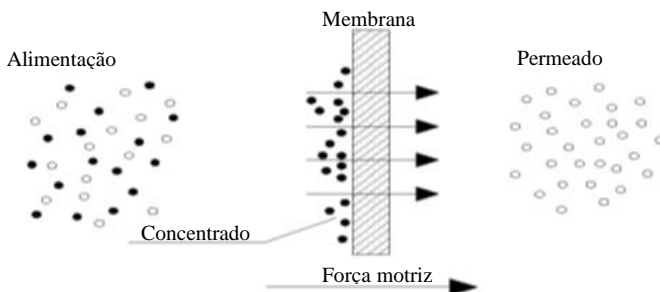
o predomínio de determinados compostos devido às suas melhores propriedades físicas e químicas (MULDER, 2003). Dentre os existentes, pode-se destacar: o polifluoreto de vinilideno (PVDF), o polietersulfona (PES), o poliacrilonitrila (PAN), a poliamida (PA), o triacetato de celulose (TAC) e mais recentemente as membranas confeccionadas a partir de complexo polieletrólito (PEC) (ZHAO et al., 2011; JUDD, 2011).

2.2 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)

Os processos de separação por membranas (PSM) podem ser entendidos como um processo de filtração que se utiliza de membranas sintéticas para realizar a separação de constituintes presentes em soluções complexas. Nos PSM, as membranas agem como uma barreira, que separa duas fases e que transfere seletivamente massa entre essas duas fases (TEIXEIRA, 2001).

O princípio dos PSM consiste em forçar a passagem da solução mistura contra a superfície da membrana, que reterá determinados componentes (concentrado) e permitirá a passagem de outros (permeado) (DAVIS, 2010), conforme representado na Figura 2.2.

Figura 2. 2 - Representação esquemática do processo de separação por membranas. (Adaptado de REIF, 2006).



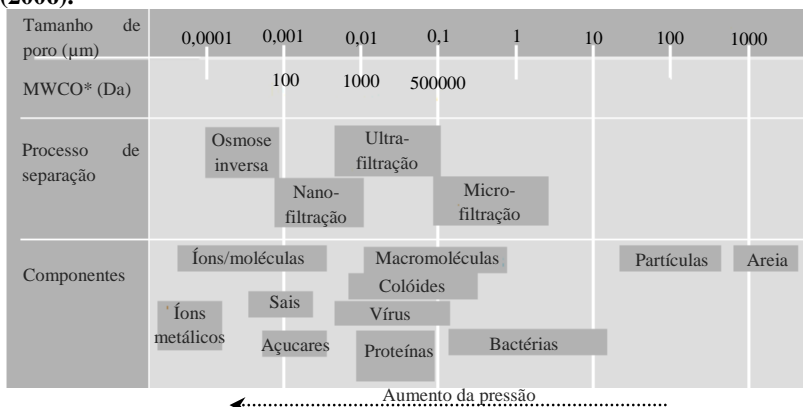
De maneira geral, o fluxo de permeado através da membrana é proporcional à magnitude da força motriz aplicada, existindo assim uma relação linear entre essas duas variáveis (MULDER, 2003). Como exemplos de força motriz podem ser citados o gradiente de pressão, concentração, potencial elétrico ou temperatura para promover o

processo de filtração. Contudo, os processos de separação por membranas mais difundidos utilizam o gradiente de pressão como força motriz para realizar a filtração.

Baker (2004) comenta que existem quatro grandes categorias de PSM incluídas nesta modalidade, sendo elas (em ordem decrescente de tamanho de poro): a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI). De acordo com Verberk (2005), os PSM aplicados ao tratamento de águas e esgotos podem ser categorizados, por sua vez, em dois grupos: (1) micro e ultrafiltração, indicado para a remoção de material particulado e microrganismos e (2) nanofiltração e osmose inversa, adequado para os casos em que se deseja um tratamento mais fino, com remoção de material dissolvido e micropoluentes.

A delimitação para cada faixa de PSM não é via de regra sempre a mesma, existindo na literatura variações quanto ao tamanho de poro para um mesmo PSM. Nesse sentido, é usual a classificação de cada processo de separação por membranas de acordo com sua aplicação e especificações do fabricante. Neal (2006) comenta que a osmose inversa tem sido utilizada para remoção de sais monovalentes, a nanofiltração para sais divalentes e pequenas moléculas, a UF para macromoléculas, colóides, vírus e pequenas partículas, e a MF, por fim, para remoção de partículas maiores e bactérias. A Figura 2.3 apresenta as faixas de tamanho de poro associadas a cada PSM e os respectivos componentes usualmente retidos.

Figura 2. 3 Componentes retidos em cada processo de separação por membranas. (adaptado de Mulder (2003); Metcalf e Eddy (2003); Judd (2006)).



*MWCO: *Molecular weight cut-off*

Dentre os PSM mencionados, a microfiltração e a ultrafiltração têm encontrado maior aplicação junto aos sistemas de tratamento de esgoto. Já a nanofiltração e a osmose inversa, por demandarem um afluente de melhor qualidade, tem sido normalmente utilizadas em aplicações para tratamento de água, seja para dessalinização ou remoção de micropoluentes. Recentemente, tais processos de filtração têm sido também utilizados como polimento de efluentes de BRMs para a produção de água de reuso. Considerando que o presente estudo fez uso de membranas porosas, maiores informações serão apresentadas sobre os processos de micro e ultrafiltração a seguir.

- **Microfiltração**

O processo de separação por membranas em nível de microfiltração refere-se aquela filtração em que os poros da membrana estão situados entre 0,1 e 0,4 µm (WEF, 2011). Em decorrência, a microfiltração é usualmente utilizada para separar partículas em suspensão que apresentem diâmetro de 0,1 a 10 µm (bactérias, sólidos em suspensão e partículas coloidais), o que classifica este PSM entre a ultrafiltração e os filtros convencionais (BAKER, 2004; DURANCEU e TAYLOR, 2011).

O processo de microfiltração encontrou a sua primeira aplicação no setor de saneamento na área de tratamento de água, após um surto de *Cryptosporidium* ocorrido nos Estados Unidos em 1992. A partir de então, os processos de separação por membranas que empregam baixa pressão, como a microfiltração, passaram por um período de grande desenvolvimento, estimulando sobremaneira a sua utilização quando se desejava aumentar a remoção de patogênicos em águas de abastecimento (FANE, WANG e JIA, 2011)

O mecanismo de separação em membranas de microfiltração é baseado no efeito de peneiramento, no qual as partículas são separadas de acordo com as suas dimensões (MULDER, 2003). Nesse processo, o material solúvel permeia através da estrutura da membrana, enquanto que o material em suspensão fica retido.

Reif (2006) comenta que uma ampla gama de polímeros podem ser utilizados na fabricação de membranas de microfiltração, destacando a polissulfona, acetatos de celulose, poliamidas, PVDF, policarbonatos ou olefinas.

- Ultrafiltração

A ultrafiltração é definida como um processo de separação por membranas situado entre a microfiltração e a nanofiltração (MULDER, 2003).

Membranas de ultrafiltração são muitas vezes utilizadas como uma barreira a macromoléculas específicas, colóides e solutos com peso molecular superior a 10.000 (FANE, WANG e JIA, 2011), estando os seus poros compreendidos entre 0,1 μm (limite da microfiltração) e 0,002 μm (limite da nanofiltração) (BAKER, 2004).

A ultrafiltração envolve mecanismos de separação bastante semelhantes aos que ocorrem na microfiltração, ou seja, a separação se dá por retenção física. Neste caso, contudo, o efeito de cargas e o mecanismo de adsorção são mais pronunciados (FANE, WANG e JIA, 2011).

Mulder (2003) destaca que membranas de ultrafiltração geralmente apresentam estrutura assimétrica, com uma superfície filtrante mais densa, que resulta em uma maior resistência hidrodinâmica e acaba requerendo assim uma maior pressão de trabalho para realizar a separação, em comparação à microfiltração.

Os primeiros trabalhos com ultrafiltração datam da década de 1920, quando foram realizados ensaios de ultrafiltração em escala laboratorial com membranas produzidas a partir de nitro celulose. Apesar do sucesso obtido na época, foi apenas em 1969 que se lançou o primeiro sistema de ultrafiltração em escala industrial, desenvolvido pela empresa Abcor (agora uma divisão da Koch indústrias) para tratamento de efluente da indústria automobilística (BAKER, 2004). Ao longo dos anos, o processo de ultrafiltração se disseminou, encontrando diversas aplicações industriais, como o fracionamento ou concentração de alimentos, a produção de água para abastecimento, aplicações em indústrias farmacêuticas e em estações de tratamento de esgoto, substituindo o sedimentador secundário (JHONSSON e TRAGARDH, 1990).

A grande maioria das membranas de ultrafiltração comercializadas hoje são sintetizadas a partir de materiais poliméricos, tais como a polisulfona, poliamida, poliamidas alifáticas, poliácridonitrila, PVDF e acetato de celulose (MULDER, 2003). No entanto, é possível encontrar também membranas de ultrafiltração sintetizadas a partir de material cerâmico. Embora sejam mais caras do que seus equivalentes poliméricos, as membranas cerâmicas se tornam interessantes em aplicações que requerem resistência a altas temperaturas ou em situações onde se tem efluentes industriais com características agressivas, como efluentes ácidos ou oxidantes. (BAKER, 2004).

2.3 BIORREATOR À MEMBRANA (BRM)

2.3.1 Histórico, Definição e Variações de BRMs

O conhecimento acerca da operação de reatores biológicos para tratamento de esgotos, como os sistemas de lodos ativados, é considerado hoje bastante consolidado. Estes biorreatores, como são chamados, são concebidos e operados de maneira a favorecer o crescimento de microrganismos em um volume delimitado, onde uma série de reações bioquímicas ocorrem. Após a passagem pelo biorreator, o efluente tratado é então separado da biomassa, usualmente por meio da sedimentação gravitacional, realizada em decantadores (MOUTHON, *et*

al., 2002). Na prática, esta última etapa é considerada o fator limitante para o bom desempenho do processo global em sistemas de lodos ativados. Isto se deve, de acordo com Galleguillos (2011), a existência de “*bulking*” e outros problemas associados a bactérias filamentosas, que transformam com frequência a etapa de sedimentação no gargalo operacional destes reatores.

Devido às dificuldades encontradas, surgiram entre 1960 e 1970 os primeiros testes para substituir a utilização dos decantadores pelo processo de separação por membranas (LE-CLECH, CHEN e FANE, 2006), dando origem então aos biorreatores à membrana (BRM).

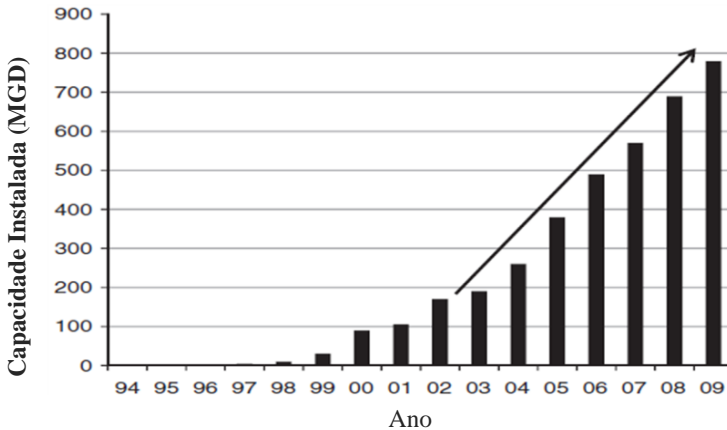
A utilização deste novo processo no tratamento de esgoto permitiu que aqueles problemas realacionados ao “*bulking*” de filamentosas fossem superados, possibilitando assim a obtenção de um efluente final livre de material em suspensão. Além disso, a utilização das membranas, em detrimento à sedimentação, trouxe consigo outras vantagens ao sistema, dentre as quais se destacam: a menor área de instalação, devido à eliminação do decantador; elevada concentração de biomassa no tanque de aeriação, garantindo uma melhor remoção de matéria orgânica e uma maior flexibilidade operacional (VISVANATHAN, BEN AIM, e PARAMESHWARAN, 2000; SANTOS, MA e JUDD, 2011).

A partir de 1970, a utilização dos BRM ganhou força como alternativa ao tratamento de efluente industriais, sobretudo no Japão, Inglaterra e Estados Unidos (Judd, 2006).

No início de 1990, a configuração de BRM com membranas instaladas fora do tanque aerado eram predominantes no mercado. Contudo, o elevado gasto energético observado nessa configuração acabou limitando a sua operação, se comparado à concepção de BRM com membranas submersas, introduzidas a partir de 1990 (Stephenson *et al.*, 2006).

Em 1993, a fabricante Zenon lançou o seu primeiro BRM com membrana submersa (HF Zee Weed®). Desde então, o uso dos BRM para tratamento de esgoto tem se disseminado rapidamente, levando a um aumento significativo de sua capacidade instalada (Figura 2.4), tornando a referida empresa como líder mundial nesse segmento.

Figura 2. 4 Crescimento acumulativo da capacidade instalada da fabricante Zenon nos últimos anos (CHANG, 2011). (MGD: Milhões de galões por dia)



O levantamento realizado por Yang *et al.* (2006) revelou que os biorreatores à membrana estão globalmente distribuídos, contabilizando mais de 2200 unidades em operação até o ano de 2006 (considerando apenas as fabricantes Zenon, USFilter, Kubota e Mitsubishi-Rayon). Estimativas apontam que o mercado global da tecnologia de biorreatores à membrana deve superar o montante de 800 milhões de dólares até o ano de 2017, impulsionado por padrões de lançamento restritivos, escassez de água e maior ênfase na prática de reuso (*Global Industry Analysts*, 2012).

Os números demonstram que o uso dos BRM vem paulatinamente se consolidando a nível mundial. A tecnologia de BRM passa a não ser mais considerada apenas como um novo processo para tratamento de esgoto, mas sim como uma alternativa eficiente, confiável e cada vez mais competitiva em relação ao processo de lodos ativados, configurando-se como uma opção interessante para o tratamento de efluentes domésticos ou industriais (LE-CLECH, *et al.* 2006). Neste cenário, destaca-se ainda o crescente número de pesquisas nessa área, buscando melhor compreender os diferentes mecanismos envolvidos na operação dos BRM.

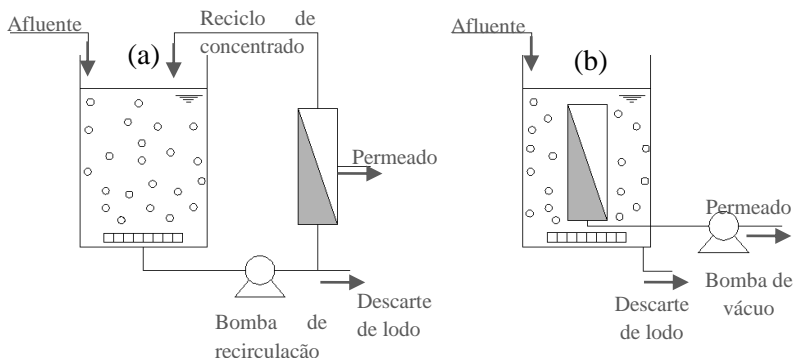
No Brasil, entretanto, a tecnologia de BRM é considerada ainda emergente, com reduzido número de trabalhos de pesquisa na área e poucas aplicações em escala real. Atualmente, se destacam no Brasil a

ETE Capivari II, instalada no município de Campinas, que se utiliza da tecnologia dos BRMs para tratar esgoto municipal. A referida ETE, operada pela Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento (Sanasa), foi concebida para tratar uma vazão total de 360 L s^{-1} , sendo o primeiro BRM em escala real da América Latina empregado ao tratamento de esgoto municipal (Pagotto *et al.*, 2014). Ainda no estado de São Paulo, se destaca o projeto Aquapolo, voltado à produção de água de reuso para indústria petroquímica da região do ABC paulista. O projeto em questão, classificado entre os dez maiores empreendimentos do gênero no mundo, se utiliza da tecnologia de BRMs associado a membranas de osmose inversa para gerar uma vazão de água de reuso equivalente ao consumo de 600 mil habitantes, economizando assim água potável à população (Kullmann *et al.*, 2011).

Considerando os recorrentes episódios de déficit hídrico, sobretudo no estado de São Paulo, tais projetos demonstram que a tecnologia dos BRMs pode ser uma alternativa interessante nesses casos, tendo em vista a possibilidade de reutilização de efluentes que antes seriam lançados no corpo hídrico. É importante mencionar nesse processo a necessidade do desenvolvimento de tecnologia nacional nesse segmento, para se viabilizar maior inserção dos BRM em operações industriais ou em ETEs municipais, uma vez que os custos para importação das membranas encarecem sua aplicação.

Metcalf e Eddy (2003) reportam que, de acordo com disposição dos módulos de membranas, os BRMs podem ser categorizados em duas modalidades: BRM de recirculação externa (Figura 2.5a) e BRM com membrana submersa (Figura 2.5b).

Figura 2. 5 Configurações de biorreatores à membrana: (a) BRM de recirculação externa e (b) BRM com membrana submersa.



Nos BRMs de recirculação externa, o efluente do tanque de aeração é bombeado aos módulos de membranas, usualmente tubulares, acopladas externamente ao reator, onde a filtração ocorre. Nessa configuração, é empregada a pressão positiva como força motriz para o processo de filtração, que separa a vazão afluyente em duas linhas distintas: a do permeado, referente à parcela filtrada pelas membranas; e a linha do concentrado, contendo os sólidos retidos pela membrana, que retorna para o biorreator.

Na concepção de BRM com membranas submersas, o módulo de membranas é posicionado dentro do próprio biorreator, ou em um tanque aeróbio a parte, e a filtração ocorre por ação de vácuo, gerado no interior das membranas, usualmente de fibra oca ou planas (EVENBLIJ, 2006).

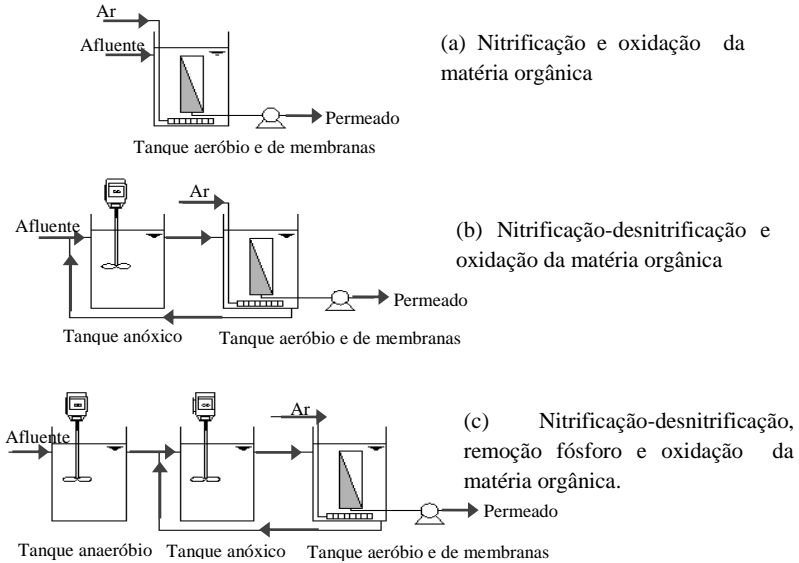
Em ambas as configurações de BRM, faz-se necessário o emprego de mecanismos que promovam na superfície das membranas tensões de cisalhamento, de modo a evitar a sua colmatação a partir dos constituintes da suspensão biológica. Nos BRM de recirculação externa, o cisalhamento é fornecido a partir do bombeamento em altas velocidades através das membranas, minimizando assim a deposição de partículas e a fixação de biomassa. Já nos BRM com membranas submersas, o cisalhamento é promovido pela injeção de ar sob os módulos de membranas, que gera um ambiente de turbulência dentro do BRM e fornece assim a tensão de cisalhamento necessária à minimização da colmatação das membranas (RADJENOVIC *et al.*, 2008; GALLEGUILLOS, 2011). Nesta configuração, a filtração pode ocorrer dentro do próprio BRM, dispensando assim a necessidade de bombeamento de efluente, que resulta em menor gasto energético, se comparado ao BRM de recirculação externa (Cote e Thompson, 2000).

A viabilização em nível comercial da operação de BRM com membranas submersas, de acordo com Judd (2005), só foi possível a partir da década de 1990. Isto se deve, segundo este autor, às limitações impostas pelo processo de colmatação observado sobre o módulo de membrana. Com o melhor entendimento desse mecanismo, o seu desenvolvimento comercial foi alavancado, e empresas como a Canadense Zenon e a Japonesa Kubota tornaram-se pioneiras nesse mercado.

De acordo com Radjenovic *et al.* (2008), os biorreatores com membrana submersa podem ser configurados de acordo com cada projeto específico e objetivos do tratamento. Estes autores destacam, por

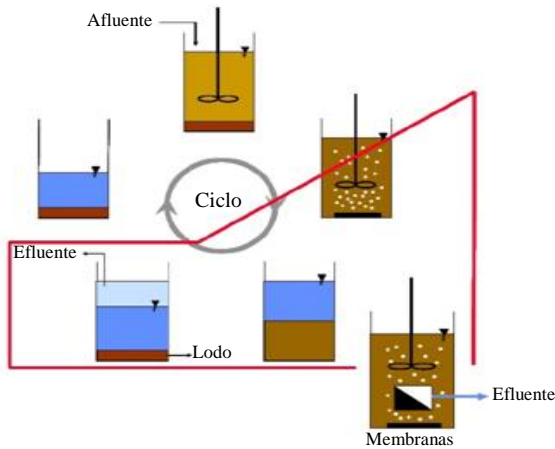
exemplo, a existência de tanques anóxicos posicionados antes ou após a etapa aeróbia, visando a remoção de nitrato, assim como a presença de zonas anaeróbias na linha do tratamento para estimular a remoção biológica de fósforo. A Figura 2.6 apresenta as diferentes configurações de BRM contemplados por etapas anóxicas e anaeróbias.

Figura 2. 6 Diferentes configurações e BRM (adaptado de Davis, 2010)



Uma outra configuração de BRM que vem sendo pesquisada é aquela em que as etapas anaeróbia, anóxica e aeróbia ocorrem em um único reator, alternando-se sequencialmente cada uma dessas fases ao longo do tempo (ZHANG *et al.* 2006; DONG E JIANG, 2009 e YANG *et al.* 2010). Esse sistema, denominado aqui de biorreator à membrana em batelada sequencial (BRMBS), dispensa a necessidade da etapa de sedimentação, comumente praticada em reatores em batelada convencionais, uma vez que a separação entre biomassa e o efluente tratado ocorre pelo processo de filtração nas membranas. Tal peculiaridade torna possível a retirada do efluente tratado simultaneamente à etapa de aeração, que, segundo McAdam *et al.* (2005), conduz a uma redução do tempo de ciclo do reator (Figura 2.7).

Figura 2. 7 - Redução do número de etapas no ciclo operacional de um BRMBS frente ao reator RBS convencional (SCHEUMANN, 2010).



Os custos relacionados à utilização de BRM ou uma outra alternativa de tratamento dependem logicamente dos objetivos propostos. Comparado ao sistema de lodos ativados, os BRMs requerem geralmente um pré-tratamento mais cuidadoso, de modo a proteger as membranas e evitar uma colmatação precoce. O alto custo das membranas eleva os gastos iniciais da unidade de tratamento. Além disso, os gastos operacionais com produtos químicos para limpeza das membranas e a intensa aeração requerida para minimizar a colmatação podem onerar ainda mais esse sistema (WEF, 2011). Ainda assim, a opção pelos BRMs como unidade de tratamento deve levar sempre em consideração vantagens que esse sistema oferece quanto à qualidade do efluente produzido, sobretudo em regiões onde o lançamento de efluentes deve acatar legislações mais restritivas, ou onde a demanda por reuso é necessária.

2.3.3 Aspectos operacionais em BRMs

2.3.3.1 Idade do lodo

A idade do lodo (θ_c) refere-se a um parâmetro de grande importância em reatores biológicos (METCALF e EDDY, 2003). Sabe-

se que o θ_c pode interferir nas características do licor misto (sedimentabilidade, teor de sólidos, relação alimento/microrganismos, dentre outros) e também influenciar na remoção dos poluentes presentes nos esgotos, com destaque especial ao nitrogênio e fósforo (EPA, 2010)

Usualmente, a idade do lodo praticada em sistemas de lodos ativados situa-se na faixa de 4 a 30 dias, com teor de SST entre 1500 e 5000 mg.L⁻¹ (VON SPERLING, 2005). Já no caso dos biorreatores à membrana, esse parâmetro normalmente situa-se em uma faixa mais ampla, podendo ser encontrados na literatura valores entre 10 e 110 dias (MASSE, SPERANDIO, CABASSUD, 2006), ou até mesmo sem descarte de lodo (OUYANG, LIU, 2009), o que permite que o reator opere com teores de SST mais elevados, normalmente entre 8000 – 15000 mg.L⁻¹ (STEPHENSON et al., 2000). Tal peculiaridade é apontada como uma das principais vantagens dos BRM, tendo em vista que nos processos convencionais de tratamento de esgoto a utilização de θ_c elevados, e por consequência maiores valores de SST, prejudicaria a sedimentação da biomassa (RADJENOVIC *et al*, 2008).

Estudos apontam que o θ_c pode ter influência sobre o processo de colmatação das membranas em BRMs, tendo em vista a importância desse parâmetro sobre as propriedades do licor misto (DREWS, 2010). Sabe-se que a idade do lodo modifica a atividade da biomassa em reatores biológicos (HAN et al., 2005), influenciando, por exemplo, na produção de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) e produtos microbianos solúveis (SMP). Considerando que tais compostos têm sido reportados como determinantes ao processo de colmatação das membranas (DREWS, LEE e KRAUME, 2006), diversos grupos de pesquisa vêm atuando nessa temática, avaliando o efeito que a idade do lodo pode trazer à filtrabilidade do licor misto, e por consequência, no desempenho das membranas.

Grelier, Rosenberger e Tazi-Pain (2006) testaram a aplicação de idades de lodo de 8, 15 e 40 dias em BRM tratando esgoto doméstico. Os autores verificaram que a utilização do θ_c de 40 dias conduziu aos melhores resultados quanto à filtrabilidade do licor misto, sendo observados as menores concentrações de polissacarídeos e menor taxa de colmatação das membranas.

Massé, Sperandio e Cabassud (2006) verificaram que a utilização de menores idades de lodo resultaram em um impacto negativo no desempenho da membrana, estando associado, segundo esses autores, a maior quantidade de EPS e SMP no licor misto quando comparado a θ_c

mais elevados. Da mesma maneira, Van den Broeck *et al* (2012) observaram que a idade do lodo de 50 dias conduziu a uma melhor biofloculação da biomassa e por consequência, a uma melhor filtrabilidade do licor misto e menor taxa de colmatação quando comparado às idades de 10 e 30 dias.

Ng e Hermanowicz (2005) aplicaram ao BRM idades de lodo bastante reduzidas, variando entre 0,25 e 5 dias e observaram uma diminuição na concentração de carboidratos e proteínas conforme o θ_c era aumentado.

Por outro lado, Lee, Kang e Shin (2003) não verificaram alteração significativa na quantidade de EPS para as idades de lodo variando entre de 20, 40 e 60 dias. Já Wu *et al* (2011) observaram que a taxa de colmatação foi mais intensa em BRM operando com completa retenção de sólidos (sem descarte de lodo), em relação aos θ_c de 10 e 30 dias. Segundo esses autores, o menor tamanho das partículas e a maior quantidade de EPS observada explicam o pior desempenho da membrana sob o θ_c mais elevado.

Percebe-se pelos trabalhos apresentados que a relação entre idade do lodo e a colmatação das membranas ainda não é muito clara, sendo encontrada na literatura certa divergência acerca do tema. De maneira geral, Van Den Broeck *et al.* (2012) entendem que sob θ_c mais elevado, o lodo parece ser mais robusto e menos influenciado por parâmetros como EPS, SMP e a estrutura dos flocos. De acordo com Meng *et al.* (2009) idades de lodo muito baixas ou muito altas podem prejudicar o desempenho de BRMs, sugerindo, a partir de levantamento bibliográfico, um valor ótimo entre 20 e 50 dias.

A idade do lodo tem sido relatada por interferir também no desempenho do biorreator quanto a remoção de nitrogênio e fósforo. De acordo com Cicek *et al.* (2001), a utilização de idade de lodo muito baixa (2 dias), leva a uma diminuição na taxa de nitrificação, supostamente associada a uma perda parcial de microrganismos nitrificantes devido à maior frequência do descarte do lodo. Por outro lado, Li *et al.* (2006) observaram uma tendência decrescente na população de bactérias nitrificantes quando se aumenta a idade do lodo. O trabalho de Huang (2001) também evidenciou uma influência negativa de elevadas idades de lodo no desempenho da nitrificação, que ocorreu, segundo os autores, devido a maior dificuldade em transferir oxigênio e substrato sob elevados teores de SST. Observações semelhantes sobre o efeito da idade do lodo na remoção de fósforo

foram verificadas por Yoon, Lee e Kim (2004), que encontraram uma diminuição da remoção de fósforo sob idades de lodo elevadas. Os autores entendem que tais resultados podem ter ocorrido devido ao efeito de competição entre os organismos acumuladores de fósforo (OAP) e aos organismos acumuladores de glicogênio (GAOs-*glycogen-accumulating organisms*) que usualmente ocorrem sob idades de lodo superiores a 20 dias. Tais estudos indicam que um ponto ótimo deve ser encontrado entre uma idade de lodo que seja suficiente para impedir a lavagem de bactérias nitrificantes e um θ_c que evite também uma influência negativa de idades muito elevadas.

Apesar de existirem na literatura diversos trabalhos sobre o efeito da idade do lodo na remoção de nutrientes em biorreatores à membrana, é bastante limitado o número de pesquisas em se tratando de biorreator à membrana operado na modalidade de batelada sequencial. Ainda assim, os poucos trabalhos existentes utilizam esgoto sintético durante o monitoramento do reator, que muitas vezes não representa de maneira ideal as mesmas características e complexidade do esgoto doméstico. Em tal condição, os resultados podem se tornar destoantes do que se verificaria na prática. Nesse sentido, percebe-se uma carência de estudos e uma necessidade de maiores investigações que busquem avaliar o efeito que a idade do lodo pode trazer aos BRMBS quanto à remoção de nutrientes, a partir do tratamento de esgoto sanitário real, como se pretende na presente pesquisa.

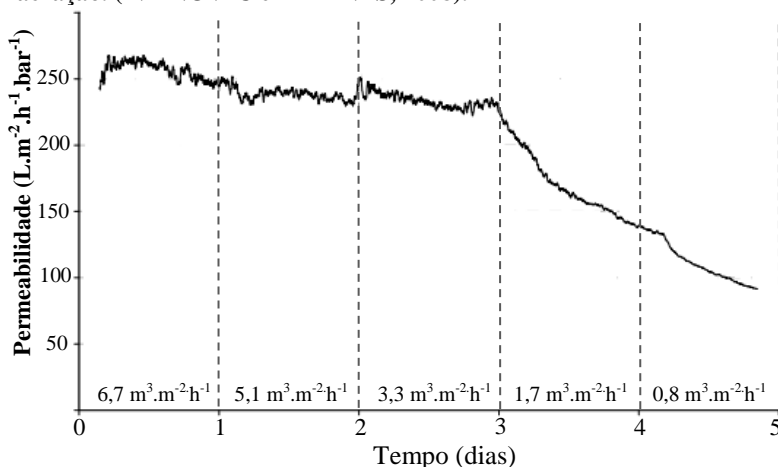
2.3.3.2 Taxa de aeração

Em BRMs, o sistema de aeração assume importância sob dois objetivos distintos: (1) o fornecimento de oxigênio aos microrganismos, como em qualquer unidade de tratamento biológico aeróbio; e (2) a minimização do processo de colmatção das membranas (FU *et al*, 2012).

A turbulência gerada pelas bolhas no licor misto é capaz de promover tensões de cisalhamento na superfície das membranas, atuando como mecanismo limitante à deposição de partículas sobre as mesmas. Assim, a utilização de uma aeração adequada condiciona o sucesso operacional dos BRMs. Por este motivo, é usual em BRM a promoção de elevadas taxas de aeração, limitando o processo de fixação de biomassa na superfície das membranas.

Ueda *et al* (1997) reportam que o fluxo de permeado aumenta linearmente com a taxa de aeração até um valor limite, acima do qual não mais se verifica melhoria na permeabilidade da membrana. Conforme pode ser observado na Figura 2.8, parece realmente existir uma tendência geral no aumento da permeabilidade com a aplicação de maiores taxas de aeração. Contudo, a relação entre a taxa de aeração e a permeabilidade ainda não está muito bem esclarecida, necessitando muitas vezes se basear em experiências de trabalhos anteriores e nas recomendações dadas pelos fornecedores de membranas (JUDD, 2006).

Figura 2. 8 - Permeabilidade das membranas em BRMs em função da aeração. (IVANOVIC e LEIKNES, 2008).



O excesso de aeração também pode trazer prejuízos à operação do BRM, como danificar a estrutura dos flocos biológicos e liberar no licor misto substâncias poliméricas extracelulares (EPS), relatada como uma das principais causas do processo de colmatção. Além disso, os gastos energéticos com aeração excessiva podem tornar a operação dos BRM em escala real bastante onerosa, devendo, portanto, ser procedida uma análise mais criteriosa quanto à intensidade da aeração necessária.

Na prática, o desenvolvimento de sistemas comerciais tem sido pautado pela redução da aeração, buscando manter, no entanto, a permeabilidade da membrana, uma vez que a aeração contribui significativamente para o aumento dos custos operacionais do BRM,

demandando de 50% - 80% da energia total requerida por esse sistema de tratamento (GIL *et al.*, 2010).

Um parâmetro importante refere-se à demanda específica de aeração (SAD – *specific aeration demand*), que leva em consideração a área do módulo de membrana (SAD em m^3 de ar/h. m^2) ou o volume de permeado produzido (SAD em m^3 de ar/ m^3 de permeado). Para este último, são frequentemente citados pelos fabricantes valores entre 10 e 100 como indicados para operação de BRMs (JUDD, 2006).

Ratkovich (2009) relata que o tamanho das bolhas geradas pelos aeradores também devem ser consideradas importantes, e não apenas o fluxo de ar aplicado. O autor cita que para um mesmo fluxo de ar, a utilização de bolhas de menor diâmetro resultaram em uma taxa de colmatação ligeiramente inferior. De acordo com Cui, Chang e Fane (2003), bolhas com diâmetro entre 2 e 5 mm em formato elipsoidal são as mais indicadas para BRM, pois estas ascendem mais rapidamente arrastando mais partículas consigo, além de resultar em uma melhor oxigenação da suspensão biológica.

Recentemente, tem sido estudada a utilização da aeração cíclica em BRMs, onde a vazão de ar sobre as membranas é alternada em períodos de alta e baixa vazão. Tal modalidade tem ganhado força devido aos menores requisitos energéticos durante a operação do reator. Wu e He (2012) avaliaram o efeito da aplicação da aeração cíclica na colmatação das membranas em BRM, em comparação a aeração constante. Os resultados mostraram que o modo de aeração constante apresentou menor colmatação das membranas em relação à aeração cíclica. Contudo, foi observada sob aeração constante uma maior colmatação irreversível das membranas, ou seja, aquela colmatação associada à adsorção de solutos e colóides nos poros e na superfície da membrana, que normalmente não pode ser controlada pela vazão de ar. Os autores entendem que o modo de aeração cíclica possibilitou a ocorrência dos processos de defloculação e refloculação durante a alta e baixa vazão de ar, respectivamente. Dessa forma, os autores sugerem tal comportamento como responsável pela menor colmatação irreversível no modo de aeração cíclica.

2.3.3.3 Tempo de detenção hidráulica (TDH)

O Tempo de detenção hidráulica (TDH) tem sido reportado como um parâmetro importante na operação de BRM (MENG, 2009),

relacionando-se não apenas com a eficiência do tratamento, mas também com as características da biomassa do líquido reacional (YOON, KIM e YEOM, 2004).

Hong et al. (2012) reportam que o TDH tem um impacto significativo nas propriedades do licor misto, uma vez que este parâmetro determina a carga orgânica volumétrica (COV) aplicada ao reator, e por consequência a relação alimento/microrganismo (A/M). A variação da relação A/M influenciará na produção de EPS e SMP pela biomassa, afetando consequentemente a incrustação das membranas. Assim, quanto menor for o TDH, maior será a COV, aumentando dessa maneira a propensão à incrustação das membranas.

Huang et al (2011) verificaram que a diminuição do TDH levou ao maior crescimento da biomassa e a acumulação de produtos microbianos solúveis (SMP) no reator, acelerando a taxa de incrustação da membrana. Meng et al. (2007) observaram que a utilização de baixos valores de TDH resultou em crescimento excessivo de bactérias filamentosas, maior concentração de EPS, alta concentração de SST e aumento da viscosidade do líquido reacional do reator.

Cho et al. (2005) demonstraram que sob baixo TDH e alto fluxo de filtração, a eficiência de remoção de nutrientes foi aumentada em comparação com a condição de alto TDH e baixo fluxo de filtração. Estes autores observaram que com o aumento do TDH em 30% a eficiência na remoção de nutrientes decaiu em 10%. No entanto, foi constatado também que a utilização de baixo TDH resultou em processo de colmatação mais acelerado.

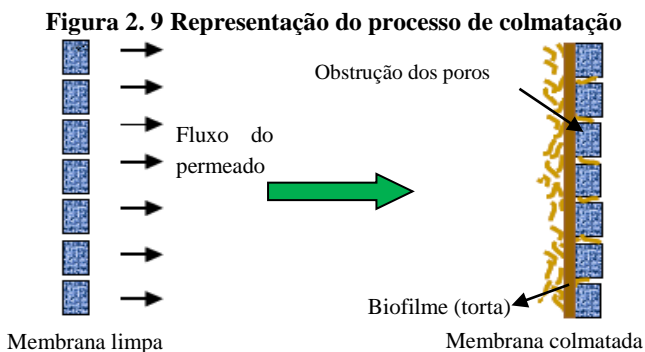
De maneira geral, a literatura aponta que a utilização de baixos valores de TDH intensifica o processo de colmatação em BRM, devido principalmente às propriedades que o líquido reacional apresenta sob tal condição, com destaque para a maior produção de EPS e SMP.

2.3.4 Incrustação das membranas

Um dos grandes obstáculos que limita a maior aplicação das membranas no tratamento de esgotos refere-se à perda de fluxo de permeado ou o aumento da pressão transmembrana durante o processo de filtração (KWON et al. 2000). Isto se deve ao desenvolvimento de incrustações sobre a membrana, que limita à passagem do permeado pelos poros da mesma, conforme ilustrado na Figura 2.9.

Devido ao seu impacto econômico frente à operação do reator, as pesquisas acerca do tema incrustação em BRM tem se tornado cada vez mais frequente, representando 31% de todas as publicações sobre a tecnologia de biorreatores à membrana (SANTOS, MA e JUDD, 2011).

O processo de colmatção se inicia com a formação de biofilme sobre a membrana, a partir da fixação de microcolônias de bactérias. Uma vez aderido à superfície da membrana, esse biofilme, também conhecido como “*cake*” ou torta, força o sistema a requerer um aumento da PTM com vistas a superar essa barreira e manter o fluxo de permeado constante. Tal condição acaba atraindo mais biomassa à sua superfície e culminando na formação de mais biofilme.

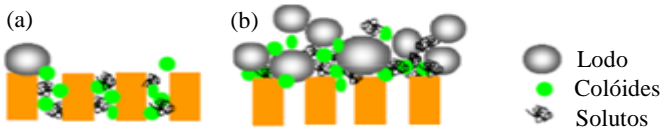


As incrustações podem ser classificadas em duas categorias, de acordo com sua natureza: reversível e irreversível. Tradicionalmente, o termo incrustação reversível refere-se à incrustação que pode ser removida por meios físicos, tais como a retrolavagem ou o relaxamento da filtração, enquanto a incrustação irreversível refere-se a aquela incrustação que só pode ser removida por limpeza química (JUDD, 2007).

Conforme ilustra a Figura 2.10, a incrustação em BRM pode ser associada ao entupimento dos poros da membrana e/ou a deposição de lodo em sua superfície, que é geralmente o componente predominante desse processo (LEE *et al.*, 2001). A dinâmica destas incrustações se dá através dos seguintes mecanismos: (1) adsorção de solutos ou coloides nos poros da membrana; (2) deposição de flocos de lodo em sua superfície; (3) formação da “torta” sobre a membrana e (4) desprendimento parcial do biofilme fracamente aderido às fibras,

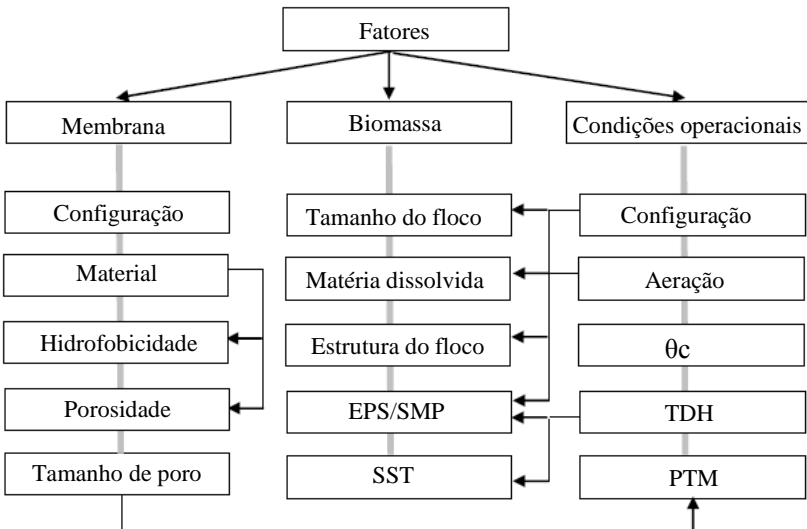
atribuído principalmente as forças de cisalhamento (MENG *et al.*, 2009).

Figura 2. 10 - Colmatação das membranas em BRM: (a) bloqueio dos poros e (b) formação da torta (MENG *et al.*, 2009).



De acordo com Chang *et al.* (2002), o processo de colmatação das membranas pode ser afetado por uma série de fatores, dentre os quais estes autores destacam as características da membrana; características do esgoto, e por consequência da biomassa e as condições operacionais. A partir do conjunto desses três fatores principais, diversos parâmetros específicos são apontados pela literatura como interferentes no processo de colmatação, conforme ilustrado na Figura 2.11.

Figura 2. 11 Fatores que afetam a coltamação das membranas (CHANG, *et al.*, 2002)



Percebe-se que o desenvolvimento das incrustações está sujeito a inúmeras variáveis, que muitas vezes conduzem a efeitos subsequentes, dificultando o entendimento do mecanismo de colmatção com maior clareza. Contudo, dentre as variáveis apontadas, tem se verificado na literatura que os EPS e SMP são muitas vezes determinantes no desenvolvimento das incrustações (DREWS, 2010).

De modo geral, os EPS e SMP consistem de uma mistura complexa de proteínas, carboidratos, polissacarídeos, DNA, lipídeos e substâncias húmicas que são constituintes da matriz de flocos e de biofilmes (BITTON, 2005). Tais compostos são associados ao desenvolvimento das incrustações devido aos efeitos de adsorção e bloqueio de poros, servindo também como base para a fixação de biofilme, levando a formação da torta.

Cho *et al.* (2005) verificaram que a resistência específica da torta à filtração tornou-se maior com o aumento da concentração de EPS. A partir dos resultados observados, os autores propuseram uma relação sigmóidal entre a concentração do EPS e a resistência específica da torta. Da mesma maneira, Nagoka *et al.* (1996) e Nuengjamnong *et al.* (2005) verificaram que o aumento da concentração de EPS resultou em aumento da taxa de incrustação das membranas.

Dentre as propriedades da membrana, destacam-se o tamanho de poro, a porosidade, a hidrofobicidade e o material de fabricação como sendo as principais características que podem influenciar no desenvolvimento de incrustações (LE-CLECH *et al.*, 2006). Para Zhang *et al.* (2006) a hidrofobicidade do material que compõe a membrana pode ter implicações direta nesse fenômeno. Isto se deve, de acordo com Fane e Chang (2002) ao fato de que solutos, coloides e microrganismos interagem preferencialmente com membranas mais hidrofóbicas, acarretando assim uma deposição mais severa destes componentes à parede da membrana com tal característica.

A composição do esgoto a ser tratado irá determinar as características da biomassa dentro do reator, como a viscosidade, a concentração de EPS/SMP, teor de sólidos e substâncias coloidais. Tais parâmetros podem interagir com as membranas de diferentes maneiras, sendo muitas vezes utilizados produtos químicos, coagulantes ou carvão ativado, por exemplo, na tentativa de controlá-los e minimizar as incrustações (Zhang *et al.*, 2006).

Quanto à hidrodinâmica do reator, Shimazu *et al.* (1996) comentam que o fluxo de ar gerado pelos aeradores produz um gradiente

de velocidades dentro do reator, que atua sobre as membranas removendo as partículas depositadas em sua superfície. A eficiência desse processo depende de fatores como velocidade das bolhas de ar, fluxo de permeação utilizado e concentração de sólidos da suspensão biológica. Diminuindo o teor de sólidos e o fluxo de permeação ou aumentando a taxa de aeração da massa líquida, espera-se que ocorra uma menor deposição de partículas sobre as paredes da membrana (LIU *et al.*, 2003).

2.3.5 Limpeza das membranas

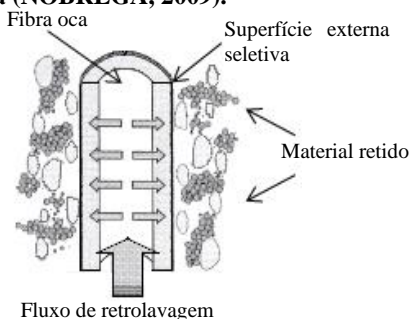
Percebe-se que o desenvolvimento das incrustações das membranas em BRM é inevitável. Nesse sentido, a limpeza das membranas torna-se uma prática indispensável para corrigir tal deficiência.

As estratégias de controle e remoção de incrustações das membranas envolvem métodos físicos e químicos.

O método de limpeza química da membrana consiste basicamente em uma reação físico-química entre o reagente químico de limpeza e o material incrustante. Nesse processo, podem ser utilizados diferentes produtos químicos, como agentes oxidantes (hipoclorito de sódio), solução ácida (ácido cítrico) e solução alcalina (hidróxido de sódio) que desempenharão diferentes funções na remoção do *fouling*. Kuzmenko *et al.* (2005) comentam que estes produtos agem quebrando as ligações formadas entre a superfície da membrana e os incrustantes através de mudanças drásticas do pH, ou pela oxidação destas incrustações em resíduos mais hidrofílicos. Para Liikanen, Yli-Kuivila e Laukkanen (2002), limpezas com altos gradientes de concentração dos agentes químicos, tais como NaOH 0,1% e cloro livre a 100 ppm resultam, geralmente, em uma restauração completa do fluxo inicial da membrana. No entanto, Vidal (2006) lembra que as soluções empregadas durante o procedimento de limpeza devem apresentar propriedades compatíveis com o material de fabricação das membranas, evitando assim que estas agridam e danifiquem a sua estrutura.

A limpeza física das membranas, usualmente caracterizada pelos mecanismos de retrolavagens (Figura 2.12) é um processo utilizado para minimizar a formação da “torta”. Este processo pode fazer parte do ciclo operacional do BRM ou ser acionado quando altos valores de PTM ou quedas no fluxo são verificados.

2. 12 - Representação esquemática do processo de retrolavagem em membranas de fibra oca (NÓBREGA, 2009).



Além das limpezas químicas e físicas já mencionadas, Judd (2006) comenta que o controle de determinados parâmetros operacionais em BRM utilizando membranas submersas pode minimizar o processo de colmatção. O autor destaca que a taxa de aeração na membrana e fluxo de permeação aplicado são parâmetros de grande importância nesse processo. O aumento da aeração na membrana resulta na remoção de grande parte da matéria orgânica aderida a sua superfície, diminuindo assim a necessidade de limpezas periódicas. Da mesma forma, uma redução no fluxo de permeado implica em uma menor atração de sólidos em sua direção, minimizando assim a deposição deste material sobre as membranas.

2.4 REMOÇÃO DE NUTRIENTES DOS ESGOTOS

2.4.1 Remoção biológica de nitrogênio

A remoção biológica de nitrogênio no tratamento de efluentes ocorre por dois mecanismos principais: 1) síntese de biomassa e 2) nitrificação e desnitrificação biológica.

- *Assimilação pela biomassa*

Considerando que o nitrogênio é um nutriente essencial ao crescimento dos microrganismos em sistemas de lodos ativados, é

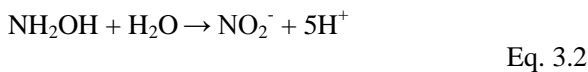
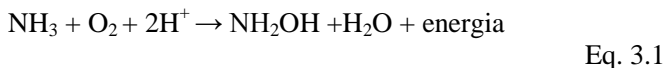
esperado que uma parte da matéria nitrogenada presente nos esgotos seja removida via síntese celular (METCALF e EDDY, 2003).

A remoção de nitrogênio via assimilação pela biomassa depende da produção diária de lodo, que, por sua vez é proporcional à carga orgânica aplicada ao reator e inversamente proporcional à idade de lodo utilizada (FATONE, 2008). Em reatores de alta carga, a assimilação do nitrogênio pode atingir valores elevados, especialmente quando o afluente apresenta altas concentrações de DBO e nitrogênio. No tratamento de esgoto doméstico, a porcentagem de remoção de nitrogênio via síntese da biomassa pode variar de 15 a 30% (EPA, 2010). O aumento da idade do lodo, por sua vez, intensifica o decaimento endógeno da biomassa, liberando $N-NH_4^+$ intracelular, que leva a uma redução da remoção de nitrogênio presente no esgoto via síntese celular. No caso dos biorreatores à membrana, em que é usual a aplicação de elevadas idades de lodo, a produção de biomassa é bastante reduzida, fazendo com que a remoção de nitrogênio via síntese celular seja menos representativa frente aos processos de nitrificação-desnitrificação (STEPHENSON *et al.*, 2000).

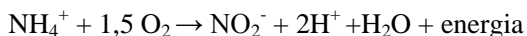
- *Nitrificação*

A nitrificação é descrita como o processo de conversão da amônia a nitrato, que ocorre sob a presença de oxigênio dissolvido e que se desenvolve em duas etapas subsequentes: inicialmente tem-se a oxidação da amônia a nitrito, e em seguida a oxidação do nitrito a nitrato (JORDÃO & PESSÔA, 2005).

Conversão de amônia em nitrito: A conversão da amônia em nitrito é realizada pelas bactérias oxidadoras de amônia (BOA), das quais Bitton (2005) destaca as *Nitrosomonas*, *Nitrosospira*, *Nitrosococcus* e *Nitrosolobus*. A oxidação da amônia a nitrito é conduzida conforme as equações 3.1 e 3.2

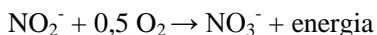


A reação global da primeira etapa do processo é expressa conforme equação 3.3.



Eq. 3.3

Conversão do nitrito em nitrato. A conversão do nitrito em nitrato é realizada pelas bactérias oxidadoras de nitrito (BON), das quais as *Nitrobacters*, *Nitrospina*, *Nitrospira*, e *Nitrococcus* são as principais representantes (WOLFE e LIEU, 2002). A oxidação do nitrito se desenvolve conforme a equação abaixo:



Eq. 3.4

Durante o processo de nitrificação, a energia gerada é utilizada pelos microrganismos para assimilar CO_2 como fonte de carbono. Nesse processo, ocorre a liberação de íons hidrogênio no licor misto (Equação 3.2), e em decorrência uma diminuição do pH é verificado. Caso a alcalinidade do sistema não seja suficiente para tamponar o excesso de íons H^+ , pode então ocorrer uma redução na taxa de crescimento das bactérias nitrificantes, uma vez que o pH ótimo para estes microrganismos, segundo Metcalf & Eddy (2003), está situado entre 7,5 e 8,5.

Von Sperling (2005) reporta que a taxa de crescimento das bactérias nitrificantes é inferior à das bactérias heterotróficas, impondo a necessidade de se trabalhar com maior idade de lodo nos reatores biológicos para se ter uma nitrificação estável. No caso dos BRM, a presença das membranas impede a perda destes microrganismos, favorecendo a sua permanência no reator por mais tempo, e por consequência, uma idade de lodo mais elevada.

Diversos fatores podem interferir no processo de nitrificação em estações de tratamento de esgoto. Metcalf e Eddy (2003) apontam a concentração de oxigênio, pH, temperatura, relações das concentrações de amônia/nitrito e DBO_5/NTK e a presença de produtos químicos tóxicos como os principais interferentes no mecanismo de nitrificação.

A Tabela 2.1 apresenta algumas condições necessárias ao desenvolvimento do processo de nitrificação.

Tabela 2. 1 Tabela - Condições recomendadas ao processo de nitrificação (Adaptado de EPA, 2004)

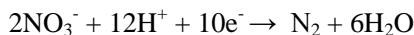
Variável	Faixa admissível
pH	7,2 – 8,4
Temperatura	15 - 35
Oxigênio dissolvido	>1 mg.L ⁻¹
Metal pesado (Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr)	< 5 mg.L ⁻¹
Compostos fenólicos	ausência
Solventes halogenados	ausência

- *Desnitrificação*

A desnitrificação biológica refere-se ao processo de redução do nitrato, que pode ser de natureza assimilatória ou desassimilatória.

Redução assimilatória do nitrato: Neste mecanismo, o nitrato é absorvido e pela ação de enzimas específicas é convertido a NH₄⁺ por determinadas espécies de microorganismos. Posteriormente, o NH₄⁺ produzido é utilizado na síntese de proteínas e ácidos nucleicos pelo metabolismo bacteriano quando o NH₄⁺ não está disponível no meio (BITTON, 2005).

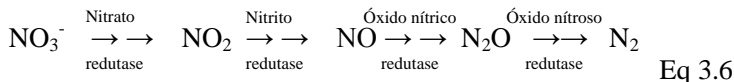
Redução desassimilatória do nitrato: Envolve a redução do nitrato, sob condições anóxicas, a nitrogênio gasoso (Equação 3.5). Este processo pode ser realizado por diversos gêneros de bactérias, em sua maioria heterotrófica, que na ausência de oxigênio utilizam no nitrato disponível no meio como aceptor de elétrons durante a respiração celular. Metcalf e Eddy (2003) citam como bactérias atuantes nesse processo as *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Flavobacterium*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Pseudomonas* e *Spirillum*.



Eq. 3.5

Durante a redução do nitrato, uma série de produtos intermediários são gerados, como o nitrito (NO₂⁻), o óxido nítrico (NO) e o óxido nitroso (N₂O), sendo utilizada em cada etapa uma enzima redutase específica para transportar elétrons na cadeia respiratória (EPA, 2004). A Equação 3.6 apresenta os intermediários gerados na reação de

desnitrificação e as respectivas enzimas atuantes em cada etapa do processo.



O óxido nítrico pode, em certas circunstâncias (por exemplo, baixa relação DQO/NO₃⁻, baixa idade de lodo e pH baixo), ser produzido durante a desnitrificação com até 8% do NO₃⁻ convertido em N₂O (HANAKI, HONG e MATSUO, 1992). Como se sabe, o óxido nítrico é um poluente atmosférico e assim cuidados operacionais devem ser tomadas para evitar a sua formação.

Em sistemas de lodos ativados projetados para remover nitrato, a concentração de oxigênio é apontada como parâmetro crítico, uma vez que a sua presença inibe o sistema enzimático responsável pela desnitrificação (METCALF e EDDY, 2003). Dessa forma, a ausência de oxigênio é um pré-requisito fundamental para o sucesso da desnitrificação desassimilatória. Von Sperling (2005) relata que a temperatura e o pH também afetam diretamente as taxas de desnitrificação. Para a temperatura, é citada a faixa ótima de 35 °C a 50 °C, enquanto que para o pH, o autor comenta que existem muitas divergências e sugere valores próximos à neutralidade (entre 7 e 8).

Por serem de natureza heterotrófica, as bactérias responsáveis pela desnitrificação necessitam que uma fonte de carbono orgânico esteja disponível para que a redução do NO₃⁻ a N₂ ocorra (JORDÃO & PESSOA, 2005). Carboidratos, álcoois, aminoácidos e ácidos graxos são os compostos de carbono normalmente utilizado pelas bactérias desnitrificantes.

2.4.2 Remoção biológica de fósforo

O lançamento de esgotos com elevada carga de fósforo tem sido comumente associados a fenômenos de eutrofização de corpos hídricos. Em decorrência, tem-se observado nos últimos 30 anos um interesse crescente em se remover de maneira mais eficiente nas estações de tratamento esse nutriente (SEVIOUR, MINO e ONUKI, 2003).

O fósforo é encontrado em águas residuais na forma de fosfatos, os quais se subdividem em: ortofosfatos (PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻ e H₃PO₄) e poli-fosfatos ou frações de fosfato orgânico. Sua remoção

pode ser realizada via processo físico-químico (precipitação e/ou adsorção) ou via processo biológico (absorção) (ZUTHI *et al.*, 2012).

Em sistemas de tratamento biológico, sabe-se que apenas uma pequena quantidade de fósforo é removida via síntese celular (1-2% da massa total dos sólidos em suspensão do licor misto) (Lesjean, 2003). Assim, para se alcançar maiores remoções de fósforo, faz-se necessário o estímulo de rotas alternativas que não apenas a remoção via síntese celular. A otimização da remoção biológica de fósforo tem sido alcançada via alternância de ambientes aeróbios e anaeróbios na linha de tratamento, condicionando assim o desenvolvimento do processo de remoção biológica otimizada de fósforo, também conhecido como processo EBPR (*enhanced biological phosphorus removal*, do inglês).

No processo EBPR, é característica a presença de um grupo específico de microorganismos, denominados de organismos acumuladores de fósforo (PAO, *phosphorus accumulating organisms*), em que seu crescimento é favorecido a partir da alternância entre ambiente anaeróbio e aeróbio. Estes organismos são capazes de armazenar fosfato na forma de poli-fosfato intracelular para obtenção de energia, removendo assim o fosfato dissolvido do licor misto. Posteriormente, a partir do descarte do lodo, o fósforo acumulado é removido juntamente com os microrganismos da unidade de tratamento (OEHMEN *et al.*, 2007).

Para que o processo EBPR se desenvolva com sucesso, é importante que durante a etapa anaeróbia seja disponibilizada aos microrganismos uma fonte de substrato orgânico. Sendo assim, a alimentação do reator deve ser direcionada ao tanque anaeróbio, de tal forma que o carbono orgânico presente no esgoto possa ser utilizado pelas PAOs.

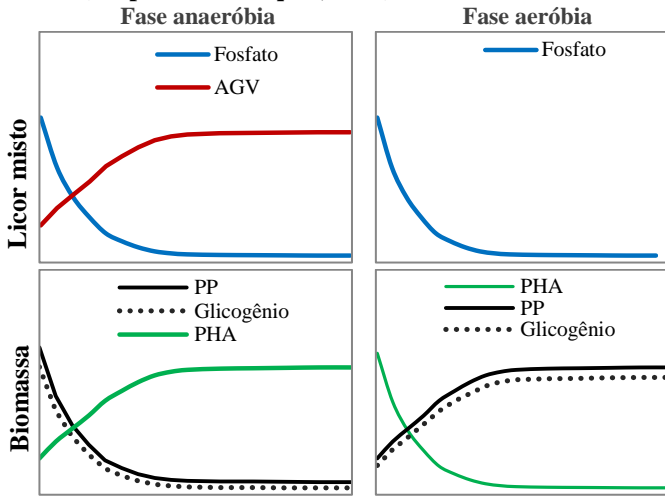
A ação das PAOs sobre a matéria orgânica do esgoto resulta na formação de polihidroxialcanoatos intracelulares (PHAs). Simultaneamente, o glicogênio e o polifosfato intracelular são consumidos, levando à liberação do fosfato para o licor misto. Em condições aeróbias ou anóxicas, o fosfato é absorvido e rearmazenado sob a forma de polifosfato intracelular, enquanto que as reservas de glicogênio intracelulares são restauradas e o PHA é oxidado (EPA, 2010). Dessa maneira, a remoção de fósforo via processo EBPR é dividida em duas etapas:

Etapas anaeróbia: sob condições anaeróbias, as PAOs iniciam a acumulação de Ácidos Graxos Voláteis (AGV), previamente

disponibilizados no meio líquido pelo metabolismo de bactérias facultativas. Uma vez assimilado e armazenado dentro da célula, estes ácidos graxos são rapidamente transformados em produtos metabólicos orgânicos, tal como o PHA (poli-hidroxialcanoato), visando a sua posterior oxidação durante a etapa aeróbia. Concomitantemente, as PAOs passam a liberar em solução grandes quantidades de fosfato, através da quebra das ligações da molécula de ATP (adenosina-trifosfato) e dessa maneira produzir energia para célula, que poderá então ser utilizada durante a execução dos processos metabólicos descritos anteriormente. Assim, tem-se resumidamente ao longo da etapa anaeróbia o consumo de matéria orgânica facilmente biodegradável, por meio da assimilação dos AGV e a liberação de fosfato para o meio líquido, através da quebra da molécula de ATP (VON SPERLING, 2005; METCALF e EDDY, 2003; ARTAN e ORHON, 2005)

Etapa aeróbia: Sob condição aeróbia, as PAOs passam a metabolizar o PHA e assim disponibilizar energia para que o processo de acúmulo do fosfato no interior de suas células seja executado. Dessa maneira, a molécula de ATP é reconstruída e a remoção do fósforo dos esgotos é executada. Ao final do processo, a quantidade de fosfato excretado durante a fase anaeróbia é menor do que a quantidade absorvida durante a fase aeróbia. Em tal condição, uma quantidade em excesso de fósforo é absorvida pelos PAOs, mecanismo este conhecido na literatura como *Luxury uptake* ou consumo de luxo. Naturalmente, essa quantidade em excesso refere-se ao fósforo proveniente do esgoto a ser tratado. Dessa maneira, o fósforo presente no esgoto é removido (METCALF e EDDY, 2003; ARTAN e ORHON, 2005, MINO *et al.*, 1998). A Figura 2.13 ilustra as transformações bioquímicas envolvendo o fosfato, PHA, glicogênio, polifosfato (PP) e os AGV durante as etapas anaeróbia e aeróbia.

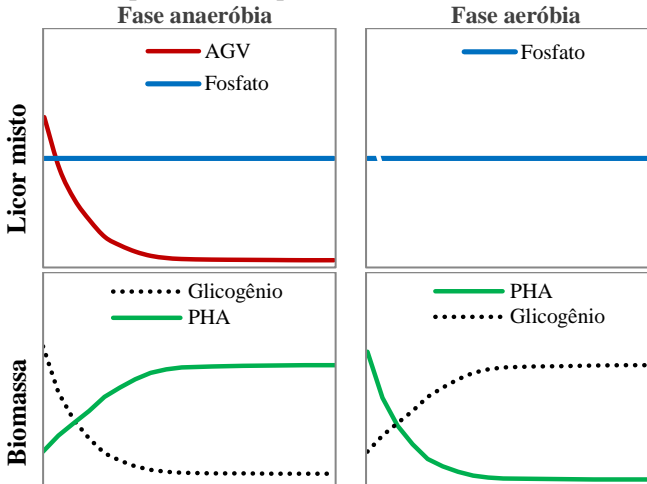
Figura 2. 13 - Representação das transformações bioquímicas realizadas pelas PAOs (adaptado de Vasquez, 2010)



AGV: Ácidos graxos voláteis; PP: Polifosfato; PHA: Polihidroxialcanoatos

Entre os fatores que afetam o bom desempenho do processo EBPR, Bassin *et al* (2012) destacam a temperatura. Whang e Parque (2006) reportam que temperaturas acima de 20 °C tende a estimular o crescimento de um outro grupo de microrganismos, conhecidos como organismos acumuladores de glicogênio (GAO), que da mesma maneira que as PAOs, necessitam da alternância de ambientes anaeróbio e aeróbio para se desenvolver. No entanto, diferentemente das PAOs, as GAOs não realizam a remoção de fósforo, mas consomem o substrato que antes estaria disponível ao processo EBPR. Assim, o aumento da temperatura pode favorecer a proliferação da população de GAO e afetar negativamente a remoção biológica de fósforo, comprometendo as transformações bioquímicas apresentadas na Figura 2.13. Em decorrência, um novo perfil de reações bioquímicas pode tomar espaço no reator, em que se destaca a não remoção de fosfato, conforme pode-se observar na Figura 2.14.

Figura 2. 14 - Representação das transformações bioquímicas realizadas pelas GAOs (adaptado de Vasquez, 2010)



Além da temperatura, a presença de nitrato na etapa anaeróbia também pode prejudicar o desempenho do processo EBPR (Metcalf e Eddy, 2003). He *et al* (2010) verificaram que a adição de nitrato na etapa anaeróbia, na concentração de 10 mg L^{-1} por 35 dias, resultou na redução da população de “*CandidatusAccumulibacter*”, em que se inserem as PAOs, sugerindo que a mudança da população microbiana após a exposição a longo prazo com nitrato foi a principal causa da deterioração do processo EBPR. Assim, a presença de nitrato na etapa anaeróbia pode inibir a atividade das PAOs ou levar a competição entre as PAOs e as bactérias desnitrificantes pelo substrato orgânico. Nessa segunda hipótese, a presença de nitrato favoreceria o crescimento de microrganismos heterotróficos comuns, como as desnitrificantes, que ao realizar a redução do nitrato utilizariam o carbono orgânico como doador de elétrons, diminuindo assim a sua disponibilidade para o crescimento das PAOs (Guerrero *et al.*, 2011). Dessa maneira, verifica-se que a presença de nitrato durante a etapa anaeróbia pode comprometer o desempenho de reatores voltados a remoção biológica de fósforo.

Apesar de o nitrato ser indesejado durante a etapa anaeróbia, a presença desse nutriente na etapa anóxica pode contribuir para a remoção de fósforo. Wachtmeister et al., (1997) verificaram que a absorção do fosfato poderia se desenvolver tendo o nitrato comoceptor de elétrons, e não apenas via oxigênio durante a etapa aeróbia. Tal processo foi então atribuído aos organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes (DPAO), que da mesma maneira que as PAOs, liberam o fosfato durante a etapa anaeróbia e absorvem, neste caso, na etapa anóxica. A presença das DPAOs em sistemas de tratamento de esgoto é altamente desejável, uma vez que a remoção de fósforo passa a demandar menor aeração, a produção de lodo é mais baixa e o acúmulo de nitrito/nitrato no sistema é menor (Zheng et al, 2014).

O tempo destinado a etapa anaeróbia também representa um parâmetro importante no processo EBPR. Na maioria dos casos, tem sido adotada tempos entre 1 a 2 horas. Um tempo de retenção adequado é necessária para permitir a fermentação dos AGV e subsequente formação de PHA em quantidade suficiente a ser utilizada pelas PAO durante a etapa aeróbia na absorção do fosfato (SFENSEL, 1991). De acordo com Comeau (1989), a taxa de absorção de fósforo na zona aeróbia aumenta à medida que o nível de armazenamento de produtos orgânicos é aumentado. De maneira geral, este autor acredita que tempos de retenção para a etapa aeróbia de 1 a 2 duas horas seja suficiente para possibilitar eficiente absorção do fosfato.

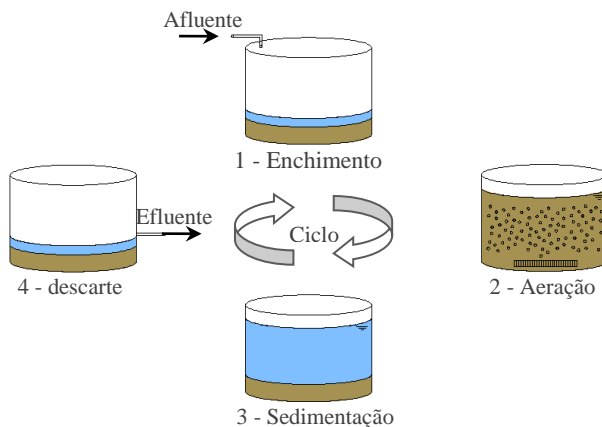
2.4.2.1 Remoção biológica de nutrientes em biorreator à membrana operado em batelada sequencial (BRMBS)

Os processos voltados à remoção biológica de nutrientes dos esgotos empregam a alternância das condições ambientais ao longo da linha de tratamento para possibilitar a remoção de nitrogênio e fósforo. Assim, é usual nestes sistemas observar a presença de tanques anaeróbios, anóxicos e aeróbios para favorecer a remoção destes nutrientes. Metcalf e Eddy (2003) citam como exemplos os sistemas BardenPho de 5 estágios, o UCT e o A²/O, todos eles compostos de inúmeros tanques, onde o esgoto é temporariamente exposto a condições oxidantes e redutoras. Contudo, devido à grande área ocupada pelos sistemas mencionados, tem-se observado na última década um maior interesse por aqueles mais compactos (ERSU et al., 2008).

A utilização dos reatores em batelada sequenciais (RBS) tem demonstrado grande potencial na remoção biológica de nutrientes dos esgotos (Akin e Ugurlu, 2005), apresentando ainda a vantagem de realizar o tratamento em uma única unidade, sem a necessidade de recirculação de efluentes.

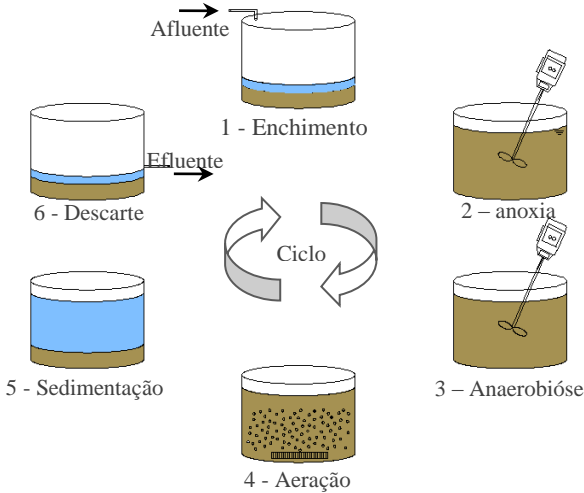
Inicialmente, os reatores RBS eram operados de maneira a promover a nitrificação e a oxidação da matéria orgânica, sendo o seu ciclo operacional composto por quatro fases sequenciais: enchimento, aeração, sedimentação e descarte do efluente tratado (Figura 2.15). Contudo, devido a uma legislação ambiental cada vez menos permissiva, sobretudo quanto ao lançamento de nutrientes, a configuração clássica dos reatores RBS tem sido modificada, sendo incorporadas as etapas anóxicas e anaeróbias em seu ciclo operacional para propiciar também a desnitrificação e a remoção de fósforo (Figura 2.16), garantindo assim um efluente final de melhor qualidade (SURAMPALLI, 1997, KARGI e UYGUR, 2003).

Figura 2. 15 - Ciclo operacional de um reator em batelada sequencial



A grande vantagem da utilização dos reatores RBS no tratamento de esgoto está associada à sua flexibilidade operacional (FREITAS *et al.*, 2009). Tal característica é atribuída à facilidade em se modificar as etapas ou tempo de ciclo para compensar eventuais alterações nas características do afluente, variações diurnas e sazonais ou objetivos do tratamento (WILDERER *et al.*, 2001; TSILOGEORGIS *et al.*, 2008).

Figura 2. 16 - Ciclo operacional de um reator RBS contemplado para etapa anóxica e anaeróbia



Embora o processo de lodos ativados em batelada sequencial tenha despertado grande interesse face a sua flexibilidade operacional, sabe-se que a clarificação do efluente por meio da sedimentação gravitacional da biomassa é considerada hoje pouco eficiente, se comparada à clarificação obtida por meio da filtração em membranas. Nesse sentido, para se aumentar a remoção de sólidos do efluente tratado, e manter as vantagens do processo em batelada, tem-se observado grande importância em se associar a tecnologia de micro ou ultrafiltração aos reatores RBS, em substituição à sedimentação convencional (MCADAM *et al*, 2005; KIM *et al*, 2007; KAEWSUK *et al*, 2010). Assim, a união da tecnologia de membranas aos reatores RBS deu origem aos biorreatores à membrana em batelada sequencial (BRMBS).

Nos BRMBS, a separação entre a biomassa e efluente tratado passa a ocorrer sem a necessidade de um ambiente em repouso, característico da sedimentação gravitacional. Tal peculiaridade torna possível a retirada do efluente tratado simultaneamente à etapa de aeração, dispensando a etapa de sedimentação (MCADAM *et al.*, 2005).

De maneira geral, a remoção de nutrientes nos BRMBS é favorecida sob dois aspectos: a possibilidade da inserção de etapas

anóxicas e anaeróbias em seu ciclo operacional, particularidade dos reatores descontínuos e o elevado nível de retenção da biomassa pelas membranas, que impede a perda de microrganismos específicos e de crescimento lento, como as bactérias nitrificantes, por exemplo. Ujang, Salim e Khor (2002) reportam que a remoção de fósforo é significativamente melhorada nos BRMBS devido à completa retenção física de PAOs, que aumenta a sua densidade no reator e otimiza a remoção de fósforo. Além disso, o crescimento das PAOs é favorecido em biorreatores à membrana, devido às vantagens competitivas desses microrganismos em sobreviver sob condições de baixa relação alimento/microrganismos (YILMAZ *et al.*, 2008), característica da operação de BRM. Não obstante, vale ressaltar que a completa retenção de sólidos em suspensão possibilita a total remoção de fósforo em sua forma particulada, usualmente presente no esgoto sanitário, garantindo assim menores concentrações de fósforo total no efluente tratado, quando comparado ao sistema de lodos ativados (MONTI *et al.*, 2006). Por fim, destaca-se o fato de que a etapa de separação entre a biomassa e o efluente tratado ocorre durante a fase de aeração, condição essa que evita o processo de liberação de fosfato para o efluente tratado, uma vez que a biomassa continua sendo exposta a condições aeróbias, fato que não se verifica em decantadores secundários (MONCLUS, 2010 b)

2.4.3 Remoção química de fósforo

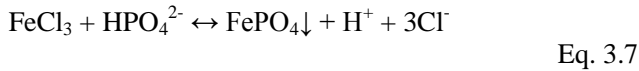
Inicialmente, o processo de precipitação química do fósforo era o principal mecanismo utilizado quando se desejava remover este nutriente dos esgotos. Apesar do grande avanço observado nos últimos anos acerca da remoção biológica de fósforo, a utilização da precipitação química, em muitos casos, é ainda a única alternativa eficaz que assegure uma baixa concentração de fósforo no efluente tratado (DAVIS, 2010).

A precipitação química é utilizada para remover as formas inorgânicas de fosfato pela adição de coagulante químico. A precipitação química ocorre pela formação de um sal com baixa solubilidade a partir da reação entre o coagulante adicionado e o fosfato presente no esgoto (METCALF e EDDY, 2003).

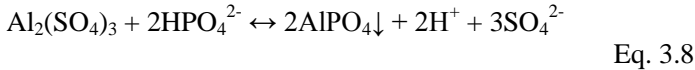
A remoção do fósforo via processo químico em ETE tem sido usualmente praticada utilizando três tipos de compostos (EPA, 2010): sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$); cloreto férrico ($FeCl_3$) e cal hidratada

(Ca(OH)₂) (BICKERS, 2005). Cada um desses compostos reage com o fosfato presente no esgoto conforme as equações apresentadas abaixo:

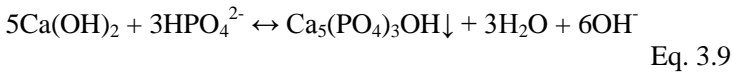
Utilizando cloreto férrico:



Utilizando sulfato de alumínio:



Utilizando cal hidratada:



A Tabela 2.2 sumariza os coagulantes químicos que encontram maior aplicação na remoção de fósforo em ETEs.

Tabela 2. 2 - Coagulantes utilizados na remoção de fósforo (EPA, 2004)

Composto	Formula	Descrição	Peso percentual em soluções comerciais
Sulfato de alumínio	Al ₂ (SO ₄) ₃	Cristalizado, líquido ou pó	48%
Aluminato de sódio	Na ₂ Al ₂ O ₄	Pó ou líquido	20 %
Policloreto de alumínio	Ex: Al ₁₂ Cl ₁₂ (OH) ₂₄	Solução âmbar claro	51%
Cloreto férrico	FeCl ₃	Solução laranja-marron	37 – 47%
Sulfato ferroso	FeSO ₄	Solução verde	variado
Cal	CaO, Ca(OH) ₂	Pó branco seco ou na forma líquida como cal, CaO, ou cal hidratada,	--

A seleção do coagulante a ser utilizado depende de inúmeros fatores, dentre os quais Gray (2004) destaca:

- ✓ Concentração de fósforo afluente;
- ✓ Teor de sólidos em suspensão no esgoto e alcalinidade;
- ✓ Custo coagulante selecionado;
- ✓ Disponibilidade do coagulante;

- ✓ Possíveis impactos ambientais do coagulante selecionado;
- ✓ Compatibilidade do coagulante selecionado com outros processos utilizados na ETE;
- ✓ Método empregado para disposição do lodo. Caso o lodo da ETE seja empregado na agricultura, a utilização da cal é mais indicada em detrimento aos sais de ferro ou alumínio;

De acordo com Haas, Wentzel e Ekama (2000), a adição do coagulante na ETE pode ser realizada no decantador primário (conhecido como pré-precipitação), no tanque de aeração (precipitação simultânea ou coprecipitação), ou durante um eventual tratamento terciário (pós-precipitação).

Embora a aplicação do coagulante possa ser efetuada em qualquer ponto da unidade de tratamento, a adição do produto no tanque de aeração, ou após o decantador secundário (pós-precipitação) resulta em melhor remoção de fósforo. Isto ocorre devido ao fato de se ter nesses pontos uma maior porcentagem da matéria fosfatada sob a forma de PO_4^{3-} , que é mais facilmente precipitada em relação ao poli-fosfato e ao fósforo orgânico (METCALF e EDDY, 2003). Contudo, ressalta-se que a utilização da pós-precipitação exige a presença de um decantador adicional, aumentando os custos de capital e operacional.

Em biorreatores à membrana, a utilização de coagulantes químicos tem se mostrado uma alternativa interessante, pois além de resultar em melhorias na remoção de fósforo, a presença do coagulante melhora também a filtrabilidade do licor misto, minimizando o processo de colmatação das membranas (SONG, KIM e AHN, 2008; WU *et al.*, 2006). Nesse sentido, é desejável que o coagulante adotado seja capaz de otimizar a remoção de fósforo e também melhorar a filtrabilidade do licor misto. Na presente pesquisa foram estudados para tal tarefa os compostos quitosana, MPE e o $FeCl_3$, sendo cada um desses descritos a seguir.

Quitosana: A quitosana é um polímero parcialmente desacetilado, obtido a partir da desacetilação alcalina da quitina, um biopolímero extraído a partir da casca de crustáceos. Devido ao seu comportamento catiônico, a quitosana é considerada um biopolímero bastante promissor, com possibilidade de inúmeras aplicações (Lee *et al.*, 2014). Sob pH ácido (inferior a 5), a quitosana torna-se um polímero catiônico solúvel com elevada densidade de carga (Rinaudo, 2006). Assim, o tratamento de efluentes utilizando quitosana em meio ácido produz grupos de amina

protonada ao longo de sua cadeia, o que facilita as interações eletrostáticas entre a quitosana e os contaminantes carregados negativamente (RENAULT et al., 2009).

MPE: O MPE (*membrane performance enhancer*) é um polímero catiônico sintético, comercializado pela Nalco Ecolab Company (EUA). O MPE foi desenvolvido especialmente para aplicações em BRMs, voltadas à minimização da colmatação das membranas. Dentre as suas vantagens, Wozniak (2010) destaca: a redução da pressão transmembrana e manutenção da permeabilidade; ser um composto biodegradável; atuar na minimização da concentração de SMPs; reduzir a quantidade de partículas finas; e principalmente, não apresentar impacto negativo sobre a biomassa em sistemas biológicos de tratamento.

FeCl₃: o cloreto férrico é um sal inorgânico trivalente que tem sido amplamente utilizado como coagulante há décadas (JOO et al., 2007). O seu baixo custo é apontado como a principal vantagem em relação a outros floculantes químicos (SARIKA, et al 2005). Além de ser conhecido por otimizar a remoção de fósforo (HAAS et al., 2000), sais de ferro também são utilizados para melhorar a floculação da biomassa, aumentando a sedimentabilidade do lodo (AGRIDIOTIS et al., 2007) ou para remover compostos orgânicos dissolvidos no licor misto, determinantes no processo de colmatação das membranas em BRMs (WU e HUANG, 2008).

Diversos trabalhos já avaliaram a aplicação da quitosana, do MPE e do FeCl₃ em BRMs, com a grande maioria deles voltados à redução da colmatação das membranas (ROUX et al., 2006, YOON e COLLINS, 2006; KOSEOGLU et al., 2008, JI et al, 2010). Estudos voltados à otimização do desempenho do BRM também foram realizados, porém apenas considerando os processos aeróbios (Nguyen et al., 2010; Guo et al., 2010; Zhang et al., 2014). Dessa maneira, pouca informação se encontra na literatura acerca do efeito desses compostos em BRMs direcionados à remoção biológica de nutrientes, sobretudo em relação ao fósforo, em que se faz necessária a alternância de ambientes aeróbios e anaeróbios. Iversen et al. (2009) estudaram o efeito da aplicação de 13 agentes químicos, incluindo a quitosana, o MPE e o FeCl₃ na remoção de nutrientes, mas a partir de ensaios de bancada pontuais e sem abordar os efeitos sobre a remoção de fósforo. Wang et al (2014) avaliaram a utilização de sais de ferro como auxiliares na remoção de fósforo e

minimização da colmatação das membranas em BRM contemplado por tanque anóxico. Apesar de abordar a remoção de fósforo, o estudo em questão não avaliou o comportamento do processo EBPR, focando apenas na remoção química do fósforo e no ponto de aplicação do coagulante. Assim, se percebe a necessidade de maiores investigações sobre o tema, de tal forma a se avaliar os possíveis efeitos da utilização da quitosana, do MPE e do FeCl_3 na remoção biológica de fósforo, com destaque aos processos de P-Liberação e P-Absorção. Além disso, carecem também experimentos de longo prazo, em que se avaliem possíveis efeitos acumulativos sobre a biomassa e sobre a colmatação das membranas.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

“Uma longa viagem de mil milhas inicia-se com o movimento de um pé”.

Lao-Tsé

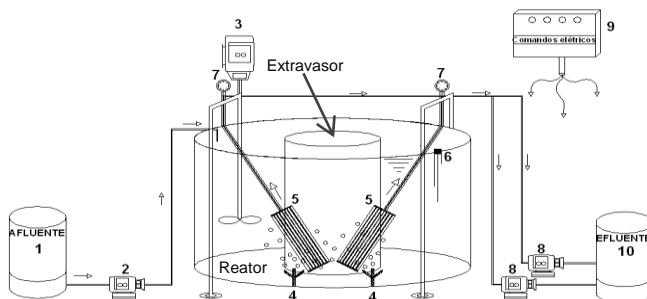
3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. UNIDADE EXPERIMENTAL

O sistema experimental em escala piloto, denominado de biorreator à membrana (BRM), está instalado junto ao Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), setor II, pertencente ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

O BRM, com volume útil de 15 L, foi construído em acrílico em forma elíptica, dispondo de um extravasor central de segurança. No reator estão instalados dois módulos de membrana de ultrafiltração, que operam de maneira submersa. A representação esquemática da unidade piloto de biorreator à membrana utilizado na presente pesquisa é apresentada na Figura 3.1.

Figura 3. 1 Representação esquemática da unidade experimental

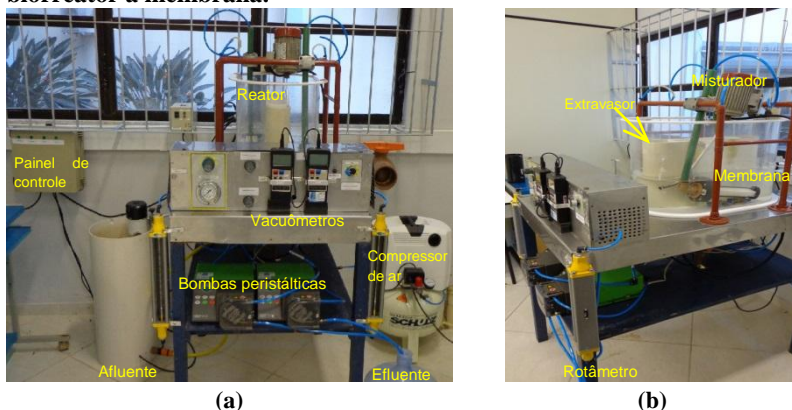


1-Reservatório de esgoto. 2-Bomba de alimentação. 3-Misturador. 4-Difusores de ar. 5-Módulos de membranas. 6-Sensor de nível. 7-Vacuômetro digital. 8-Bomba peristáltica de filtração. 9-Painel de controle. 10-Reservatório do efluente.

O BRM é equipado com um painel de controle que automatiza toda a unidade experimental, constituída de: bomba centrífuga para enchimento do reator; misturador, para manter homogênea a biomassa no BRMBS; compressor de ar, para o fornecimento de oxigênio ao processo biológico e minimização da colmatação das membranas; bombas peristálticas para promoção do processo de filtração, rotâmetros, para o controle da vazão de ar e dois vacuômetros digitais, instalados junto à tubulação do permeado para coleta dos valores da pressão

transmembrana (PTM). A Figura 3.2 apresenta imagens frontal e lateral da unidade experimental.

Figura 3. 2 Unidade experimental: imagem frontal (a) e (b) lateral do biorreator à membrana.

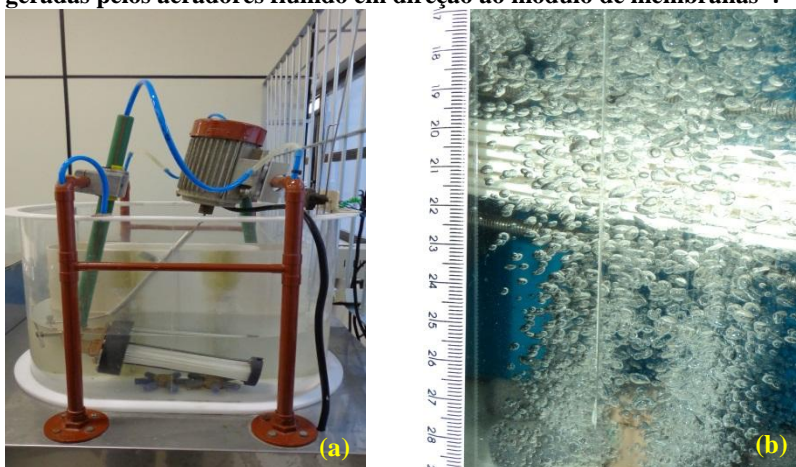


Os módulos de membranas, apresentados na Figura 3.3, foram instalados no reator acima dos difusores de ar, de forma a minimizar a deposição de sólidos e formação de biofilme na superfície das fibras, conforme pode-se observar na Figura 3.4a. A partir da Figura 3.4b, é possível visualizar o formato das bolhas geradas pelos aeradores, as quais promoviam o cisalhamento das fibras dos módulos de membranas.

Figura 3. 3 - Imagens frontal (a) e lateral (b) do módulo de membranas.



Figura 3. 4 – (a) Imagem lateral do reator piloto e (b) formato das bolhas geradas pelos aeradores fluindo em direção ao módulo de membranas*.



*Ensaio realizado com água antes da inoculação do reator. Para melhor contraste e visualização das bolhas, foi posicionada uma placa azul entre o extravasador e o módulo de membranas.

Na Tabela 3.1 são apresentas as características dos módulos de membranas utilizados, conforme dados fornecidos pelo fabricante.

Tabela 3. 1 Características do módulo de membranas

Fabricante	--	Société Polymem
Material da Membrana	--	Polisulfona
Conformação	--	Fibra Oca
Número de fibras	--	72
Diâmetro dos poros	µm	0,08
Área filtrante	m ²	0,09
Comprimento das fibras	cm	20
Comprimento do módulo	cm	25
Diâmetro externo das fibras	cm	2,52
Diametro interno das fibras	mm	1,40
Espaçamento entre as fibras	mm	2

3.2 OPERAÇÃO DO REATOR

O biorreator à membrana foi operado em regime de batelada sequencial, composto inicialmente por três fases: (1) enchimento, (2) anóxica/anaeróbia e (3) aeração e filtração. Posteriormente, percebeu-se a necessidade de uma fase aeróbia exclusiva, precedendo a etapa de filtração, de tal forma que o ciclo operacional do reator passou a ser contemplado por quatro fases: (1) enchimento; (2) anóxica/anaeróbia; (3) pré-aeração e (4) aeração e filtração. Em ambos os casos, o tempo total de ciclo do reator era de quatro horas, ou seja, o reator realizava seis ciclos por dia. A seguir, maiores detalhes quanto ao ciclo operacional do BRM são apresentados.

Fase de enchimento: O reator era alimentado com esgoto até que fosse atingido o seu nível máximo de 15 litros, sendo que destes, 12 litros são referentes ao lodo remanescente do ciclo anterior e 3 litros de esgoto adicionados com o início do novo ciclo. Dessa forma, o reator operou com uma taxa de troca volumétrica (TTV) de 20%, ou seja, trocava por ciclo 20% de seu volume total (3 L/15 L). Os valores adotados resultaram em uma vazão diária de tratamento de 18 L dia⁻¹, que conduziu por sua vez a um tempo de detenção hidráulica de 0,83 dias (~ 20 horas). Durante a fase de enchimento, que perdura por um minuto, apenas o misturador é mantido em operação, estando desligados o sistema de aeração e de filtração.

Fase anóxica/anaeróbia: Finalizada a fase de enchimento, o reator permanecia sem aeração e com o misturador ligado por 59 minutos para que a desnitrificação e posterior processo de P-Liberação ocorressem.

Fase de pré-aeração: após a fase anox/anaeróbia, o reator permanecia por 30 minutos sob a fase de aeração, de tal forma a possibilitar o início do processo de P-Absorção antes do início do processo de filtração.

Fase aeróbia e filtração: nessa fase, a condição de aeração era mantida sendo que partir de então, a bomba de filtração era acionada, dando início à produção do permeado (filtração do efluente). A fase de aeração e filtração perdura até que o nível mínimo de 12 litros do reator fosse atingido, limite este para manter os módulos de membranas submersos. Finalizada essa etapa, inicia-se outro ciclo operacional do BRM, com nova adição de três litros de esgoto.

A seguir, serão apresentadas às estratégias operacionais utilizadas durante o desenvolvimento da pesquisa, fazendo em um primeiro

momento o uso de três fases no ciclo operacional do reator e posteriormente, de quatro fases.

3.2.1 Estratégias operacionais

As estratégias operacionais aplicadas ao BRM foram distribuídas em duas etapas, tendo por objetivo atender as seguintes considerações: (1) a variação da idade do lodo afeta o rendimento do reator, seja na remoção de nutrientes, seja no desempenho da membrana e; (2) a utilização de agentes químicos pode auxiliar na remoção de fósforo e também na minimização da colmatação das membranas. Assim, na Etapa 1 estão compreendidas as estratégias em que se avaliou a variação da idade do lodo no BRM, enquanto que na etapa 2 as estratégias visavam avaliar a utilização de flocculantes no BRM. As estratégias operacionais envolvidas em cada etapa foram conduzidas por um período de três vezes o valor das respectivas idades do lodo praticadas, conforme pode-se visualizar na Tabela 3.2.

Tabela 3. 2 Tabela - Distribuição das estratégias operacionais utilizadas

	Estratégia operacional	Idade do lodo (dias)	Agente físico-químico	Tempo (dias)	Período (dias)
Etapa 1	E – 1	80	--	240	1 – 240
	E – 2	40	--	120	241 – 361
	E – 3	20	--	60	362 – 422
	E – 3 (I)	20	--	60	423 – 483
Etapa 2	E – 4	20	Quitossana	60	484 – 544
	E – 5	20	MPE	60	590 - 650
	E – 6	20	FeCl ₃	60	690 - 750

Os valores de θ_c de 80, 40 e 20 dias foram adotados tendo como objetivo principal a avaliação do desempenho dos processos de liberação e absorção de fosfato sob condições de idades de lodo favoráveis a tais processos, como no caso do θ_c de 20 dias, e também sob condições menos favoráveis, como no caso do θ_c de 80 dias. Rosenberger et al (2000) reportam que sob condições de idade de lodo elevada, o desenvolvimento dos processos de absorção e liberação do fosfato pode ser comprometido, uma vez que a quantidade de substrato

armazenado pelas PAOs, em especial o polihidroxialcanoato e o glicogênio, torna-se limitante, impactando assim negativamente no metabolismo desses microrganismos e comprometendo a sua sobrevivência. Além dos efeitos sobre a remoção biológica de fósforo, buscou-se também avaliar paralelamente os efeitos das idades de lodo adotadas sobre a colmatação das membranas, fazendo assim o uso de idade de lodo mais elevada (θ_c 80 dias), na qual a literatura aponta para uma menor colmatação e de idade de lodo mais baixa (θ_c 20 dias), em que se tem usualmente um processo de colmatação mais intenso (DREWS et al, 2010; GUADIE et al., 2013). Por fim, os valores de θ_c adotados na presente pesquisa estão compreendidos em uma faixa usualmente testada em BRMs em estudos voltados à remoção de nutrientes e à avaliação da colmatação das membranas (LEE, KANG e SHIN, 2003; HAN, et al, 2005; POLICCE et al, 2008; VAN DEN BROECK ET AL, 2012; ERSU et al, 2010; SABIA, FERRARIS e SPAGNI, 2013; LI e WU, 2014).

Conforme já mencionado, o ciclo operacional do reator era composto inicialmente por três fases: (1) enchimento; (2) anox/anaeróbia e (3) aeração e filtração (estratégias E-1, E-2 e E-3). Durante a estratégia operacional E-3(I) e nas demais subsequentes (E-4, E-5 e E-6), o ciclo operacional do reator foi modificado, sendo composto a partir de então por quatro fases: (1) enchimento; (2) anox/anaeróbia, (3) pré-aeração e (4) aeração e filtração. A alteração foi promovida no intuito de se possibilitar o início do processo de P-Absorção antes do início do processo de filtração, minimizando assim a passagem de $P-PO_4^{3-}$ ao efluente tratado e aumentando a eficiência do reator na remoção de fósforo. Os tempos utilizados nas fases operacionais do BRM em cada estratégia aplicada são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3. 3 - Tempo empregado nas fases operacionais do reator para cada estratégia operacional utilizada.

	Enchimento (min)	Anóx/ anaeróbia (min)	Pré- aeração (min)	Aeração/ filtração (min)	Tempo total (min)
Etapa 1					
E-1	1	59	--	180	240
E-2	1	59	--	180	240
E-3	1	59	--	180	240
E-3(I)	1	59	30	150	240
Etapa 2					
E-4	1	59	30	150	240
E-5	1	59	30	150	240
E-6	1	59	30	150	240

A implementação da fase de pré-aeração resultou na redução do tempo destinado à retirada do efluente tratado (fase de aeração e filtração), uma vez que o tempo total do ciclo foi mantido para todas as estratégias em 240 minutos. Em decorrência, o fluxo de filtração teve de ser aumentado de 6,25 para 7,25 L.m⁻² h⁻¹ para compensar o menor tempo de filtração e manter assim o tempo de detenção hidráulica constante em 20 horas.

É importante comentar que durante a Etapa 1, a temperatura no reator variou conforme a sazonalidade anual, não sendo portanto controlada. Por outro lado, durante a Etapa 2, o reator operou sob temperatura controlada em 20 °C, a partir da recirculação de água refrigerada em serpentina metálica submersa no reator. A Tabela 3.4 apresenta os valores de cada parâmetro para cada estratégia operacional utilizada nas duas etapas da pesquisa.

Tabela 3. 4 - Condições operacionais aplicadas ao reator para cada estratégia operacional utilizada.

	J (L.m ² .h ⁻¹)	TTV (%)	Q _{perm} (L.dia ⁻¹)	TDH (horas)	Temperatura (°C)	TAM (m ³ m ² h ⁻¹)
Etapa1						
E-1	6,25	20	18	20	Variável	3,3 a 5,3
E-2	6,25	20	18	20	Variável	3,3 a 5,3
E-3	6,25	20	18	20	Variável	3,3 a 5,3
E-3(I)	7,25	20	18	20	Variável	3,3 a 5,3
Etapa2						
E-4	7,25	20	18	20	20	3,3 a 5,3
E-5	7,25	20	18	20	20	3,3 a 5,3
E-6	7,25	20	18	20	20	3,3 a 5,3

J – Fluxo de filtração. TTV – Taxa de troca volumétrica. Q_{permeado} – Vazão de permeado. TDH – Tempo de detenção hidráulica. TAM – Taxa de aeração na membrana.

A Taxa de Aeração nas Membranas (TAM) utilizada durante as duas etapas ficou compreendida entre 3,3 a 5,3 m³ m² h⁻¹, correspondente a faixa de vazão pelos aeradores de 5 a 8 L min⁻¹. A faixa dos valores da TAM adotada está situada próxima aos valores observados em outros trabalhos, usualmente compreendidos entre 1 e 5 m³ m² h⁻¹ (DELGADO et al, 2002; LEE et al., 2003; AHMED et al. 2007; IVANOVIC e LEIKNES, 2008; RAHIMI et al, 2011). Contudo, é importante ressaltar que ainda não existe uma relação muito clara entre área de membrana e vazão de adequada para BRMs, sendo a TAM baseadas em experiências encontradas na literatura ou em valores fornecidos pelos próprios fabricantes (JUDD, 2006).

3.2.1.1 Agentes físico-químicos

Três tipos diferentes de flocculantes foram empregados durante o desenvolvimento da etapa 2, incluindo o biopolímero quitosana, o polímero sintético MPE (*membrane performance enhancer*,) e o sal metálico FeCl₃.

Os flocculantes foram utilizados visando auxiliar à remoção biológica de nutrientes e também reduzir o potencial de colmatção do licor misto do BRM. A quitosana foi adotada por ser um composto natural, não tóxico e biodegradável (RHAZI et al, 2002) e com pouca aplicação em

biorreatores à membrana; o FeCl_3 por ser um coagulante metálico bastante efetivo na remoção de fósforo e apresentar um range ótimo de pH mais amplo (Caravelli et al., 2010) e o MPE por ser um produto comercial que apresenta elevada capacidade em reduzir o potencial de colmatação do licor misto (Yoon e Collins, 2006).

As dosagens de Quitosana e FeCl_3 utilizadas foram de 1 g.dia^{-1} , baseado em pesquisas prévias (GUO *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2012), enquanto que a de MPE foi de $85 \mu\text{L.dia}^{-1}$, tendo por base as instruções do fabricante.

A aplicação dos floculantes era realizada sob a forma de pulso, com o bombeamento automatizado de 50 mL da solução estoque para o interior do BRM, sempre no início da etapa de aeração e filtração de cada ciclo. Considerando que o BRM realizava 6 ciclos por dia, tinha-se então a adição de 300 mL da solução estoque em cada dia operacional do BRM, correspondendo a dosagem diária de 1 grama para a quitosana e FeCl_3 e 85 μL para o MPE. A Tabela 3.5 apresenta a distribuição dos floculantes utilizados em cada estratégia operacional e suas respectivas dosagens.

Tabela 3. 5 – Dosagem dos floculantes utilizados em cada estratégia operacional.

Estratégia	Floculante	Tipo	Fornecedor	Dosagem diária
E – 4	Quitosana	Polímero orgânico	Aldrich	1 g.dia^{-1}
E – 5	MPE	Polímero sintético	Nalco	$85 \mu\text{L} .\text{dia}^{-1}$
E – 6	FeCl_3	Sal metálico	Vetec	1 g.dia^{-1}

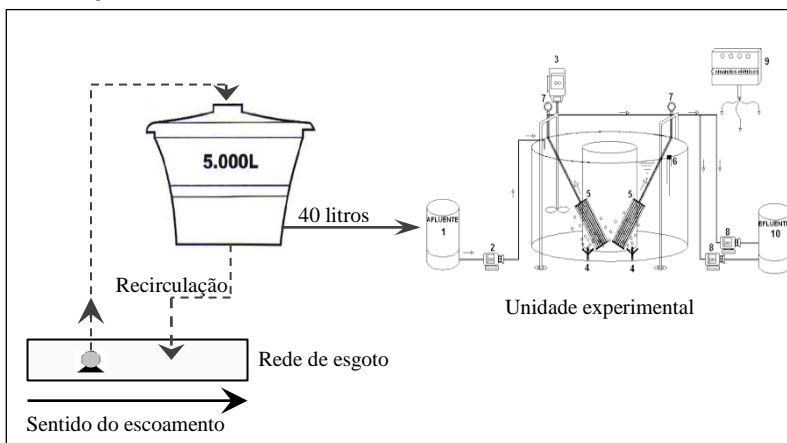
Entre cada estratégia aplicada, o reator foi operado por 60 dias, correspondente a três vezes a idade do lodo, sem que fosse realizada a adição de floculantes. Tal medida foi tomada com vistas a eliminação de concentrações residuais do floculante utilizado na estratégia anterior.

3.2.2 Alimentação do Reator

A unidade experimental foi alimentada com esgoto sanitário, captado junto à rede coletora de esgotos do bairro Pantanal, na cidade de Florianópolis/SC. Para a captação, era utilizada uma bomba que operava submersa no poço de visita da rede coletora, posicionada dentro um tubo de PVC, com furos de 10 mm, a fim de se evitar passagem de sólidos grosseiros. Uma vez captado, o esgoto era armazenado em um tanque,

com capacidade de 5.000 L e recirculado periodicamente para a rede, em um ponto a jusante da captação. A partir do reservatório, eram coletados 40 L de esgoto e transportados até as instalações que abrigava a unidade experimental a cada dois dias (Figura 3.5)

Figura 3. 5 – Representação da captação do esgoto sanitário para alimentação do reator.



A Tabela 3.6 apresenta a caracterização do esgoto sanitário utilizado, quanto à DQO, nitrogênio, fósforo, sólidos e pH, tendo por base os valores médios observados durante o desenvolvimento de cada estratégia operacional.

Tabela 3. 6 – Características do esgoto sanitário (valores médios e desvio padrão).

	DQO (mgO ₂ L ⁻¹)	Ntotal (mg L ⁻¹)	N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	Ptotal (mg L ⁻¹)	SST (mg L ⁻¹)	pH
Etapa 1						
E-1	747±153	66,7±10	55,0±11	7,1±1,4	230±114	7,2±0,29
E-2	749±161	64,5±12	54,4±8,2	6,7±1,7	127±38,6	7,4±0,16
E-3	782±128	73,9±11	57,6±9,3	7,9±2,2	136±72,5	7,3±0,16
3E-(I)	768±58	72,3±13	53,0±6	7,4±1,6	129±43,4	7,3±0,18
Etapa 2						
E-4	793±131	71,2±4,1	55,3±6,0	7,3±0,9	281±367	7,2±0,21
E-5	735±183	63,8±12	44,5±8,4	7,4±1,3	215±97,9	7,2±0,12
E-6	874±60	73,1±10	48,9±6,3	7,3±1,1	271±149	7,3±0,27

3.3 PARÂMETROS OPERACIONAIS

3.3.1 Determinação do Tempo de mistura do BRM

A determinação do tempo de mistura foi realizada a partir da técnica de estímulo e resposta, empregando-se o traçador salino NaCl. A determinação da concentração do traçador foi realizada de maneira indireta, utilizando-se um condutivímetro que registrava continuamente a condutividade do líquido no BRM. Uma curva de calibração previamente realizada permitia relacionar a condutividade verificada com a concentração do sal.

Para realização do ensaio, o reator foi alimentado com água de torneira, até o seu volume máximo de 15 litros. Os sistemas de aeração e mistura foram mantidos sob operação, de acordo com as condições operacionais a serem posteriormente utilizadas no BRM. Na base do reator, foi instalada a sonda do condutivímetro que fornecia os valores da condutividade. O pulso do traçador foi realizado na parte superior do reator, e a coleta dos valores da condutividade seguiu-se até que a mesma se tornasse constante ao longo do tempo.

3.3.2 Determinação da permeabilidade hidráulica das membranas

A avaliação da permeabilidade hidráulica (L_p) dos módulos de membranas utilizados foi realizada em filtração com água destilada. Inicialmente, os módulos foram submetidos à filtração em fluxo constante durante 1 hora para compactação das membranas. Em seguida, o fluxo foi ajustado em $2,7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e iniciou-se o teste para avaliação da permeabilidade hidráulica. O método empregado consistiu no monitoramento da PTM enquanto o fluxo de filtração era gradualmente aumentado. O comportamento da PTM foi monitorado durante 15 minutos para cada fluxo aplicado.

3.3.3 Determinação do fluxo crítico das membranas

Antes do início da operação do reator, realizou-se a determinação do fluxo crítico dos módulos de membrana a partir do método *flux-step* (BACHIN, AIMAR e FIELD, 2006). O método consiste no monitoramento da PTM enquanto o fluxo de filtração é gradualmente aumentado. A cada novo incremento no fluxo observa-se um aumento

inicial da PTM, seguido da manutenção de seus valores. Aquele fluxo em que a PTM não mais se estabilizar em um mesmo patamar, após novo incremento, é considerado como sendo o fluxo crítico.

Para determinação experimental do fluxo crítico o BRM foi previamente inoculado com lodo, proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Insular, na cidade de Florianópolis (SC), do tipo lodos ativados de aeração prolongada. Os ensaios de filtração foram realizados sequencialmente e mediante intervalos de 15 minutos para cada fluxo aplicado.

3.3.4 Controle da idade do lodo

A idade do lodo do BRMBS foi controlada em 80, 40 e 20 dias, a fim de se investigar o efeito deste parâmetro nas características do lodo do biorreator. Para tal, fez-se uso da equação 4.1, que considera a idade do lodo inversamente proporcional ao volume de lodo descartado:

$$\theta_c = \frac{V_{\text{biorreator}}}{Q_{\text{descarte}}} \quad \text{Eq 4.1}$$

Em que:

θ_c : Idade do lodo (dias);

$V_{\text{biorreator}}$: Volume do biorreator (L);

Q_{descarte} : Vazão de descarte do lodo (L.dia⁻¹).

O descarte do lodo era realizado diariamente, de maneira manual, sempre ao final de um ciclo operacional do BRM (final da fase de aeração e filtração). Fazendo-se uso da equação Equação 4.1, obteve-se os volumes de descarte de 187, 375 e 750 mL para atender as idades de lodo do lodo de 80, 40 e 20 dias, respectivamente.

3.3.5 Limpeza das membranas

O procedimento para a limpeza química das membranas foi adotado de trabalhos anteriores desenvolvidos no LaRA – Laboratório de Reuso de Águas (PROVENZI, 2005; MAESTRI, 2007; CAMPELLO, 2009, BELLI, 2011), os quais descrevem um protocolo de limpeza baseado nas instruções dadas pelo fabricante das membranas por eles utilizadas. Neste procedimento de limpeza, o módulo de

membranas é submetido à filtração de soluções alcalinas, ácidas e desinfetantes, de modo a recuperar a permeabilidade da membrana quando limpa.

A limpeza é realizada quando a PTM atinge o valor crítico de 0,7 bar. Em tal condição, o módulo de membranas é retirado do reator e lavado inicialmente com água corrente para remoção da biomassa fracamente aderidas as fibras. Na sequência, o módulo é imerso em uma solução alcalina de NaOH ($4\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), com filtração dessa solução por 3 horas. Em seguida, o módulo é submetido à filtração de água destilada por uma hora para remover os resíduos da solução alcalina. Na sequência, o módulo é imerso em uma solução de ácido cítrico (2%), onde é submetido novamente a filtração por 3 horas da solução ácida. Por fim, o módulo é lavado e retrolavado com água destilada.

3.4 MONITORAMENTO DO BRM

O monitoramento do BRM foi realizado a partir da periodicidade e análises apresentadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Análises de monitoramento do BRM

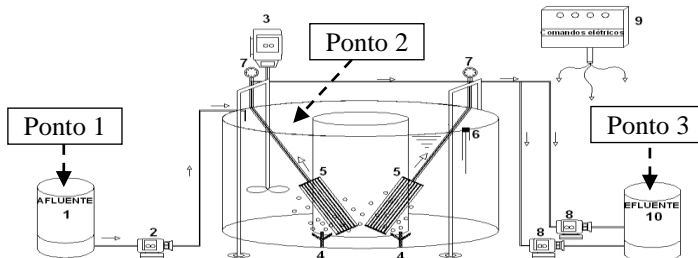
	<i>Item</i>	<i>Periodicidade</i>
Eficiência do BRM	3.4.1	2 vezes por semana
Análise de ciclo	3.4.2	Final de cada estratégia
SMP e EPS	3.4.3	2 vezes por semana
Granulometria do lodo	3.4.4	2 vezes ao mês
FISH	3.4.5	1 vez a cada dois meses
Microscopia óptica	3.4.6	1 vez ao mês

SMP: produto microbiano solúvel; EPS: Substância polimérica extracelular; FISH: Hibridização fluorescente in situ.

3.4.1 Eficiência do BRM

As mostras eram coletadas em três pontos distintos da unidade experimental: reservatório do esgoto (ponto 1), licor misto (ponto 2) e reservatório do permeado (ponto 3), conforme ilustra a Figura 3.6.

Figura 3. 6 - Pontos amostrados na unidade piloto BRM.



Do ponto 2 eram coletadas três amostras, sendo cada uma destas referente ao final das fases de enchimento, anox/anaeróbia e aeração/filtração. Todas as amostras eram previamente filtradas em membrana de acetato celulose de 0,45 μm e devidamente preservadas para posteriores análises dos parâmetros amostrados na Tabela 3.8. As coletas para monitoramento do reator eram realizadas com periodicidade de duas vezes por semana.

Tabela 3. 8 - Parâmetros analisados em diferentes pontos amostrados.

Pontos amostrados	Parâmetros analisados
1 – Esgoto	DQO, DBO, COD, N_{total} , $N\text{-NH}_4^+$, $N\text{-NO}_2^-$, $N\text{-NO}_3^-$, P_{total} , $P\text{-PO}_4^-$, SST, SSV, proteínas, polissacarídeos, turbidez, cor e pH
2 – Licor misto <i>Final enchimento</i> <i>Final anox/anaeróbia</i> <i>Final aeração e filtração</i>	DQO, COD, N_{total} , $N\text{-NH}_4^+$, $N\text{-NO}_2^-$, $N\text{-NO}_3^-$, P_{total} , $P\text{-PO}_4^-$, SST, SSV, proteínas, polissacarídeos, temperatura, OD, pH, cor e IVL.
3 – Permeado	DQO, DBO, COD, $N\text{-NH}_4^+$, $N\text{-NO}_2^-$, $N\text{-NO}_3^-$, $P\text{-PO}_4^{3-}$, proteínas, polissacarídeos, turbidez, cor e pH.

3.4.2 Análise de ciclo

Adicionalmente às amostragens apresentadas no item 3.4.1, foram realizadas também análises de monitoramento de ciclo, que consistem na amostragem do licor misto a cada 10 minutos no decorrer

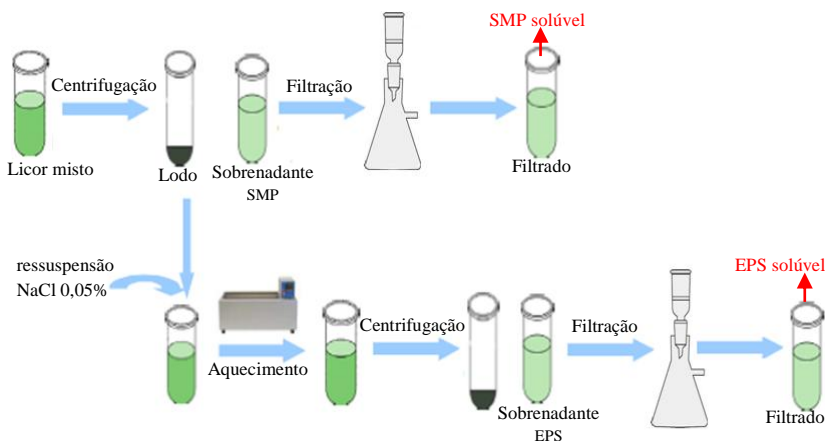
das 4 horas do ciclo operacional do reator. Dessa maneira, é possível acompanhar ao longo de um ciclo completo o desenvolvimento dos processos de nitrificação e desnitrificação, assim como os mecanismos de P-absorção e P-liberação no licor misto do BRM.

3.4.3 Monitoramento do SMP e EPS

O licor misto do BRM foi caracterizado quanto à concentração de SMP (produtos microbianos solúveis) e EPS (substâncias poliméricas extracelulares), avaliados neste estudo sob a forma de proteínas e polissacarídeos.

Para o SMP, o licor misto era coletado junto ao BRM, submetido ao processo de centrifugação (4000 RPM por 15 minutos) e o sobrenadante obtido filtrado em membrana de acetato celulose com tamanho de poro de 0,45 μm . O permeado obtido era congelado para posterior determinação do SMP. Para o EPS, por estarem aderidos aos flocos biológicos, era necessário a realização do processo de extração para posterior filtração. Para tal, o lodo sedimentado após o processo de centrifugação para separação do SMP era ressuscitado em solução de NaCl 0,05% e posto em sob a aquecimento em banho-maria por trinta minutos a 60°C. Em seguida, o líquido obtido era novamente centrifugado e o seu sobrenadante filtrado em membrana de acetato celulose 0,45 μm . O permeado obtido, contendo o EPS solubilizado era congelado para sua posterior determinação. A Figura 3.7 ilustra a sequência metodológica utilizada para a obtenção dos SMP/EPS.

Figura 3. 7 - Representação da sequência metodológica utilizada para obtenção do SMP e extração do EPS do licor misto do reator.



As proteínas foram quantificadas conforme método descrito por Lowry *et al.* (1951), utilizando albumina de soro bovino como padrão. Para quantificação dos carboidratos, seguiu-se o método do fenol-ácido sulfúrico descrito por Dubois *et al.* (1956), que utiliza a glicose como referência na curva padrão. A leitura da absorbância era realizada em espectrofotômetro HACH, modelo DR3900, sob os comprimentos de onda de 760 e 490 nm, para proteínas e carboidratos, respectivamente.

É importante ressaltar que a amostragem do licor misto era realizada ao final da etapa anóx/anaeróbia do ciclo operacional do BRM, com vistas a minimizar a interferência que a presença do nitrato pode trazer ao método de Dubois *et al.* (1956) (DREWS, 2010).

3.4.4 Granulometria por difração a laser

O tamanho das partículas presentes no licor misto do BRM foi avaliado em ensaios de granulometria à laser, utilizando o aparelho Mastersizer-Malvern-2010. O princípio da análise baseia-se na emissão de um raio laser e análise de sua difração após a passagem por uma lente contendo o fluido com material em suspensão. As amostras para a análise granulométrica são encaminhadas ao Laboratório de Farmacotécnica, pertencente ao departamento de Ciências Farmacêuticas da Universidade Federal de Santa Catarina, que dispõem

do equipamento Mastersizer-Malvern- 2010 com o limite de detecção desejado.

3.4.5 Microscopia óptica da suspensão biológica

As análises de microscopia óptica para caracterização da microfauna da suspensão biológica foram realizadas em microscópio óptico triocular invertido (Coleman, modelo XDP-I) com aumento de 100 a 400 vezes pertencente ao laboratório integrado de meio ambiente (LIMA). A metodologia adotada para realização da microscopia consiste na coleta de uma pequena amostra do licor misto do BRMBS (0,1 mL) e posterior transferência desta para uma lâmina, que é coberta por lamínula. Na sequência, a visualização era realizada mediante microscopia óptica.

3.4.6 Hibridização Fluorescente in situ – FISH

A metodologia empregada para a análise de FISH foi realizada conforme descrito por Amann et al. (1990). O protocolo experimental pode ser dividido em sete etapas, conforme descrito abaixo:

- 1) Coleta, fixação das amostras com paraformaldeído (PFA) 4% e conservação das amostras em congelador (-20 °C);
- 2) Imobilização e desidratação das células sobre a lâmina;
- 3) Hibridização das células com oligonucleotídeos fluorescentes (sondas);
- 4) Lavagem das lâminas para otimização da estríngência;
- 5) Coloração das células com DAPI;
- 6) Adição de anti “*fading*” (CitiFluor) sobre a amostra recém preparada (para evitar a perda da fluorescência da sonda utilizada) e cobertura da lâmina com lamínula;
- 7) Observação em microscópio epifluorescente.

A Figura 3.8 representa de maneira simplificada a aplicação da técnica de FISH. Na Tabela 3.9 são detalhadas as sondas utilizadas, com as respectivas sequências e especificidade.

Figura 3. 8 - Representação esquemática da aplicação da técnica de FISH (adaptado de Fernandes, 2013).

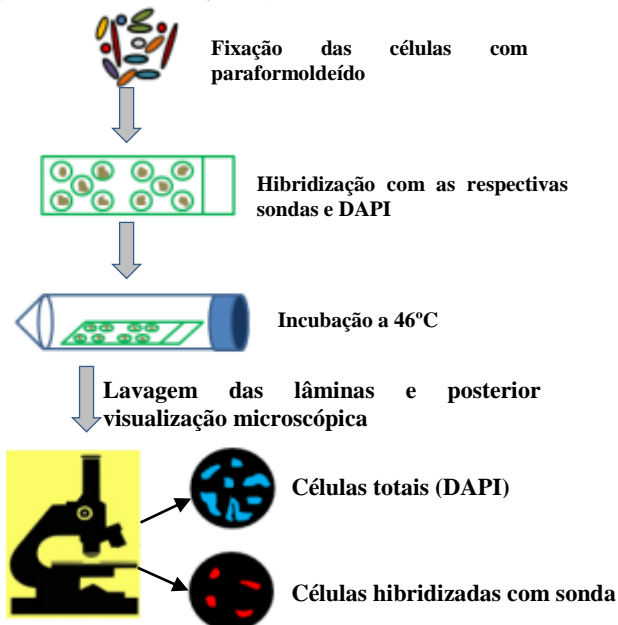


Tabela 3. 9 - Descrição das sondas utilizadas nas análises de FISH.

Sonda	Especificidade	Sequência
EUBmix	Todas bacterias	GCTGCCTCCCGTAGGAGT;CAGCCACCCGTA GGTGT; CTGCCACCCGTAGGTGT
PAOmix	<i>Accumulibacter</i>	CCGTCATCTACWCAGGGTATTAAC; CCCTCTGCCAAACTCCAG
GAOmix	<i>Candidatus Competibacter</i>	TCCCCGCCTAAAGGGCTT; TCCCCGGATGTCAAGGC
NSO 190	Oxidantes de amônio	CGATCCCCTGCTTTTCTCC

3.4.7 Determinação de metais no biofilme da membrana

Especificamente durante a aplicação dos agentes químicos, foi realizada a determinação de metais depositados junto ao biofilme formado na superfície das membranas do BRM, de modo a se avaliar o comportamento da colmatção inorgânica em cada estratégia. A análise

foi realizada no Laboratório de Espectrometria Atômica, junto ao departamento de química da UFSC. A determinação dos metais foi realizada a partir da técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, em espectrômetro de massa Perkin Elmer, modelo NexION 300 D. Para tal, amostras de biofilme foram coletadas ao final do período de aplicação de cada agente químico e encaminhadas para secagem em estufa a 100 °C. Posteriormente, procedeu-se a digestão dos sólidos resultantes em ácido nítrico (HNO₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e em seguida, realizada a determinação dos metais no espectrômetro de massa.

3.5 ENSAIOS COM A BIOMASSA DO BRM

A avaliação do comportamento da biomassa presente no licor misto do BRM foi realizada a partir de três ensaios que tinham por finalidade verificar: a remoção de fosfato via PAO e DPAO (item 4.6.1); monitorar a taxa de remoção de nitrato e amônia (item 4.6.2) e; acompanhar a taxa de consumo de oxigênio via bactérias autotróficas e heterotróficas (item 4.6.3).

A tabela 3.10 apresenta as análises realizadas, bem como a frequência utilizada e a respectiva referência adotada.

Tabela 3. 10 - Análise e frequência dos ensaios realizados com o licor misto do BRM.

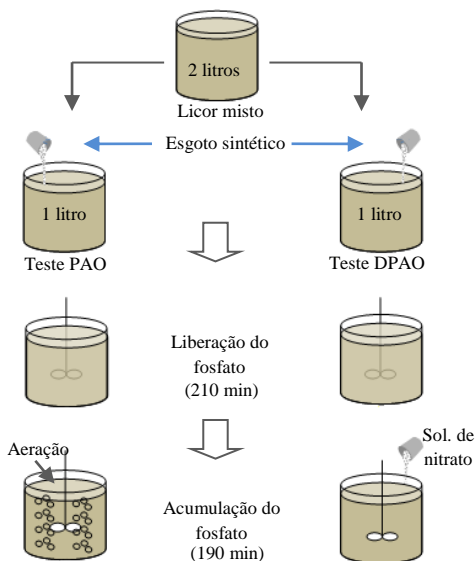
Análise	Item	Frequência	Referência
PAO/DPAO	4.6.1	Mensal	Wachtmeister <i>et al.</i> (1997)
AUR/NUR	4.6.2	Mensal	Scheumann (2010)
Respirometria	4.6.3	Mensal	Ochoa <i>et al.</i> (2002)

3.5.1 Determinação da atividade dos Organismos Acumuladores de Fósforo (PAO) e Organismos Acumuladores de Fósforo Desnitrificantes (DPAO).

A metodologia da presente análise está baseada no trabalho de Wachtmeister *et al.* (1997), que consiste em expor a biomassa a condições anaeróbias, anóxicas e aeróbias para se avaliar separadamente as taxas de acumulação de fosfato via organismos acumuladores de fosfato (PAO) e organismos acumuladores de fosfato desnitrificantes (DPAO).

Para realização do ensaio, foram coletados dois litros do licor misto do reator, sempre no final da fase aeróbia, momento máximo de absorção do fosfato pela biomassa. Uma vez coletado, procede-se a lavagem do lodo com água destilada para eliminar a presença de compostos interferentes a remoção biológica de fósforo, como o nitrato por exemplo. Posteriormente, a amostra é igualmente dividida em 2 erlenmeyers de 1 litro cada. Em seguida, é adicionado aos dois erlenmeyers 25 ml de uma solução de esgoto sintético (200 mg.L⁻¹ de CH₃COONa; 20 mg.L⁻¹ de NH₄Cl; 30 mg.L⁻¹ de NaHCO₃; 5 mL de tampão fosfato e 0,3 mL de solução de micronutrientes) mantendo-os sob condições anaeróbias por 3,5 horas. Durante este período, são coletadas amostras para determinação da concentração de fosfato (P-PO₄³⁻), nitrato (N-NO₃⁻) e acetato (CH₃COO⁻) solúveis. Finalizada a etapa anaeróbia, dá-se início as etapas aeróbia e anóxica, em que um dos erlenmeyers é submetido à aeração, enquanto ao outro é adicionado uma solução de nitrato de sódio (60 mg.L⁻¹). Os dois recipientes permanecem sob as condições mencionadas por 2,5 horas, coletando-se periodicamente amostras para determinação da concentração de fosfato, nitrato e acetato, via cromatografia de ânions (Dionex, ICS-5000). A representação esquemática da metodologia utilizada é apresentada na Figura 3.9.

Figura 3.9 - Representação esquemática da sequência metodológica para determinação da atividade das PAO e DPAO.



A taxa de absorção de fosfato pode ser estimada a partir do coeficiente angular da linha que descreve o decaimento da concentração de fosfato ao longo do tempo. Desta forma, as taxas de absorção aeróbias e anóxicas de fósforo são obtidas e comparadas sob idênticas condições experimentais. Assumindo que os organismos acumuladores de fosforo desnitrificantes (DPAO) têm uma absorção de fósforo bastante semelhante em condições anóxicas e aeróbias, utiliza-se então a relação absorção de fósforo via O_2 /absorção de fósforo via NO_3^- para estimar a proporção de DPAO no total de organismos acumuladores de fosforo (OAP) (WACHTMEISTER *et al.* (1997).

3.5.2 Determinação da velocidade de consumo de amônia (VCA) e velocidade de consumo de nitrato (VCN)

A determinação das velocidades de consumo de amônia (VCA) e nitrato (VCN) foram realizadas em teste de bancada utilizando-se um litro do licor misto do BRM.

O ensaio é composto de duas etapas, com duração de 120 minutos cada. A primeira etapa compreende a determinação da VCA, sendo

realizada sob constante aeração (OD entre 7 e 8 mgO₂L⁻¹). A segunda por sua vez é realizada sob condições anóxicas, sob agitação de 190 RPM. Em ambos os casos, a temperatura é mantida em 20°C.

Para determinação da VCA, é adicionado um pulso de NH₄Cl, de tal forma que a concentração inicial de N-NH₄⁺ no licor misto permanecesse próxima a 40 mg.L⁻¹. Amostras eram coletadas (10 mL) e filtradas a cada 10 minutos para posterior determinação das respectivas concentrações de N-NH₄⁺ via espectrofotometria (Hach lange, DR5000).

Finalizados os primeiros 120 minutos, a aeração é desligada e o líquido reacional é mantido sob mistura por 30 minutos para eliminação do oxigênio dissolvido. Em seguida, inicia-se a segunda etapa do teste, visando a determinação da VCN. Para tal, são adicionados pulsos de NaNO₃ (40 mg L⁻¹) e acetato de sódio (250 mg L⁻¹), servindo este último como fonte de carbono facilmente biodegradável às desnitrificantes. Durante 120 minutos, amostras eram coletadas (10 mL) e filtradas para posterior determinação das respectivas concentrações de nitrato e acetato, via cromatografia de ânions (Dionex, ICS-5000)

3.5.3 Determinação da taxa de consumo de oxigênio (TCO) por bactérias autotróficas e heterotróficas

Ensaio respirométrico tem por finalidade caracterizar a atividade da biomassa presente no reator e determinar velocidade específica de respiração celular, ou taxa de consumo de oxigênio (TCO). O decaimento do oxigênio no líquido reacional será avaliado neste trabalho sob três condições, objetivando-se obter:

1) Respiração endógena (TCO_{Endógena}): Refere-se à energia requerida para manter as funções celulares; sem adição de substratos;

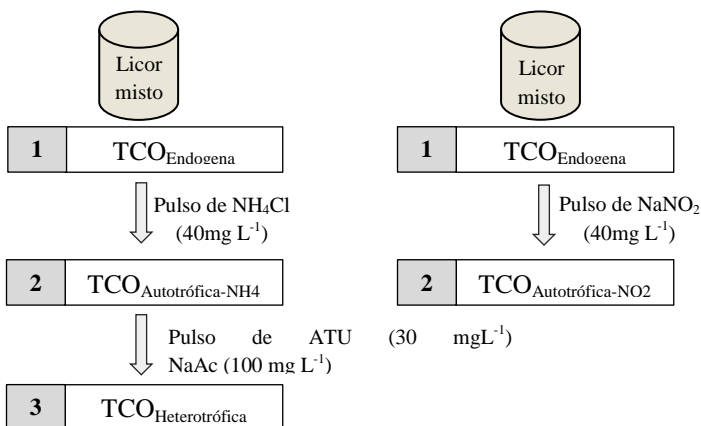
2) Respiração exógena autotrófica (TCO_{Autotrófica}): Refere-se ao decaimento do oxigênio dissolvido (OD) pela metabolização de substratos específicos as bactérias autotróficas. Nesta etapa, o decaimento do OD será avaliado perante as duas fases do processo de nitrificação: consumo de OD pela oxidação da amônia (TCO)_{NH₄} e consumo de OD pela oxidação do nitrito (TCO)_{NO₂}. A soma da (TCO)_{NH₄} e (TCO)_{NO₂} representa nesse caso a atividade dos microrganismos nitrificantes (autotróficos);

3) Respiração exógena heterotrófica (TCO)_{Heterotrófica}: Refere-se ao decaimento do OD após a adição de fonte de carbono (substrato para as bactérias heterotróficas).

A $TCO_{Endogena}$, $TCO_{Autotrófica}$ (TCO_{NH_4} e TCO_{NO_2}) e $TCO_{Heterotrófica}$, foram determinadas baseando-se na metodologia descrita por Ochoa *et al.* (2002) e Wolff *et. al* (2003). Neste caso, a TCO é determinada observando-se o decaimento do oxigênio dissolvido no líquido reacional após a adição de um determinado tipo de substrato.

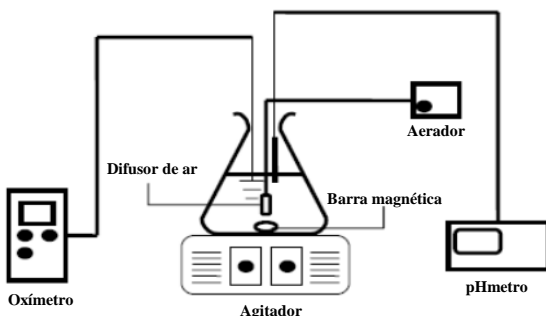
Para realização do teste, foram coletados dois litros do licor misto do BRM, sempre ao final da etapa de aeração, na qual supostamente toda matéria orgânica já foi biodegradada. Uma vez coletado, procede-se a lavagem do lodo com água destilada para que se elimine a presença de matéria orgânica residual ou compostos nitrogenados indesejáveis. Em seguida, o lodo é dividido em duas partes: 1 litro para determinação da TCO_{Het} e TCO_{NH_4} , com respectiva $TCO_{Endógena}$, e 1 litro para determinação da $(TCO)_{NO_2}$ e sua respectiva $TCO_{Endógena}$. O ensaio relativo a TCO_{NO_2} é realizado em um teste separado para se evitar que o substrato anteriormente adicionado as bactérias oxidadoras de amônia e bactérias heterotróficas interfira no consumo do OD durante a determinação da TCO_{NO_2} . Assim, os testes respirométricos são realizados em duas etapas, sendo uma para determinação $TCO_{Heterotrófica}$ e TCO_{NH_4} e uma segunda etapa para determinação da TCO_{NO_2} . A Figura 3.10 representa a sequencia metodológica utilizada para a determinação das TCOs.

Figura 3. 10 representação esquemática da seqüência metodológica para determinação da TCO_{Endógena}, TCO_{Autotrófica} (NH₄⁺ e NO₂⁻) e TCO_{Heterotrófica}.



Os ensaios são realizados em um respirômetro, equipado com sonda de oxigênio dissolvido, pHmetro, barra magnética para mistura e sistema de aeração para fornecimento de oxigênio. Durante o ensaio, o pH é controlado em 8,2 (pH do BRM) e temperatura em 20°C. A Figura 3.11 ilustra o aparato experimental utilizado.

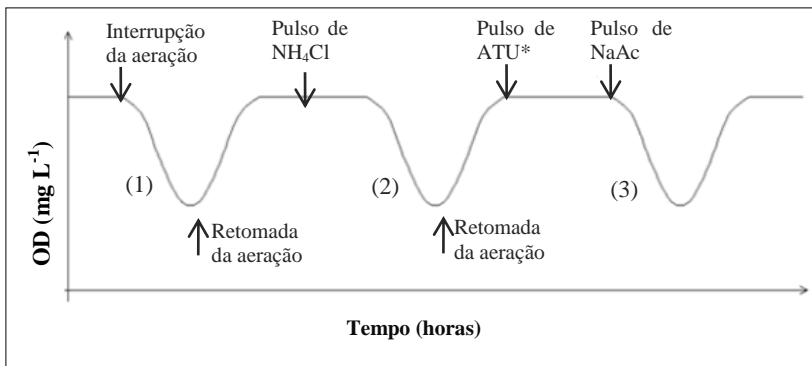
Figura 3. 11 - Representação do aparato experimental utilizado nos testes respirométricos (Batista et al., 2005).



Após a lavagem e acondicionamento do licor misto no respirômetro, dá-se início ao ensaio, com a determinação da: (1)TCO_{Endógena}, (2) TCO_{Autotrófica-NH4} e (3)TCO_{Heterotrófica}, conforme a seqüência ilustrada na

Figura 3.12. A velocidade de decaimento da concentração de OD após cada pulso indicará a TCO respectiva a cada grupo de microrganismo.

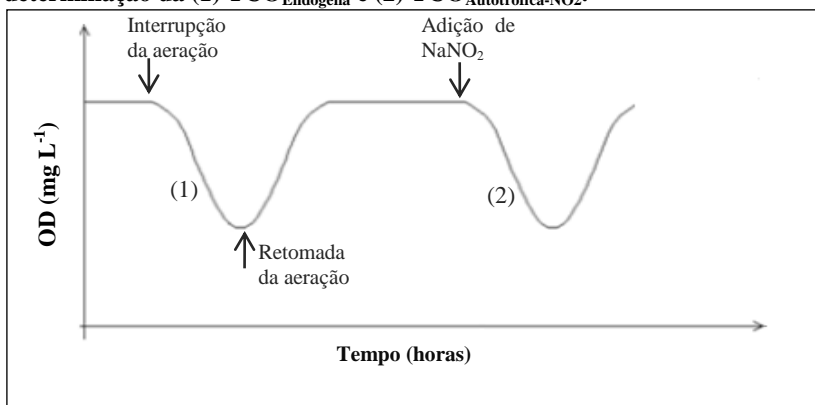
Figura 3. 52 - Representação do procedimento respirométrico para determinação da (1) TCO_{Endógena}; (2) TCO_{Autotrófica-NH₄} e (3) TCO_{Heterotrófica}.



*ATU: Allylthiourea.

Finalizada a etapa para determinação da TCO_{Autotrófica-NH₄} e TCO_{Heterotrófica}, inicia-se então a segunda etapa do ensaio, com determinação da TCO_{Autotrófica-NO₂} do licor misto já previamente coletado e lavado. A Figura 3.13 ilustra a sequência metodológica utilizada para determinação da TCO_{Autotrófica-NO₂} e respectiva TCO_{Endógena}. A velocidade de decaimento da concentração de OD após o pulso de NaNO₂ indicará a TCO relativa as bactérias autotróficas oxidadoras de nitrito.

Figura 3. 63 - Representação do procedimento respirométrico para determinação da (1) $TCO_{\text{Endógena}}$ e (2) $TCO_{\text{Autotrófica-NO}_2}$.



3.6 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE INCRUSTAÇÃO DO LICOR MISTO DO BRM

A avaliação do potencial de incrustação do licor misto do BRM é realizada a partir de ensaios de filtração frontal em equipamento de bancada. Tal avaliação é conduzida a partir de dois testes específicos, descritos nos itens 3.5.1 e 3.5.2 e apresentados na Tabela 3.11. Além desses ensaios, foi realizado também durante a Etapa 2 o monitoramento do índice volumétrico do lodo (IVL), tendo em vista a relação desse parâmetro com a filtrabilidade do licor misto (Sun *et al.*, 2007).

Tabela 3. 6 - Resumo e frequência dos ensaios realizados com o licor misto do BRM

Análise	Frequência	Referência
Índice de incrustação da membrana (MFI)	Quinzenal	Boerlage <i>et al.</i> (2003)
Determinação das resistências à filtração	Mensal	Pan, <i>et al.</i> (2010)
Índice volumétrico do lodo (IVL)	Semanal	Jenkins <i>et al</i> (2003).

3.6.1 Índice de incrustação da membrana (MFI)

O Índice de incrustação da membrana (MFI – *membrane fouling index*) fornece uma ideia do potencial de incrustação do licor misto do

BRM. Um valor elevado de MFI pode indicar um maior potencial de incrustação do licor misto, enquanto que valores baixos sugerem uma maior facilidade em sua filtração (ZHANG et al., 2008).

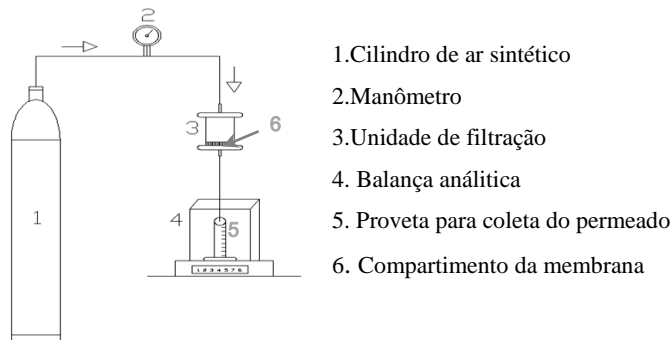
O MFI pode ser calculado a partir da razão entre o tempo de filtração para o volume de permeado (t/V) versus o volume de permeado (V) (Equação 4.16).

$$MFI = \frac{t/V}{V}$$

Eq 4.16

Os ensaios para determinação dos valores de MFI foram realizados em unidade de filtração de bancada, confeccionado em acrílico, com capacidade volumétrica de 250 mL. A Figura 3.14 ilustra o aparato experimental utilizado.

Figura 3. 7 - Representação esquemática do aparato experimental utilizado para determinação do MFI e resistência específica da torta (RST).



O dispositivo foi operado em fluxo perpendicular e pressurizado a partir de um cilindro de ar sintético. A membrana (acetato celulose 0,2 μm) é posicionada no compartimento inferior da unidade de filtração, separando o fluido a ser filtrado do permeado. Durante o período de filtração (20 minutos), o permeado é coletado diretamente sobre uma balança analítica, em que os seus respectivos pesos acumulados são anotados a cada 30 segundos e posteriormente convertidos a volume para possibilitar o cálculo do fluxo de filtração durante o ensaio.

Os ensaios de filtração foram realizados com amostras do licor misto do BRM e também com o sobrenadante do licor misto previamente centrifugado a 4000 RPM. Dessa maneira, é possível avaliar o seu potencial de incrustação na ausência dos sólidos em suspensão.

Os resultados são apresentados graficamente, sendo a relação tempo/volume (t/V) plotado contra o volume acumulado (t em segundos e V em mL). O coeficiente angular da reta obtida fornece o valor do MFI (SCHIPPERS e VERDOUW, 1980).

A partir do MFI é possível então calcular a resistência específica da torta (RST) para aquele ensaio realizado sem prévia centrifugação do licor misto. O valor da RST (m.kg^{-1}) pode ser entendido como sendo a resistência da torta normalizada pela massa de biossólidos depositado sobre a área da membrana. A RST é obtida a partir da equação 4.17 (Wang et al., 2007).

$$RST = \frac{2000A^2 \Delta P}{\mu C} \frac{t/V}{V}$$

Eq. 4.17

Em que:

RST: resistência específica da torta

ΔP : pressão aplicada (kPa);

A: área de filtração da membrana (m^2);

C: teor de SST(kg.m^{-3});

μ : viscosidade dinâmica do permeado (Pa.s);

t: tempo de filtração(s);

V: volume de permeado (m^3).

3.6.2 Determinação das resistências à filtração

A determinação das resistências a filtração teve por objetivo avaliar contribuição das diferentes frações do licor misto à incrustação: resistência causada pela fração solúvel (R_{sol}); resistência causada pela fração coloidal (R_{col}) e resistência devido a fração dos sólidos em suspensão (R_{ss}). Para tal, foram coletadas periodicamente amostras do licor misto do BRM e submetidas aos ensaios de filtração, em unidade de bancada, mediante filtração frontal em membrana plana. A unidade

de filtração de bancada utilizada nos ensaios está representada na Figura 3.15, enquanto que suas características técnicas são descritas na Tabela 3.12.

Figura 3. 85 - Representação esquemática do aparato experimental utilizado para determinação das resistências (Rsol, Rcol e Rss).

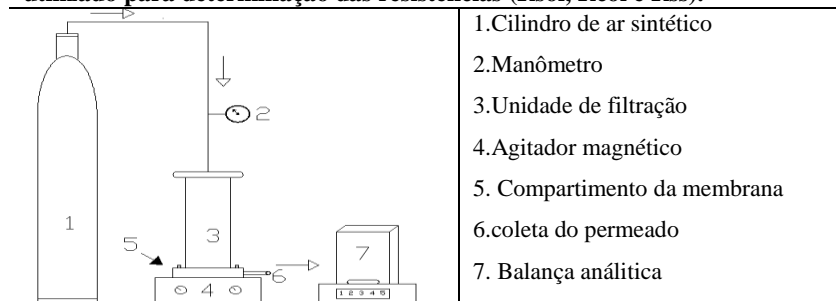
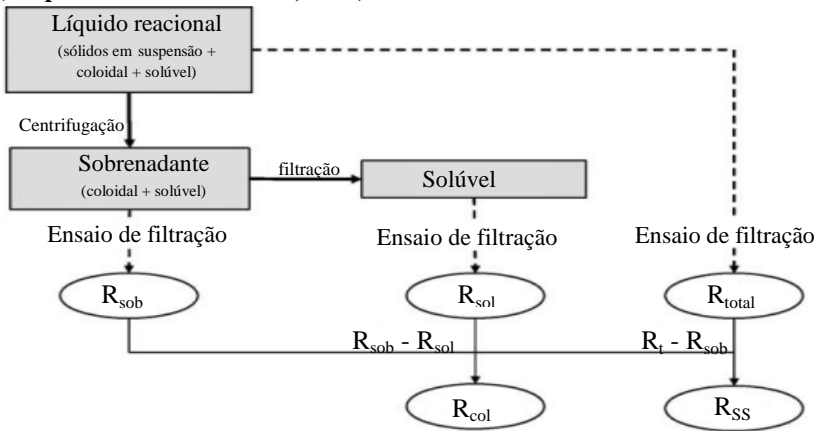


Tabela 3. 7 - Características da membrana e do aparato experimental

Área da membrana	0,00126 m ²
Diâmetro médio dos poros	0,2 µm
Diâmetro da membrana	47 mm
Conformação da membrana	Plana
Material da membrana	Acetato celulose
Volume da unidade de filtração	250 ml
Pressão de operação	0,2 bar
Intensidade da agitação	300 rpm
Temperatura de operação	20 °C

A Figura 3.16 apresenta a sequência metodológica utilizada para obtenção das amostras a serem filtradas durante os ensaios de determinação das resistências mencionadas.

Figura 3. 96 - Sequência metodológica para determinação das resistências (adaptado de Le-clech et al., 2006).



Para se determinar as resistências em questão, faz-se necessário a identificação experimental de outros tipos de resistências que atuam paralelamente, e partir destas, e com auxílio de equações matemáticas, encontrar as resistências desejadas. Assim, para se obter R_{sol} , R_{col} e R_{ss} , deve-se determinar inicialmente a resistência da própria membrana ($R_{membrana}$) em filtração com água ultrapura, a resistência total (R_{total}) em filtração do licor misto, e por fim a resistência da torta (R_{torta}), que é obtida subtraindo-se a R_{total} da $R_{membrana}$.

O procedimento adotado para determinação das diferentes resistências ($R_{membrana}$, R_{total} , R_{torta} , R_{ss} , R_{col} e R_{sol}) que atuam sobre a membrana pode ser dividido em cinco etapas (PAN, *et al.*, 2010), empregando-se a cada uma delas os princípios da lei de Darcy, expressa pela Equação 4.9. Esta equação é usualmente empregada para descrição de fluxo em capilares ou meios porosos, tal qual ocorre em um processo de separação por membranas.

$$R_{total} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot F}$$

Eq 3.9

Em que:

R_{total} : Resistência total (m^{-1})

ΔP : Diferença de pressão (Pa)

μ : viscosidade do fluido (Pa.s)

F : fluxo de filtração ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

A seguir é apresentado a sequência metodológica utilizada para determinação das resistências mencionadas, levando em consideração os princípios da Equação 4.9.

1. Filtração com água destilada para determinação da resistência da membrana (R_{membrana}), utilizando a Equação 4.10

$$R_{\text{membrana}} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot F_{\text{água}}}$$

Eq 3.10

Em que:

$F_{\text{água}}$: fluxo de filtração com água destilada

2. Filtração das amostras do licor misto para determinação da resistência total (R_{total}) utilizando a Equação 4.11.

$$R_{\text{total}} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot F_{\text{lodo}}}$$

Eq 3.11

Em que:

F_{lodo} : fluxo de filtração com lodo.

Após a obtenção da R_{total} , pode-se então encontrar a R_{torta} subtraindo-se a R_{total} da R_{membrana} conforme Equação 4.12.

$$R_{\text{torta}} = R_{\text{total}} - R_{\text{membrana}} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot F_{\text{lodo}}} - R_{\text{membrana}}$$

Eq 3.12

3. Nesta etapa, antes de realizar a filtração, o lodo é previamente centrifugado (a 4000 rpm) e o sobrenadante é submetido ao ensaio de filtração. Assim, será obtida a resistência devido ao material coloidal e solúvel, ou seja, a $R_{col+sol}$, utilizando a Equação 4.13:

$$R_{col+sol} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot F_{sobrenadante}} - R_{membrana}$$

Eq 3.13

Em que:

$F_{sobrenadante}$: fluxo de filtração do sobrenadante.

4. Neste ensaio, o sobrenadante gerado durante a centrifugação é previamente filtrado em membrana de 0,45 μm e em seguida submetido à filtração na unidade de bancada. Aplicando a Equação 4.14 ao fluxo obtido pode-se encontrar a resistência devido ao material solúvel ($R_{solúvel}$).

$$R_{solúvel} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot F_{solúvel}} - R_{membrana}$$

Eq 3.14

Em que:

$F_{solúvel}$: Fluxo de filtração do sobrenadante previamente filtrado em membrana de 0,45 μm .

5. A diferença entre $R_{col+sol}$ e $R_{solúvel}$ dará a $R_{coloidal}$. (subtração da equação 4.13 pela equação 4.14). Conhecendo R_{col} e R_{sol} , pode-se então calcular R_{SS} (resistência devido aos sólidos suspensos), através da equação 4.15:

$$R_{SS} = R_{torta} - R_{col} - R_{sol}$$

Eq 3.15

Para os ensaios realizados nas etapas 3 e 4, as membranas eram substituídas, realizando-se novamente ensaios de filtração com água

ultrapura para determinação suas respectivas resistências (R_{membrana}). Apesar de serem utilizados durante os ensaios membranas de mesmas características, é possível que ocorra pequenas diferenças de permeabilidades entre elas, tornando necessária a sua caracterização hidráulica antes de cada etapa de filtração.

3.6.3 Índice volumétrico de lodo (IVL)

Tendo em vista o alto teor de sólidos no BRM, o ensaio para determinação do IVL foi realizado com o licor misto diluído, sendo denominado assim de $IVL_{\text{Diluído}}$. A diluição era realizada com o próprio permeado do BRM, de tal forma que o volume de lodo sedimentado após 30 minutos fosse inferior a 200 mL, conforme protocolo descrito por Jenkins *et al* (2003).

3.6.4 Ensaio de Nanofiltração com o permeado do BRM.

Como medida de pós tratamento do efluente produzido pelo BRM, foi utilizado o processo de nanofiltração frontal em escala de bancada. A unidade de filtração utilizada, cedida gentilmente pela KOCH Membrane Systems, é apresentada na Figura 3.17.

Figura 3.17 - Unidade de nanofiltração para pós-tratamento do efluente gerado pelo BRM.



Para a realização do ensaio, foi utilizada membrana plana de nanofiltração NF90, constituída de poli(étersulfona), cedida pela

Empresa Dow Chemical Company®. Após o corte, a membrana é posicionada na unidade de filtração, sendo pressurizada a partir de um cilindro de nitrogênio líquido conectado ao equipamento. Para manutenção da temperatura, o aparelho é conectado a um banho de refrigeração, circulando água em seu encamisamento externo. A Tabela 3. 13 apresenta maiores informações da unidade de nanofiltração, assim como parâmetros de operação.

Tabela 3. 13 - Dados da unidade de nanofiltração e parâmetros operacionais

Fabricante	--	KOCH Membrane Systems
Área da membrana	m ²	0,0028
Material da membrana	--	Poliétersulfona (Dow Chemical Company)
Peso molecular de corte	Da	200
Pressão de operação	bar	12
Volume de operação	mL	500
Temperatura de operação	°C	20

3.7 MÉTODOS ANALÍTICOS

O monitoramento do BRM foi procedido a partir das variáveis apresentadas na Tabela 3.14, de acordo com a metodologia e frequência descritas.

Tabela 3. 84 - Métodos analíticos e frequência das análises.

Parâmetro	Metodologia	Frequência
Demanda Química de Oxigênio	Método colorimétrico de refluxo fechado, com Kit HACH (método 8000) e leitura em espectrofotômetro Hach DR/5000.	2 vezes por semana
Demanda Bioquímica de Oxigênio	Manométrico com digestão de 5 dias em base agitadora HACH®, modelo BODTRACK	1 vez por semana
Carbono Orgânico Dissolvido	Método do carbono orgânico não purgável (TOC-LCSH marca SHIMADZU).	2 vezes por semana
Nitrogenio total	Digestão com persulfato em Kit HACH (método 10072) e amostras lidas em espectrofotômetro Hach modelo DR/5000.	2 vezes por semana
Nitrogênio Amoniacal	Método de Nessler com kit HACH (método 10031) e leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/5000.	2 vezes por semana
Nitrato, Nitrito, Ortofosfato e acetato.	Cromatografia líquida de troca iônica (DIONEX ICS-5000).	2 vezes por semana
Fósforo Total	Digestão com persulfato em Kit HACH (método 10127) e leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/5000.	2 vezes por semana
Sólidos (SST e SSV)	Método gravimétrico.	2 vezes por semana
Proteínas	Método de Lowry <i>et al.</i> (1951) com leitura em espectrofotômetro Hach DR/5000	2 vezes por semana
Polissacarídeos	Método de Dubois <i>et al.</i> (1956) com leitura em espectrofotômetro Hach DR/5000	2 vezes por semana
pH	Método potenciométrico e leitura em pHmetro Thermo Scientific Orion.	2 vezes por semana
Alcalinidade	Medido pela modificação de pH através da adição de acido sulfúrico 0,02 N.	2 vezes por semana
Turbidez	Método Nefelométrico em turbidímetro Hach 2100P.	2 vezes por semana
Cor verdadeira	Filtração em membrana 0,45 µm e leitura em espectrofotômetro Hach DR/5000	2 vezes por semana
Viscosidade	Viscosímetro digital Brookfield DVI Prime	2 vezes por semana
OD e temperatura	Oxímetro portátil YSI-55, faixa de leitura - 5 a 45°C.	2 vezes por semana

3.8 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

O tratamento estatístico dos dados envolveu a aplicação de estatística descritiva, análises de correlação e análises de variância *one way* – ANOVA. Quando a hipótese nula era rejeitada, a partir da análise de variância, fazia-se o uso do teste Tukey para comparação, par a par, das médias obtidas em cada tratamento.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

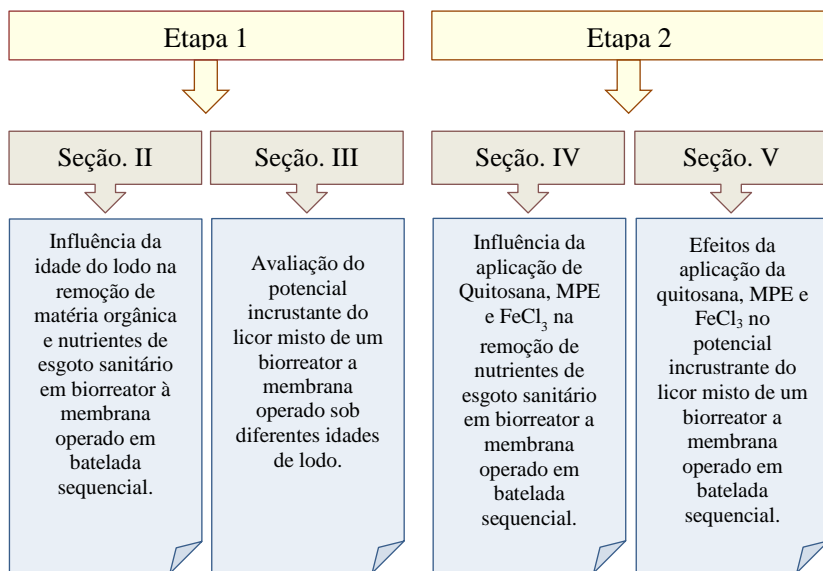
“Não há fatos eternos, como não há verdades absolutas”.

Friedrich Nietzsche

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na presente pesquisa serão apresentados em cinco seções. A seção I trata dos resultados preliminares, envolvendo a determinação de parâmetros operacionais, tais como a permeabilidade hidráulica e fluxo crítico das membranas, tempo de mistura do reator e escolha do inóculo ao BRM. Nas seções II e III e seções IV e V serão apresentados os resultados relativos à etapa 1 e etapa 2, respectivamente. Portanto, os estudos envolvendo a variação da idade do lodo serão apresentados nas seções II e III, enquanto que os estudos envolvendo a utilização dos agentes químicos serão apresentados nas seções IV e V. A Figura 4.1 apresenta a distribuição organizacional das seções envolvidas nas etapas 1 e 2, com seus respectivos títulos.

Figura 4. 1 Distribuição das seções a partir dos resultados obtidos nas etapas 1 e 2.

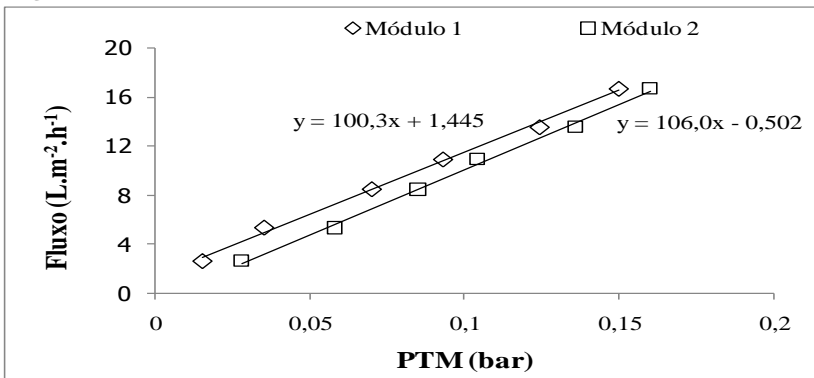


4.1 SEÇÃO I: ESTUDOS PRELIMINARES

4.1.1 Determinação da permeabilidade hidráulica e fluxo crítico do módulo membranas

A Figura 4.2 apresenta comportamento da PTM em função do fluxo aplicado na permeação com água durante o ensaio para determinação da permeabilidade hidráulica (L_p) dos módulos de membranas. A partir do coeficiente angular das retas obtidas, verifica-se que a L_p obtida foi de $100,3 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ e $106,6 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ para os módulos 1 e 2, respectivamente.

Figura 4.2 Permeabilidade hidráulica dos módulos utilizados.

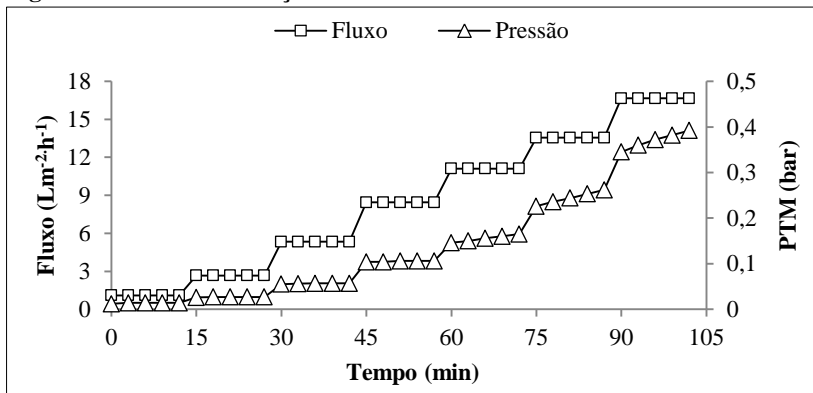


A Figura 4.3 apresenta os resultados do ensaio para determinação do fluxo crítico, a partir da filtração do licor misto. Para os primeiros fluxos impostos (1,1, 2,6, 5,3 e 8,4 $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$), observa-se um aumento inicial da PTM, mas que logo se estabiliza num mesmo patamar, apresentando pouca variação nestes fluxos testados. No entanto, após o incremento do fluxo de $8,4 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ para $11,1 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, a PTM passa então a apresentar um perfil de crescimento ao longo do tempo, não mais apresentando a baixa variação antes observada. De acordo com Field *et al.*, (1995), este crescimento contínuo da PTM se deve a operação das membranas em condições de fluxo crítico, na qual o processo de colmatação é mais intenso. Assim, considera-se que o fluxo crítico do módulo de membranas é de $11,1 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, pois a partir desse limite é que a PTM tornou-se crescente, apresentando comportamento

não linear em relação ao fluxo aplicado (MORAVIA, LAGE e AMARAL, 2011).

O valor de fluxo crítico obtido está situado abaixo do recomendado por alguns fabricantes de membranas, usualmente reportado entre 15 e 25 $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$, o que reforça a importância da realização desse ensaio previamente a operação do reator, de modo a se evitar a incrustação rápida da membrana. Contudo, é importante ressaltar que o valor do fluxo crítico pode variar durante a operação do reator, face a possíveis alterações nas características do licor misto. Assim, o valor de 11,1 $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ refere-se ao fluxo crítico obtido a partir da filtração do inóculo utilizado para a partida do reator. Recentemente, o monitoramento do fluxo crítico vem sendo utilizado também como medida de avaliação do potencial de incrustação do licor misto durante a operação do BRM (AMARAL *et al*, 2014) e não apenas para fornecer informações iniciais ao projeto de BRMs.

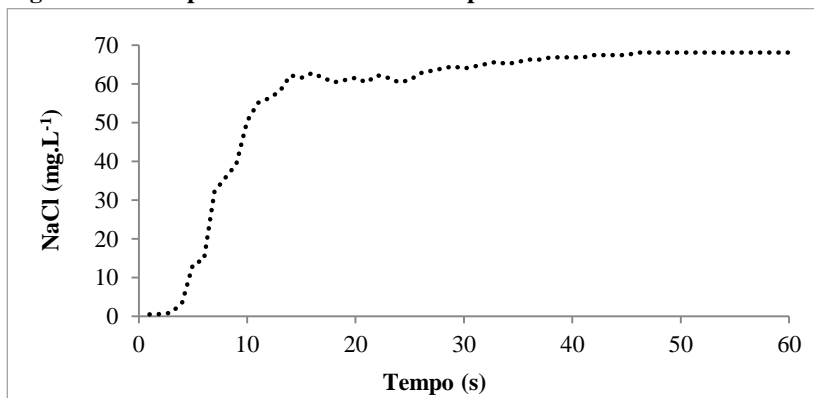
Figura 4 . 3 Determinação do fluxo crítico do módulo de membranas



4.1.2 Tempo de mistura do BRM

A Figura 4.4 apresenta o perfil da concentração do traçador em função do tempo, a partir de um pulso de solução salina no interior do reator.

Figura 4 . 4 Tempo de mistura durante etapa anóx/anaeróbia.



Observa-se que o BRM apresenta boa capacidade de homogeneização do líquido reacional, tendo em vista que a concentração do traçador salino torna-se constante após 40 segundos.

As amostragens do licor misto do BRM durante a sua operação foram realizadas considerando o tempo de mistura determinado a partir do traçador salino.

4.1.4 Inóculo e partida do reator

Para a escolha do melhor inóculo a ser utilizado no reator piloto, foram realizados ensaios de respirometria com lodo de duas estações de tratamento de esgoto da cidade de Florianópolis, sendo elas: ETE 1, do tipo lodos ativados de aeração prolongada e ETE 2 operada na modalidade de lodos ativados em batelada sequencial. O ensaio teve por objetivo verificar qual lodo apresentava biomassa com maior atividade autotrófica e heterotrófica e dessa maneira auxiliar na escolha do inóculo mais ativo para o BRM. A Tabela 4.1 apresenta os resultados dos ensaios respirométricos com o lodo das respectivas ETes.

Tabela 4. 1 - Taxa de consumo de oxigênio com lodo ETE-1 e ETE-2

	TCO (mgO ₂ .L.h ⁻¹)		SSV (g SSV.L ⁻¹)		TCO _{específica} (mgO ₂ .gSSV.h ⁻¹)	
	ETE-1	ETE-2	ETE-1	ETE-2	ETE-1	ETE-2
Endógena	4,68	7,92	2,148	2,052	2,17	3,85
Autotrófica	9	20,16	2,148	2,052	4,19	9,82
Heterotrófica	47,16	46,44	2,148	2,052	21,95	22,63

TCO: Taxa de consumo de oxigênio. SSV: Sólidos suspensos voláteis

Os resultados apontam para valores bastante similares quanto a respiração heterotrófica do lodo de ambas ETES, com TCO_{específica} de 21,9 e 22,6 mgO₂.gSSV.h⁻¹ para ETE-1 e ETE-2, respectivamente. No entanto, já para a respiração autotrófica, o lodo proveniente da ETE 2 apresentou maior atividade, com TCO_{específica} de 9,82 mgO₂.gSSV.h⁻¹ valor duas vezes maior que o encontrado para a ETE 1. Em função dessa maior TCO_{específica} autotrófica, o lodo da ETE 2 foi adotado então como inóculo ao BRM.

4.2 SEÇÃO II: INFLUÊNCIA DA IDADE DO LODO NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E NUTRIENTES DE ESGOTO SANITÁRIO EM BIORREATOR À MEMBRANA OPERADO EM BATELADA SEQUENCIAL.

Serão apresentados nessa seção os resultados relativos à aplicação de três estratégias operacionais: E-1, E-2 e E-3, em que foram aplicadas as idades de lodo (θ_c) de 80, 40 e 20 dias, respectivamente. Cada estratégia compreendeu o período de três vezes de cada idade de lodo, ou seja, 240, 120 e 60 dias, totalizando assim 420 dias de operação. Ao final desse período, foi implementada uma nova estratégia operacional, denominada de E-3(I), a qual foi conduzida por mais 60 dias. Durante a E-3(I) aplicou-se novamente o θ_c de 20 dias, porém nessa ocasião o ciclo operacional do reator foi contemplado por uma etapa de pré-aeração antes do início da retirada do permeado. Dessa maneira, o presente capítulo apresenta e discute a influência da idade do lodo (E-1, E-2 e E-3) e também a utilização da pré-aeração no ciclo do reator (E-3I) no desempenho do BRM quanto à remoção de matéria orgânica e nutrientes de esgoto sanitário.

4.2.1 Remoção de DQO e variação da matéria orgânica nas fases operacionais do reator.

4.2.1.1 Remoção de DQO

A Tabela 4.2 apresenta os valores médios da DQO total referente ao esgoto sanitário (afluente) e permeado (efluente), bem como a carga orgânica volumétrica aplicada (COV) e as respectivas eficiências de remoções obtidas em cada estratégia operacional.

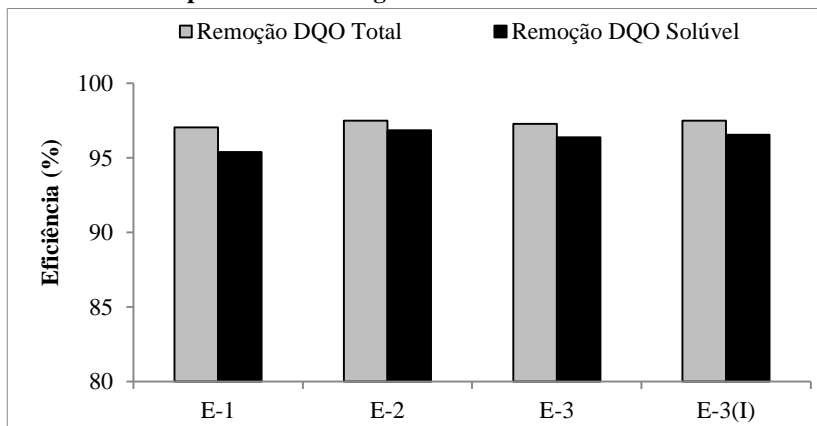
Tabela 4. 2 – Carga orgânica volumétrica (COV) aplicada e valores de DQO no esgoto e permeado e respectivas eficiências de remoção para cada estratégia operacional.

	θ_c (dias)	COV (mgDQO _s L ⁻¹ dia ⁻¹)	Esgoto (mg.L ⁻¹)		Permeado (mg.L ⁻¹)	Efic (%)
			Total	Solúvel		
E-1	80	892±183	747±151	497±125	21 ±5	97,1
E-2	40	898±166	748±164	596±138	18 ±6	97,5
E-3	20	919±125	781±130	583±104	20 ±8	97,3
E-3 (I)	20	921±75	758±58	577±62	19 ±4	97,5

Os resultados mostram um elevado desempenho do reator na remoção de DQO do esgoto, com eficiência média de 97% para todas as estratégias aplicadas. Em decorrência, a análise de variância dos resultados indica que não existe diferença significativa entre as eficiências médias de remoção de DQO obtidas entre as estratégias operacionais pois para todos os casos o valor de p está acima do nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$). Dessa maneira, verifica-se que as eficiências de remoção de DQO observadas nesse trabalho foram indiferentes a variação da idade do lodo e a etapa de pré-aeração, conduzindo a um desempenho na remoção de DQO bastante semelhante em todas as estratégias operacionais utilizadas

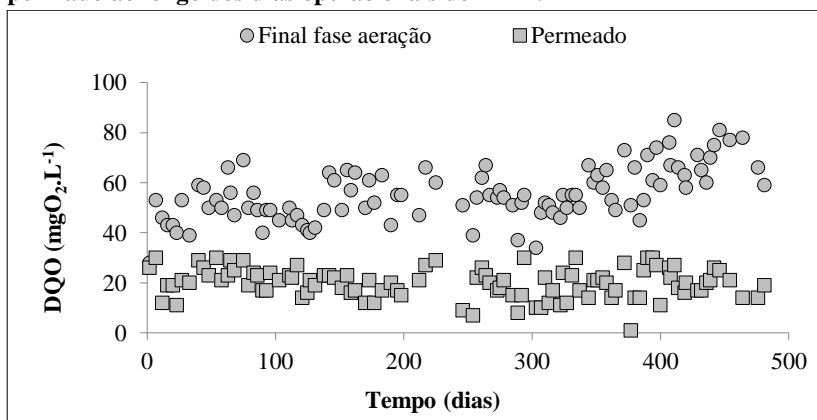
Conforme pode-se visualizar na Figura 4.5, a remoção de DQO solúvel (DQO do permeado frente à DQO solúvel do esgoto) foi bastante próxima daquela observada para a DQO total, com eficiência média para o primeiro caso acima de 95% em todas as estratégias. É importante observar que a DQO solúvel do esgoto apresentou para todas as estratégias valores médios elevados, com uma relação DQOsolúvel/DQOtotal próxima a 0,7 quando na maioria dos casos se têm para esgoto sanitário uma relação próxima a 0,4 (METCALF E EDDY, 2003). Provavelmente a maior relação entre DQOsolúvel/DQOtotal observada nessa pesquisa se deva a uma possível hidrólise do esgoto durante o seu armazenamento, tendo em vista que o mesmo permanecia armazenado por até dois dias, sob temperatura ambiente, após a sua coleta na rede.

Figura 4 . 5 - Valores médios da eficiência de remoção de DQO total e DQO solúvel no BRM para cada estratégia.



A elevada eficiência na remoção de DQO solúvel teve contribuição da membrana do BRM, a qual conferiu uma remoção adicional de DQO não biodegradada pela biomassa (DQO inerte ou compostos de lenta biodegradação). Tal polimento adicional pode ser visualizado na Figura 4.6, em que se observa durante todo o período monitorado uma redução da DQO solúvel após a passagem pela membrana do reator.

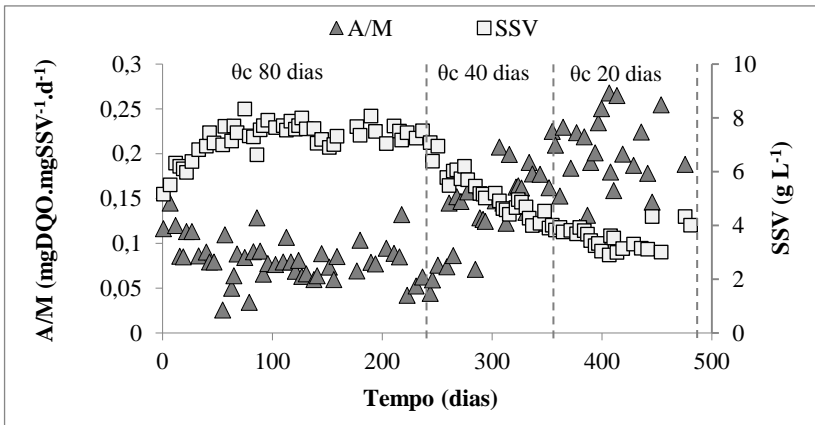
Figura 4 . 6 - Concentração de DQO ao final da etapa de aeração e no permeado ao longo dos dias operacionais do BRM.



A remoção alcançada pela membrana correspondeu, em média, a 7,2% da DQO solúvel do esgoto e a 39,5% da DQO solúvel após o enchimento do reator, considerando o período referente às quatro estratégias operacionais. O valor de 39,5% está próximo ao reportado por Gander, Jeferson e Judd (2000), em que esses autores situam em 30% o adicional removido pela membrana em BRMs.

Além da contribuição da membrana, a baixa relação alimento/microrganismo (A/M) verificada também favoreceu a elevada remoção de DQO. A Figura 4.7 apresenta a evolução nos valores de A/M, e respectivos teores de SSV no licor misto do reator. Foram obtidos relações médias de A/M de 0,08, 0,14 e 0,2 mgDQO mgSSV⁻¹d⁻¹ para as idades de lodo 80, 40 e 20, respectivamente. Os valores verificados estão próximos daqueles observados por Han et al (2005), em que esses autores obtiveram para as idades de lodo de 70, 50 e 30 as relações de A/M de 0,07, 0,10 e 0,15 mgDQO mgSSV⁻¹d⁻¹, respectivamente, em BRM tratando esgoto sintético, simulando esgoto sanitário.

Figura 4. 7 Variação da relação A/M e valores do teor de SSV ao longo dos dias de operação do BRM.



Apesar da tendência de crescimento nos valores de A/M, devido a diminuição no teor de SSV, a relação A/M manteve-se no presente trabalho abaixo daquela faixa observada em sistemas de lodos ativados convencional, usualmente compreendida entre 0,3 e 0,6 kgDQO.kgSSV⁻¹.dia⁻¹ (Metcalf e Eddy, 2003). Brown, Ong e Lee (2011) reportam que

baixas relações A/M, usualmente observada em BRMs, impõe a esses reatores a operar próximo a condições de endogenia, em que o substrato é avidamente consumido após a sua introdução no reator. Segundo esses autores, tal condição permite ao BRM lidar com a aplicação altas cargas orgânicas sem prejudicar a qualidade do efluente final. Além disso, é importante destacar que a manutenção de baixos valores de A/M no BRM conduz a uma diminuição significativa na produção de lodo, o que diminui por consequência os custos associados ao tratamento e disposição do lodo excedente (Radjenović, 2008).

4.2.1.2 Variação da DQO solúvel entre as fases operacionais do reator

A Tabela 4.3 apresenta os valores médios de DQO solúvel ao final das fases de enchimento, anóxica/anaeróbia e aeróbia do BRM para todas as estratégias operacionais aplicadas.

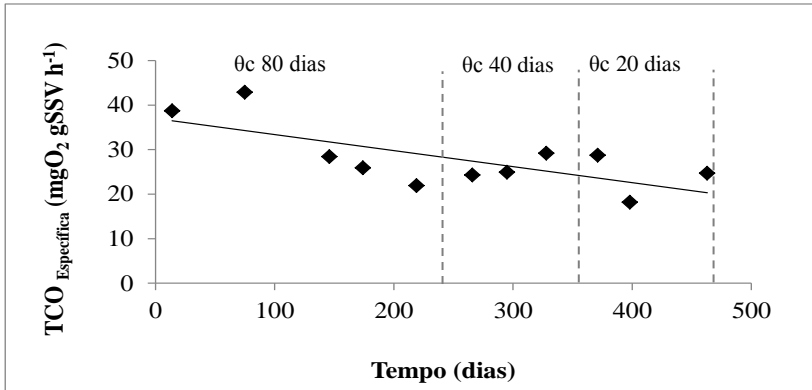
Tabela 4. 3 – DQO solúvel no permeado ao final das fases de enchimento, anóxica/anaeróbia e aeração do BRM

	θ_c (dias)	Enchimento (mg L^{-1})	Anox/anaerobia (mg L^{-1})	Aeração (mg L^{-1})	Permeado (mg L^{-1})
E -1	80	90	55	50	21
E -2	40	94	51	52	18
E -3	20	105	62	63	20
E-3(I)	20	109	67	69	21

Os resultados indicam que praticamente toda a DQO solúvel biodegradável foi consumida durante a etapa anóxica/anaeróbia, tendo em vista que os valores da DQO solúvel ao final da etapa de aeração permaneceram praticamente os mesmos da etapa anterior, não sendo, portanto, mais biodegradada. Dessa maneira, a matéria orgânica proveniente do esgoto foi essencialmente destinada aos microrganismos heterotróficos responsáveis pelos processos de desnitrificação e de liberação do fosfato ($P_{\text{Liberação}}$) durante a etapa anóxica/anaeróbia, o que sugere uma baixa disponibilidade de matéria orgânica residual aos microrganismos heterotróficos aeróbios que atuam durante a etapa de aeração. Tal hipótese é confirmada pela tendência de decaimento na taxa

de consumo de oxigênio (TCO) pelas bactérias heterotróficas aeróbias apresentada na Figura 4.8.

Figura 4.8 Comportamento da taxa de consumo de oxigênio específica (TCO Específica) exógena pelas bactérias heterotróficas aeróbias ao longo dos dias de operação do BRM.



O decaimento observado indica que o crescimento de bactérias aeróbias heterotróficas foi afetado negativamente no BRM. Entende-se que ausência de substrato biodegradável durante a etapa aeróbia do BRM levou a população de heterotróficas aeróbias a condições de endogenia, limitando seu crescimento e fazendo com que estas apresentassem o perfil de decaimento da TCO observado.

Apesar do decaimento da TCO reportado, verificou-se que a DQO solúvel do final da etapa de aeração foi maior sob a idade de lodo de 20 dias (Tabela 4.3). Masse, Sperandio e Cabassud (2006) comentam que o tempo de residência de biopolímeros em BRMs é basicamente o mesmo que o tempo da idade do lodo, uma vez que tais compostos são em grande parte retidos pelas membranas. Assim, com a utilização de baixas idades de lodo ter-se-ia um tempo insuficiente para degradar todos os compostos orgânicos que se acumulam no reator devido à retenção pelas membranas (polissacarídeos, proteínas, ácidos húmicos, DNA, etc). Por outro lado, idades de lodo mais altas permitiriam um maior tempo de contato entre bactérias e polímeros, resultando em uma melhor degradação e hidrólise dessas macromoléculas orgânicas. Além disso, estes autores acrescentam que o aumento da idade do lodo pode também melhorar o desenvolvimento das populações de crescimento

lento, que são capazes de degradar substratos específicos. Assim, o aumento da DQO no final da etapa aeróbia para a idade de lodo de 20 dias pode estar associado ao acúmulo de biopolímeros no licor misto do reator, que por apresentarem uma cinética de degradação mais lenta, acabam por conferir uma maior DQO solúvel residual no licor misto.

É importante observar também que a DQO solúvel ao final do enchimento do reator foi maior durante o período com idade de lodo de 20 dias, o que indica uma maior COV aplicada nesse caso. Contudo, como se sabe, nem toda DQO presente no esgoto é biodegradável (EKAMA *et al* 1986), podendo assim a fração inerte ter contribuído para o maior valor da DQO solúvel ao final da etapa de aeração sob o θ_c de 20 dias.

4.2.2 Remoção de nitrogênio total

A Tabela 4.4 apresenta as concentrações médias de nitrogênio total (N_{total}) no esgoto (afluente) e permeado (efluente), bem como a carga nitrogenada volumétrica (CNV) aplicada e as respectivas eficiências de remoções obtidas em cada estratégia operacional.

Tabela 4. 4 – Carga nitrogenada volumétrica (CNV) aplicada e concentrações médias de nitrogênio total (N_{total}) no esgoto e permeado e respectivas eficiências de remoção para cada estratégia operacional.

	θ_c (dias)	CNV ($mgN_{total} L^{-1} dia^{-1}$)	Esgoto ($mg.L^{-1}$)	Permeado ($mg.L^{-1}$)	Efic (%)
E-1	80	80,1	66,7	12,4	81,6
E-2	40	77,4	64,5	10,2	82,7
E-3	20	88,7	73,9	10,1	85,9
E-3(I)	20	89,5	74,6	9,5	87,2

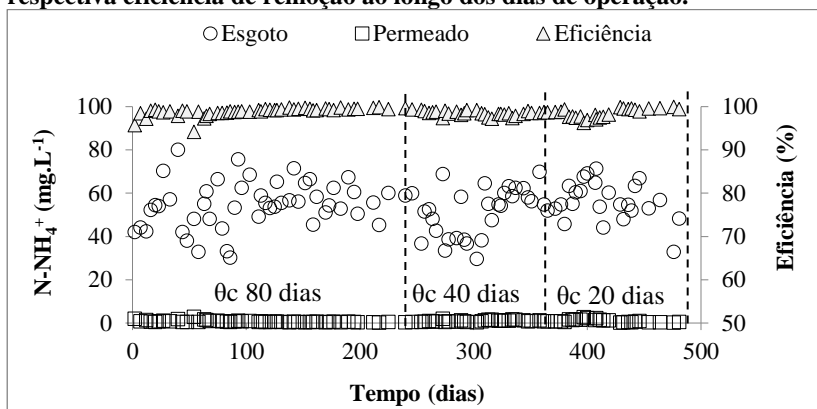
A análise de variância dos resultados revela que existem evidências de diferença significativa na remoção de nitrogênio total entre as diferentes estratégias operacionais utilizadas, ao nível de 5% de significância. De acordo com o teste Tukey, tem-se que os contrastes entre as eficiências médias de remoção para as estratégias E-1 e E-2 ($p=0,23$), E-2 e E-3 ($p=0,17$) e E-3e E-3(I) ($p=0,21$) não diferem significativamente entre si, pois os valores de p obtidos estão acima do

nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$). Por outro lado, a comparação entre as estratégias E-1 e E-3 ($p=0,0004$) revela diferenças significativas entre si, sugerindo que as diferentes idades de lodo praticadas nesse caso afetam a eficiência do reator na remoção de nitrogênio total.

Nota-se pelos resultados apresentados que a redução da idade do lodo e a utilização da pré-aeração na estratégia E-3(I) resultou em uma ligeira melhora na remoção de N_{total} no BRM, sendo observado as eficiências médias de remoção de 81,6, 82,7, 85,9 e 87,2% para as estratégias E-1, E-2, E-3(I) e E-3(II), respectivamente (Tabela 4.4). A maior eficiência obtida na estratégia E-3(I) permitiu inclusive que a concentração de nitrogênio total no permeado situa-se abaixo do limite de 10 mg L^{-1} estipulado pela legislação ambiental da União Europeia para lançamento de efluentes de ETEs com população equivalente acima de mil habitantes (COMMISSION DIRECTIVE, 1998). Vale ressaltar que legislação ambiental brasileira não apresenta valores limites para lançamento de efluentes em termos de nitrogênio total, sendo contemplado apenas a forma nitrogênio amoniacal, a qual deve permanecer abaixo de 20 mg L^{-1} (Resolução CONAMA 357/2005).

O alto desempenho do BRM na remoção de nitrogênio total pode ser atribuído à coexistência de microrganismos autotróficos e heterotróficos no BRM, responsáveis pela execução dos processos de nitrificação e desnitrificação, respectivamente. Conforme pode-se observar pela Figura 4.9, a remoção de nitrogênio amoniacal manteve-se estável e elevada ao longo de todo o período de monitoramento, com eficiência média sempre acima de 97% e concentração no permeado sempre abaixo de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$. Tais resultados sugerem um bom rendimento do processo de nitrificação no BRM.

Figura 4.9 - Nitrogênio amoniacal no esgoto e permeado do BRM e respectiva eficiência de remoção ao longo dos dias de operação.



A manutenção dos valores de pH, oxigênio dissolvido e temperatura no licor misto do reator (Tabela 4.5) em uma faixa adequada ao processo de nitrificação contribuiu para elevada remoção de $N-NH_4^+$ observada. Os valores médios de pH de 8,1, 8,4, 8,5 e 8,1 no final da etapa aeróbia para estratégias E-1, E-2, E-3 e E-3(I), respectivamente, sugerem que a maior parte do nitrogênio amoniacal apresentou-se durante o monitoramento na forma de cátion amônio (NH_4^+), dado que a presença majoritária de amônia (NH_3) ocorre a um pH maior que 9,25 (BENJAMIN, 2002). Nessa condição, a remoção de nitrogênio amoniacal via volatilização torna-se pouco significativa, sugerindo que o processo de nitrificação foi o principal mecanismo de remoção de nitrogênio amoniacal. Gray (2004) acrescenta que a nitrificação é favorecida por condições levemente alcalinas, com um valor ótimo de pH entre 8,0 e 8,4, o que reforça mecanismo de nitrificação como responsável pela manutenção das baixas concentrações de $N-NH_4^+$ no permeado. Nesse sentido, cabe também destacar que a temperatura no reator durante os 481 dias de monitoramento, compreendida entre 16,5 e 26,4 °C, com valores médios de 20,9, 24,1, 19,2, e 19,2 para as estratégias E-1, E-2, E-3 e E-3(I), respectivamente, esteve em uma faixa adequada para o desenvolvimento de bactérias nitrificantes (BITTON, 2005). Por fim, o alto teor de oxigênio dissolvido, com média sempre acima de 7 mg L⁻¹ ao final da etapa de aeração também favoreceu a ocorrência do processo de nitrificação no BRM.

Tabela 4. 5 - Valores médios de pH, temperatura e oxigênio dissolvido (OD) ao final das fases anóx/anaeróbia e aeróbia para todas as estratégias.

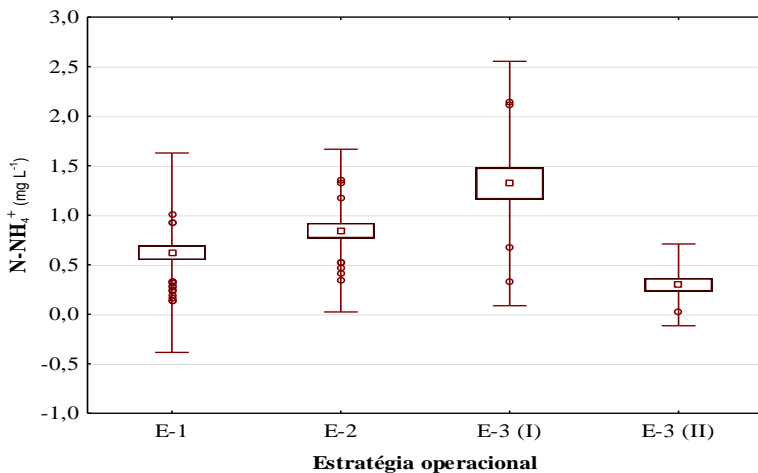
	Fase anóx/Anaeróbia			Fase aeróbia		
	pH	Temp (°C)	OD (mg.L ⁻¹)	pH	Temp (°C)	OD (mg.L ⁻¹)
E-1	8,1	20,9	0,04	8,1	20,9	7,1
E-2	8,4	24,1	0,06	8,4	24,1	7,2
E-3	8,7	19,2	0,07	8,5	19,2	7,3
E-3(I)	8,2	19,2	0,08	8,2	19,2	7,1

Temp: Temperatura; OD: Oxigênio dissolvido.

É importante ressaltar que o valor de OD acima de 7 mg L⁻¹ na fase aeróbia (Tabela 4.5) é decorrente da vazão de ar predeterminada para se minimizar a colmatação das membranas (3.3 – 5.3 m³ m⁻², conforme Tabela 3.4), e não necessariamente o requerido ao desenvolvimento da nitrificação, a qual já ocorre com valores menores, usualmente acima de 1 mg L⁻¹ (EPA, 2004).

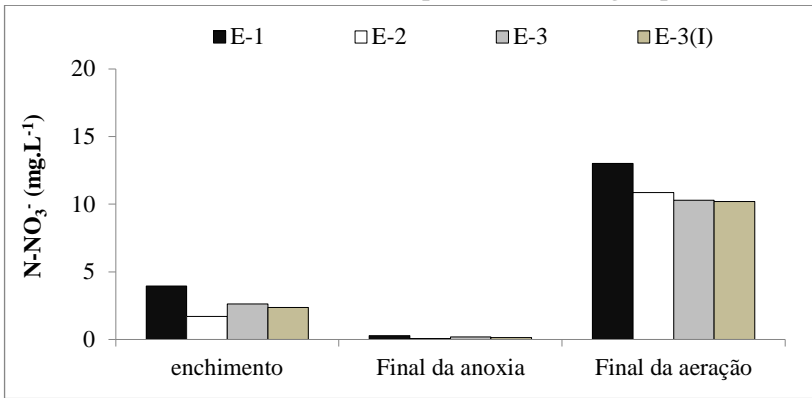
A Figura 4.10 apresenta as concentrações médias de N-NH₄⁺ no permeado do BRM para cada estratégia operacional aplicada, em que pode-se observar um pequeno aumento nas concentrações de N-NH₄⁺ com a redução da idade do lodo. Além disso, nota-se que a utilização da etapa de pré-aeração durante a estratégia E-3(I) conduziu a uma redução na concentração de N-NH₄⁺ no permeado, apresentando nesse caso uma concentração média de N-NH₄⁺ de 0,3 mg L⁻¹. Tal valor representa uma redução de 76% a partir da concentração média observada em E-3, em que também foi praticado o θ_c de 20 dias. Assim, a utilização da etapa de pré-aeração contribui para um melhor rendimento do reator na remoção de nitrogênio amoniacal.

Figura 4 . 10 - Concentração de nitrogênio amoniacal no permeado do BRM para todas as estratégias operacionais.



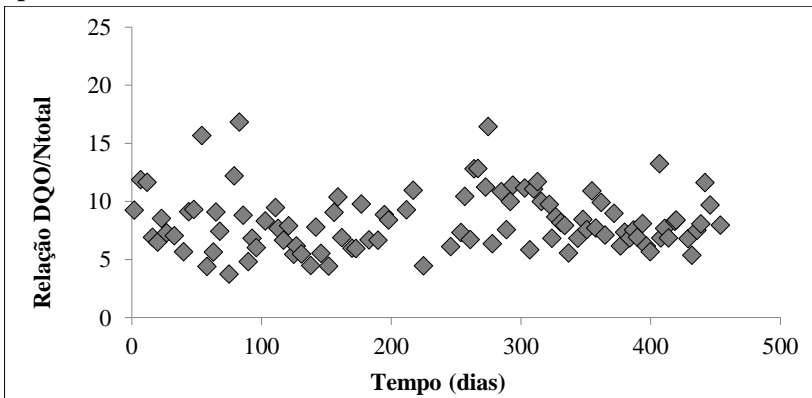
Conforme pode-se visualizar na Figura 4.11, a presença da etapa anóx/anaeróbia favoreceu a remoção de nitrato do licor misto, apresentando para todas as estratégias operacionais concentrações próximas a zero ao final dessa etapa. Tais resultados indicam a existência de atividade desnitrificante no licor misto do BRM. Artan e Orhon (2005) reportam que, em ambiente anóxico e com disponibilidade de matéria orgânica, as bactérias desnitrificantes utilizam o nitrato como acceptor de elétrons durante sua respiração celular, convertendo esse composto a nitrogênio gasoso, que consequentemente escapa para a atmosfera, sendo assim removido do reator.

Figura 4 . 11 - Concentração média de $N-NO_3^-$ ao final das etapas de enchimento, anox/anaeróbia e aeróbia para cada estratégia operacional.



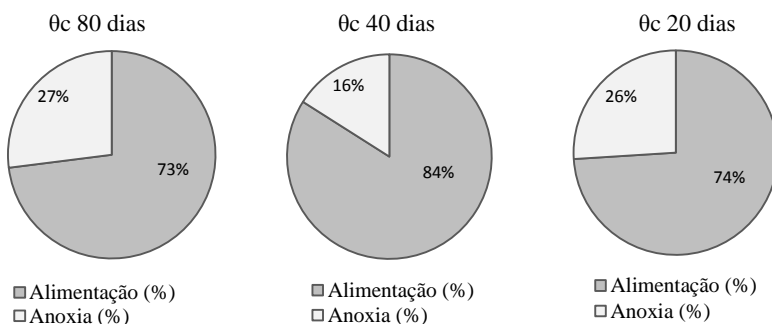
Sabe-se que o potencial de desnitrificação de um determinado efluente é, sobretudo, função do carbono orgânico disponível, normalmente expresso em termos de DQO/Nitrogênio total. Os resultados apresentados na Figura 4.12 mostram que a relação DQO/Ntotal do efluente utilizado na presente pesquisa se manteve, em sua grande maioria, dentro da faixa de 4 a 15 gDQO/gNtotal, sugerida como a faixa adequada para a ocorrência do processo de desnitrificação (Peng et al., 2007).

Figura 4 . 12 – Relação DQO/Ntotal verificada ao longo dos dias operacionais.



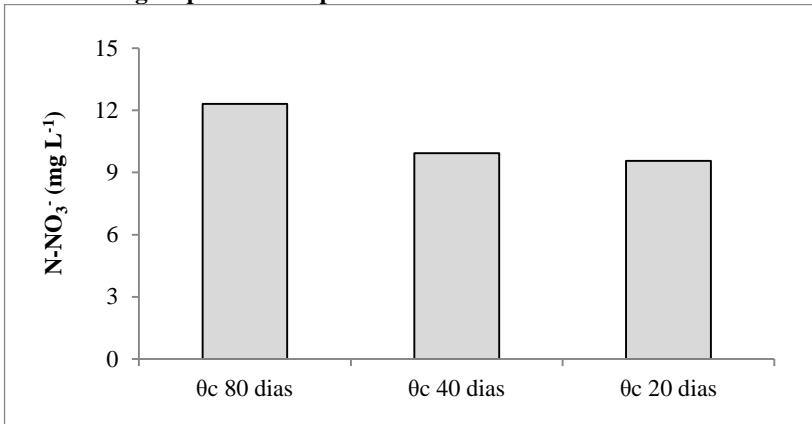
A Figura 4.13 apresenta o percentual médio da remoção de nitrato ocorrido durante a fase de enchimento e fase anox/anaeróbia para cada idade de lodo aplicada. Percebe-se que para as três ocasiões o processo de desnitrificação ocorreu predominantemente durante a fase de alimentação do reator, momento no qual a disponibilidade de substrato é mais elevada.

Figura 4 . 13 - Percentual da redução de nitrato durante a fase de alimentação e fase anox/anaeróbia para cada idade de lodo aplicada.



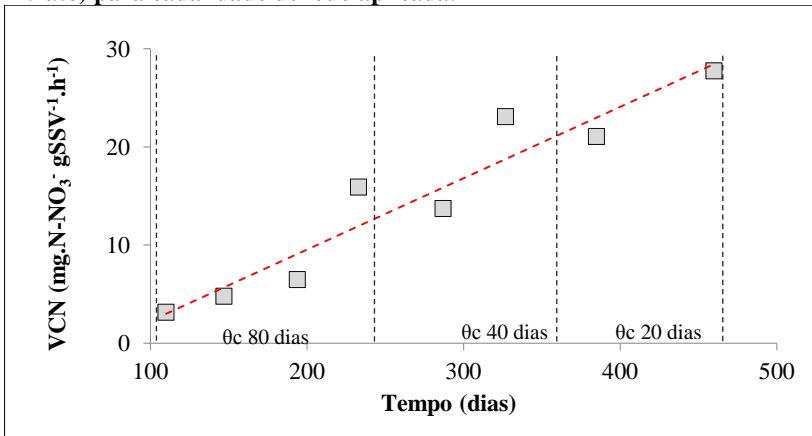
Os resultados apresentados na Figura 4.14 indicam uma maior remoção de nitrato no reator para menores idades de lodo, tendo em vista que as menores concentrações desse composto foram verificadas sob θc de 20 dias. Dessa maneira, a tendência de aumento da eficiência de remoção de nitrogênio total no BRM com redução do θc pode ser atribuída a maior remoção de nitrato para menores idades de lodo.

Figura 4 . 14 - Concentração média de $N-NO_3^-$ no permeado do BRM para cada estratégia operacional aplicada.



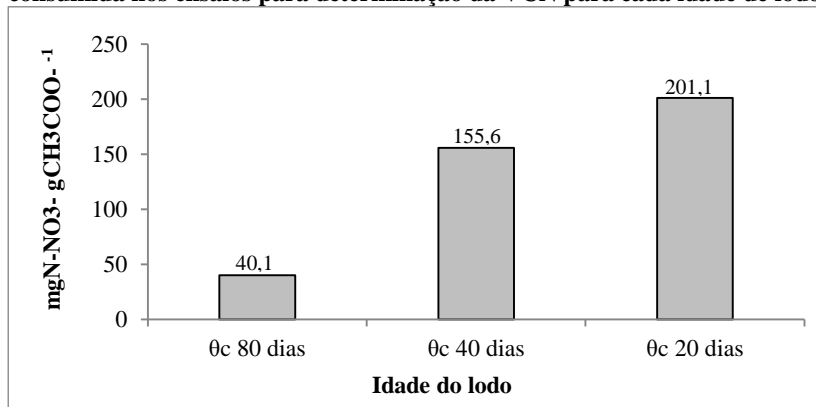
Para melhor avaliar o processo de desnitrificação, foram realizados testes de bancada com a biomassa do BRM para determinar a velocidade de consumo de nitrato (VCN) para cada idade de lodo praticada. A Figura 4.15 apresenta os resultados obtidos nos ensaios em questão.

Figura 4 . 15 - Evolução nos valores de VCN (velocidade de consumo de nitrato) para cada idade de lodo aplicada.



Verifica-se uma tendência de crescimento da VCN para menores idades de lodo. Observou-se para o θ_c de 20 dias o valor máximo de 24,4 mg N-NO₃⁻ gSSV⁻¹ h⁻¹, enquanto que para os θ_c de 40 e 80 os valores máximos da VCN foram 23,1 e 15,9 mg N-NO₃⁻ gSSV⁻¹ h⁻¹, respectivamente. Os resultados apresentados na Figura 4.16 também mostram o mesmo comportamento, sendo observado um melhor rendimento do processo de redução do N-NO₃⁻ por massa de acetato consumida para menores idades de lodo. Foram observadas as relações de 40,1, 155,6 e 201,1 mgN-NO₃⁻ gCH₃COO⁻ para os θ_c de 80, 40 e 20 dias, respectivamente.

Figura 4 .16 - Relação da massa de N-NO₃⁻ reduzida por massa de acetato consumida nos ensaios para determinação da VCN para cada idade de lodo

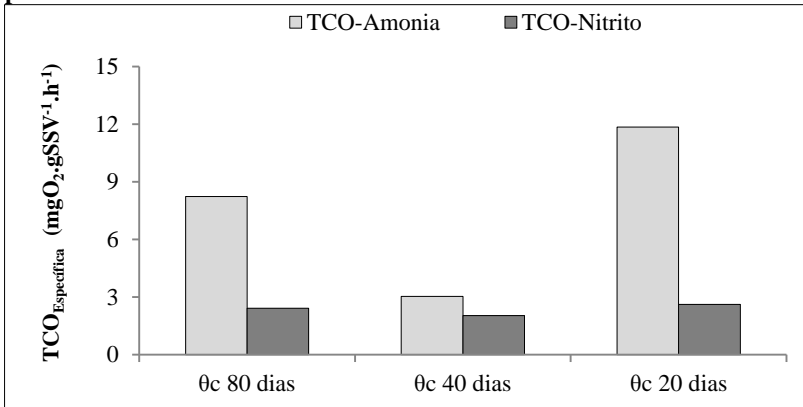


Verifica-se que a redução da idade do lodo conduziu a uma melhora significativa da VCN por massa de substrato consumida, sendo observada uma capacidade de redução do nitrato sob θ_c de 20 dias 5 vezes maior daquela verificada para θ_c de 80 dias. Assim, os resultados obtidos nesses ensaios de bancada confirmam a tendência de melhor desempenho do processo de desnitrificação para menores idades de lodo observada no reator.

4.2.2.1 Respirometria e Velocidade no consumo de amônia (VCA)

Os valores médios da TCO_{Específica} relativa a oxidação da amônia e nitrito são apresentados na Figura 4.17.

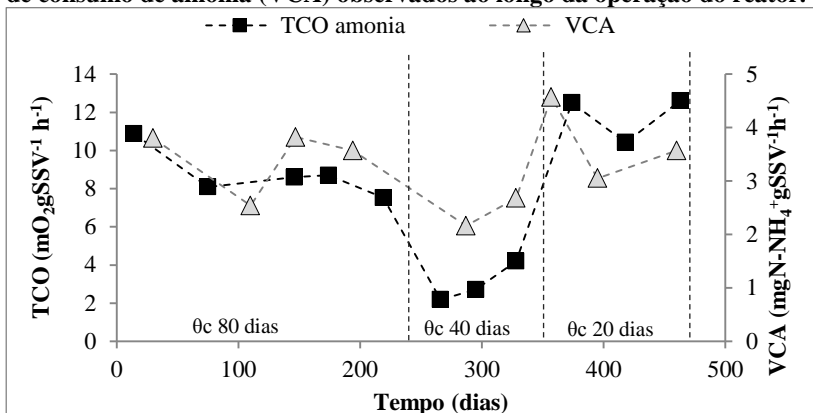
Figura 4 . 17 - Valores médios da taxa de consumo de oxigênio específica ($TCO_{Especifica}$) das bactérias oxidadoras de amônia e oxidadoras de nitrito para cada idade de lodo.



Percebe-se que a utilização da idade de lodo de 20 dias resultou em maior valor da $TCO_{Especifica}$, tanto para as bactérias nitrificantes como para as nitrificantes, com valores médios de 11,84 e 2,62 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$, respectivamente. No entanto, é possível perceber que a redução do θ_c de 80 para 40 dias resultou em menores valores médios da $TCO_{Especifica}$ de ambos os grupos de bactérias, não apresentando nesse caso a tendência de aumento da TCO a partir da redução da idade do lodo, conforme tem sido reportado por outros autores (Pollice *et al.*, 2009; YU *et al.*, 2010; Sabia *et al.*, 2013).

Conforme pode-se observar na Figura 4.18, os resultados do ensaio para determinação da velocidade de consumo de amônia (VCA) também revelam o mesmo comportamento apresentado pela $TCO_{Especifica}$ das bactérias nitrificantes.

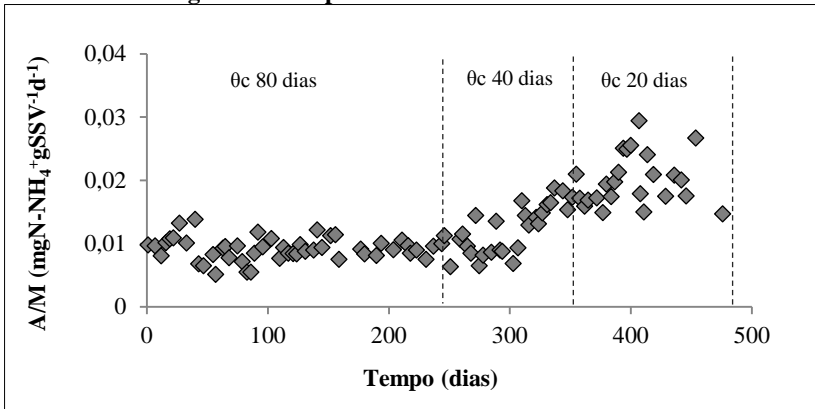
Figura 4. 18 – Comportamento da taxa de consumo de oxigênio específica ($TCO_{Específica}$) das bactérias oxidadoras de amônia e valores da velocidade de consumo de amônia (VCA) observados ao longo da operação do reator.



Verifica-se que o maior valor da VCA também ocorreu naquele período sob θ_c de 20 dias ($4,17 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ gSSV}^{-1} \text{ h}^{-1}$), enquanto que o menor valor foi observado sob o θ_c de 40 dias ($2,16 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ gSSV}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Tais resultados confirmam a maior atividade autotrófica sob θ_c de 20 dias.

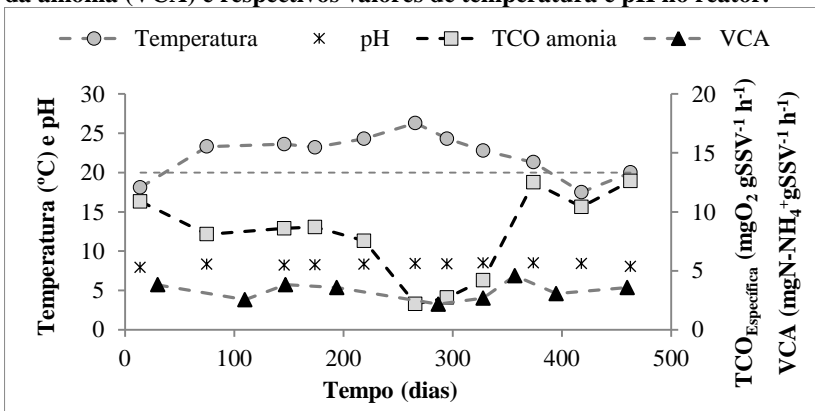
Sabia et al. (2013) entendem que a relação alimento/microrganismo (A/M) pode ter influência sobre os valores da $TCO_{Específica}$ das bactérias nitrificantes. Os resultados apresentados na Figura 4.19 mostram que a operação do reator sob θ_c de 20 dias resultou em aumento da relação A/M, com valores compreendidos entre $0,017$ e $0,027 \text{ mgN-NH}_4^+ \text{ gSSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Dessa maneira, os maiores valores da $TCO_{Específica}$ autotrófica verificada sob θ_c de 20 dias pode estar associada a maior disponibilidade de substrato as bactérias nitrificantes, tendo em vista a maior relação A/M nesse período. No entanto, para o período com θ_c de 40 dias, a relação A/M não variou muito daquela observada para o período com θ_c de 80 dias, apresentando valores próximos a $0,01 \text{ mgN-NH}_4^+ \text{ gSSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Ainda assim, os valores da $TCO_{Específica}$ e da VCA para o θ_c de 40 dias foram menores, o que sugere que nesse caso a relação A/M não foi o fator interferente na atividade das bactérias autotróficas.

Figura 4 . 19 - Comportamento da relação Alimento/microrganismo (A/M) observada ao longo dos dias operacionais.



A temperatura e pH são apontados também como fatores de grande importância em relação a taxa de nitrificação e crescimento de bactérias nitrificantes (Cho et al., 2014). De acordo com os resultados apresentados na Figura 4.20, os valores da TCO e da VCA apresentam comportamento inverso às variações da temperatura, enquanto que o pH é praticamente constante.

Figura 4 . 20 – Valores da taxa de consumo de oxigênio específica (TCO_{Específica}) das bactérias oxidadoras de amônia, velocidade de consumo da amônia (VCA) e respectivos valores de temperatura e pH no reator.



Nota-se que os menores valores da $TCO_{Específica}$ e da VCA sob θ_c de 40 dias ocorreram durante o período de verão, em que a temperatura no reator esteve próxima a 25 °C. Contudo, pode-se observar que as temperaturas abaixo de 20 °C, verificadas durante o inverno, também parecem afetar negativamente a atividade das bactérias nitrificantes, o que sugere a temperatura de 20°C como sendo o valor ótimo para esses microrganismos.

O valor de temperatura mencionado é diferente daquele usualmente reportado na literatura. Loveless e Painter (1969) citam a temperatura de 30°C como sendo o valor ótimo para o crescimento das *Nitrosomonas*. Fontenot et al., (2007) observaram maior atividade nitrificante sob temperaturas compreendidas entre 30 e 37,5 °C. Zhang et al., (2014) verificaram que o aumento da temperatura de 20,0 para 28,3 resultou em aumento da cinética de decaimento da amônia de 4,30 para 7,25 $mgN-NH_4^+ L^{-1} h^{-1}$. Percebe-se que todos esses trabalhos evidenciam um efeito positivo do aumento da temperatura na nitrificação, diferentemente do que observado na presente pesquisa.

Cho *et al* (2014) reportam que as diferenças nas condições ideais para a nitrificação em cada caso podem estar associadas aos diferentes gêneros de bactérias oxidadoras de amônia e bactérias oxidadoras de nitrito que se desenvolvem sob as diferentes condições ambientais em que cada experimento ou estação de tratamento de esgoto estão expostos. De fato, conforme será apresentado tópico seguinte, os resultados das análises de FISH revelaram a existência de colônias de bactérias nitrificantes com diferentes estruturas ao longo da operação do reator. Tal resultado pode indicar que a evolução das estratégias operacionais induziu a alterações nas espécies de bactérias nitrificantes, que por sua vez podem ter condições ideais de crescimento diferente das observadas em outros trabalhos.

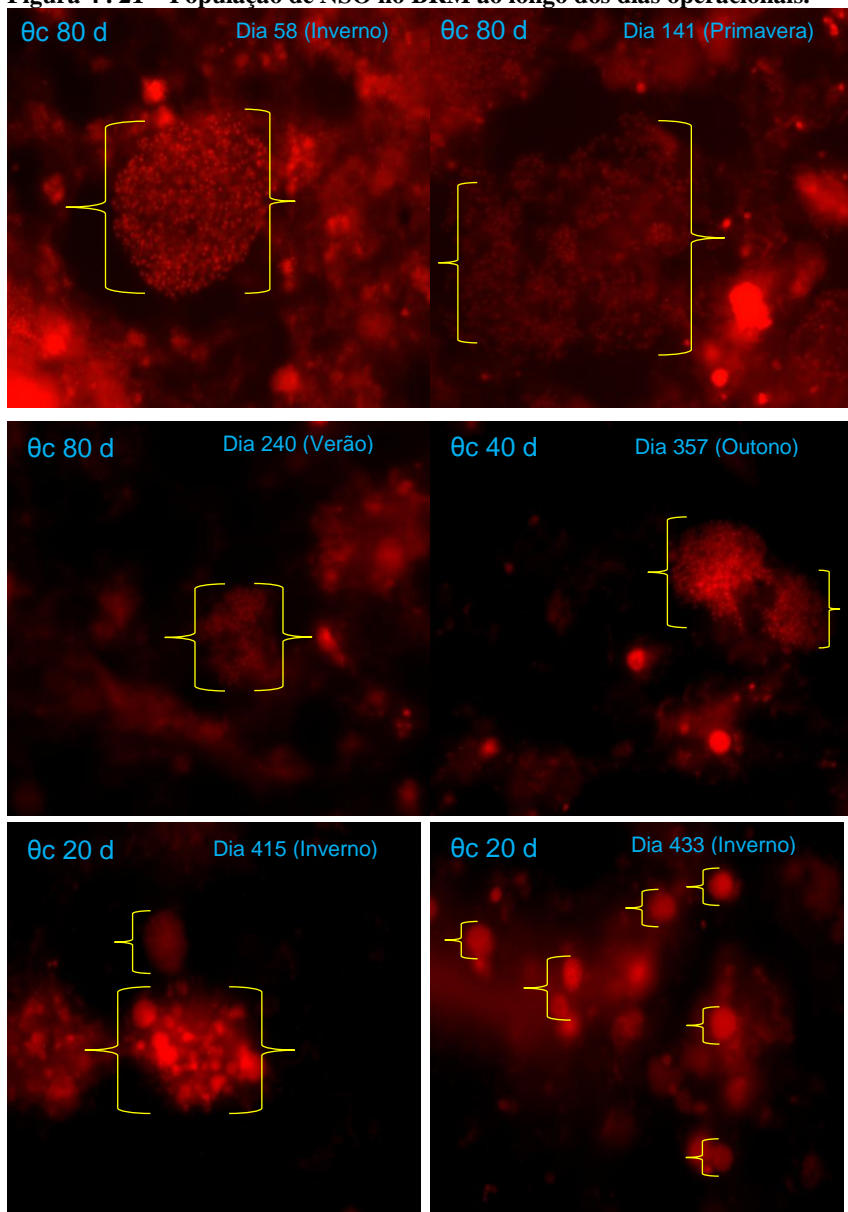
4.2.2.3 Evolução da população microbiana: NSO (bactérias oxidadoras de amônio)

A Figura 4.21 apresenta as imagens obtidas após o processo de hibridização da sonda NSO com amostras da biomassa para cada idade de lodo aplicada. As imagens em questão foram tomadas como representativas do panorama geral obtido para cada amostra analisada.

É possível perceber claramente uma variação na estrutura das colônias formadas e também na quantidade ao longo dos dias

operacionais do reator. Nota-se que durante a utilização da maior idade de lodo (θ_c 80 dias) as colônias são maiores e mais dispersas, enquanto que com a menor idade de lodo (θ_c 20 dias) se verificam colônias menores e mais densas.

Figura 4 . 21 – População de NSO no BRM ao longo dos dias operacionais.

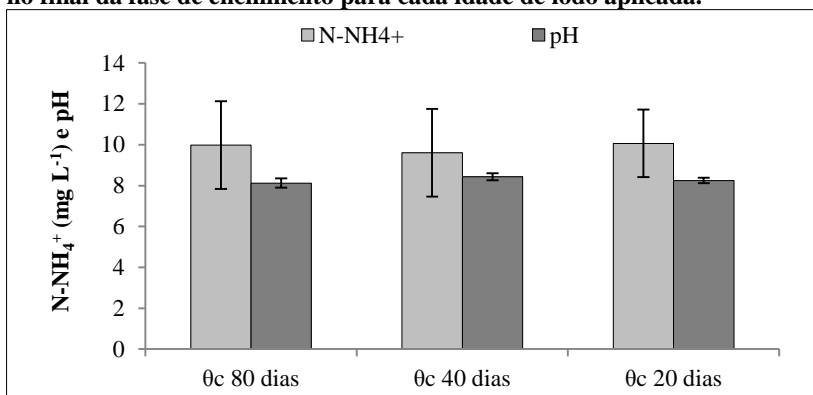


De acordo com Long *et al.* (2012) a abundância, estrutura da comunidade e distribuição das bactérias oxidadoras de amônio (BOA) podem ser significativamente afetada por fatores ambientais, com destaque a temperatura e níveis de amônio (Tourna *et al.*, 2008) e pH (Nicol *et al.*, 2008).

Gómez-Silván *et al* (2014) verificaram, a partir de análise multivariada que a temperatura, a concentração de NH_4^+ , DBO_5 , e relação C/N do esgoto contribuiu de forma significativa para explicar as mudanças na abundância de nitrificantes e desnitrificantes em estudo desenvolvido em BRM em escala real.

Na presente pesquisa, apenas a temperatura apresentou maior variação durante o desenvolvimento das estratégias operacionais, devido a sazonalidade, enquanto que a concentração de N-NH_4^+ e pH pouco variaram, conforme pode-se observar na Figura 4.22.

Figura 4. 22 – Concentração média de N-NH_4^+ e pH no licor misto do BRM no final da fase de enchimento para cada idade de lodo aplicada.



Bitton (2010) comenta que a nitrificação é fortemente influenciada pela temperatura. Em um estudo analisando doze estações de tratamento de esgoto sanitário, Limpiyakorn *et al.* (2005) verificaram que tanto a abundância quanto a atividade das BOAs foram largamente influenciadas por variações sazonais da temperatura, mas de maneiras diferentes. Enquanto as taxas de oxidação da amônia foram maiores no verão (temperatura de 27–31°C), o tamanho das comunidades de BOAs aumentaram significativamente em temperaturas mais baixas no outono (19–26 °C) e até mesmo no inverno (14 – 22°C) na maioria das estações.

Tal comportamento está de acordo com as imagens obtidas durante a aplicação do θ_c de 80 dias, em que se verificou uma redução no tamanho das colônias durante o período de verão (dia 240) quando comparado ao período de inverno (dia 58) e primavera (dia 141).

Duan *et al* (2013) verificaram que a diversidade das BOAs em BRM operando com temperatura constante em 20°C foi afetado pela redução do θ_c de 10 para 3 dias. Dentre os 4 grupos de BOA identificados (*Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira* e *Nitrosovibrio*) as *Nitrosomonas* foram dominantes nas três idades de lodo aplicadas. Contudo, os autores verificaram uma redução significativa no número de espécies em cada um desses grupos. Para as *Nitrosomonas*, por exemplo, o número de espécies reduziu de 5 sob o θ_c de 10 dias para apenas 1 com o θ_c de 3 dias. Esses resultados evidenciam que a redução da idade de lodo pode selecionar a quantidade de espécie de bactérias nitrificantes em BRMs, reduzindo consideravelmente a diversidade desses microrganismos.

Embora a variação do θ_c estudada por Duan *et al* (2013) esteja bem abaixo daquela realizada na presente pesquisa, os resultados obtidos por esses autores podem, ainda assim, indicar que os diferentes formatos de colônias de BOA apresentados na Figura 55 possam estar associados a dominância de diferentes espécies de BOA, que por terem características distintas, podem apresentar uma cinética de oxidação da amônia também diferente, e explicar, em parte, as variações nos valores da $TCO_{NH_4^+}$ e VCA durante a operação do reator.

Além da variação na estrutura das colônias, é importante observar também a variação na quantidade de NSO hibridizada, mesmo sob idade de lodo constante, tal como se observou sob o θ_c de 80 dias. O comportamento mencionado pode ser melhor visualizado a partir dos percentuais estimados da população de NSO apresentados na Tabela 4.6, os quais foram calculados tendo como referência o total de células coradas com DAPI.

Tabela 4. 6 – Estimativa percentual da população de NSO ao longo dos dias operacionais do BRM.

	Dia operacional (dia)	Período	NSO (%)
θc 80 dias	58	Inverno	15
θc 80 dias	141	Primavera	20
θc 80 dias	240	Verão	5
θc 40 dias	357	Outono	8
θc 20 dias	415	Inverno	10
θc 20 dias	433	Inverno	6

Nota-se que o maior e o menor percentual de NSO foram obtidos durante a utilização do θc de 80 dias, em períodos distintos. Para o dia operacional 141 (primavera), observou-se o maior percentual de NSO, com 20% das células coradas com DAPI, ao passo que no dia operacional 240 (verão), se verificou o menor percentual de NSO, com 5% das células coradas com DAPI. Tal comportamento sugere que a sazonalidade nesse período em questão afetou o crescimento das bactérias nitrificantes, tal como já indicavam os resultados dos ensaios da TCO-Amônia e VCA. Dessa maneira, os menores valores da TCO-Amônia e VCA sob a idade de lodo de 40 dias parecem estar mais associados ao aumento da temperatura do que a redução da idade de lodo, tendo em vista que o percentual de NSO já era bastante reduzido no final da aplicação do θc de 80 dias (dia 240), em que a temperatura já era também mais elevada.

O diferente formato de colônia obtido sob θc de 20 dias dificulta a comparação percentual dessa com as demais estratégias operacionais. Por elas serem mais densas, a área da sonda hibridizada pode, naturalmente, apresentar uma maior quantidade de BOAs quando comparada ao mesmo tamanho de área das imagens obtidas sob as idades de lodo de 80 e 40 dias, mas que, no entanto, acaba não sendo computada. Assim, a comparação dos percentuais do θc de 20 dias com os de 80 e 40 pode não ser verdadeiro. Na realidade, a técnica de FISH é mais indicada como uma ferramenta qualitativa, que aponta para existência de determinado grupo ou espécie de microrganismo e fornece uma ideia geral da abundância desses microrganismos. Sendo assim, outras técnicas de biologia molecular devem ser utilizadas quando se objetiva a quantificação dos microrganismos, como por exemplo a PCR (*polimerase chain reaction*) ou o pirosequenciamento.

4.2.3 Remoção de fósforo

A Tabela 4.7 apresenta as concentrações médias de fósforo total no afluente e efluente do BRM, bem como as respectivas eficiências médias de remoção para todas as estratégias operacionais aplicadas.

Tabela 4. 7 – Fósforo total no afluente e efluente e respectiva eficiência de remoção para cada estratégia operacional aplicada (valores médios e desvio padrão)

	θ_c (dias)	Afluente (mg.L ⁻¹)	Efluente (mg.L ⁻¹)	Eficiência (%)	N
E-1	80	7,1 ±1,5	4,7 ±2,5	40,1	49
E-2	40	6,7 ±1,6	4,7 ±2,1	36,6	29
E-3	20	7,9 ±2,2	4,1 ±1,7	49,2	16
E-3(I)	20	7,4 ± 1,7	1,6 ±0,5	75,9	10

E -3: sem pré-aeração; E -3(I): com pré-aeração de 30 min. θ_c : Idade do lodo. N: Número de análises.

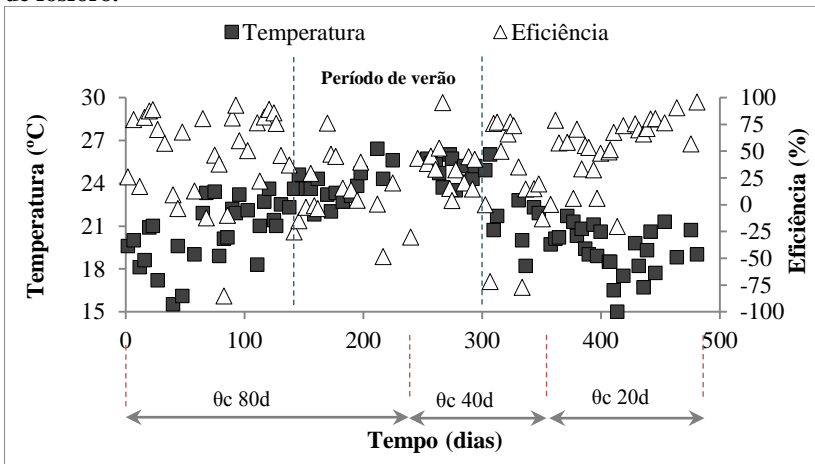
Os resultados mostram que a eficiência de remoção de fósforo total (P_{total}) aumentou de 40,1 e 49,2% com a redução do θ_c de 80 para 20 dias, apresentando nesses casos concentrações médias de P_{total} no permeado acima de 4 mg L⁻¹. Por outro lado, com a introdução da fase de pré-aeração, na estratégia E-3(I), a eficiência de remoção de fósforo pelo BRM foi maior, com valor médio de 75,9%, levando a menores concentrações desse nutriente no permeado, com valor médio de 1,6±0,5. A maior eficiência de remoção de P_{total} durante a estratégia E-3(I) permitiu que o efluente produzido pelo BRM se enquadra-se no limite de 4 mg L⁻¹ de fósforo total estabelecido pela legislação ambiental catarinense para lançamento de efluentes em ETEs (Lei Nº 14.675/2009).

A análise de variância dos resultados revela que existem evidências de diferença significativa na remoção de fósforo total entre as diferentes estratégias operacionais utilizadas, ao nível de 5% de probabilidade (F= 12,01). De acordo com o teste Tukey, tem-se que os contrastes entre as eficiências médias de remoção para as estratégias E-1 e E-2 ($p=0,15$), E-1 e E-3 ($p=0,015$) e E-2 e E-3 ($p=0,62$) não diferem significativamente entre si, pois os valores de p obtidos estão acima do nível de significância de 5% ($\alpha =0,05$). Verifica-se, portanto, que a variação da

idade do lodo não influenciou significativamente na remoção de fósforo no BRM. Por outro lado, a aplicação do teste Tukey entre as estratégias E-3 e E-3(I) ($p=0,00001$) releva diferenças significativas entre si, sugerindo que a utilização da etapa de pré-aeração antes da retirada do permeado, praticada em E-3(I) afeta a eficiência do reator na remoção de fósforo total. Dessa maneira, fica evidente a importância da etapa de pré-aeração no ciclo operacional do BRM para se obter melhor desempenho na remoção de fosforo total do esgoto.

Embora a literatura aponte a Idade do lodo como um dos fatores determinantes na remoção biológica de fósforo, outras variáveis também devem ser consideradas. Conforme discutido acima, o período de pré-aeração antes do início da retirada do efluente mostra-se ser uma medida essencial para possibilitar melhores remoções de fósforo na concepção de reator utilizado nesta pesquisa. Além disso, a variação da temperatura ao longo dos dias operacionais parece também influenciar na eficiência de remoção de fósforo do reator, conforme pode-se visualizar na Figura 4.23. Percebe-se que durante o período com maiores temperaturas, entre os dias 150 e 300 (período de verão), o reator apresentou as menores eficiências de remoção de fósforo. Por outro lado, naqueles períodos com temperaturas mais baixas, antes do dia 150 e após o dia 300, o reator apresentou as maiores eficiências de remoção de fósforo.

Figura 4 . 23 – Temperatura no reator e respectivas eficiências de remoção de fósforo.



Tomando-se os valores médios para cada estratégia, pode-se perceber, a partir da Tabela 4.8, que a menor eficiência média na remoção de P_{total} (E-2) ocorreu naquele período em que a temperatura no reator foi a mais elevada, com valor médio de 23,8±2,3 °C. Por outro lado, sob as menores temperaturas nas estratégias E-3 e E-3(I), em que foram observados os valores médios de 19,2±1,8 e 19,2±1,5 °C, respectivamente, as eficiências médias de remoção de P_{total} foram mais elevadas, com destaque à estratégia E-3(I), que além de se desenvolver sob menor temperatura, também teve associado os benefícios da etapa de pré-aeração à remoção de fósforo, conforme já discutido anteriormente.

Tabela 4. 8 – Eficiência média do reator e concentração de fósforo total no permeado com os respectivos valores médios de temperatura para cada estratégia operacional (valores médios e desvio padrão)

	θ _c (dias)	Permeado (mg.L ⁻¹)	Eficiência (%)	Temperatura (°C)
E-1	80	4,7 ±2,5	40,1	21,4±2,6
E-2	40	4,7 ±2,1	36,6	23,8±2,3
E-3	20	4,1 ±1,7	49,2	19,2±1,8
E-3(I)	20	1,6 ±0,5	75,9	19,2±1,5

Diversos estudos têm sugerido que a temperatura desempenha um papel importante na remoção biológica de fósforo (LÓPEZ-VAZQUEZ et al, 2009, BASSIN, et al, 2012; TIAN et al 2013). A variação da temperatura pode selecionar os tipos de microrganismos existentes no reator. Whang e Parque (2006) relatam que temperaturas acima de 20 °C estimulam o crescimento de organismos acumuladores de glicogênio (GAO), os quais não realizam o processo de remoção de fósforo tal qual é executado pelos organismos acumuladores de fosfato (PAO). Estes microrganismos, semelhante às PAOs, são capazes de proliferar em condições anaeróbias e aeróbias alternadas (OEHMEN et al., 2007). No entanto, como eles não armazenam fosfato, o glicogênio intracelular é usado como fonte de energia para a metabolização da matéria orgânica proveniente do esgoto, sem exibir, contudo, a liberação e posterior absorção de fosfato característico das PAOs (ERDAL et al., 2003) Portanto, a proliferação da população de GAO afeta negativamente o

processo biológico de remoção de fósforo. Assim, o menor desempenho do reator na remoção de fósforo entre os dias 150 e 300 pode estar associado à proliferação das GAO em detrimento as PAOs. De fato, os resultados da análise de FISH evidenciam tal hipótese, conforme é apresentado e discutido no tópico seguinte.

4.2.3.1 Evolução da população microbiana: organismos acumuladores de fósforo (PAO) e organismos acumuladores de glicogênio (GAO).

As Figuras 4.24 e 4.25 apresentam as imagens obtidas após o processo de hibridização das sondas PAO e GAO com amostras da biomassa relativas a cada idade de lodo aplicada. As imagens em questão foram tomadas como representativas do panorama geral obtido para cada amostra analisada.

Figura 4 . 24 – População de GAO no BRM ao longo dos dias operacionais.

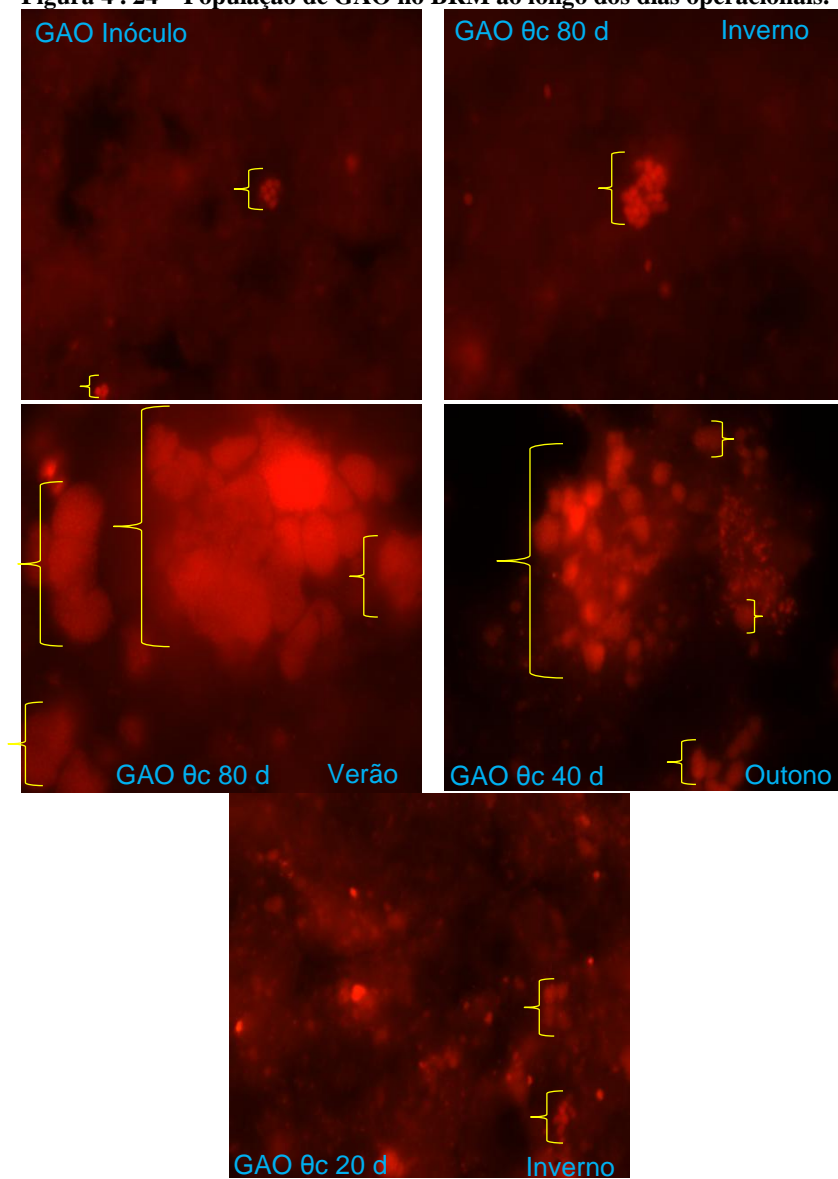
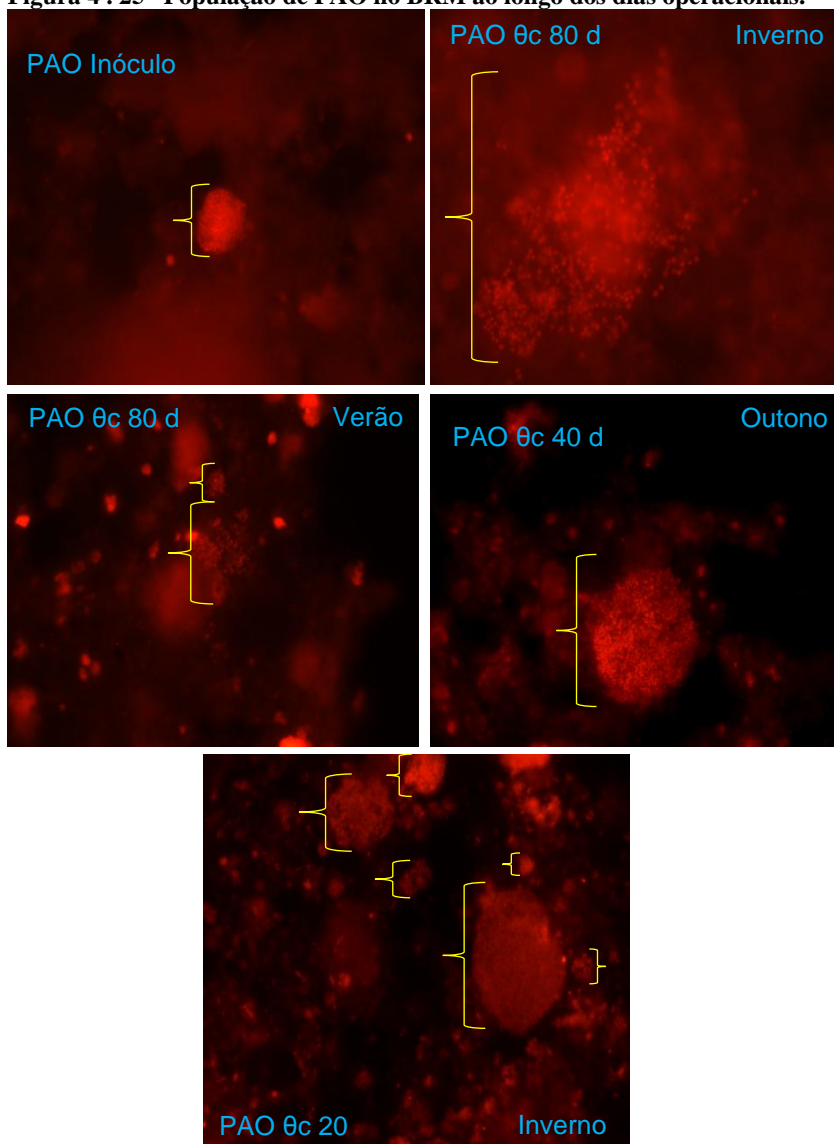


Figura 4 . 25– População de PAO no BRM ao longo dos dias operacionais.



É possível perceber claramente que a sazonalidade influenciou a dinâmica de crescimento das PAO e GAO. Nota-se que as GAOs são dominantes no período de verão, enquanto que durante o inverno a presença delas é pouco expressiva. Por outro lado, as PAOs são mais abundantes durante o período de inverno, enquanto que no verão se percebe uma redução significativa desses microrganismos.

A Tabela 4.9 apresenta a estimativa percentual da população de PAO e GAO para cada idade de lodo aplicada, tendo como referência o total de células coradas com DAPI.

Tabela 4.9 – Estimativa percentual da população de PAO e GAO ao longo dos dias operacionais do BRM

	Dia operacional (dia)	Período	PAO (%)	GAO (%)
Inóculo	--	--	3	0,8
θc 80 dias	58	Inverno	14	2
θc 80 dias	208	Verão	5	32
θc 40 dias	328	Outono	10	9
θc 20 dias	420	Inverno	15	1,5

Os percentuais obtidos evidenciam que as menores temperaturas do período de inverno favoreceram o crescimento das PAOs, sendo obtidos os percentuais de 14% e 15% para esses microrganismos nos dias operacionais 58 e 420, respectivamente (amostras relativas ao período de inverno). Por outro lado, no dia operacional 208 (período de verão), o percentual de PAO obtido é de 5%, indicando uma redução na população desses microrganismos de três vezes, ao passo que as GAOs assumem o maior percentual, com 32%.

É importante destacar que as variações nas populações de PAO e GAO ocorreram inclusive sob uma mesma idade de lodo, conforme se observou para o período relativo ao θc de 80 dias. Tal comportamento reforça a importância da temperatura na dinâmica de crescimento desses microrganismos, o que permite concluir que esse parâmetro apresentou um efeito mais pronunciado sobre a dinâmica de crescimento das PAO e GAO do que a variação da idade de lodo.

Wang e Park (2006) reportam que as GAOs apresentam uma velocidade de metabolização do acetato durante a fase anaeróbia superior a das PAOs com temperaturas próximas a 30°C, o que favorece nessas condições o seu crescimento em detrimento as PAOs, e gera por

sua vez um baixo desempenho do processo EBPR. Assim, as menores eficiências de remoção de fósforo do BRM observadas durante o período de verão (entre os dias 150 e 300) podem estar associados a maior habilidade das GAOs em assimilar o acetato na etapa anaeróbia, quando comparado as PAOs.

Por fim, o baixo percentual de PAO no inóculo (3%) sugere que a configuração de BRM utilizado na presente pesquisa é capaz de propiciar o crescimento desses microrganismos que realizam o processo EBPR, desde que sejam atendidas as condições adequadas ao seu desenvolvimento, com destaque à temperatura.

4.2.3.2 Comportamento e evolução do processo EBPR (*Enhanced biological phosphorus removal process*) entre as fases operacionais do reator.

A Tabela 4.10 apresenta a concentração média de $P-PO_4^{3-}$ no licor misto do BRM nas fases de enchimento, anox/anaeróbia e aeróbia para cada estratégia operacional aplicada.

Tabela 4. 10 – Valores médios e desvio padrão das concentrações de $P-PO_4^{3-}$ ao final das fases de enchimento, anóxica/anaeróbia e aeróbia do reator para todas as estratégias operacionais.

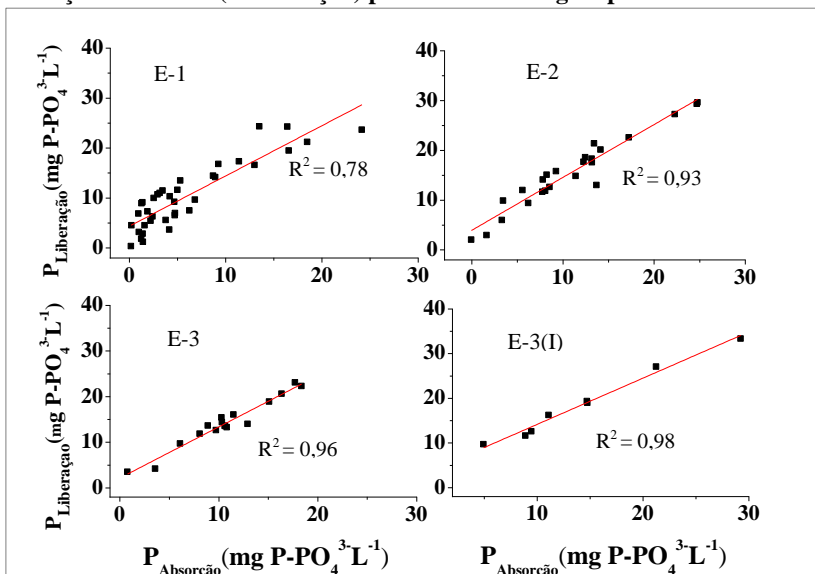
	θ_c (dias)	Enchimento (mg $P-PO_4^{3-}$ L ⁻¹)	Fase Anóxica/anaeróbia (mg $P-PO_4^{3-}$ L ⁻¹)	Fase Aeróbia (mg $P-PO_4^{3-}$ L ⁻¹)
E -1	80	7,1±3,3	13,5±6,4	2,7±1,8
E -2	40	6,7±2,3	16,2±7,7	2,4±2,1
E -3	20	4,1±1,6	16,7±5,3	0,8±1,4
E -3(I)	20	4,6±0,9	18,1±7,9	0,2±0,2

θ_c : Idade do lodo

Os resultados indicam que o processo EBPR ocorreu em todas as estratégias operacionais aplicadas, com devido aumento da concentração de fosfato no licor misto durante a fase anox/anaeróbia (P-Liberação) e redução durante a fase aeróbia (P-Absorção). Percebe-se que a redução do θ_c (E-1, E-2 e E-3) e a utilização da pré-aeração (E-3(I)) resultou em melhorias no processo de P-Liberação e P-Absorção.

Pelos resultados apresentados na Figura 4.26, pode-se observar um aumento da relação entre P-Liberação e P-Absorção com a evolução das estratégias operacionais. Assim, nas ocasiões em que a P-Liberação foi deficiente, o valor da P-Absorção também foi reduzido.

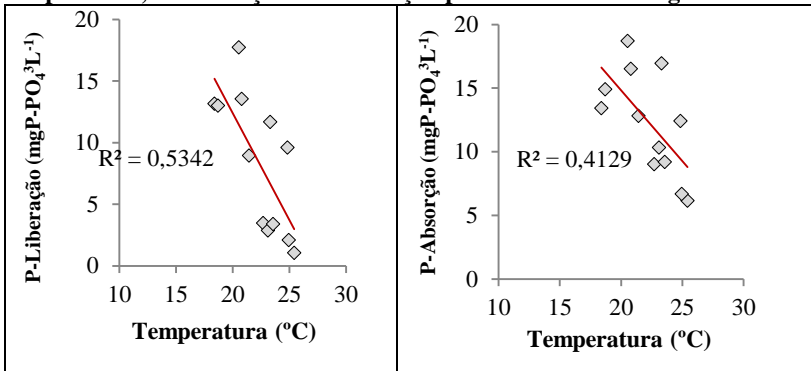
Figura 4 . 26 - Relação entre a liberação de fosfato (P-Liberação) e absorção do fosfato (P-Absorção) para cada estratégia operacional*.



* Dados de P-Liberação e P-Absorção obtidos a partir das concentrações de P-PO₄³⁻ no licor misto do reator ao final das fases anox/anaeróbia e aeróbia, respectivamente.

Conforme discutido anteriormente, a variação da temperatura pode influenciar o desempenho do processo EBPR. Os resultados da regressão linear entre temperatura e os processos de P-Liberação e P-Absorção, apresentados na Figura 4.27, mostram que tais processos tendem a ser prejudicados com o aumento da temperatura. Além disso, os resultados mostram também que o processo de P-Liberação parece ser mais sensível ao aumento da temperatura, tendo em vista o maior valor do R² obtido neste caso (R²=0,53). Tal comportamento está de acordo com o observado por Brdjanovic *et al* (1997), em que esses autores verificaram um maior impacto da temperatura sobre a cinética dos processos anaeróbios das PAOs (P-Liberação) em comparação aos processos aeróbios desses microrganismos (P-Absorção).

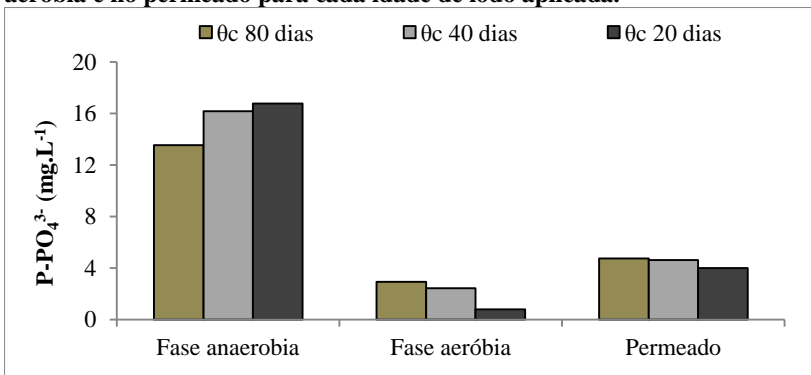
Figura 4. 27 – Correlação entre temperatura e os processos de P-liberação e P-Absorção no BRM, considerando os valores médios mensais de temperatura, P-Liberação e P-Absorção para todas as estratégias*.



* Dados de P-Liberação e P-Absorção obtidos a partir das concentrações de P-PO₄³⁻ no licor misto do reator ao final das fases anox/anaeróbia e aeróbia, respectivamente.

Embora a variação da idade do lodo não tenha se refletido estatisticamente na eficiência de remoção de fósforo pelo reator (Tabela 4.7), percebe-se pelos resultados obtidos que a redução do θ_c afetou o desempenho do processo EBPR nas fases operacionais do BRM. De acordo com a Figura 4.28, verifica-se que tanto o processo de P-Liberação (anox/anaeróbia) quanto o de P-Absorção (aeróbia) apresentaram uma tendência de melhor desempenho para menores idades de lodo.

Figura 4 . 28 – Concentração média de fosfato na fase anóxica/anaeróbia, aeróbia e no permeado para cada idade de lodo aplicada.



A tendência de melhor rendimento do processo EBPR para menores idades de lodo tem sido verificada na literatura (ZUTHI, 2012). Song *et al.* (2010) operando um BRM sob idade de lodo de 80 dias obtiveram eficiência média de remoção de fósforo de 53%, sendo posteriormente observada uma eficiência de 73% quando a idade do lodo foi reduzida para 50 dias. ERSU *et al.* (2010) alcançaram aproximadamente 60% de remoção de fósforo em um BRM com idade de lodo de 75 dias, e após a redução deste parâmetro para 50 dias a eficiência média verificada aumentou para 80%. Como se percebe, a operação sob elevada idade de lodo conduz a um menor rendimento da remoção biológica de fósforo. Reatores operando com idades de lodo elevadas tendem a apresentar relações alimento/microrganismos mais baixas. Nestas condições, a disponibilidade de substrato é limitada, o que pode comprometer a liberação do fosfato durante a etapa anaeróbia ($P_{\text{liberação}}$) e diminuir, por consequência, a capacidade da absorção do fosfato durante a etapa aeróbia ($P_{\text{absorção}}$) (CARUCCI *et al.* 1999). Metcalf e Eddy (2003) discutem que sob baixo A/M é favorecida a condição de endogenia no reator, na qual os microrganismos degradam em demasia seus produtos intracelulares armazenados, como o glicogênio por exemplo. Baixas reservas de glicogênio intracelular conduz a uma menor metabolização do acetato e menor produção de PHB pelos microrganismos durante a fase anaeróbia, prejudicando assim a sobrevivência das PAOs e afetando negativamente o desempenho do processo EBPR (Stephens e Stensel, 1998). Como pode-se observar pelos resultados apresentados na Tabela 4.11, a redução da idade do lodo levou ao aumento da relação A/M e também a maiores valores médios de $P_{\text{Liberação}}$ por massa de DQO consumida durante a fase anox/anaeróbia.

Tabela 4. 11 – Valores médios de $P_{\text{Liberação}}$ por massa de DQO consumida durante a fase anox/anaeróbia e relação A/M para cada idade de lodo aplicada.

	Unidade	θ_c 80 d	θ_c 40 d	θ_c 20 d
$P_{\text{Liberação}}/DQO_{\text{consumida}}$	mgP- PO_4^{3-} /mgDQO ⁻¹	0,20	0,23	0,27
A/M	mgDQO/mgSSV d ⁻¹	0,08	0,14	0,20

A/M: Alimento/microrganismo. θ_c : Idade do lodo.

De acordo com Shuler e Jenkins (2003), a relação entre o fosfato liberado e a DQO consumida ($P_{\text{Liberação}}/DQO_{\text{Consumida}}$) pode ser

usada para avaliar se o carbono orgânico está sendo utilizado preferencialmente pelas PAO ou GAO durante a etapa anaeróbia. Menores valores dessa relação podem indicar que o substrato está sendo preferencialmente consumido pelas GAOs em detrimento as PAOs (Bassin *et al.*, 2012). Os resultados apresentados Tabela 4.11 mostram um aumento da relação P-Liberação/DQO-Consumida com a redução da idade de lodo, sendo observado os valores médios de 0,20, 0,23 e 0,27 mgP-PO₄³⁻ mgDQO⁻¹, para os θ_c de 80, 40 e 20 dias, respectivamente. Tais resultados sugerem que a redução da idade do lodo favoreceu a consumo do substrato via PAO. É importante considerar que os resultados obtidos são valores médios, podendo, assim, essa relação variar devido a fatores ambientais, como por exemplo, a temperatura. Para corroborar com os resultados verificados no reator, foram realizados ensaios de bancada com a biomassa sob condições anaeróbias, em períodos no qual a temperatura no reator esteve próxima a 20°C. Os resultados são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4. 12 – Relação P-Liberado/C-Consumido para cada θ_c mediante ensaios de bancada.

	Unidade	θ_c 80 dias	θ_c 40 dias	θ_c 20 dias
P _{Liberado} /C _{consumido}	mol-P/mol-C	0,20	0,29	0,37
Temperatura	°C	21	20,7	20,1
pH	--	8,2	8,4	8,3

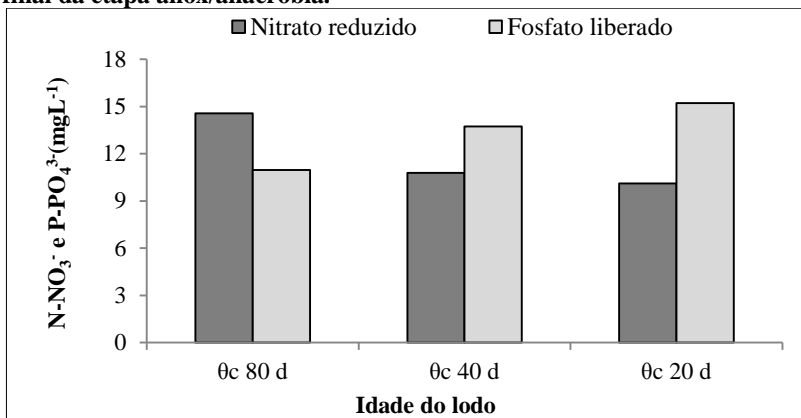
P-Liberado: fosfato liberado. C-Consumido: Carbono consumido.

Nota-se que os resultados do ensaio de bancada apresentaram a mesma tendência dos valores médios observados no reator. Como esses ensaios foram realizados com esgoto sintético, tendo o acetato como fonte única de carbono, foi possível então expressar a relação P-Liberação/DQO-Consumida em termos de mol-Fósforo/mol-Carbono (mol-P-/mol-C). Brdjanovic et al. (1997) reportam que uma relação próxima a 0,5 mol-P-/mol-C pode indicar uma cultura pura de PAO, enquanto que uma relação mol-P-/mol-C próxima a zero indica uma cultura pura de GAO. O maior valor da relação P-Liberação/C-Consumido sob θ_c de 20 dias (0,37 mol-P-/mol-C) sugere que o carbono orgânico foi preferencialmente utilizado neste caso pelas PAOs em detrimento as GAOs. Nesta condição o processo de P-Liberação é otimizado, possibilitando também maiores valores de P-Absorção. De fato, este maior rendimento do processo EBPR foi observada no BRM

quando este foi operado sob θ_c de 20 dias, conforme já discutido anteriormente.

Além da presença de GAO, o processo EBPR pode também ser prejudicado pela entrada de nitrato na fase anaeróbia do reator (KUBA et al., 1994). A presença de nitrato na fase anaeróbia resulta em consumo de carbono orgânico pelas bactérias desnitrificantes, diminuindo assim a disponibilidade de substrato as PAOs (Mulkerrins, et al., 2004). Em decorrência, menores valores de P-liberação podem ocorrer, levando a um menor rendimento do processo EBPR. De fato, a redução na concentração de nitrato obtida a partir da redução da idade de lodo conduziu a maiores valores de P-Liberação, conforme pode-se visualizar na Figura 4.29.

Figura 4 . 29 – Valores médios de $N-NO_3^-$ reduzido e $P-PO_4^{3-}$ liberado ao final da etapa anox/anaeróbia.

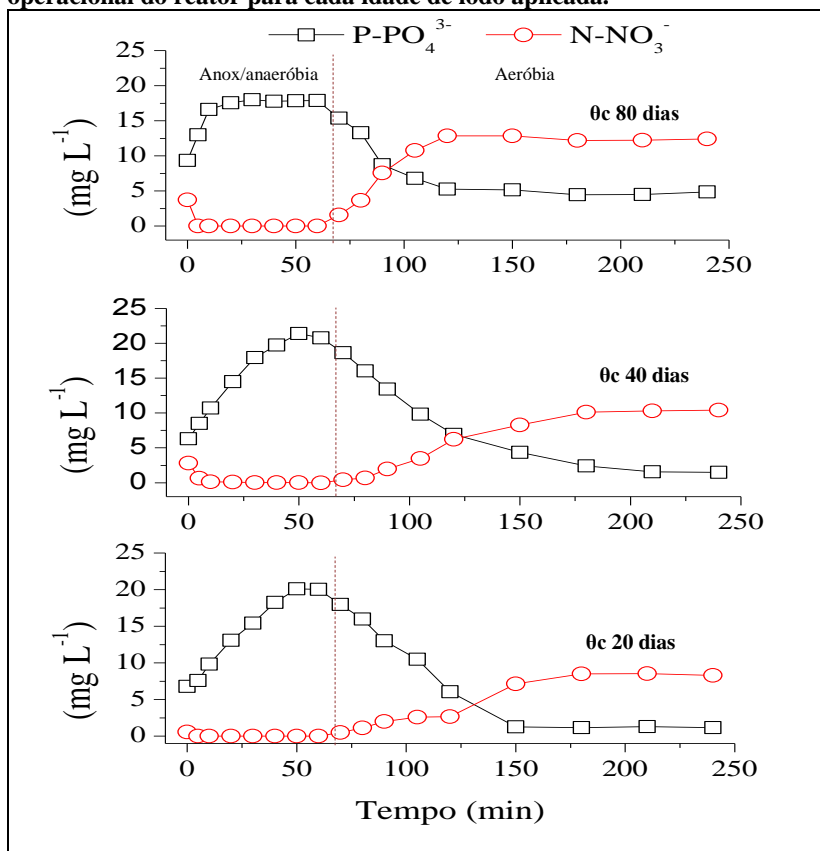


Uma menor quantidade de nitrato a ser reduzido demanda menos carbono orgânico às desnitrificantes, que passa a estar disponível às PAOs. Dessa maneira, a menor competição pelo substrato entre esses microrganismos possibilita maior metabolização dos ácidos graxos voláteis (AGV) pelas PAO durante a fase anaeróbia, maximizando o processo de liberação do fosfato (Metcalf e EDDY, 2004).

As baixas concentrações de nitrato observadas já no início da fase anox/anaeróbia (Figura 4. 30) sugerem que a maior parte do nitrato gerado durante a fase de aeração foi desnitrificado predominantemente durante a alimentação do reator, consumindo parte da DQO afluente que

poderia ser utilizada pelas PAOs na etapa anox/anaeróbia. Assim, a menor concentração de nitrato no licor misto do reator quando este foi operado sob θ_c de 20 dias resultou em menor atividade desnitrificante durante a alimentação do reator, demandando dessa maneira menos carbono orgânico a esse processo, que em contrapartida, passou a estar disponível as PAOs. De fato, nota-se um melhor desempenho do processo EBPR para o θ_c de 20 dias, apresentando uma velocidade de P-Liberação de $5,64 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \text{ gSSV}^{-1} \text{ h}^{-1}$, enquanto que para os θ_c de 40 e 80 dias as velocidades obtidas foram de 4,65 e 1,21 $\text{mg P-PO}_4^{3-} \text{ gSSV}^{-1} \text{ h}^{-1}$, respectivamente.

Figura 4 . 30 – Concentração de $P-PO_4^{3-}$ e $N-NO_3^-$ ao longo de um ciclo operacional do reator para cada idade de lodo aplicada.



É importante considerar que as análises de ciclo para cada idade de lodo foram realizadas em períodos distintos ao longo do ano e em função disso a temperatura no reator não foi a mesma em cada situação devido à sazonalidade. As temperaturas médias observadas no mês em que cada análise de ciclo foi realizada são apresentadas na Tabela 4.13.

Tabela 4. 13 – Valores médios de temperatura e pH observados no mês em que cada análise de ciclo foi realizada.

Análise de ciclo	--	θ_c 80 d	θ_c 40 d	θ_c 20 d
Temperatura	°C	24,5	20,8	18,5
pH	--	8,2	8,4	8,3

Verifica-se que a análise de ciclo referente ao θ_c de 80 dias ocorreu sob a maior temperatura, com média de 24,5 °C, enquanto que as análises referentes aos θ_c de 40 e 20 dias as temperaturas foram menores, com média de 20,8 e 18,5 °C, respectivamente. Dessa maneira, além de se ter a menor concentração de nitrato, o período que compreendeu a operação do reator sob θ_c de 20 dias se desenvolveu com temperaturas abaixo de 20°C, que como já discutido, favorece o processo EBPR. Assim, o melhor desempenho do processo EBPR sob θ_c de 20 dias se deve a junção de três fatores importantes: (1) menores temperaturas; (2) maiores valores da relação A/M e (3) menores concentrações de nitrato.

Considerando que os resultados evidenciam em um melhor rendimento do processo EBPR com a redução da idade do lodo, era de se esperar que o reator também apresentasse maiores eficiências de remoção de fósforo a partir da redução do θ_c . Contudo, conforme os dados apresentados anteriormente na Tabela 4.7, tal comportamento não ocorreu. A redução do θ_c de 80 para 40 dias resultou em diminuição da eficiência média de remoção de fósforo pelo reator, de 40,1 para 36,6%.

Analisando os resultados da relação entre P-Liberação e P-Absorção para cada idade de lodo (Tabela 4.14), percebe-se o valor de P-Liberação aumentou 3,8 vezes com a redução da idade de lodo de 80 para 40 dias, enquanto que o valor de P-absorção aumentou 2,3 vezes. Considerando que neste caso a retirada do permeado era iniciada simultaneamente com a etapa de aeração, é de se esperar então uma maior concentração de fosfato no permeado do reator quando operado sob θ_c 40 dias em relação ao θ_c 80 dias, tendo em vista o maior incremento no P-Liberação frente ao P-Absorção. Entende-se que caso fosse utilizada um período de pré-aeração antes do início da retirada do permeado, conforme foi utilizado em E-3(I), o melhor rendimento do processo EBPR também resultaria em melhores eficiências de remoção de fósforo a partir da redução da idade de lodo de 80 para 40 dias.

Tabela 4. 14 - Valores de P-Liberação e P-Absorção observados nas análises de ciclo para cada idade de lodo aplicada.

Variável	Unidade	θc 80 d	θc 40 d	θc 20 d
P-Liberação	mg P-PO ₄ ³⁻ gSSV ⁻¹ h ⁻¹	1,21	4,65	5,64
P-Absorção	mg P-PO ₄ ³⁻ gSSV ⁻¹ h ⁻¹	1,20	2,80	4,1
Liberação/Absorção	--	1,01	1,66	1,37

Por fim, foi realizada a estimativa da remoção de fósforo via assimilação e via processo EBPR. Os cálculos foram realizados apenas para estratégia E-3(I), na qual a perda de fosfato no permeado era minimizada pela etapa de pré-aração. As considerações e valores adotados são apresentados no apêndice B.

Conforme pode-se observar na Tabela 4.15, o valor estimado para a remoção total de fosforo se aproxima bastante do valor médio experimental obtido no reator. Os resultados mostram que a principal via de remoção de fósforo durante a estratégia em questão foi via EBPR, estimada em 5,3 mgP L⁻¹, enquanto que a remoção via assimilação foi secundária, com 0,69 mgP L⁻¹. Os valores estimados sugerem que o mecanismo EBPR foi responsável por 87% do fósforo removido, enquanto a remoção para crescimento da biomassa foi de 13%.

Tabela 4. 15 – Estimativa da remoção de fósforo via assimilação e via EBPR

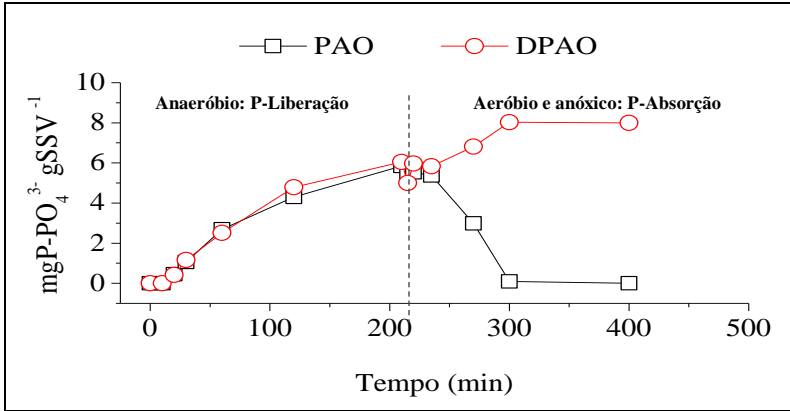
P _{total} Aflu	P _{total} Eflu	Remoção via assimilação	Remoção via PAO	Total _{removido} calculado	Total _{removido} experimental
mgL ⁻¹	mgL ⁻¹	mgL ⁻¹	mgL ⁻¹	mgL ⁻¹	mgL ⁻¹
7,47	1,61	0,69	5,30	5,99	5,86

4.2.3.3 Ensaios de bancada: Atividade dos Organismos Acumuladores de Fósforo (PAO) e Organismos Acumuladores de Fósforo Desnitrificantes (DPAO)

A Figura 4.31 apresenta o resultado do ensaio de PAO/DPAO com o lodo utilizado como inóculo no BRM. Percebe-se inicialmente que a biomassa presente é capaz de realizar o processo de P-Liberação, assim como o P-Absorção via PAO satisfatoriamente. Contudo, o P-Absorção via DPAO não é verificado, indicando que o inóculo utilizado

não apresentava capacidade de absorver fosfato utilizando o nitrato como acceptor de elétrons.

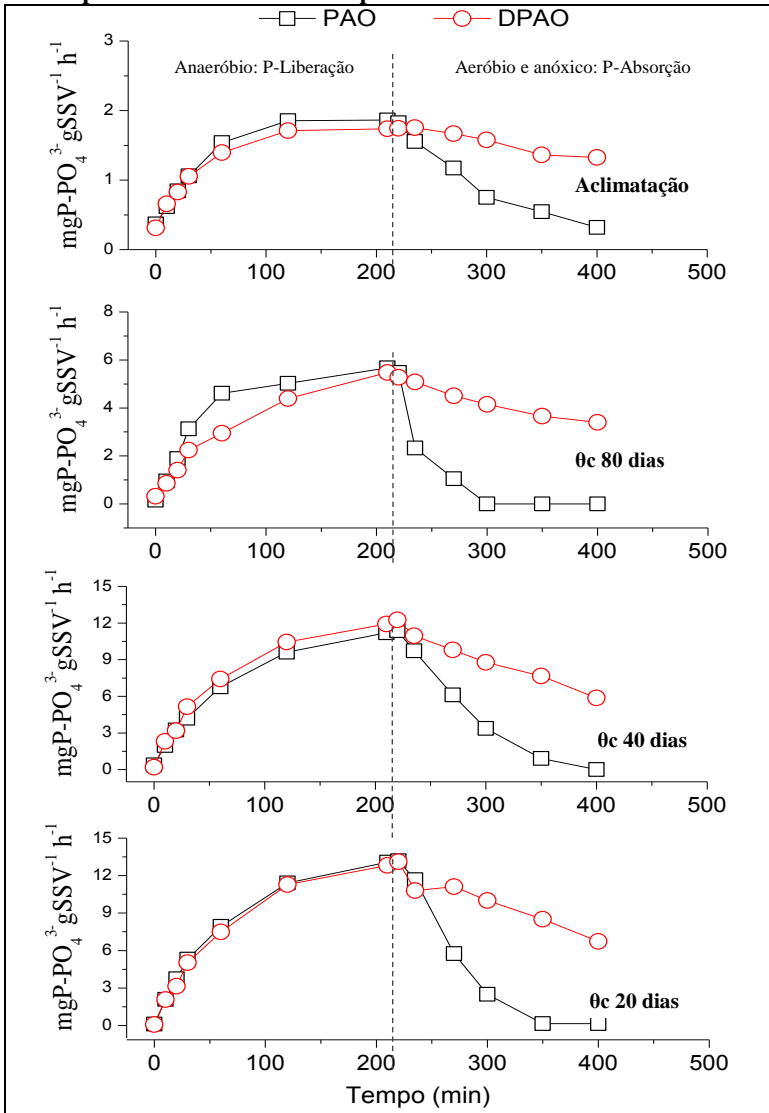
Figura 4 . 31 - Comportamento do P-Liberação e P-Absorção via PAO e DPAO do inóculo.



Apesar de não se verificar remoção de fosfato via DPAO no inóculo, os resultados do ensaio PAO/DPAO após 10 dias de operação do BRM (aclimação) sugerem a existência de tal mecanismo, conforme pode-se visualizar na Figura 4.32. Posteriormente, verifica-se que o processo de P-Absorção via DPAO ocorreu em todas as idades de lodo aplicadas. Dessa maneira, entende-se que o crescimento das DPAOs foi estimulado no BRM, tendo em vista a sua ausência no inóculo.

Tsuneda et al (2005) verificaram com auxílio da técnica de PCR que as DPAOs são capazes de utilizar tanto o nitrato como o oxigênio como acceptor de elétrons, indicando que as PAOs podem atuar como DPAO e também como PAO. É provável então que o surgimento da atividade das DPAOs no reator ocorreu após uma adaptação das PAOs existentes no inóculo, que passaram a utilizar também nitrato, e não apenas o oxigênio, durante o processo de P-Absorção.

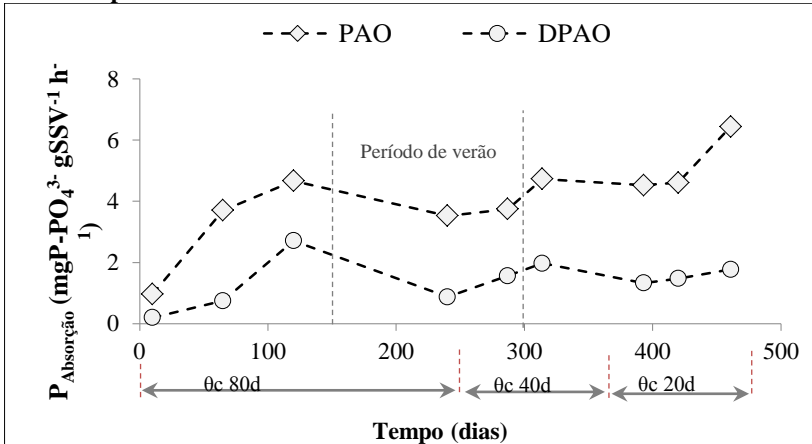
Figura 4 . 272 – Comportamento do P-Liberação e P-Absorção via PAO e DPAO para cada idade de lodo aplicada.



A Figura 4.33 apresenta os valores de P-Absorção via PAO e DPAO para todos os ensaios realizados durante o período de monitoramento.

Os resultados evidenciam uma maior capacidade de absorção de fosfato pelas PAO em relação às DPAO, conforme tem sido observado em outros trabalhos (Zhang et al., 2009; Monclus, et a., 2010). É possível perceber também que os valores de P-Absorção aumentam progressivamente até o dia operacional 120, indicando que nesse período o crescimento das PAO/DPAO foi favorecido no BRM, mesmo sob a elevada idade de lodo de 80 dias. No entanto, entre os dias 200 e 300 (período de verão), verifica-se uma redução nos valores de P-Absorção, sugerindo que o crescimento das PAO/DPAO foi afetado negativamente durante esse período. Os menores valores do P-Absorção obtidos nos dias 240 e 287 (θ_c de 80 e 40, respectivamente) estão de acordo com o menor desempenho do reator na remoção de fósforo total nesse período em questão, reforçando a hipótese de que durante o verão o mecanismo EBPR foi prejudicado. Após o dia operacional 300, percebe-se que os valores de P-Absorção tendem a aumentar novamente, atingindo o valor máximo de $6,44 \text{ mgP-PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1} \text{SSV} \cdot \text{h}^{-1}$ via PAO no dia operacional 460.

Figura 4 . 33 – comportamento do P-Absorção via PAO e DPAO ao longo dos dias operacionais.



A Tabela 4.16 apresenta os valores de P-Absorção via PAO e DPAO para cada idade de lodo aplicada no reator, considerando apenas os resultados dos ensaios naquele período em que temperatura no reator esteve próxima a 20°C. Nessa condição, percebe-se que a redução da

idade de lodo resulta em maiores valores de P-Absorção via PAO, sobretudo na redução do θ_c de 40 para 20 dias. Comportamento semelhante também foi observado por Sun (2010), em que o autor verificou um aumento do P-Absorção via PAO a partir da redução do θ_c .

Tabela 4. 16 – Valores de P-Absorção via PAOs e DPAOs para cada idade de lodo aplicada.

Ensaio	Unidade	θ_c 80 d	θ_c 40 d	θ_c 20 d
PAO	mgP-PO ₄ ³⁻ .g ⁻¹ SSV.h ⁻¹	4,66	4,73	6,44
DPAO	mgP-PO ₄ ³⁻ .g ⁻¹ SSV.h ⁻¹	2,71	1,97	1,77
DPAO/PAO	%	0,58	0,41	0,27
Temperatura	°C	20,9	19,7	19,1

Por outro lado, os valores de P-Absorção via DPAO apresentaram comportamento inverso a redução da idade do lodo, com valor máximo de 2,71 mgP-PO₄³⁻.g⁻¹SSV.h⁻¹ sob θ_c de 80 dias. Em decorrência, a relação DPAO/PAO diminuiu com a redução do θ_c , sugerindo que o crescimento das DPAOs é afetado negativamente para menores idades de lodo.

Tal resultado sugere que o efeito da variação da idade de lodo se manifesta de maneira diferente sobre o P-Absorção das DPAOs se comparado aos resultados obtidos para as PAOs. Apesar do grande avanço verificado nos últimos anos a cerca da contribuição das DPAOs na remoção de fósforo, inexistente na literatura, ao melhor conhecimento do autor, estudos avaliando o efeito do θ_c na dinâmica da relação DPAO/PAO, o que indica a necessidade de maiores investigações que corroborem com os resultados obtidos na presente pesquisa. Na realidade, ainda não está claro na literatura se DPAOs e PAOs são microrganismos diferentes, ou se DPAOs e PAOs são os mesmos microrganismos em que diferentes enzimas são produzidas em decorrência dos aceptores de elétrons utilizados (Gebremariam et al., 2011). Alguns trabalhos apontam na direção de que dentro do grupo das PAOs existam vários sub-grupos com diferentes características fenotípicas, tais como a capacidade de desnitrificação, inerente as DPAOs (Carvalho, et al, 2007; He et al, 2006). O estudo de He et al (2007) sobre a linhagem desses microrganismos revelou a existência de dois principais tipos de *Accumulibacter* (I e II). Tem sido postulado que

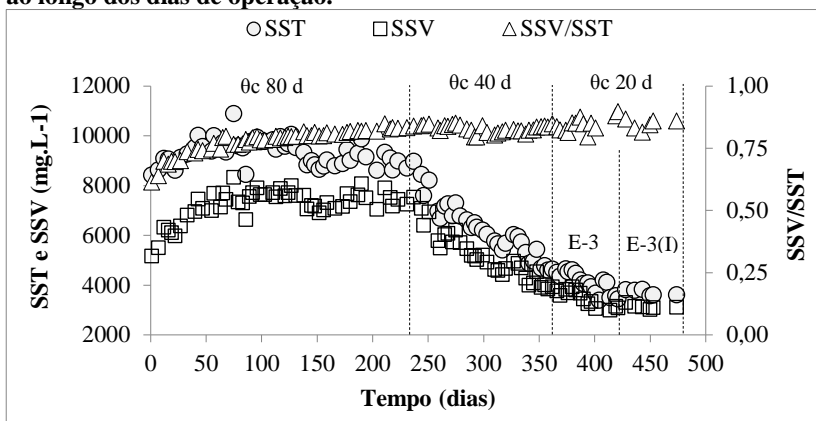
a *Accumulibacter* Tipo I são capazes de utilizar nitrato e/ou nitrito como aceptor final de elétrons, enquanto que *Accumulibacter* Tipo II são capazes de usar apenas nitrito para realizar a remoção anóxica de fósforo. Ohemen et al (2010) entendem que o termo "PAO" parece mais adequado como um termo mais genérico para descrever todos os organismos que contribuem na remoção biológica de fósforo.

Embora a contribuição das DPAOs na remoção de fosforo tenha sido menos expressiva que a remoção via PAO, verificou-se no presente trabalho que em determinadas situações ela pode ser significativa, como foi observada durante a estratégia operacional E-1, em que relação DPAO/PAO foi de 0,58. A presença das DPAOs em reatores biológicos pode trazer algumas vantagens operacionais à unidade de tratamento, além da contribuição na remoção de fosforo. Kuba *et al* (1996) ressaltam que a remoção simultânea de fósforo e nitrato pelas DPAO requer uma quantidade menor de DQO em comparação a sistemas biológicos projetados para remover fósforo e nitrato separadamente. Esses autores comentam também que a necessidade de aeração pode ser diminuída durante o processo de P-Absorção, tendo em vista a utilização do nitrato pelas DPAOs como aceptor de elétrons em detrimento ao oxigênio. Por fim, os autores destacam que a remoção de fósforo via DPAO conduz a uma menor produção de lodo excedente, considerando seu menor rendimento celular comparado as PAOs. Dessa maneira, o crescimento de DPAOs em reatores biológicos voltados a remoção de nutrientes torna-se economicamente atrativo, além de contribuir para a remoção de fósforo.

4.2.4 Evolução e bioatividade da biomassa no BRM

A evolução no teor de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) no licor misto do BRM, bem como a relação SSV/SST para cada idade de lodo aplicada são apresentadas na Figura 4.34.

Figura 4 . 34- Evolução no teor de SST e SSV e respectiva relação SSV/SST ao longo dos dias de operação.



Percebe-se para o período relativo à operação sob θ_c de 80 dias a ocorrência de um aumento inicial no teor de SSV, seguida de uma ligeira redução e da estabilização de seus valores próximos a 7000 mg.L⁻¹. A interrupção do crescimento da biomassa nesse caso indica que o substrato afluente passou a ser direcionado basicamente a manutenção do metabolismo e não mais ao crescimento celular (Keskes *et al.*, 2012).

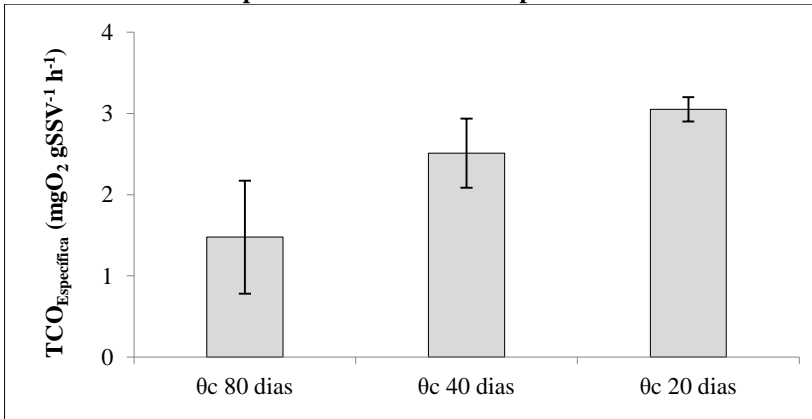
Já para o período relativo a operação com θ_c de 40 e 20 dias, observa-se um perfil de decaimento da biomassa, com teor de SSV ao final de cada uma dessas estratégias de 3920 e 2990 mg L⁻¹, respectivamente. O decaimento observado está associado ao maior descarte de lodo praticado para atender os menores θ_c . Por fim, para o período que compreendeu a estratégia operacional E-3(I), é possível perceber a manutenção dos valores de SSV próximos àqueles observados na estratégia anterior (E-3), já que em ambos os casos a idade de lodo era a mesma (θ_c de 20 dias).

Os resultados apresentados na Figura 4.33 mostram também que a relação SSV/SST apresentou uma tendência de crescimento, partindo do valor de 0,61 observado no primeiro dia operacional para 0,85 no dia operacional 460. Tal resultado indica a não ocorrência de acúmulo de compostos inorgânicos no BRM, mesmo durante aquele período em que o reator foi operado sob a elevada idade de lodo de 80 dias.

Além do menor valor de SSV, a redução da idade do lodo no BRM resultou também em mudanças na bioatividade da biomassa,

avaliado aqui em relação à taxa de consumo de oxigênio endógena específica ($TCO_{Específica}$), conforme pode-se visualizar na Figura 4.35.

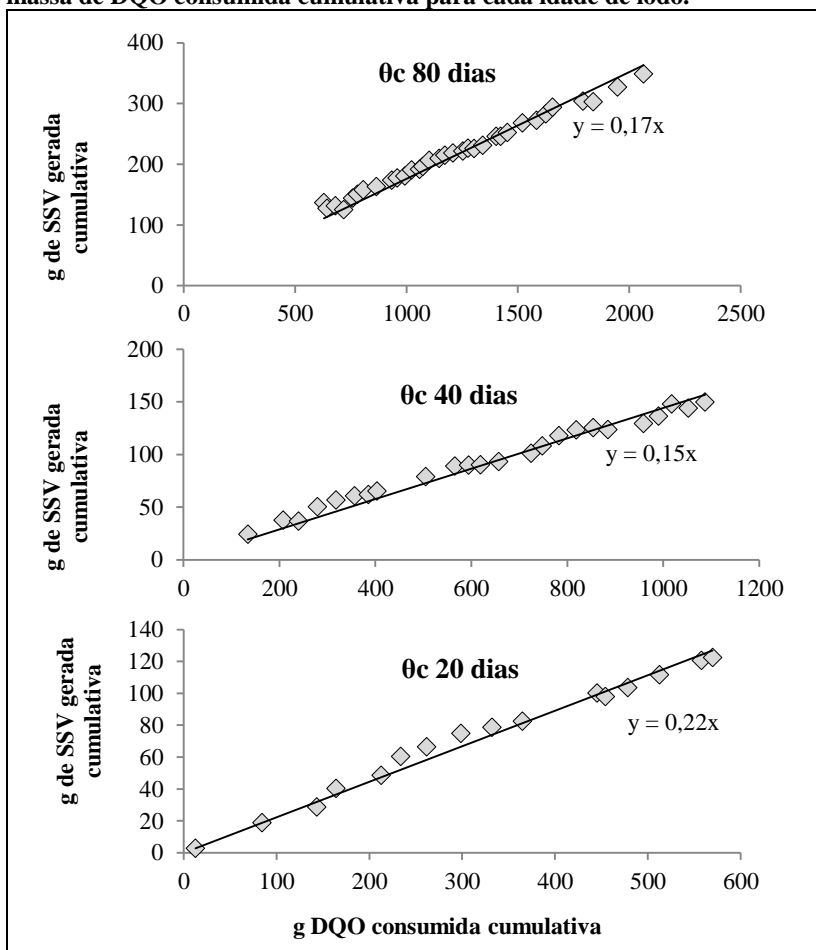
Figura 4 . 285 - Evolução dos valores médios de $TCO_{Específica}$ endógena da biomassa do BRM para cada idade de lodo aplicada.



Os valores médios da $TCO_{Específica}$ endógena obtidos para os θ_c de 80, 40 e 20 dias foram de 1,48, 2,51 e 3,05 $mgO_2SSV^{-1}h^{-1}$, respectivamente. Tais resultados indicam que a redução da idade do lodo aumentou a atividade metabólica endógena da biomassa (Dong e Jiang, 2009). UYANG e JUNXIN (2009) também verificaram o mesmo comportamento com a redução da idade do lodo em BRM tratando esgoto doméstico. Os autores o atribuem ao aumento da relação A/M e do coeficiente de produção celular (Y_{obs}) que ocorrem a partir da redução do θ_c . Maiores valores da relação A/M aumenta a disponibilidade de substrato à biomassa, proporcionando por sua vez maior crescimento dos microrganismos e, em decorrência, um maior coeficiente de produção celular.

A partir da regressão linear entre a massa cumulativa de SSV gerada e a massa cumulativa de DQO consumida foi calculado o valor do Y_{obs} para cada θ_c praticado (ver apêndice A). Os resultados são apresentados na Figura 4.36.

Figura 4 . 36 – Regressão linear entre a massa de SSV gerada cumulativa e massa de DQO consumida cumulativa para cada idade de lodo.



Nota-se que o Y_{obs} aumentou com a redução do θ_c de 80 para 20 dias, apresentando nesses casos os valores de 0,17 e 0,22 gSSV gDQO⁻¹, respectivamente, tal como tem sido observado por outros autores (Tabela 4.17). Por outro lado, a redução do θ_c de 80 para 40 dias gerou um Y_{obs} ligeiramente menor, com valor de 0,15 gSSV gDQO⁻¹ para o θ_c de 40 dias. É provável que essa pequena redução no Y_{obs} esteja associado ao contínuo decaimento da concentração de SSV no reator

durante o período com θ_c de 40 dias (Figura 4.33), uma vez que a metodologia utilizada para calcular o valor do Y_{obs} leva em consideração à massa cumulativa de sólidos no reator e uma vez que ela decaiu continuamente, é possível que isso tenha se refletido no valor do Y_{obs} para esse período.

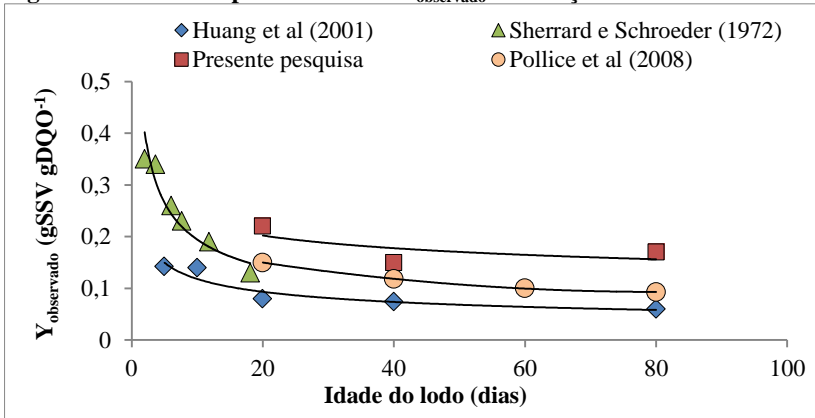
Tabela 4. 17 – Aumento do $Y_{observado}$ com a redução da idade do lodo.

θ_c (dias)	Tipo de esgoto	A/M ($\frac{gDQO}{gSSV \cdot di}$ a^{-1})	Y_{obs} ($\frac{gSSV}{gDQO^{-1}}$)	Fonte
1200 → 20	Sanitário	0,07 → 0,375	0,013 → 0,15	Pollice et al (2008b)
80 → 5	Doméstico	0,26 → 2,08	0,06 → 0,14	Huang et al (2001)
18 → 2	Sintético	0,49 → 1,64	0,13 → 0,35	Sherrard e Schroeder (1972)
80 → 20	Sanitário	0,08 → 0,20	0,17 → 0,22	Presente pesquisa

A/M: Alimento/Microrganismo; Y_{obs} : coeficiente de produção celular observado.

Apesar da pouca variação, os valores do Y_{obs} reportados seguem uma tendência semelhante aquela observada por Huang *et al* (2001) e Pollice et al (2008) para a faixa de θ_c compreendida entre 20 e 80 dias, conforme pode-se observar na Figura 4.37.

Figura 4 . 297 – Comportamento do $Y_{observado}$ em função da idade do lodo



Nota-se que os valores de Y_{obs} obtidos por Huang et al (2001) também apresentam uma tendência de crescimento pouco expressiva com a redução do θ_c de 80 para 20 dias, conforme observado na presente pesquisa, e que a partir de então, com a redução do θ_c de 20 para 5 dias, o crescimento do Y_{obs} torna-se mais acentuado, indicando um perfil exponencial de crescimento. Tal comportamento pode ser melhor visualizado a partir dos resultados obtidos por Sherrard e Schroeder (1972), em que fica evidente que para idades de lodo abaixo de 20 dias o Y_{obs} passa a aumentar exponencialmente. Assim, o pequeno aumento do Y_{obs} verificado na presente pesquisa pode ser atribuído ao fato da variação do θ_c situar-se em uma faixa onde o crescimento dos microrganismos é minimamente afetado pela variação da idade do lodo.

Além disso, o fato da DQO afluente ser essencialmente consumida durante a fase anox/aneróbia, conforme já discutido no item 5.4.2.1, na qual atuam os microrganismos responsáveis pela desnitrificação e pela liberação do fosfato, torna a produção de lodo menos expressiva, tendo em vista que a cinética de crescimento desses microrganismos é mais baixa quando comparada a cinética de crescimento de microrganismos exclusivamente aeróbios. Metcalf e Eddy (2003) reportam que para processos aeróbios, o índice de rendimento celular é de $0,4 \text{ gSSV gDQO}^{-1}$, enquanto que para processos anaeróbios esse rendimento é de $0,06 \text{ gSSV gDQO}^{-1}$. Portanto, a baixa disponibilidade de carbono orgânico biodegradável durante a fase aeróbia pode ter contribuído também para o pequeno aumento no coeficiente de produção celular observado.

4.2.5 Potencialidade de reúso do permeado do BRM

A elevada qualidade do efluente produzido a partir do tratamento de esgotos em BRMs remete muitas vezes a possibilidade de seu reaproveitamento, sobretudo o seu reúso para fins não potáveis.

No Brasil, contudo, inexistente uma legislação específica sobre a reutilização de efluentes. O que se observa são diversas menções acerca dos usos múltiplos da água, incluindo o reúso. Nesse contexto, pode-se citar a lei 9433/97, que instituiu o Programa Nacional de Recursos Hídricos, a Resolução 54/05 do Conselho Nacional dos Recursos Hídricos (CNRH), que estabelece as modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água, e, por fim, a resolução 357/05 do CONAMA, que fornece alguns valores referentes

ao lançamento de águas residuárias em corpos hídricos. Além dos exemplos citados, pode-se destacar a NBR 13.696/97 e o Manual de Conservação e Reuso em Edificações (2005), que apresentam maiores informações sobre a possibilidade de reúso do efluente de acordo com parâmetros de qualidade da água.

A fim de se verificar a potencialidade do reúso do efluente do BRM, são apresentados na Tabela 18 os valores médios de alguns parâmetros avaliados nessa pesquisa, bem como os valores limites para água de reúso classe 1 (lavagens de pisos, de roupas, de veículos e descarga de bacias sanitárias), segundo o Manual de Conservação e Reuso em Edificações (2005). Os resultados apresentados são referentes ao período da estratégia 1 E-3(I), em que foram obtidos os melhores resultados quanto à remoção de nutrientes, decorrente da implementação da fase de pré-aeração no ciclo operacional do reator.

Tabela 18 – Qualidade do permeado do BRM e padrões para água de reúso classe 1, conforme normatização do Manual de Conservação e Reuso em Edificações (2005).

Parâmetros	Unidade	Resultados E-3(I)	MCRE (2005)
Coliformes totais ¹	NMP 100 mL ⁻¹	1,3	--
Coliforme termotolerantes ¹	NMP 100 mL ⁻¹	ND ²	ND
Toxicidade		Ausência	--
SST	(mg L ⁻¹)	ND ²	≤5
Turbidez	(NTU)	0,24±0,08	≤2
Cor	Pt/Co	76±12	≤10
N-NH ₄ ⁺	(mg L ⁻¹)	0,3±0,21	≤20
N-NO ₃ ⁻	(mg L ⁻¹)	9,5±1,8	≤10
N-NO ₂ ⁻	(mg L ⁻¹)	0,9±0,7	≤ 1
P-PO ₄ ³⁻	(mg L ⁻¹)	1,6±0,5	≤0,1
DBO	(mg L ⁻¹)	6,7±1,3	≤10
pH	--	8,2±0,13	6-9

MCRE: Manual de Conservação e Reuso em edificações (2005).

¹Número mais provável por 100 mL. ²ND: Não detectado.

Nota-se que entre os parâmetros avaliados, apenas a cor e o fósforo ficaram acima dos valores estipulados para água de reúso classe 1, o que indica a boa qualidade do permeado produzido pelo BRM. No entanto,

para seu enquadramento na categoria de água de reúso classe 1, faz-se necessário a utilização de pós-tratamento desse efluente, de tal forma a permitir o seu reúso para fins que envolvam o contato direto com usuário, conforme previsto para água de reúso classe 1, segundo o Manual de Conservação e Reúso em Edificações (2005).

Os resultados apresentados na Tabela 19 mostram que a utilização do processo de nanofiltração (NF) como pós-tratamento do permeado do BRM foi capaz de reduzir a concentração de todos os parâmetros avaliados, incluindo a cor e o fósforo, enquadrando, assim, tal efluente como água de reúso classe 1.

Tabela 19 – Valores dos parâmetros físico-químicos após o ensaio de nanofiltração (NF) do permeado do BRM.

	Unidade	Permeado BRM	Permeado NF	Remoção (%)
Cor	PtCo	64	6	90,6
Turbidez	NTU	0,16	0,14	12,5
Alcalinidade	mgCaCO ₃	11,9	1,5	87,3
pH	--	8,4	7,7	--
N-NO ₂ ⁻	mg.L ⁻¹	0,2	0,06	70,0
N-NO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹	10,1	4,3	57,4
P-PO ₄ ³⁻	mg.L ⁻¹	1,9	0,1	94,7
Cl ⁻	mg.L ⁻¹	89,2	16,1	81,9
COD	mg.L ⁻¹	8,1	1,6	80,2

COD: Carbono orgânico dissolvido

A partir da Figura 4.38, é possível perceber o aspecto incolor do permeado produzido após a nanofiltração, apresentando nesse caso, para o parâmetro cor, apenas 6 PtCo.

Figura 4.38 – Aspecto do permeado do BRM, permeado da NF e do concentrado da NF.



Entende-se que a junção do BRM e da NF foi capaz de produzir um efluente final de elevada qualidade. A alta retenção física imposta pelas membranas de nanofiltração, em que se tem completa remoção de vírus e alta retenção de determinados micropoluentes (hormônios, toxinas, fármacos, etc) (VAN DER BRUGGEN e VANDECASTEELEL, 2003; KOYUNCU et al, 2008; JIN et al, 2010; CORAL et al, 2011;) permite inclusive levantar a hipótese da reutilização desse efluente para fins mais nobres, como água potável, por exemplo, sobretudo para regiões com escassez de recursos hídricos.

4.2.5 Conclusões

O reator apresentou um desempenho elevado e estável na remoção de matéria orgânica para todas as estratégias, com eficiência média de remoção de DQO de 97% em todas as ocasiões. A variação da idade de lodo e a utilização da etapa de pré-aeração não apresentaram diferença estatística em relação a remoção de matéria orgânica.

Da mesma maneira, a remoção de nitrogênio total foi elevada, com eficiência média de remoção desse parâmetro acima de 80% para todas as estratégias. A redução da idade do lodo otimizou o rendimento do reator quanto a remoção de nitrogênio total, sendo observado diferença estatística entre a utilização do θ_c de 80 dias e 20 dias. Ensaio de bancada mostraram um melhor desempenho do processo de desnitrificação sob a idade de lodo de 20 dias. O processo de nitrificação parece ter sido influenciado pela sazonalidade. Maiores valores da $TCO_{\text{autotrófica}}$ e da velocidade do consumo de amônia foram obtidos com temperatura próxima a 20°C.

O reator apresentou um baixo desempenho quanto a remoção de fósforo total, sendo observada a eficiência máxima de 49% sob a idade de lodo de 20 dias. No entanto, com a utilização da etapa de pré-aeração, um maior rendimento foi alcançado, elevando a eficiência média de remoção desse nutriente para 76%. Observou-se que a sazonalidade influenciou o desempenho do reator na remoção de fósforo. Verificou-se que as maiores temperaturas no período de verão prejudicaram a remoção desse nutriente, ao passo que as menores temperaturas no período de inverno foram benéficas a esse processo. Os resultados das análises de FISH revelaram uma predominância de GAO no período de verão, enquanto que as PAOs foram dominantes no período de inverno.

Tal dinâmica foi entendida como sendo uma das causas do menor rendimento na remoção de fósforo durante o período de verão.

Embora a variação da idade do lodo não tenha apresentado diferença estatística na remoção de fósforo total, observou-se que o processo EBPR apresentou um melhor rendimento com a redução da idade do lodo. Os resultados das análises de ciclo mostraram um aumento nos valores do processo de P-Liberação e P-Absorção conforme a idade de lodo foi reduzida, culminando no melhor desempenho desses processos sob a idade de lodo de 20 dias. É importante ressaltar que tal condição pode ter sido alcançada também devido à contribuição de outros fatores interferentes no processo EBPR, e não apenas a menor idade do lodo, em que se destacam: temperaturas mais baixas, maior relação A/M e menor concentração de nitrato. Assim, os melhores resultados do processo EBPR sob a idade de lodo de 20 dias devem ser entendidos como decorrentes do efeito sinérgico de todas essas variáveis, que foram mais favoráveis à remoção biológica de fósforo nessa ocasião em comparação às outras idades de lodo praticadas.

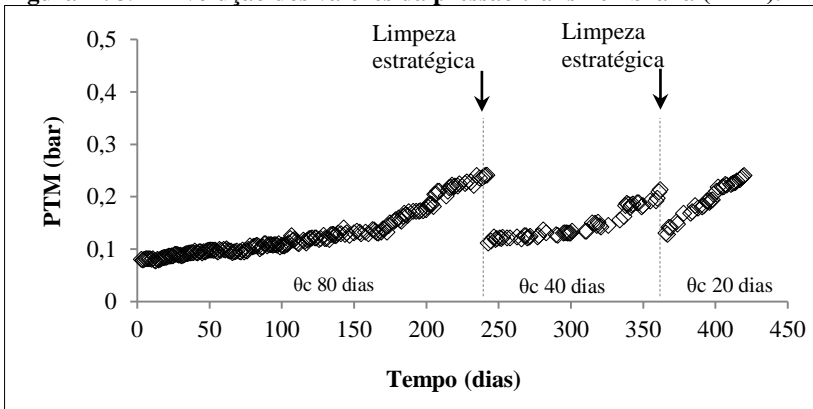
4.3 SEÇÃO III - AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE INCRUSTAÇÃO DO LICOR MISTO DO BRM OPERADO SOB DIFERENTES IDADES DE LODO

Esta seção apresenta e discute os efeitos da variação da idade de lodo (80, 40 e 20 dias) sobre o potencial de incrustação do licor misto do BRM. O reator foi operado por 240, 120 e 60 dias, para as idades de lodo de 80, 40 e 20 dias, respectivamente, período correspondente a três vezes de cada idade de lodo utilizada. O potencial de incrustação do licor misto foi avaliado a partir da velocidade de colmatação das membranas do reator, por ensaios de filtração de bancada e também pelas características da biomassa e teor de matéria orgânica solúvel no licor misto

4.3.1 Comportamento da Pressão transmembrana

O comportamento da pressão transmembrana (PTM) observado ao longo dos dias operacionais é apresentado na Figura 4.39.

Figura 4.39 – Evolução dos valores da pressão transmembrana (PTM).



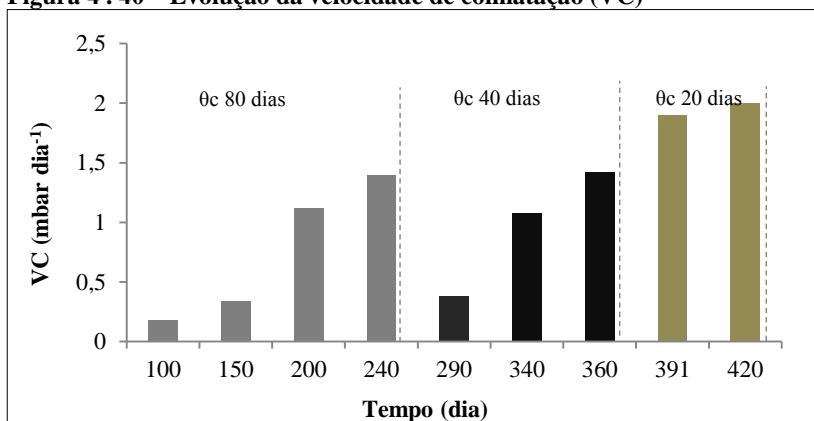
Nota-se que os valores da PTM permaneceram abaixo do limite de 0,7 bar para as três idades de lodo aplicadas, não sendo, portanto, necessário a realização do procedimento de limpeza corretiva durante o período operacional de cada estratégia (apenas as limpezas nas trocas de estratégia). Observa-se também que o perfil de crescimento da PTM foi

semelhante durante o período operacional com θ_c de 80 e 40 dias, apresentando nesses casos uma evolução inicial estável e, em seguida, um crescimento mais acentuado. Por outro lado, o perfil de crescimento da PTM sob θ_c de 20 dias é claramente mais acentuado durante todo o período em questão, o que conduziu nesse caso a uma velocidade média de colmatção (VC) de $1,95 \text{ mbar dia}^{-1}$, enquanto que sob o θ_c de 40 e 80 dias as VCs observadas foram de $0,86 \text{ mbar dia}^{-1}$ e $0,82 \text{ mbar dia}^{-1}$, respectivamente.

O perfil da PTM apresentado sob as idades de lodo de 80 e 40 dias se enquadra no comportamento usualmente observado em BRMs operados em condições de fluxo sub-crítico, também conhecido como padrão de dois estágios. Nesse cenário, um baixo aumento inicial da PTM ocorre, seguido então de um rápido crescimento após um determinado período de operação (Pollice et al., 2005). Judd (2006) reporta que a fase de rápido crescimento da PTM é precedida pelas fases de colmatção condicional e colmatção lenta, em que ocorre a ação e interação de diversos fatores, dando destaque ao processo de adsorção de produtos microbianos solúveis (SMP) na membrana, que favorece por sua vez o crescimento de biofilme, formação de torta, e bloqueio parcial ou total dos poros. Após o desenvolvimento de tal processo, a evolução da PTM é afetada, conduzindo ao seu rápido crescimento.

A Figura 4.40 apresenta a evolução da velocidade de colmatção (VC) para cada idade de lodo aplicada, a qual foi obtida pela diferença da PTM a cada 30 dias de operação do BRM.

Figura 4.40 – Evolução da velocidade de colmatção (VC)



Verifica-se que as velocidades de colmatação sob os θ_c de 80 e 40 dias situam-se inicialmente em um patamar mais baixo e aumentam gradualmente até atingir o valor máximo próximo a 1,4 mbar dia⁻¹ em ambas as estratégias, enquanto sob a idade de lodo de 20 dias a VC já estava situada próximo a 2 mbar.dia⁻¹ em apenas 30 dias de operação. Diante dos resultados obtidos, fica evidente que o processo de colmatação condicional e colmatação lenta foi rapidamente superado durante essa estratégia, dando lugar ao processo de crescimento rápido da PTM já nos primeiros dias de operação do BRM.

O aumento da velocidade de colmatação das membranas com a utilização de idades de lodo mais baixas tem sido observado também em outros trabalhos. Van den Broeck et al. (2012) verificaram que a velocidade de colmatação das membranas foi maior sob o θ_c de 10 dias quando comparado aos valores obtidos sob θ_c de 30 e 50 dias. OUYANG e LIU (2009) observaram um crescimento mais acentuado da PTM quando o BRM foi operado sob θ_c de 10 dias em comparação a operação do reator sob θ_c de 40 dias e sem descarte de lodo (θ_c infinito). Grelier *et al* (2006) verificaram um aumento da velocidade de colmatação de aproximadamente quatro vezes a partir da redução do θ_c de 40 para 8 dias.

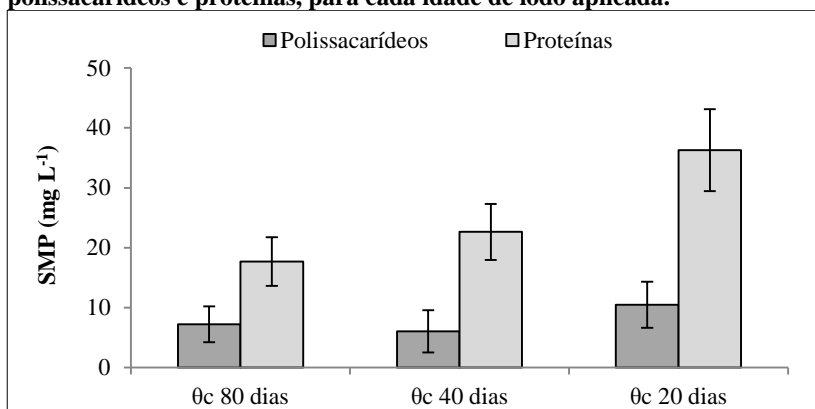
A redução da idade do lodo pode alterar características importantes no licor misto do reator, tais como a relação A/M e coeficiente de crescimento celular (Y). Em decorrência, a atividade microbiológica é alterada, afetando o metabolismo e produção de determinados subprodutos celulares, tais como proteínas, polissacarídeos, lipídeos, DNA, RNA, substâncias húmicas, dentre outros. Tais produtos têm sido apontados como determinantes no processo de colmatação das membranas (DREWS, LEE E KRAUME, 2006), e dentre eles, os polissacarídeos e proteínas, por serem mais abundantes, tem recebido maior atenção. Dessa maneira, a variação da idade do lodo pode afetar a produção desses compostos, que por sua vez afeta também a filtrabilidade do licor misto e o comportamento da pressão transmembrana. Assim, o monitoramento de proteínas e polissacarídeos, seja dissolvido no licor misto, denominado de SMP (produto microbiano solúvel) seja aderido aos flocos biológicos, denominado de EPS (substâncias poliméricas extracelulares) tem sido praticado com vistas ao melhor entendimento do processo de colmatação das membranas. A seguir serão apresentados e discutidos o resultado do monitoramento de

tais compostos para cada idade de lodo praticada e sua possível associação com a colmatação da membrana.

4.3.2 Produtos microbianos solúveis (SMP) e substâncias poliméricas extracelulares (EPS).

A Figura 4. 41 apresenta a concentração média de SMP, avaliado em termos de polissacarídeos e proteínas, no licor misto do reator para cada idade de lodo aplicada.

Figura 4 . 41 – Concentrações médias de SMP no BRM, em termos de polissacarídeos e proteínas, para cada idade de lodo aplicada.



Nota-se que a maior concentração de SMP ocorreu durante a operação do BRM com θ_c de 20 dias, com valores médios de 10,5 e 36,3 mg L⁻¹ para polissacarídeos e proteínas, respectivamente. Os resultados mostram também uma clara tendência de aumento na concentração de proteínas conforme a idade de lodo é reduzida. Por outro lado, para os polissacarídeos esse comportamento só foi observado a partir da redução do θ_c de 40 para 20 dias, tendo em vista que a redução do θ_c de 80 para 40 dias resultou em ligeira redução na concentração de polissacarídeos (7,2 para 6,1 mg L⁻¹).

Lin et al., (2014) reportam que o aumento da relação alimento/microrganismo (A/M) pode induzir a uma maior produção de SMP, tendo em vista que a produção dos compostos compreendidos nesse grupo é proporcional a quantidade de substrato utilizado.

De fato, o aumento na concentração de SMP foi acompanhada pelo aumento da relação A/M, conforme pode-se visualizar na Figura 4. 42. A regressão linear (Figura 4. 43) entre os SMP monitorados e a relação A/M revela que as proteínas apresentaram maior dependência da relação A/M, com valor de R^2 de 0,64, enquanto que para os polissacarídeos o R^2 obtido foi de apenas 0,12.

Figura 4 . 42 – Evolução das concentrações de SMP e respectivos valores de alimento/microrganismo (A/M) ao longo dos dias operacionais do BRM.

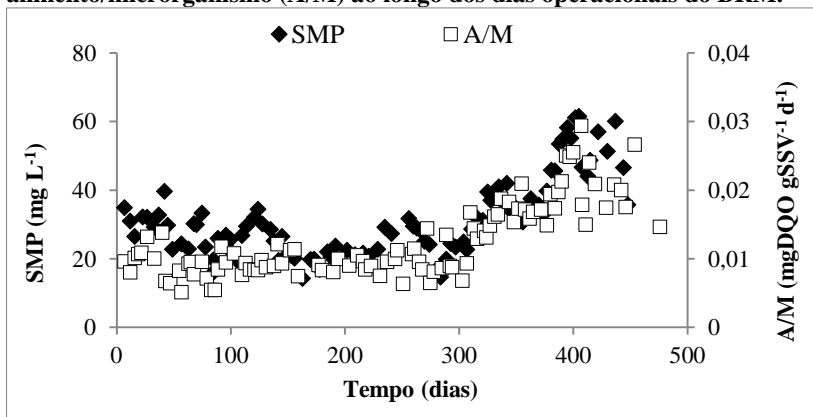
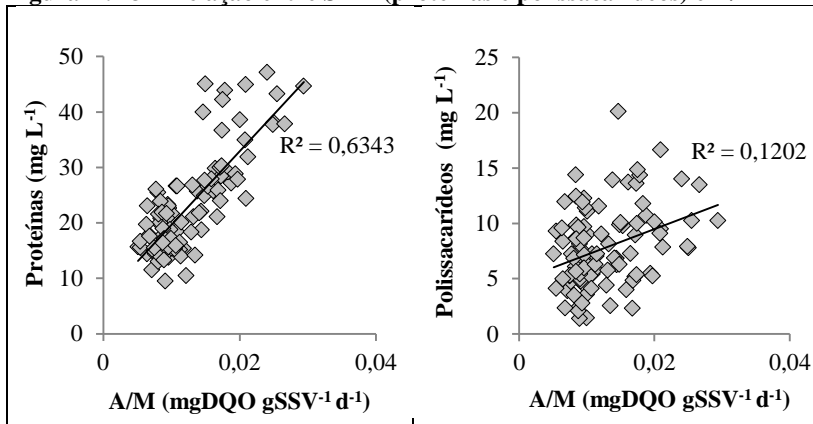
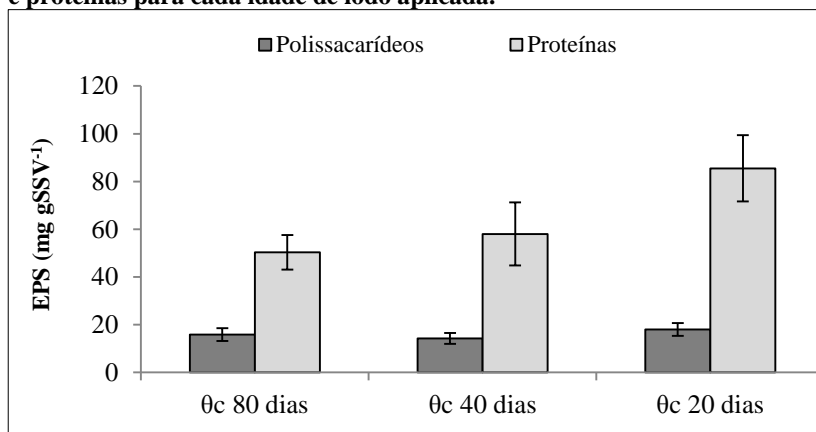


Figura 4 . 43 – Relação entre SMP (proteínas e polissacarídeos) e A/M



Da mesma maneira que para os SMP, os EPS, considerados em relação à massa de SSV, também apresentaram maiores valores sob θ_c de 20 dias, conforme pode-se observar na Figura 4. 44. Os resultados mostram que a concentração de proteínas na biomassa foi superior a concentração de polissacarídeos para todas as idades de lodo aplicadas, resultado possivelmente associado a menor biodegradabilidade das proteínas frente aos polissacarídeos (Lin et al., 2014). Além disso, é possível perceber uma clara tendência de aumento na concentração de proteínas com a redução do θ_c , enquanto que para os polissacarídeos esse aumento só ocorreu a partir da redução do θ_c de 40 para 20 dias, conforme também observado para aos SMP. Em decorrência, a relação proteínas/polissacarídeos (PN/PS) aumentou com a redução da idade de lodo, apresentando dos valores de 3,1, 4,1 e 4,8, para os θ_c de 80, 40 e 20 dias, respectivamente (Figura 4. 45).

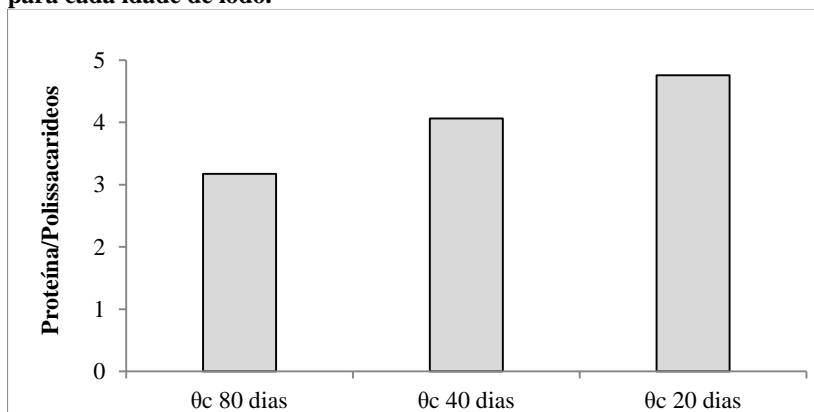
Figura 4 . 44 – Concentrações médias de EPS em termos de polissacarídeos e proteínas para cada idade de lodo aplicada.



De acordo com Sponza *et al* (2003), o aumento da relação PN/PS pode induzir a um aumento da hidrofobicidade dos flocos biológicos. Lee et al (2003) verificaram uma correlação positiva entre a resistência à filtração devido ao sólidos suspensos e o aumento da relação PN/PS. Liao *et al.* (2001) observaram que a relação PN/PS era mais relevante ao potencial zeta dos flocos do que propriamente a quantidade individual dos componentes do EPS. Masse *et al* (2006) entendem que tal relação pode ser utilizada como um indicador de propensão a

colmatação das membranas pelos sólidos em suspensão. De fato, o período em que o reator apresentou a maior relação PN/PS (θc 20 dias) também apresentou um processo de colmatação das membranas mais severo. Assim, a maior colmatação da membrana sob θc 20 dias pode estar associada a dois fatores: (1) maior concentração de SMP no licor misto e (2) maior relação PN/PS dos flocos biológicos.

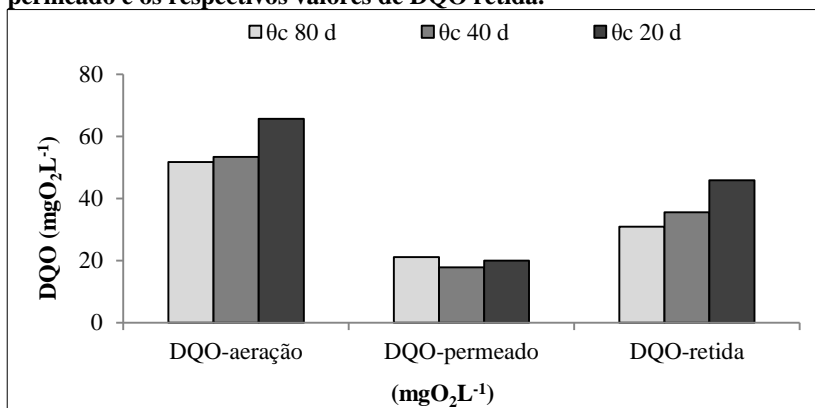
Figura 4 . 45 –Valores da relação proteínas/polissacarídeos (PN/PS) no EPS para cada idade de lodo.



Considerando que a velocidade de colmatação das membranas foi semelhante sob os θc de 80 e 40 dias, período em que a concentração de polissacarídeos apresentou valores próximos, enquanto que a de proteínas se elevou, e que, sob θc de 20 dias, a velocidade de colmatação foi significativamente elevada, com respectivo aumento da concentração de polissacarídeos e proteínas, é de se supor então que o processo de colmatação na presente pesquisa foi mais sensível a variação dos polissacarídeos em detrimento as proteínas. De fato, os polissacarídeos são muitas vezes considerados dentre os SMP como aquele de maior relevância no processo de colmatação das membranas (JUDD, 2004). Rosemberger et al (2006) observaram uma relação linear entre a taxa de colmatação das membranas e a concentração de polissacarídeos. Dessa maneira, a pequena variação nas velocidades de colmatação sob θc de 80 e 40 podem estar associadas a pouca variação nas concentrações médias de polissacarídeos obtidos durante essas duas estratégias.

A Figura 4. 46 apresenta as concentrações médias de DQO solúvel, relativas ao final da fase de aeração e ao permeado para cada idade do lodo, bem como a diferença observada entre esses dois pontos, denominada de DQO_{retida}.

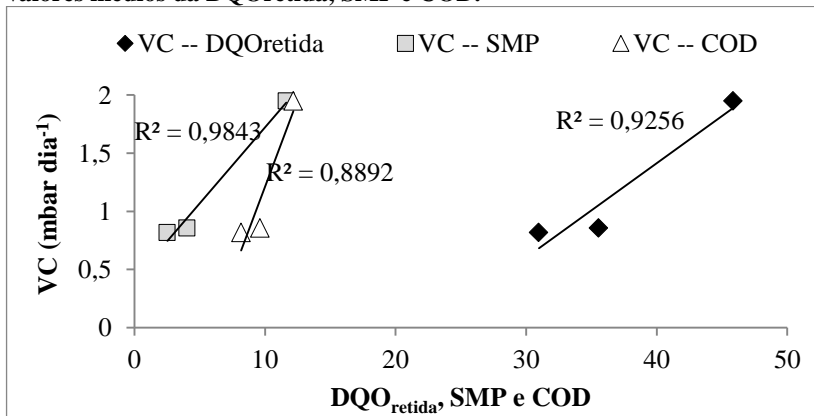
Figura 4 . 46 – Valores médios da DQO no final da fase de aeração, no permeado e os respectivos valores de DQO retida.



Nota-se uma tendência de aumento da DQO no reator a partir da redução da idade do lodo. Da mesma maneira, a DQO_{retida} pelas membranas também aumentou, apresentando os valores médios de 31, 36 e 46 mgO₂ L⁻¹, para os θ_c de 80, 40 e 20, respectivamente. Tais resultados indicam que a redução da idade do lodo impôs as membranas a operar retendo uma maior quantidade de compostos orgânicos. Durante a filtração, esses compostos são adsorvidos pela membrana, bloqueando muitas vezes seus poros e formando uma estrutura de gel parcialmente irreversível sobre a sua superfície. Além disso, o gel formado tende a fornecer uma excelente camada base para a fixação de bactérias, culminando na formação de biofilme na superfície da membrana (Patsios e Karabelas, 2010). Assim, o aumento no teor de matéria orgânica dissolvida intensifica o processo de colmatção, induzindo ao aumento da PTM. O aumento mais substancial no valor médio da DQO_{retida} sob θ_c de 20 dias certamente foi determinante para a maior velocidade de colmatção observada nessa ocasião. Naturalmente, os maiores valores de SMP observados nesse período contribuíram para aumentar os valores da DQO solúvel no reator.

A Figura 4. 47 apresenta, a partir de regressão linear, a correlação existente entre a velocidade de colmatção (VC) das membranas e os valores médios dos parâmetros DQOretida, SMP e COD (licor misto).

Figura 4 . 47 – Correlação da velocidade de colmatção (VC) com os valores médios da DQOretida, SMP e COD.



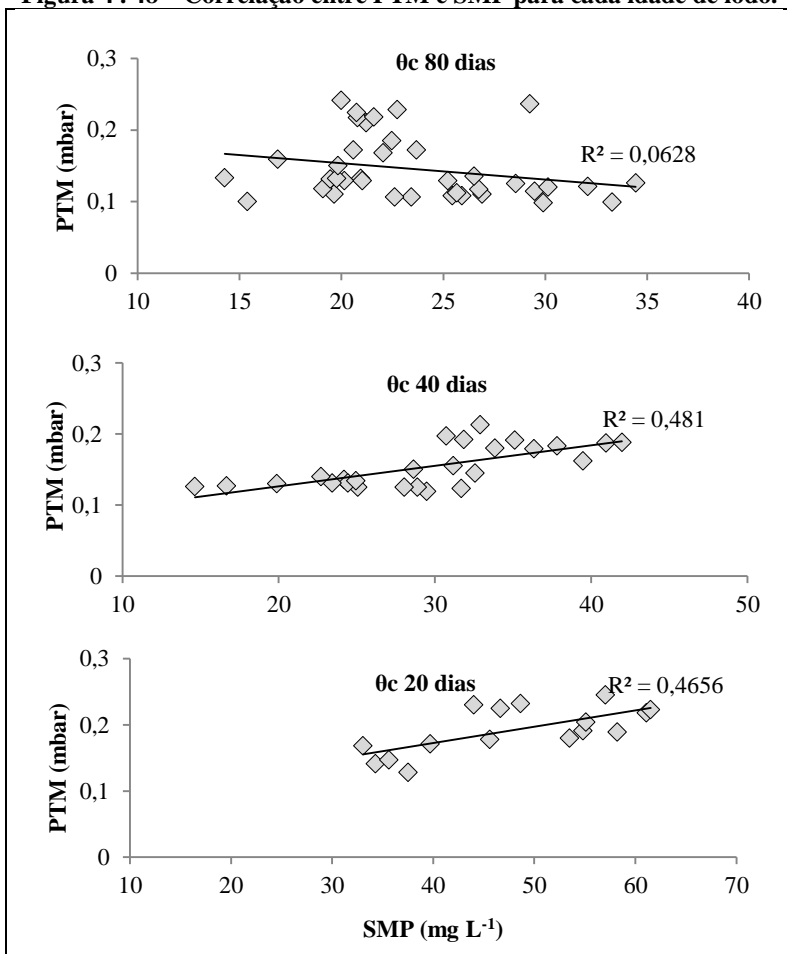
COD: Carbono orgânico dissolvido

Nota-se que entre as três situações avaliadas, a maior correlação foi obtida entre VC e SMP, com valor de R² de 0,98, o que reforça a importância das proteínas e polissacarídeos no processo de colmatção das membranas.

A Figura 4. 48 apresenta as correlações obtidas entre os valores de SMP e pressão transmembrana no BRM para cada idade de lodo aplicada.

Observa-se que a correlação entre PTM e SMP foi positiva e semelhante para os períodos com idade de lodo de 40 e 20 dias, apresentando valores de R² de 0,48 e 0,47, respectivamente. Já para o período com idade de lodo de 80 dias, a correlação é pouco expressiva, sendo inclusive negativa. Nesse caso, é provável que outros fatores interferentes, como o maior teor de SST ou presença de bactérias filamentosas, conforme será visto no item 4.3.3.1, possam ter mascarado ou se sobreposto aos efeitos decorrentes da concentração de proteínas e polissacarídeos na colmatção das membranas.

Figura 4. 48 – Correlação entre PTM e SMP para cada idade de lodo.



4.3.3 Ensaio de filtração de bancada

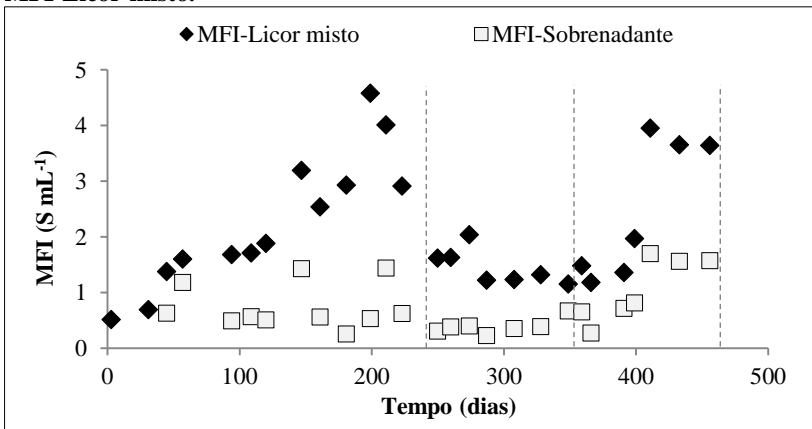
A seguir serão apresentados os resultados dos ensaios de filtração de bancada: Comportamento do MFI e Determinação das Resistências à Filtração. Tais ensaios foram realizados tendo por objetivo avaliar de maneira independente a contribuição de cada fração que compõem o licor misto no processo de colmatação das membranas. Embora as

membranas utilizadas em tais ensaios não apresentem as mesmas propriedades e conformação das membranas do BRM, esses ensaios de bancada ainda assim foram realizados tendo em vista a facilidade de se obter informações sobre filtrabilidade do licor misto de maneira pontual, considerando apenas as suas características no dia do ensaio, tarefa que com o módulo de membranas instalada no reator não era possível de ser realizada, tendo em vista o efeito acumulativo do processo de colmatação.

4.3.3.1 Comportamento do MFI (*membrane fouling index*)

A Figura 4. 49 apresenta os resultados do ensaio de filtração de bancada MFI, referente a filtração do licor misto (MFI-LM) e a filtração do sobrenadante do licor misto (MFI_{sobrenadante}), obtido mediante previa centrifugação.

Figura 4 . 49 -Distribuição temporal dos valores do MFI-Sobrenadante e MFI-Licor-misto.



Os resultados mostram uma tendência de aumento nos valores do MFI_{LM} durante o período com θ_c de 80 dias, indicando uma possível deterioração da filtrabilidade do licor misto nessa estratégia operacional. Posteriormente, sob θ_c de 40 dias, observa-se uma queda e estabilização nos valores do MFI_{LM}, sugerindo uma melhora da sua filtrabilidade. Por fim, sob θ_c de 20 dias, é observado um aumento acentuado nos valores do MFI_{LM}, indicando que a filtrabilidade foi novamente prejudicada.

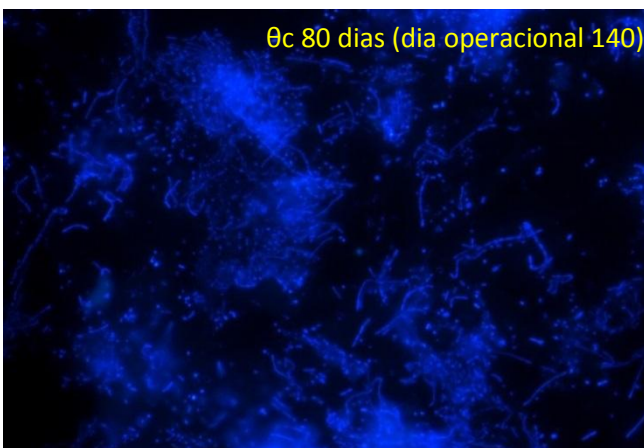
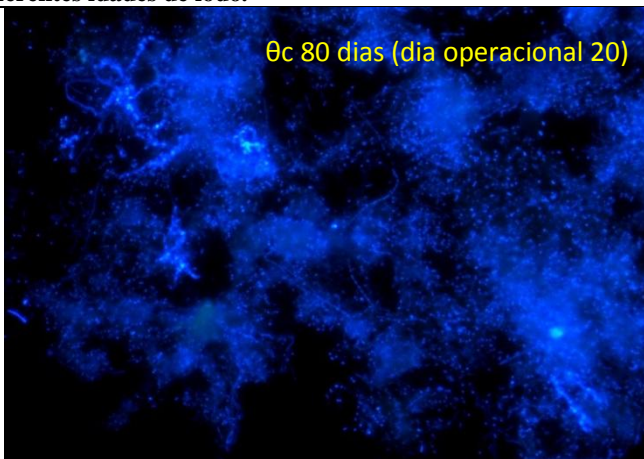
Diversos fatores podem afetar as condições da filtrabilidade do licor misto. No presente estudo, os fatores que podem ser considerados são os diretamente relacionado a variação da idade do lodo, como o teor de SST, ou os indiretamente relacionados, como a produção de SMP e EPS, teor de materia organica dissolvida, excesso de bactérias filamentosas, viscosidade entre outros. Além destes, fatores externos também devem ser considerados, como características do afluente e temperatura.

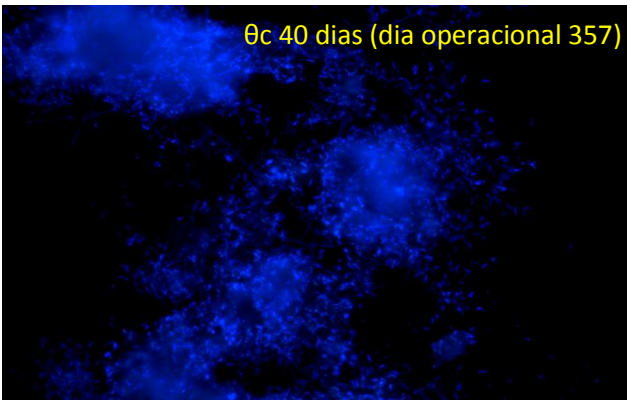
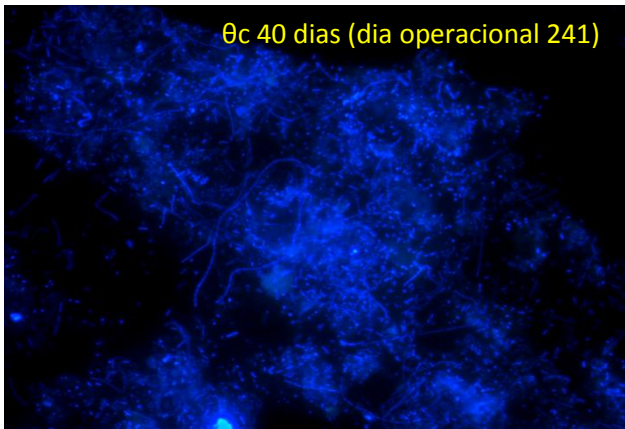
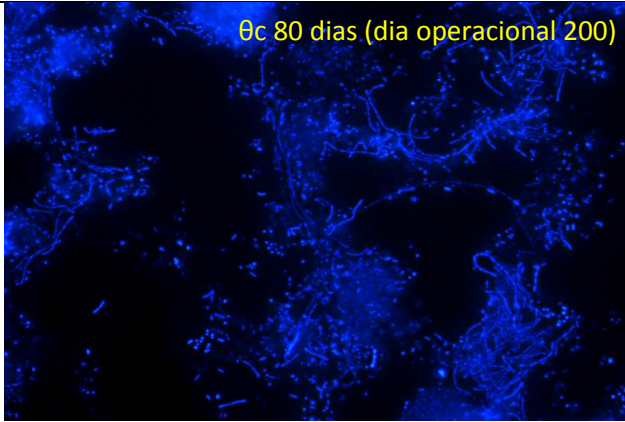
Imagens obtidas a partir da técnica de FISH, utilizando o corante reativo DAPI, revelaram a presença excessiva de bactérias filamentosas no licor misto sob a aplicação θ_c de 80 dias, sobretudo a partir do dia operacional 140, ao passo que nas estratégias θ_c de 40 e 20 dias tal comportamento não é verificado, conforme pode-se observar na Figura 4. 50.

Meng *et al.* (2006) reportam que o crescimento excessivo de bactérias filamentosas, também conhecido como *bulking* filamentoso, pode diminuir a filtrabilidade do licor misto, e prejudicar assim o desempenho da membrana em BRMs. Dessa maneira, os maiores valores do MFI_{LM} ao final do período com θ_c de 80 dias pode ser decorrente do excesso de bactérias filamentosas nessa ocasião.

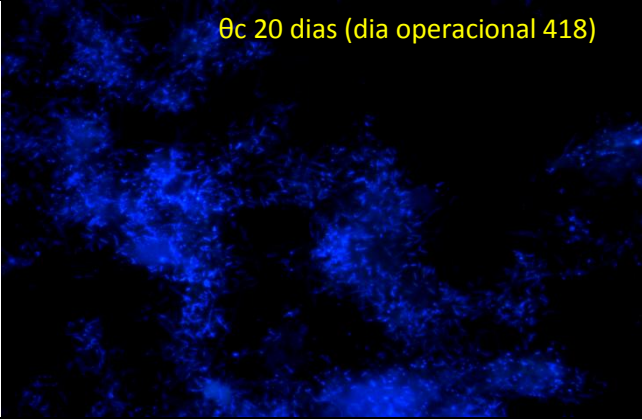
Liu e Liu (2006) reportam que o crescimento de bactérias filamentosas pode ser estimulado em sistemas de lodos ativados operados com elevado θ_c , tendo em vista a baixa taxa de crescimento específica dessas bactérias. Além disso, a utilização de alta idade de lodo resulta em maior concentração de biomassa no reator, dificultando a difusão de oxigênio no licor misto. Lin *et al* (2014) comentam que tal condição pode também estimular o crescimento das filamentosas, e gerar sua vez problemas de colmatação mais severos. Assim, a junção de tais fatores pode ter contribuído para a maior presença das filamentosas sob o θ_c de 80 dias.

Figura 4 . 50 – Imagens da hibridização da biomassa do reator com DAPI para diferentes idades de lodo.





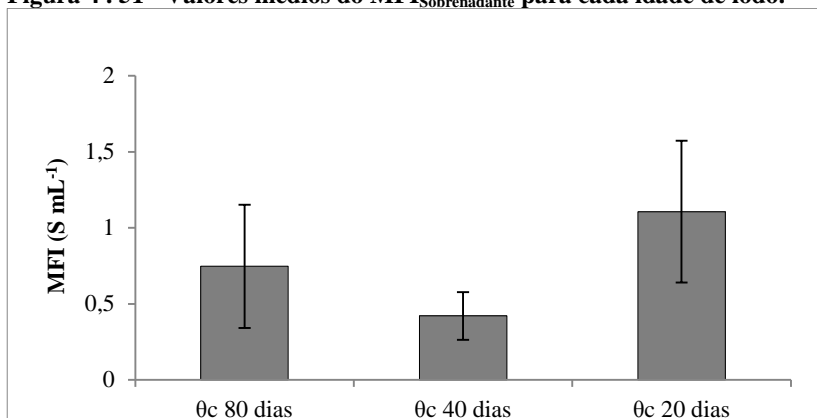
θ_c 20 dias (dia operacional 418)



A redução significativa na quantidade de bactérias filamentosas no período com θ_c de 40 dias (Figura 4. 50) pode explicar os menores valores do MFI_{LM} , e por consequência uma melhor filtrabilidade, durante essa estratégia. Por outro lado, durante aplicação do θ_c de 20 dias, observa-se que os valores do MFI passam a aumentar novamente, mesmo não sendo detectada a presença de bactérias filamentosas nessa ocasião (Figura 4. 50). Entende-se que nesse caso o referido aumento possa ser atribuído a maior concentração da matéria orgânica solúvel do licor misto, hipótese reforçada pelos maiores valores do $MFI_{Sobrenadante}$ no período final dessa estratégia. Além disso, o maior valor da relação PN/PS também verificado nessa estratégia (Item 4.3.2) pode ter contribuído para elevar a resistência à filtração devido aos sólidos em suspensão. Por fim, é importante destacar que a parte final da estratégia com θ_c de 20 dias ocorreu durante o período de inverno, com média de temperatura no reator nos últimos 30 dias de 18,6 °C. Sob tal condição, um aumento da viscosidade do licor misto pode ter ocorrido, contribuindo assim para o aumento nos valores do MFI.

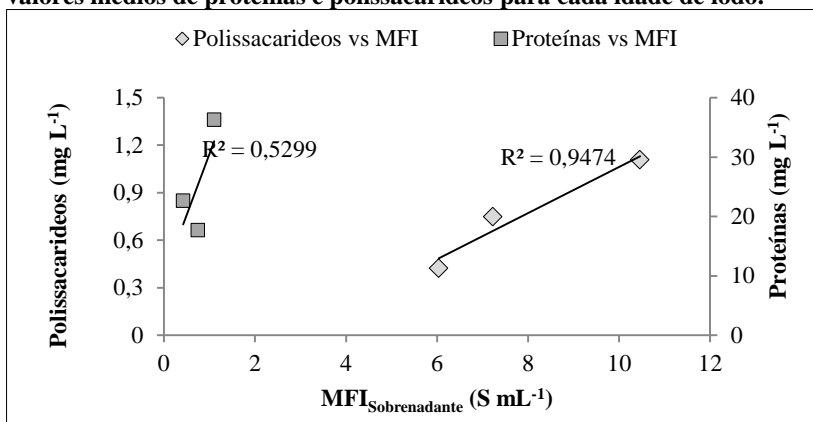
A Figura 4.51 apresenta os valores médios do $MFI_{Sobrenadante}$ para cada idade do lodo, parâmetro que desconsidera os efeitos dos sólidos em suspensão, como as bactérias filamentosas.

Figura 4 . 51 - Valores médios do $MFI_{\text{sobrenadante}}$ para cada idade de lodo.



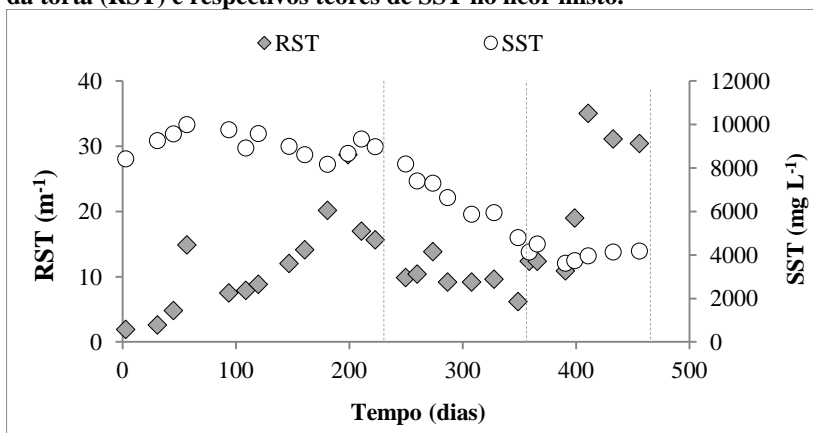
Nota-se que o valor do $MFI_{\text{sobrenadante}}$ foi maior sob o θ_c de 20 dias, indicando uma menor filtrabilidade do sobrenadante do licor misto nessa ocasião. Tais resultados confirmam o maior potencial de colmatação devido aos compostos solúveis sob a menor idade de lodo. Por outro lado, é possível perceber que o menor valor do $MFI_{\text{sobrenadante}}$ foi obtido sob o θ_c de 40 dias, o que mostra para esse período uma menor influência de compostos solúveis na colmatação da membrana. Por fim, observa-se que a idade do lodo de 80 dias foi aquela que apresentou o segundo maior valor médio do $MFI_{\text{sobrenadante}}$, mesmo sendo desconsiderada nesse ensaio a presença das bactérias filamentosas. É provável que tal comportamento se deva a maior concentração média de polissacarídeos no licor misto dessa estratégia quando comparado ao observado na estratégia com θ_c de 40 dias. Tal hipótese é reforçada quando analisado a correlação existente entre $MFI_{\text{sobrenadante}}$ e SMP, apresentado na Figura 4. 52. Nota-se que uma forte correção dos valores médios do $MFI_{\text{sobrenadante}}$ com os valores médios da concentração de polissacarídeos, com valor de R^2 de 0,95.

Figura 4 . 52 – Correlação entre os valores médios do $MFI_{Sobrenadante}$ e valores médios de proteínas e polissacarídeos para cada idade de lodo.



O comportamento da resistência específica da torta (RST), que leva em consideração apenas a resistência a filtração devido ao teor de sólidos em suspensão, ($MFI_{Licor-misto}$ menos $MFI_{Sobrenadante}$) não se mostrou dependente dos valores de SST, conforme pode-se visualizar na Figura 4.53.

Figura 4 . 53 – Distribuição temporal dos valores da resistência específica da torta (RST) e respectivos teores de SST no licor misto.



Observa-se que a RST apresenta uma tendência de crescimento durante o período com θ_c de 80 dias mesmo com os valores de SST relativamente estáveis em 9000 mg L^{-1} . Além disso, a contínua redução no teor de SST sob a idade de lodo de 40 dias não afetou, aparentemente, o comportamento da RST. Por fim, sob a idade de lodo de 20 dias, verifica-se um aumento substancial da RST, mesmo com teores de SST duas vezes menor do que os observados sob θ_c de 80 dias. Fica evidente, portanto, que o teor de SST não teve influência sobre a filtrabilidade do licor misto, remetendo a outros fatores maior importância nesse processo, como SMP, DQO solúvel do licor misto e presença de bactérias filamentosas.

Por fim, entende-se que a filtrabilidade do licor misto foi influenciada pela variação da idade do lodo, decorrente, sobretudo, dos parâmetros indiretos associados a variação do θ_c . De maneira geral, os ensaios de bancada apontaram para uma melhor filtrabilidade do licor misto sob a idade de lodo de 40 dias, seja considerando aos sólidos em suspensão ou apenas o sobrenadante. O resultado obtido está de acordo com a hipótese levantada por Meng *et al* (2009), no qual esses autores sugerem, a partir da revisão de trabalhos publicados na literatura, que o valor ótimo do θ_c para uma menor colmatação em BRMs está provavelmente situado entre 20 e 50 dias. Chen *et al* (2012), por sua vez, sugerem valores de θ_c compreendidos entre 20 e 40 dias como mais adequados aos BRMs, tomando como referência fatores de propensão ao fouling, como a concentração de SMP e EPS.

4.3.3.2 Determinação das resistências à filtração ($R_{\text{solúvel}}$, R_{coloidal} e $R_{\text{sólidos}}$).

A Tabela 4.20 apresenta os resultados médios da resistência total e das resistências fracionadas ($R_{\text{solúvel}}$, R_{coloidal} e $R_{\text{sólidos}}$), a partir da filtração do licor misto do BRM para cada idade de lodo, mediante filtração em ensaio de bancada.

Tabela 4. 20 – Valores médios da resistência à filtração devido ao sólidos em suspensão (Rsólidos), compostos solúveis (Rsolúvel) e coloidais (Rcoloidal).

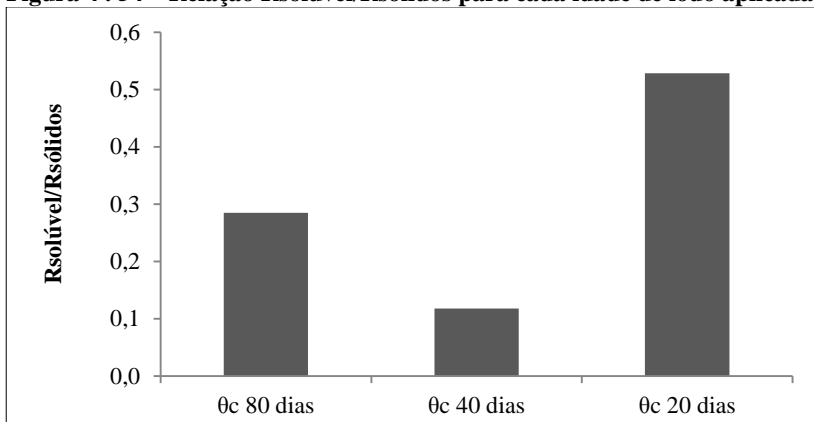
Idade de lodo	Rtotal (m ⁻¹)	Rsólidos (m ⁻¹)	Rsolúvel (m ⁻¹)	Rcoloidal (m ⁻¹)
80	6,02E+12	3,93E+12	1,12E+12	9,88E+11
40	3,92E+12	2,46E+12	2,90E+11	8,17E+11
20	6,16E+12	3,50E+12	1,85E+12	8,12E+11

Nota-se que a Rtotal para idade do lodo de 80 dias foi semelhante ao valor observado para a idade de lodo de 20 dias. Tal situação supostamente indicaria um potencial de incrustação do licor misto semelhante nessas duas ocasiões, diferentemente do comportamento observado no BRM. Tal divergência pode ser decorrente do maior teor de SST durante a estratégia com θ_c de 80 dias em relação às demais. Na operação do BRM, a aeração contribui para a minimização da deposição de sólidos na membrana, devido às forças de cisalhamento proporcionadas pelas bolhas, que dificulta a formação da torta-gel. Já nos ensaios de bancada para determinação das resistências, o aparato experimental não era provida de sistema de aeração. Nessa condição, maiores teores de SST tendem a impactar mais a membrana, elevando o valor da Rsólidos e contribuindo para um maior valor da Rtotal. Assim, a semelhança da Rtotal nas estratégias com θ_c de 80 e 20 dias pode ser decorrente do regime de filtração frontal utilizado no ensaio de bancada, em que maiores teores de SST podem apresentar maior impacto sobre a resistência total em comparação as frações solúvel e coloidal.

Os resultados mostram também que a utilização do θ_c de 40 dias resultou na menor Rtotal entre as três idades de lodo praticadas. Observa-se ainda que a magnitude da Rsólidos frente à Rsolúvel varia conforme a idade de lodo aplicada. Nota-se uma maior contribuição da Rsolúvel sob a idade de lodo de 20 dias, em que a relação Rsolúvel/Rsólidos foi de 0,58, enquanto que sob a idade de lodo de 40 e 80 dias essa relação foi de 0,12 e 0,28, respectivamente (Figura 4.54). Tais valores indicam que a resistência à filtração devido aos compostos solúveis foi fortemente aumentada durante a operação com θ_c de 20 dias, com Rsolúvel de 4,9 e 2,1 vezes maior que as observadas sob θ_c de 40 e 80 dias, respectivamente. A maior contribuição da Rsolúvel sob a operação com θ_c de 20 dias certamente está associada aos maiores

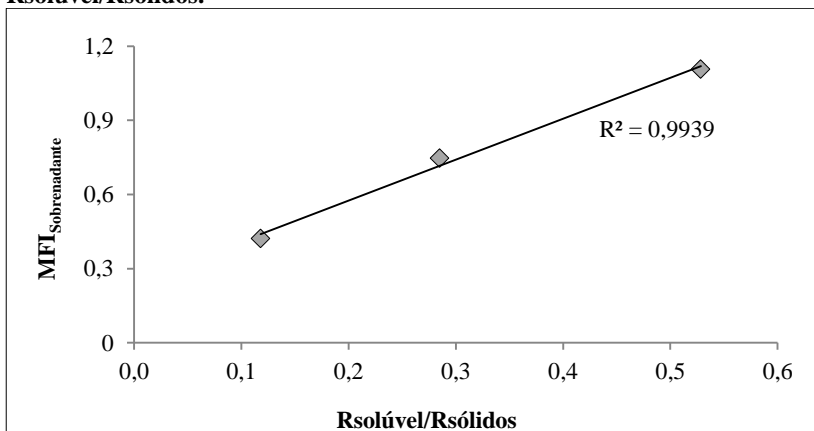
valores de SMP e DQO no licor misto durante essa estratégia, conforme já discutido no item 4.3.3.1

Figura 4 . 54 – Relação Rsólúvel/Rsólidos para cada idade de lodo aplicada.



É importante observar que o perfil da relação Rsólúvel/Rsólidos demonstra forte correlação com os valores médios do $MFI_{\text{sobrenadante}}$ já discutidos no item 4.3.3.1, conforme pode-se observar na Figura 4.55.

Figura 4 . 55 – Correlação entre os valores médios do $MFI_{\text{sobrenadante}}$ e Rsólúvel/Rsólidos.



A forte correlação obtida, com valor de R^2 de 0,99, por dois ensaios de filtração de bancada diferentes reforça as condições de filtrabilidade do licor misto aqui reportadas para cada idade de lodo aplicada. Assim, tais ensaios de filtração podem fornecer informações importantes sobre a filtrabilidade do licor misto em BRMs, mesmo não sendo realizados com mesma conformação de membrana instalada no reator.

4.3.4 Conclusões

A utilização da idade de lodo de 20 dias resultou em maior colmatação das membranas do BRM, apresentando nesse caso uma velocidade de colmatação de $1,95 \text{ mbardia}^{-1}$, aproximadamente duas vezes maior do que as observadas nas idades de lodo de 80 e 40 dias. A maior colmatação observada foi atribuída a maior concentração de SMP no licor misto, maior relação Proteínas/Polissacarídeos dos flocos biológicos e ao maior valor da DQO retida pelas membranas nesse período em questão.

Apesar de se verificar uma baixa velocidade de colmatação para o período total da idade de lodo de 80 dias, observou-se durante a sua aplicação que a evolução da PTM foi afetada, apresentando maiores velocidades de colmatação no período final dessa estratégia. Estudos com a biomassa do reator revelaram um crescimento excessivo de bactérias filamentosas sob a idade de lodo de 80 dias, que foi entendido como sendo a causa do aumento da velocidade de colmatação mencionada.

Os ensaios de filtração de bancada revelaram o mesmo comportamento, apontando para uma menor filtrabilidade do licor misto sob a idade de lodo de 20 dias e uma deterioração de sua filtrabilidade no período final da idade de lodo de 80 dias.

De maneira geral, os resultados apontaram para um menor potencial de incrustação do licor misto do reator sob a utilização da idade de lodo de 40 dias, seja devido aos sólidos em suspensão, seja devido ao sobrenadante.

4.4 SEÇÃO IV: INFLUÊNCIA DA APLICAÇÃO DE QUITOSANA, MPE E FeCl_3 NA REMOÇÃO DE NUTRIENTES DE ESGOTO SANITÁRIO EM BIORREATOR A MEMBRANA OPERADO EM BATELADA SEQUENCIAL.

Esta seção apresenta e discute os resultados obtidos na Etapa 2, a partir da aplicação da quitosana, MPE e FeCl_3 no BRM como medida auxiliar a remoção de matéria orgânica e nutrientes. O reator foi operado por 60 dias para cada agente químico utilizado, com intervalo de 60 dias entre cada período de aplicação. O desempenho do reator foi avaliado principalmente quanto a remoção de DQO, nitrogênio amoniacal, nitrogênio total e fósforo total. Ensaio de bancada foram realizados para determinação de parâmetros específicos aos processos de nitrificação, desnitrificação e remoção biológica de fósforo.

4.4.1 Remoção de DQO

A Tabela 4.21 apresenta as concentrações médias de DQO no esgoto e permeado do BRM, bem como as respectivas eficiências médias de remoção para todas as estratégias operacionais aplicadas.

Tabela 4. 21 – COV aplicada e valores de DQO total no esgoto e permeado e respectivas eficiências de remoção para cada estratégia operacional.

Estratégia	Agente químico	COV (mgDQO ₅ L ⁻¹ dia ⁻¹)	Esgoto (mg.L ⁻¹)	Permeado (mg.L ⁻¹)	Efic (%)
Controle	--	921	768±58	21 ±4	97,4
E-4	QTSNA	951	793 ±131	19 ±5	97,7
E-5	MPE	882	735 ±183	19 ±5	97,3
E-6	FeCl_3	1049	874 ±60	21 ±3	97,5

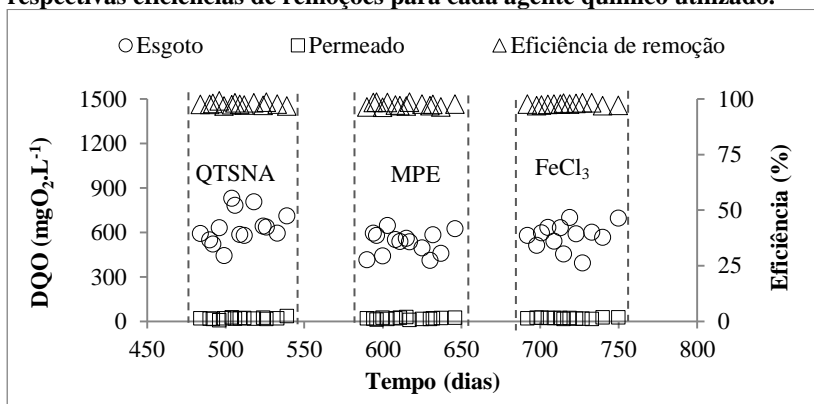
COV: carga orgânica volumétrica aplicada.

Os resultados mostram que a utilização dos agentes químicos não afetou o desempenho do BRM quanto à remoção DQO, tendo em vista que as eficiências de remoções desse parâmetro permaneceram em 97% para todas as estratégias operacionais aplicadas. Em decorrência, a concentração de DQO no permeado foi bastante semelhante em todas as estratégias.

A análise de variância indica o mesmo comportamento, não sendo encontradas evidências de diferença significativa na remoção DQO entre as diferentes estratégias operacionais utilizadas, ao nível de significância de 5%.

Conforme pode-se visualizar pela Figura 4. 56, a remoção de DQO manteve-se elevada e estável ao longo de todo o período de operação do BRM, com eficiência sempre acima de 95% e concentração no permeado sempre abaixo de $30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$.

Figura 4 . 56 – Concentração de DQO solúvel no esgoto e permeado e respectivas eficiências de remoções para cada agente químico utilizado.



4.4.1.1 Comportamento da matéria orgânica solúvel entre as fases operacionais do reator.

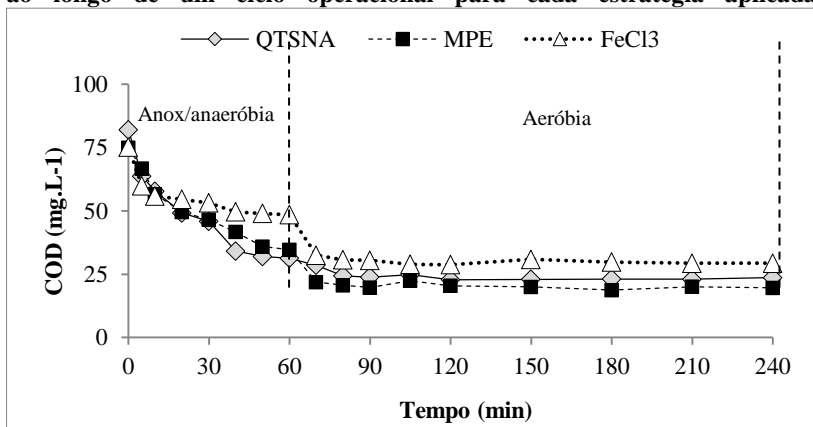
A Tabela 4.22 apresenta os valores médios de DQO solúvel ao final das fases de alimentação, anóx/anaeróbia e aeróbia do BRM para todas as estratégias operacionais aplicadas.

Tabela 4. 22 – Valores médios da DQO solúvel ao final das fases de alimentação, anox/anaeróbia e aeração do BRM para cada estratégia.

	Agente químico	Alimentação (mg L^{-1})	Anox/anaeróbia (mg L^{-1})	Aeração (mg L^{-1})
Controle	--	112	64	68
E -4	QTSNA	113	61	62
E -5	MPE	111	58	52
E-6	FeCl ₃	118	70	60

Os resultados mostram que a maior parte da DQO solúvel após a alimentação do reator foi biodegradada durante a fase anóx/anaeróbia em todas as estratégias. Tal comportamento pode ser melhor visualizado a partir dos resultados apresentados na Figura 4.57, em que se observa o perfil de decaimento do carbono orgânico dissolvido (COD) ao longo de um ciclo operacional do reator para cada estratégia operacional aplicada.

Figura 4. 57 – Perfil de decaimento do carbono orgânico dissolvido (COD) ao longo de um ciclo operacional para cada estratégia aplicada.



A partir do perfil de decaimento da matéria orgânica, é possível então calcular os valores da velocidade específica de consumo de COD nas fases anox/anaeróbia e aeróbia para cada estratégia operacional aplicada. Os resultados são apresentados na Tabela 4.23.

Tabela 4. 23 - Velocidade específica de consumo de COD para cada estratégia operacional aplicada.

	Unidade	Fase anox/anaeróbia	Fase aeróbia
QTSNA	mgCOD gSSV ⁻¹ h ⁻¹	7,9	0,5
MPE	mgCOD gSSV ⁻¹ h ⁻¹	11,1	1,4
FeCl3	mgCOD gSSV ⁻¹ h ⁻¹	2,9	1,3

Os resultados mostram uma maior velocidade no consumo de COD durante a fase anox/anaeróbia, com valores de 7,9, 11,1 e 2,9 mgCOD gSSV⁻¹h⁻¹ para as estratégias com quitosana, MPE e FeCl₃, respectivamente, ao passo que na fase aeróbia essas velocidades foram de 0,5 1,4, e 1,3 mgCOD gSSV⁻¹h⁻¹. Tais resultados evidenciam que praticamente toda a matéria orgânica proveniente do esgoto foi essencialmente destinada aos processos heterotróficos de desnitrificação e ao mecanismo de liberação do fosfato (P_{Liberação}) que se desenvolvem sob condições anoxicas e anaeróbias, respectivamente. Além disso, a maior velocidade no consumo de COD na fase anox/anaeróbia durante a aplicação do MPE sugere que tais processos heterotróficos foram mais proeminentes durante esse período em questão quando comparado ao período com quitosana e FeCl₃. De fato, conforme será discutido Seção V, tanto a desnitrificação quanto o processo de P_{Liberação} foram mais significativos no período de aplicação do MPE.

A Tabela 4.24 apresenta os valores médios de DQO solúvel e COD (carbono orgânico dissolvido) do final da etapa de aeração do BRM para cada estratégia operacional aplicada.

Tabela 4. 24 – DQO solúvel e COD ao final da fase aeróbia do BRM para cada estratégia operacional aplicada.

	Agente químico	DQO (mg L ⁻¹)	COD (mg L ⁻¹)
Controle	--	68±9,7	24±3,2
E -4	QTSNA	62±6,8	21±1,8
E -5	MPE	52±8,5	19±1,5
E-6	FeCl ₃	61±8,9	21±2,7

COD: carbono orgânico dissolvido

Observa-se que tanto a DQO quanto o COD apresentaram uma ligeira redução em seus valores médios a partir da aplicação dos agentes químicos, tendo como referencia os valores observados na estratégia controle. Tal redução pode ser atribuída a interação da matéria orgânica dissolvida e coloidal com os agentes químicos utilizados, em que se destacam os processos de coagulação por neutralização de cargas e mecanismo de adsorção e formação de pontes (Lee *et al.* 2014).

4.4.2 Remoção de nitrogênio amoniacal e nitrogênio total

A Tabela 4.25 apresenta as concentrações médias de nitrogênio total (N_{total}) no esgoto e permeado do BRM, bem como as respectivas eficiências médias de remoção para todas as estratégias operacionais aplicadas.

Tabela 4. 25 - CNV aplicada e concentrações médias de N_{total} no esgoto e permeado e respectivas eficiências de remoção para cada estratégia operacional.

Estratégia	Agente químico	CNV ($mgN_{total}L^{-1}dia^{-1}$)	N_{total} Esgoto ($mg.L^{-1}$)	N_{total} Permeado ($mg.L^{-1}$)	Efic (%)
Controle	--	86,8 ±13,4	72,3 ±13,6	9,4 ±1,6	86,8
E-4	QTSNA	85,4 ±4,95	71,2 ±4,10	9,5 ±1,9	86,5
E-5	MPE	76,6 ±15,4	63,8 ±12,8	8,2 ±2,1	87,1
E-6	FeCl ₃	87,8 ±12,2	73,2 ±10,1	8,9 ±1,6	87,7

CNV: carga nitrogenada volumétrica aplicada.

Os resultados mostram que o desempenho do reator na remoção de N_{total} praticamente não foi afetado pela utilização dos agentes químicos, tendo em vista que as eficiências de remoção desse parâmetro permaneceram próximas a 87% em todas as estratégias operacionais aplicadas. Em decorrência, a concentração de N_{total} no permeado foi bastante semelhante em todas as estratégias, com valores médios compreendidos entre 8,2 e 9,5 $mg L^{-1}$ (Tabela 4.21).

A análise estatística dos resultados revela o mesmo comportamento, indicando que não existe diferença significativa entre as eficiências médias de remoção de N_{total} obtida na estratégia Controle em relação às demais (E-4, E-5 e E-6). A aplicação do teste Tukey evidencia que as eficiências médias de remoção de N_{total} obtidas durante E-4, E-5 e E-6 são estatisticamente iguais àquela observada na estratégia controle, tendo em vista que nesses casos os valores de p (0,94, 0,34 e 0,48, respectivamente) estão todos acima do valor de α ao nível de significância de 5%.

A Tabela 4.26 apresenta as concentrações médias de $N-NH_4^+$ no esgoto e no permeado do BRM, bem como as eficiências médias de remoção para cada estratégia operacional aplicada.

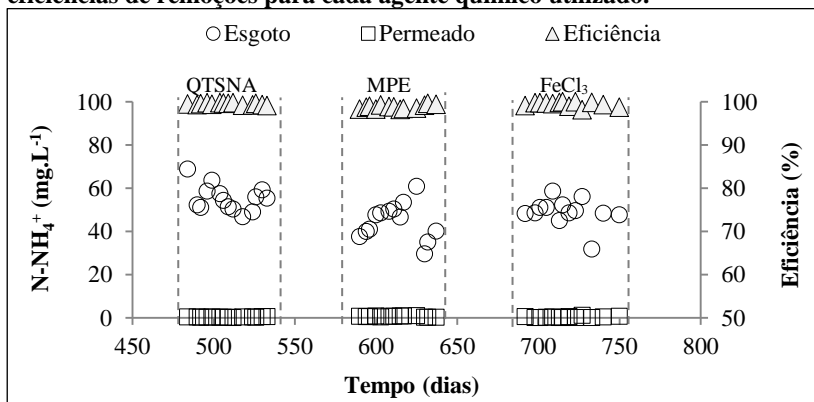
Os resultados mostram que o reator apresentou elevado desempenho na remoção de N-NH_4^+ em todas as estratégias operacionais, com eficiência média de remoção desse parâmetro acima de 98% em todas as ocasiões.

Tabela 4. 26 - Concentrações médias de N-NH_4^+ no esgoto e permeado e respectivas eficiências de remoção para cada estratégia operacional.

Estratégia	Agente químico	N-NH_4^+ Esgoto (mg.L^{-1})	N-NH_4^+ Permeado (mg.L^{-1})	Efic (%)
Controle	--	$53,1 \pm 9,3$	$0,3 \pm 0,2$	99,5
E-4	QTSNA	$55,3 \pm 6,1$	$0,28 \pm 0,1$	99,5
E-5	MPE	$44,6 \pm 8,4$	$0,55 \pm 0,3$	98,6
E-6	FeCl_3	$48,9 \pm 6,3$	$0,28 \pm 0,3$	99,4

Conforme pode-se observar pela Figura 4. 58, a remoção de nitrogênio amoniacal manteve-se estável e elevada ao longo de todo o período de monitoramento, apresentando concentração no permeado sempre abaixo de 1 mg L^{-1} para todas estratégias operacionais.

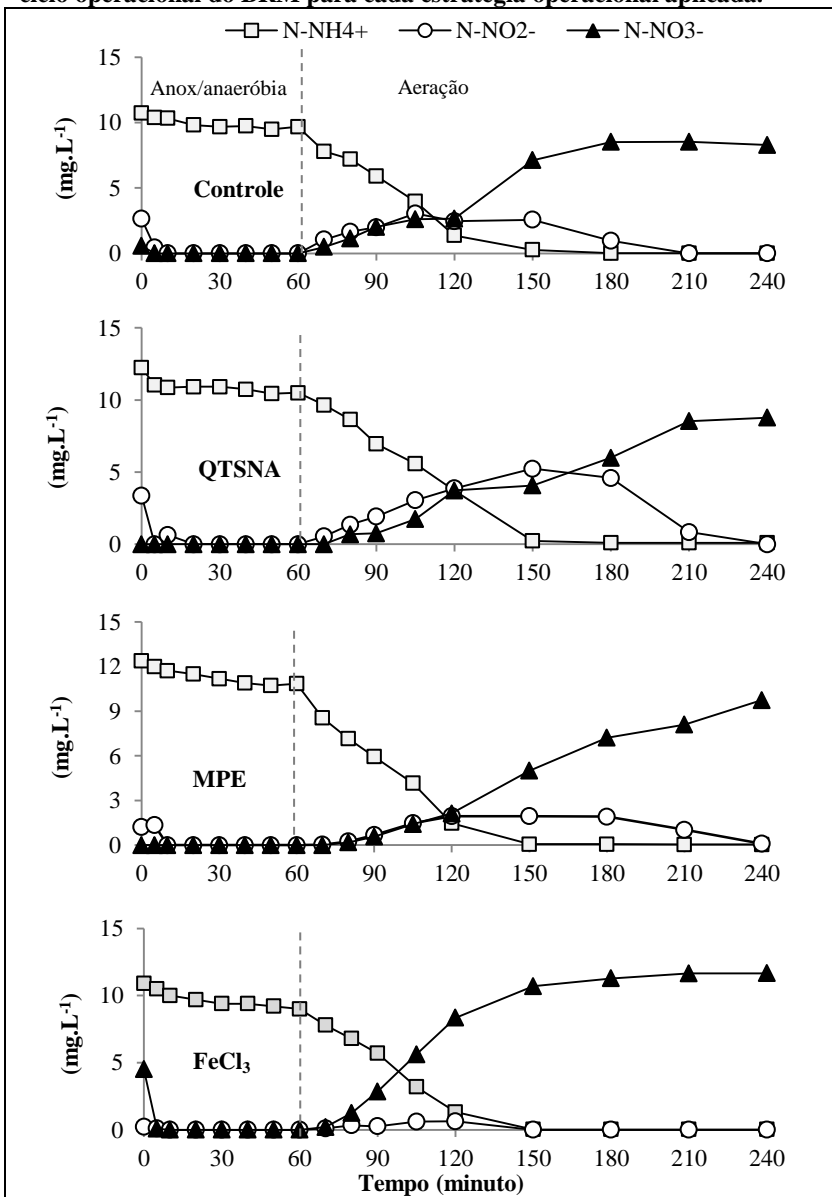
Figura 4. 58 – Concentração de N-NH_4^+ no esgoto e permeado e respectivas eficiências de remoções para cada agente químico utilizado.



4.4.2.1 Comportamento do nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato no BRM

A Figura 4. 59 apresenta o resultado do monitoramento de um ciclo operacional do reator para cada estratégia operacional aplicada, tomados como representativos para cada ocasião. A análise em questão facilita a visualização das transformações da matéria nitrogenada (N-NH_4^+ , N-NO_2^- e N-NO_3^-) durante as fases anox/anaeróbia e aeróbia do reator.

Figura 4. 59 – Concentrações de $N-NH_4^+$, $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$ ao longo de um ciclo operacional do BRM para cada estratégia operacional aplicada.



Nota-se inicialmente a ocorrência do processo de desnitrificação dos óxidos de nitrogênio provenientes do ciclo anterior. Observa-se que a desnitrificação se completa em apenas 5 minutos após o início da etapa anox/anaeróbia para todas as estratégias, tendo em vista que as concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- não são mais detectadas a partir de então.

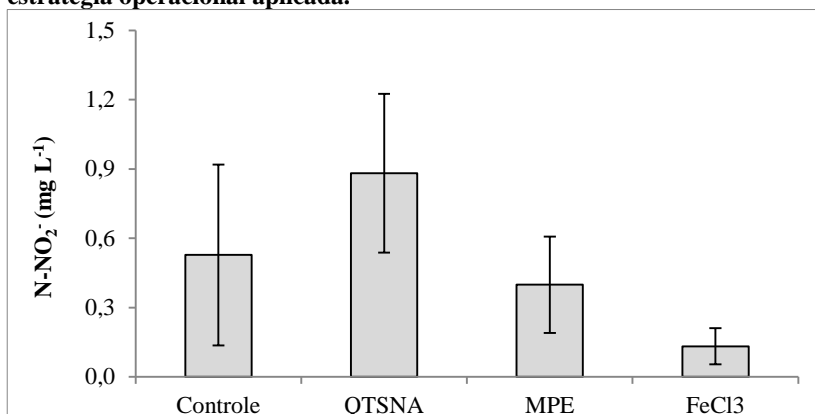
Com o início da etapa aeróbia ($t=60$ min), verifica-se a ocorrência do decaimento do N-NH_4^+ , levando novamente a formação de N-NO_2^- (nitritação) e N-NO_3^- (nitratção) no licor misto do reator.

Observa-se que o processo de oxidação da amônia é finalizada após uma hora e meia do início da etapa aeróbia ($t=150$ min) para todas as estratégias. Nesse período, as velocidades de consumo de N-NH_4^+ observadas foram de 7,7, 6,8, 9,4 e 7,7 $\text{mgN-NH}_4^+ \text{ h}^{-1}$ para a estratégia controle, quitosana, MPE e FeCl_3 , respectivamente. Apesar da pequena variação, os valores indicam que a velocidade de oxidação de N-NH_4^+ foi afetada negativamente durante a operação com quitosana e positivamente durante a aplicação do MPE em relação à estratégia controle, enquanto que durante a aplicação do FeCl_3 a velocidade de nitritação não foi afetada.

As análises de ciclo revelam também diferentes perfis de concentrações de nitrito durante a fase aeróbia para cada estratégia operacional, sendo observados os valores máximos desse composto de 2,6, 5,2, 2,1 e 0,63 para as estratégias controle e com aplicação de quitosana, MPE e FeCl_3 , respectivamente. Nota-se que a aplicação do FeCl_3 apresentou menor concentração de nitrito e que a aplicação da quitosana resultou em maior concentração desse composto, enquanto que para a estratégia com MPE o valor obtido é semelhante ao da estratégia controle.

Os resultados apresentados na Figura 4. 60 mostram que os diferentes perfis de concentração de nitrito observado nas análises de ciclo se refletiram nas respectivas concentrações desse composto no permeado do BRM para cada estratégia.

Figura 4 . 60 – Valores médios de N-NO_2^- no permeado do BRM para cada estratégia operacional aplicada.



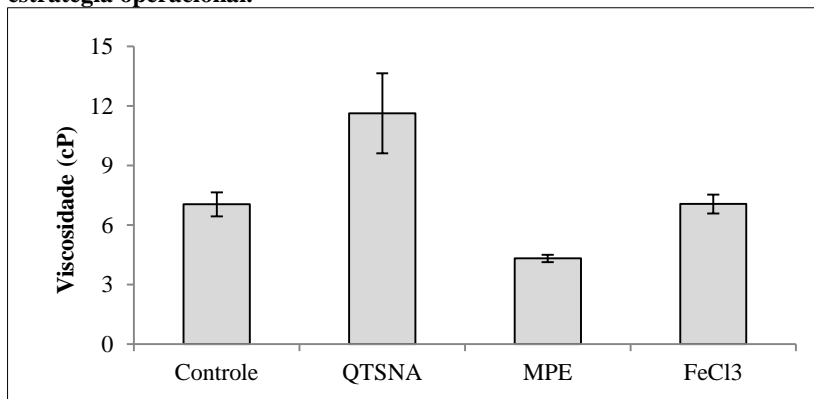
Brons *et al* (1991) reportam que o ferro sob a forma de Fe^{2+} pode reagir com o nitrito, formando óxido nítrico e Fe^{3+} . Embora tenha sido utilizado o FeCl_3 , que quando ionizado produz a forma Fe^{3+} , a forma Fe^{2+} pode ter sido produzida no reator durante a fase anóx/anaeróbia, que por apresentar condições redutoras, favorece a formação do Fe^{2+} . Assim, a menor concentração de nitrito na estratégia com FeCl_3 pode ser decorrente da sua reação com o Fe^{2+} . Além disso, o pH durante a estratégia em questão foi menor em relação as demais, com valor médio de 7,3 (Tabela 4.27). Tal condição torna o processo biológico de conversão do NO_2^- a NO_3^- mais favorável, tendo em vista que o pH está situado dentro faixa ótima 7,2 a 7,6 reportada por Alleman (1984). Tais resultados podem justificar a menor concentração de nitrito observada durante a estratégia com FeCl_3 .

Tabela 4. 27 - Valores médios de pH, temperatura e oxigênio dissolvido no final da fase aeróbia do BRM e relação DQO/Ntotal do esgoto para cada estratégia operacional.

	pH	Temperatura	OD	DQO/Ntotal
Controle	8,2	19,8	6,6	10,5
QTSNA	8,1	20,1	6,5	11,1
MPE	7,9	19,9	6,5	11,5
FeCl3	7,3	20,2	6,6	11,6

Analisando os resultados apresentados na Figura 4. 61, é possível perceber que a aplicação da quitosana resultou em uma maior viscosidade do licor misto, com valor médio de $11,6 \pm 2,1$ cP enquanto que para as estratégias controle, MPE e FeCl_3 o valores médios observados foram de $7,04 \pm 0,6$, $4,3 \pm 0,2$, $7,06 \pm 0,5$ cP, respectivamente.

Figura 4 . 61 – Valores médios da viscosidade do licor misto para cada estratégia operacional.



Judd (2006) reporta que uma maior viscosidade tende a dificultar a transferência de oxigênio no licor misto, retardando, por consequência, a sua utilização pelos microrganismos aeróbios. Iversen *et al* (2009) observaram tal comportamento a partir da aplicação de quitosana em BRM como agente floculante. Os autores verificaram que o coeficiente de transferência de oxigênio ($K_L a$) foi 14% menor durante a aplicação da quitosana em relação a estratégia controle. Dessa maneira, a maior viscosidade do licor misto verificada no presente trabalho sob a aplicação da quitosana pode ter prejudicado a atividade das bactérias nitrificantes, seja no processo de oxidação da amônia, seja na conversão do nitrito para nitrato. Assim, a menor velocidade de consumo de N-NH_4^+ e a maior concentração de N-NO_2^- na estratégia com quitosana podem estar associadas a maior viscosidade do licor misto nessa ocasião, que prejudicou a transferência de oxigênio e por consequência, o processo aeróbio de nitrificação.

É importante observar que a menor viscosidade do licor misto ocorreu durante a estratégia com MPE, que como já discutido, apresentou a maior velocidade de oxidação de nitrogênio amoniacal.

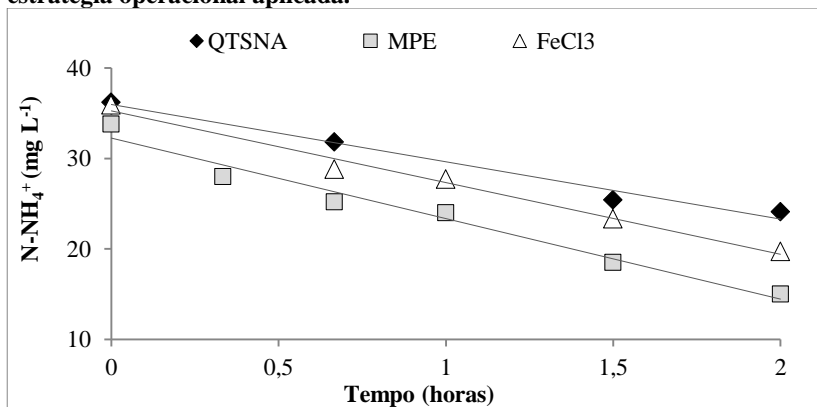
Tal resultado reforça a hipótese de que a viscosidade teve influência sobre a atividade das bactérias nitrificantes.

Apesar da constância nos valores de OD reportados na Tabela 4.23, é importante ressaltar que esses valores são referentes ao final da etapa de aeração, que não necessariamente representam a dificuldade em difundir oxigênio durante todo o ciclo.

4.4.2.2 Ensaios de bancada para determinação da velocidade de consumo de amônia (VCA) e velocidade de consumo de nitrato (VCN).

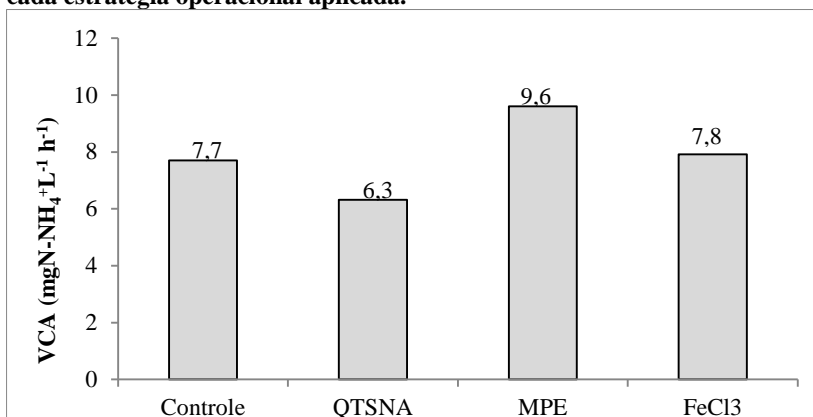
A Figura 4. 62 apresenta o perfil de decaimento do $N-NH_4^+$ obtido nos ensaios de bancada para determinação da velocidade de consumo de amônia (VCA) para cada agente químico utilizado.

Figura 4 . 62 – Perfil do decaimento de $N-NH_4^+$ durante os ensaios para determinação da velocidade de consumo de amônia (VCA) em cada estratégia operacional aplicada.



A partir da regressão linear dos resultados, foram obtidas as VCAs de 6,3, 9,6 e 7,8 $mgN-NH_4^+ h^{-1}$ para as estratégias com quitosana, MPE e FeCl₃, respectivamente. A Figura 4. 63 apresenta tais resultados, considerando também o valor obtido na estratégia controle.

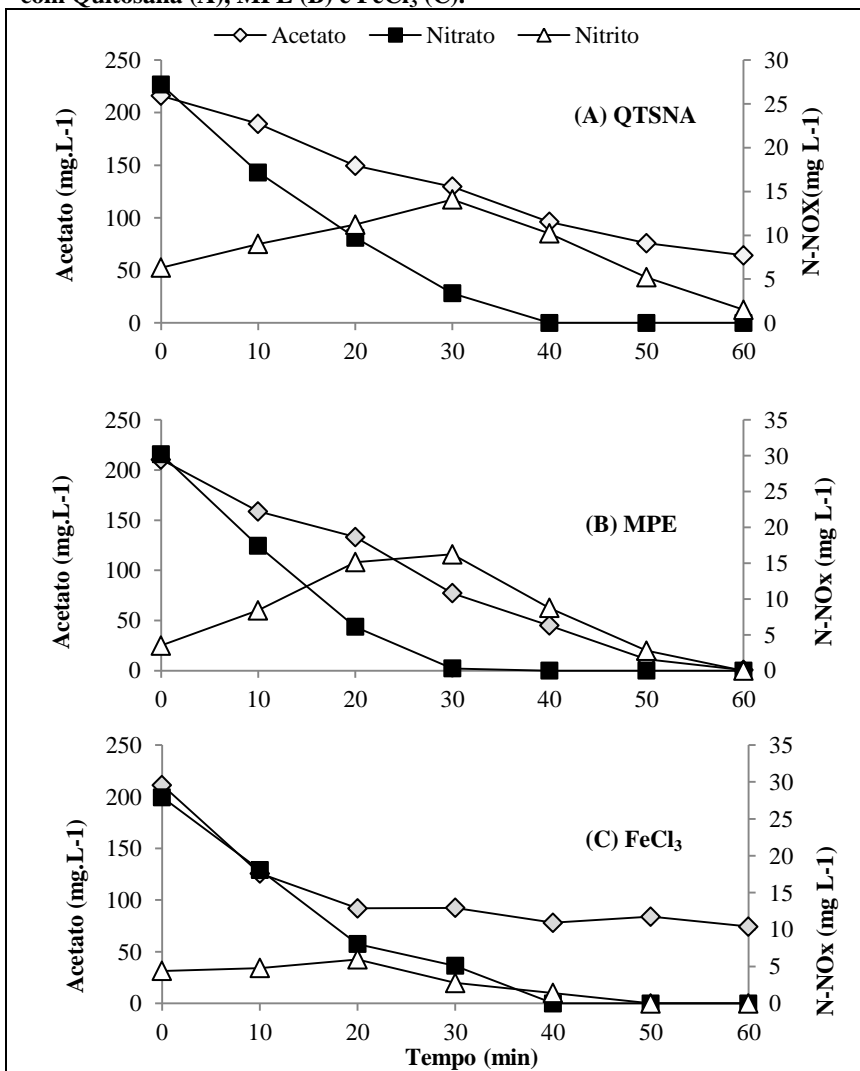
Figura 4 . 63 – Valores da velocidade de consumo de amônia (VCA) para cada estratégia operacional aplicada.



Os ensaios de bancada mostram que o processo de oxidação da amônia foi positivamente afetado durante a aplicação do MPE e negativamente durante a aplicação da quitosana, ao passo que a aplicação do FeCl₃ resultou em ligeiro aumento em relação a estratégia controle. Tais resultados estão de acordo com o comportamento verificado no reator, reforçando os resultados obtidos durante as análises de ciclo para cada estratégia, conforme discutido no item 5.4.2.1.

A Figura 4.64 apresenta simultaneamente os perfis das concentrações de N-NO₃⁻, N-NO₂⁻ e acetato obtidos nos ensaios de bancada para determinação da velocidade de consumo de nitrato (VCN) para cada agente químico utilizado.

Figura 4 . 64 – comportamento do N-NO_3^- , N-NO_2^- e acetato durante os ensaios para determinação da velocidade de consumo de nitrato (VCN) com Quitosana (A), MPE (B) e FeCl_3 (C).



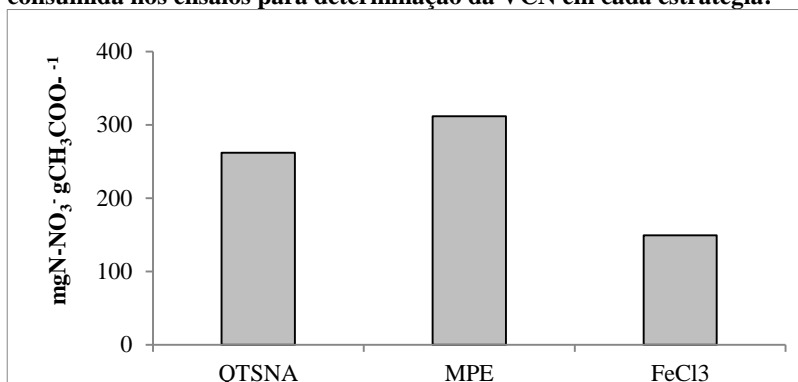
Observa-se que o processo de redução do nitrato ocorreu para as três estratégias com aplicação dos agentes químicos. Nota-se que o decaimento do nitrato é mais acentuado sob a aplicação do MPE, tendo em vista que sua concentração não é mais detectada a partir do tempo 30 minutos, ao passo que para a quitosana e para o FeCl_3 esse comportamento só ocorre a partir do tempo 40 minutos. Tais resultados indicam que a VCN foi mais intensa durante a aplicação do MPE, demonstrando um melhor desempenho da desnitrificação nessa ocasião.

Avaliando-se o comportamento do nitrito, se percebe um perfil de concentração diferente desse composto durante a aplicação do FeCl_3 . Verificam-se concentrações mais baixas de nitrito durante todo o ensaio com FeCl_3 quando comparado aos ensaios das estratégias com quitosana e MPE. Além disso, observa-se também que o decaimento do acetato praticamente não ocorre a partir do tempo 20 minutos na estratégia com FeCl_3 . No entanto, se percebe que tanto a redução do nitrito quanto a de nitrato continua a se desenvolver, mesmo sem consumo de acetato, diferentemente do que se observa nos ensaios das estratégias com quitosana e MPE. Tal comportamento sugere que o processo de desnitrificação biológica não foi o único mecanismo responsável pela redução do nitrito e do nitrato durante a estratégia com FeCl_3 .

Conforme já comentado, o Fe^{2+} pode interferir na estabilidade do nitrito. De acordo com Philips et al (2003), a adição de sais de ferro em sistemas de lodos ativados pode resultar na reação de quimiodesnitrificação, em que o Fe^{2+} reage com NO_2^- , produzindo óxido nítrico (NO). Além disso, o autor acrescenta que o nitrato também pode interagir com o Fe^{2+} , servindo como aceptor de elétrons durante a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} sob condições anóxicas. Dessa maneira, entende-se que durante a estratégia com FeCl_3 a redução de nitrito e de nitrato ocorreu também via quimiodesnitrificação, e não apenas via desnitrificação biológica conforme ocorrido nas estratégias com quitosana e MPE.

A Figura 4. 65 apresenta a relação entre a massa de nitrato removido e a massa de acetato consumido nos ensaios para determinação da VCN para cada agente químico.

Figura 4 . 65 - Relação da massa de N-NO_3^- reduzida por massa de acetato consumida nos ensaios para determinação da VCN em cada estratégia.

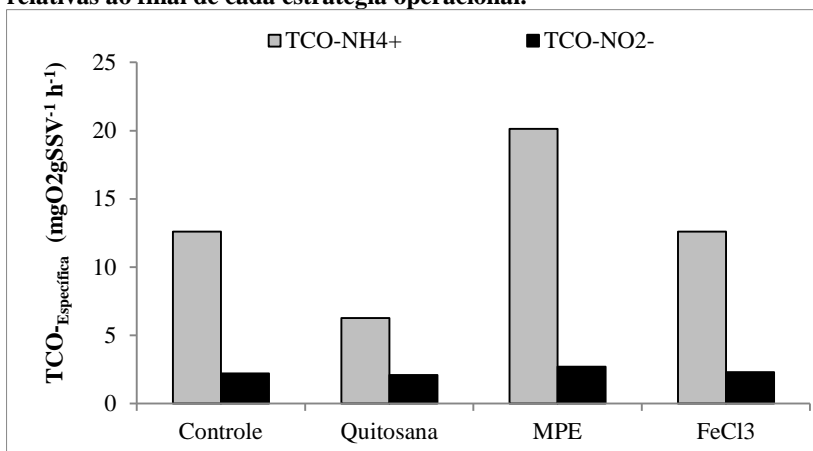


Os resultados mostram um menor consumo de acetato por massa de nitrato removida durante a utilização do FeCl_3 , apresentando nesse caso uma relação de $149,4 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{gCH}_3\text{COO}^-^{-1}$, ao passo que com quitosana e MPE as relações obtidas foram de 262,1 e 311,9 $\text{mgN-NO}_3^- \cdot \text{gCH}_3\text{COO}^-^{-1}$. O menor valor da relação sob a aplicação do FeCl_3 evidencia que neste caso a remoção do nitrato foi menos dependente da desnitrificação biológica quando comparado as demais estratégias. Tal comportamento reforça a hipótese da ocorrência da quimiodesnitrificação durante a estratégia com FeCl_3 .

4.4.2.3 Ensaios de respirometria com a biomassa

A Figura 4. 66 apresenta os valores da TCO autotrófica específica das bactérias oxidadoras de amônia (TCO-NH_4^+) e das bactérias oxidadoras de nitrito (TCO-NO_2^-) relativos ao final de cada estratégia operacional.

Figura 4 . 66 – TCO autotrófica específica das bactérias oxidadoras de amônia (TCO-NH₄⁺) e das bactérias oxidadoras de nitrito (TCO-NO₂⁻) relativas ao final de cada estratégia operacional.



Os valores da TCO-NH₄⁺ obtidos para as estratégias controle e com aplicação da quitosana, MPE e FeCl₃ foram 12,6, 6,2, 20,1 e 12,6 mgO₂ gSSV⁻¹ h⁻¹, respectivamente. Tendo por base a TCO-NH₄⁺ verificada na estratégia controle, se percebe que taxa de consumo de oxigênio das bactérias oxidadoras de amônia foi positivamente afetada durante a estratégia com MPE e negativamente durante a estratégia com quitosana, ao passo que durante a estratégia com FeCl₃ esse parâmetro não foi afetado. Tal comportamento é semelhante ao observado nos ensaios de bancada para determinação da VCA e também ao observado nas análises de ciclo do BRM, em que se verificaram melhor desempenho da oxidação da amônia durante a estratégia com MPE e uma menor sob a aplicação da quitosana.

Em relação a TCO-NO₂⁻, os valores obtidos foram de 2,2, 2,1, 2,7, 2,3 mgO₂ gSSV⁻¹ h⁻¹ para estratégias controle e com aplicação da quitosana, MPE e FeCl₃, respectivamente. Embora com menor variação, a TCO-NO₂⁻ também apresentou maior valor durante a utilização do MPE e o menor durante a utilização da quitosana.

Conforme já discutido, dos parâmetros usualmente reportados como interferentes no processo de nitrificação, apenas a viscosidade do licor misto apresentou variação significativa entre as diferentes estratégias, com maior valor sob a aplicação da quitosana e o menor sob a aplicação do MPE. O fato de a quitosana ser um composto natural e não tóxico

(RHAZI et al, 2002) descarta possibilidade de inibição ao crescimento das bactérias oxidadoras de amônia durante a sua aplicação no reator, não tendo, portanto, relação com o menor valor da TCO-NH₄⁺ observado. Sendo assim, é provável que o maior valor da viscosidade do licor misto sob a estratégia com quitosana e o menor sob a estratégia com MPE tenham contribuído para os diferentes comportamentos da TCO-NH₄⁺ nessas estratégias.

4.4.3 Remoção de Fósforo

A Tabela 4.28 apresenta as concentrações médias de fósforo total (P_{total}) no esgoto e permeado do BRM, bem como as respectivas eficiências médias de remoção para cada estratégia operacional aplicada.

Tabela 4. 28 - CPV aplicada e concentrações médias de P_{total} no esgoto e permeado e respectivas eficiências de remoção para cada estratégia.

Estratégia	Agente químico	CPV (mgP _{total} L ⁻¹ dia ⁻¹)	P _{total} Esgoto (mg.L ⁻¹)	P _{total} Permeado (mg.L ⁻¹)	Efic (%)
Controle	--	8,9 ±2,1	7,4 ±1,7	1,6 ±0,5	75,9
E-4	QTSNA	8,8 ±1,1	7,4 ±0,95	2,1 ±1,5	70,1
E-5	MPE	8,9 ±1,6	7,4 ±1,3	1,4 ±0,5	80,2
E-6	FeCl ₃	8,8 ±1,3	7,3 ±1,1	0,7 ±0,5	89,2

Os resultados mostram que a remoção do fósforo foi otimizada durante a adição de MPE e FeCl₃, atingindo eficiências médias de 80,2 e 89,2%, respectivamente, ao passo que na estratégia com quitosana tal eficiência foi reduzida, apresentando o valor médio 70,1%, abaixo portanto da remoção média de 75,9% verificada na estratégia controle.

A análise de variância dos resultados revela que existem evidências de diferença significativa na remoção de fósforo total a partir da utilização dos agentes químicos em relação à estratégia Controle, ao nível de significância de 5%. A aplicação do teste Tukey aos resultados obtidos indica existência de diferença significativa entre a estratégia Controle e a estratégia com FeCl₃, tendo em vista que nesse caso o valor de $p=0,02$ está abaixo do valor de α ao nível de significância de 5%. Por outro lado, a comparação, a partir do teste de Tukey, da estratégia Controle com as demais (E-4 e E-5) não encontrou evidências de

diferença significativa, uma vez que o valor de p nesses casos ficou acima do valor de α , também ao nível de 5% de significância. Pode-se concluir, portanto, que, dos agentes químicos utilizados, o FeCl_3 foi estatisticamente aquele que resultou na remoção de fósforo total mais significativa em relação a estratégia Controle.

Apesar da análise estatística não encontrar diferença significativa entre a remoção de fósforo nas estratégias controle e com quitosana, os resultados das análises de ciclo e ensaios de bancada mostraram um menor desempenho do processo de P-Absorção durante a aplicação da quitosana, o que justificaria o menor rendimento na remoção de P_{total} nessa estratégia. Tais resultados serão apresentados e discutidos 5.4.3.1, assim como demais abordagens sobre o processo EBPR para cada agente químico utilizado, de modo a melhor compreender as eficiências de remoções obtidas em cada caso.

4.4.3.1 Desempenho do processo EBPR entre as fases do reator

A Tabela 4.29 apresenta as concentrações médias de P-PO_4^{3-} no licor misto do BRM nas fases de enchimento, anox/anaeróbia e aeróbia para cada estratégia operacional aplicada.

Tabela 4. 29 – Concentração média de P-PO_4^{3-} ao final das fases de enchimento, anóxica/anaeróbia e aeróbia do reator para todas as estratégias operacionais aplicadas.

Estratégia operacional	Enchimento ($\text{mg P-PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$)	Anox/anaeróbia ($\text{mg P-PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$)	Aeróbia ($\text{mg P-PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$)
Controle	5,4±2,7	18,2±5,5	0,2±0,3
QTSNA	5,9±2,4	18,1±5,9	0,1±1,3
MPE	4,2±0,9	16,6±5,4	0,01±0,04
FeCl_3	3,5±2,4	10,9±3,7	0,01±0,04

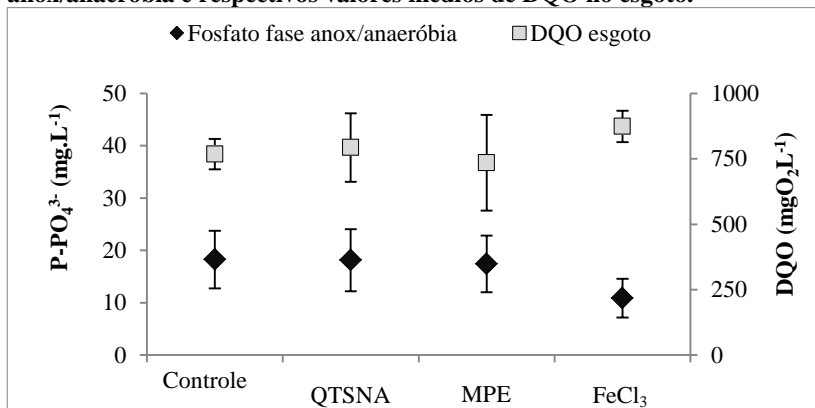
Os resultados indicam que o processo EBPR ocorreu em todas as estratégias operacionais, com aumento da concentração de P-PO_4^{3-} no licor misto durante a fase anox/anaeróbia (P-Liberação) e redução durante a fase aeróbia (P-Absorção).

Nota-se que a concentração de P-PO_4^{3-} ao final da fase aeróbia se aproxima de zero para todas as situações, indicando um processo de Pabsorção foi completo nas diferentes estratégias utilizadas.

Os resultados mostram também que as concentrações de $P-PO_4^{3-}$ na fase anox/anaeróbia foram semelhantes nas estratégias controle e com aplicação de quitosana e MPE, apresentando os valores médios de 18,2, 18,1 e 17,4 $mg L^{-1}$, respectivamente. Por outro lado, sob a aplicação do $FeCl_3$, a concentração obtida situou-se abaixo das demais, com valor médio de $P-PO_4^{3-}$ de 10,9 $mg L^{-1}$. Tais resultados indicam que o processo de P-liberação foi menos intenso na estratégia com $FeCl_3$.

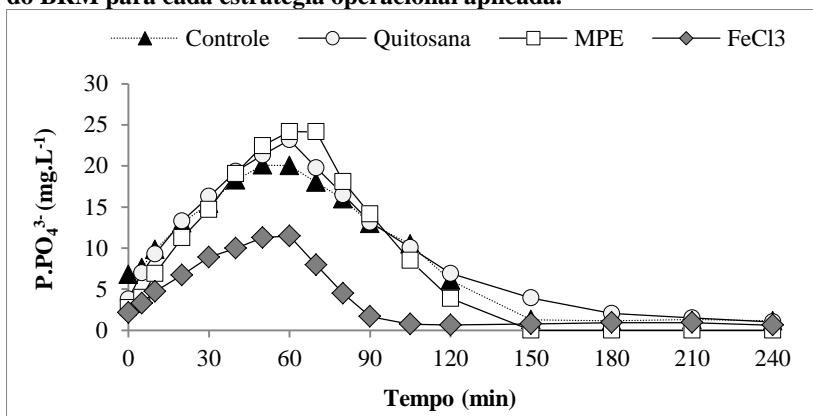
Por se tratar de um processo heterotrófico, o mecanismo de P-liberação torna-se dependente da disponibilidade de matéria orgânica para que ele se desenvolva (Metcalf e Eddy, 2003). Conforme pode-se visualizar na Figura 4. 67, o menor valor do P-liberação sob a estratégia com $FeCl_3$ parece não ser decorrente da limitação de substrato, tendo em vista que nessa ocasião a DQO do esgoto foi inclusive maior que o observado nas demais estratégias.

Figura 4 . 67 – Valores médios de $P-PO_4^{3-}$ no licor misto do BRM na fase anox/anaeróbia e respectivos valores médios de DQO no esgoto.



A partir dos resultados das análises de ciclo do reator, apresentados na Figura 4.68, pode-se melhor visualizar o desempenho do processo de P-liberação e P-absorção em cada estratégia operacional e assim melhor compreender o desempenho do BRM em cada ocasião.

Figura 4 . 68 – Perfil da concentração de $P-PO_4^{3-}$ em um ciclo operacional do BRM para cada estratégia operacional aplicada.



Nota-se claramente que as concentrações de $P-PO_4^{3-}$ no licor misto do BRM durante a estratégia com $FeCl_3$ estão situadas abaixo daquelas observadas nas estratégias controle e com aplicação de quitosana e MPE. Em decorrência, a velocidade do processo de P-liberação durante fase anox/anaeróbia para a estratégia com $FeCl_3$ foi menor, com valor de $9,3 \text{ mgP L}^{-1} \text{ h}^{-1}$, enquanto que na estratégia controle e com aplicação de quitosana e MPE as velocidades observadas foram de $17,4$, $19,4$ e $21,4 \text{ mgP L}^{-1} \text{ h}^{-1}$, respectivamente (Tabela 4.30).

Os resultados indicam que o processo de P-liberação pelas PAOs foi parcialmente inibido durante a aplicação do sal metálico $FeCl_3$. Comportamento semelhante foi observado por Liu et al (2011), em que os autores verificaram, a partir de ensaios de bancada, que a aplicação de sais de alumínio e ferro inibiu parcialmente o processo de P-liberação. Do mesmo modo, de Haas et al (2001) verificaram que a aplicação de uma mistura de cloreto ferroso e cloreto férrico ($FeCl_2-FeCl_3$) em sistema de lodos ativados inibiu o processo EBPR em até 25%. Apesar dos trabalhos mencionados, pouca informação existe na literatura a cerca desse comportamento. Ainda não está claro se ele decorre de um efeito puramente biológico ou químico. Liu et al (2011) comentam que os diversos mecanismos químicos e físico-químicos envolvidos na remoção de fósforo através de reações químicas e biológicas são complexas, o que dificulta o seu entendimento. Tal situação remete a necessidade de maiores investigações sobre o tema.

Tabela 4. 30 – Velocidades de P-Liberação e P-Absorção observados durante as análises de ciclo para cada estratégia aplicada.

	Unidade	P-Liberação	P-Absorção
Controle	mgP L ⁻¹ h ⁻¹	17,4	12,7
QTSNA	mgP L ⁻¹ h ⁻¹	19,4	10,8
MPE	mgP L ⁻¹ h ⁻¹	21,4	15,2
FeCl ₃	mgP L ⁻¹ h ⁻¹	9,30	19,6

É possível perceber também a partir da análise de ciclo que o processo de P-absorção durante a fase aeróbia variou para cada estratégia aplicada. Nota-se que a concentração de fosfato durante a estratégia com FeCl₃ se aproxima de zero em apenas 45 minutos (t=105 min) após o início da etapa aeróbia. Já para as estratégias controle e com aplicação de MPE, tal comportamento só ocorre após 90 minutos (t=150 min) do início da etapa aeróbia, e para a estratégia com quitosana só após 150 minutos (t=210 min). Em decorrência, a velocidade do processo de P-absorção foi maior na estratégia com FeCl₃, com valor de 19,6 mgP L⁻¹ h⁻¹, enquanto que na estratégia controle e com aplicação da quitosana e MPE as velocidades observadas foram de 12,7, 10,8 e 15,2 mgP L⁻¹ h⁻¹, respectivamente

Os resultados das análises de ciclo indicam que a presença dos agentes químicos afetou os processos de P-Liberação e P-Absorção de maneiras diferentes. A utilização do FeCl₃ resultou na menor velocidade de P-Liberação, mas, por outro lado, apresentou a maior velocidade de P-absorção. No caso da quitosana, a velocidade do P-Liberação só foi menor do que a observada na estratégia com MPE, mas, no entanto, sua velocidade de P-absorção foi a menor entre todas as estratégias.

Conforme visto no Item 4.2.3.2 do Capítulo II, no processo EBPR, maiores valores de P-liberação tendem a resultar em maiores valores de P-absorção, ou seja, tais processos são proporcionais. Contudo, os resultados obtidos a partir da utilização dos agentes químicos, especialmente no caso da quitosana e do FeCl₃, sugerem que o desempenho de tais processos foram independentes.

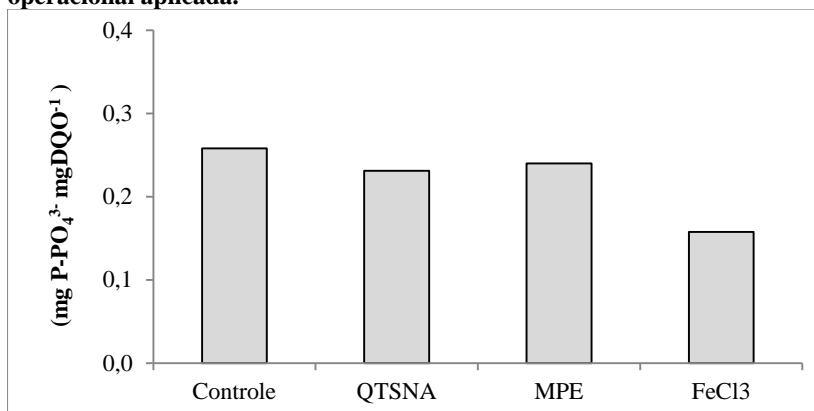
Na realidade, há que se considerar nesse caso a existência de dois mecanismos distintos envolvidos na remoção de fósforo: o processo EBPR e a precipitação/adsorção química.

Como se sabe, o processo EBPR ocorre inicialmente a partir da metabolização da matéria orgânica, sob a forma de ácidos graxos voláteis, pelas PAOs durante a fase anaeróbia (Bassin *et al.*, 2012),

enquanto que a remoção química envolve a interação do agente químico com o fosfato, seja via precipitação ou adsorção (Caravelli *et al.*, 2012), sem que haja o consumo de carbono orgânico. Portanto, um maior consumo de carbono orgânico nessa fase pode indicar um maior desempenho do processo de P-Liberação que, posteriormente, na fase aeróbia, conduziria a um maior valor do processo biológico de P-Absorção. Nessa situação, o processo EBPR seria considerado predominante frente ao processo químico.

A Figura 4.69 apresenta os valores médios da relação entre a massa de $P-PO_4^{3-}$ liberada na fase anox/anaeróbia pela massa de DQO consumida para cada estratégia operacional aplicada.

Figura 4 . 69 – Valores médios da relação de fosfato liberado por DQO consumida na fase anox/anaeróbia do BRM para cada estratégia operacional aplicada.



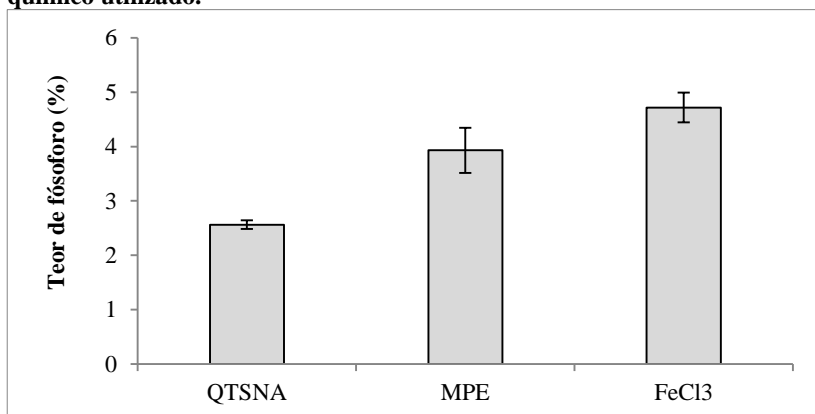
Nota-se que dos agentes químicos utilizados, o MPE e a quitosana apresentaram a relação de $P_{\text{Liberação}}/DQO_{\text{consumida}}$ mais próxima daquela observada na estratégia controle, com valores médios de 0,24 e 0,23 $mgP-PO_4^{3-} \text{ mgDQO}^{-1}$, enquanto que para a estratégias com $FeCl_3$ a relação media obtida foi de 0,16 $mgP-PO_4^{3-} \text{ mgDQO}^{-1}$.

A maior relação de $P_{\text{Liberação}}/DQO_{\text{consumida}}$ nas estratégias com MPE e quitosana sugere que a remoção do fosfato durante a fase aeróbia nesses casos foi predominantemente biológica, enquanto que na estratégia com $FeCl_3$, que apresentou a menor relação $P_{\text{Liberação}}/DQO_{\text{consumida}}$, a remoção do fosfato na fase aeróbia pode tido maior contribuição dos processos químicos, como a precipitação do fosforo sob a forma fosfato férrico

(FePO_4) e a adsorção aos hidróxidos de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) (Takács, *et al*, 2006). Tal hipótese justificaria o rápido decaimento do fosfato durante a fase aeróbia dessa estratégia (Figura 4.68), mesmo apresentando durante a fase anox/anaeróbia um baixo desempenho do processo de P-Liberação.

É interessante observar que o teor de fósforo na biomassa foi maior durante a aplicação do FeCl_3 (Figura 4.70), com valor médio de $4,7 \pm 0,4\%$, enquanto que para as estratégias com quitosana e MPE os teores médios observados foram de $2,5 \pm 0,1\%$ e $3,9 \pm 0,5\%$, respectivamente. Considerando o menor desempenho do processo EBPR sob a aplicação do FeCl_3 , supõe-se então que a maior quantidade de fósforo na biomassa nessa ocasião ocorreu devido a precipitação e/ou adsorção química do fósforo junto a biomassa em detrimento ao processo de P-absorção via PAO.

Figura 4 . 70 – Teor de fósforo (%) por massa de SSV para cada agente químico utilizado.



No caso da quitosana, que apresentou uma relação de $P_{\text{Liberação}}/DQO_{\text{consumida}}$ semelhante ao da estratégia com MPE, esperava-se que o processo de P-Absorção também fosse elevado, da mesma maneira como ocorreu na estratégia com MPE. No entanto, tal situação não se verificou, pois a velocidade de P-Absorção (Tabela 4.26) foi a menor entre todas as estratégias aplicadas. Entende-se que o menor desempenho do processo de P-absorção com a aplicação da quitosana esteja associado a maior viscosidade do licor misto nessa ocasião, que

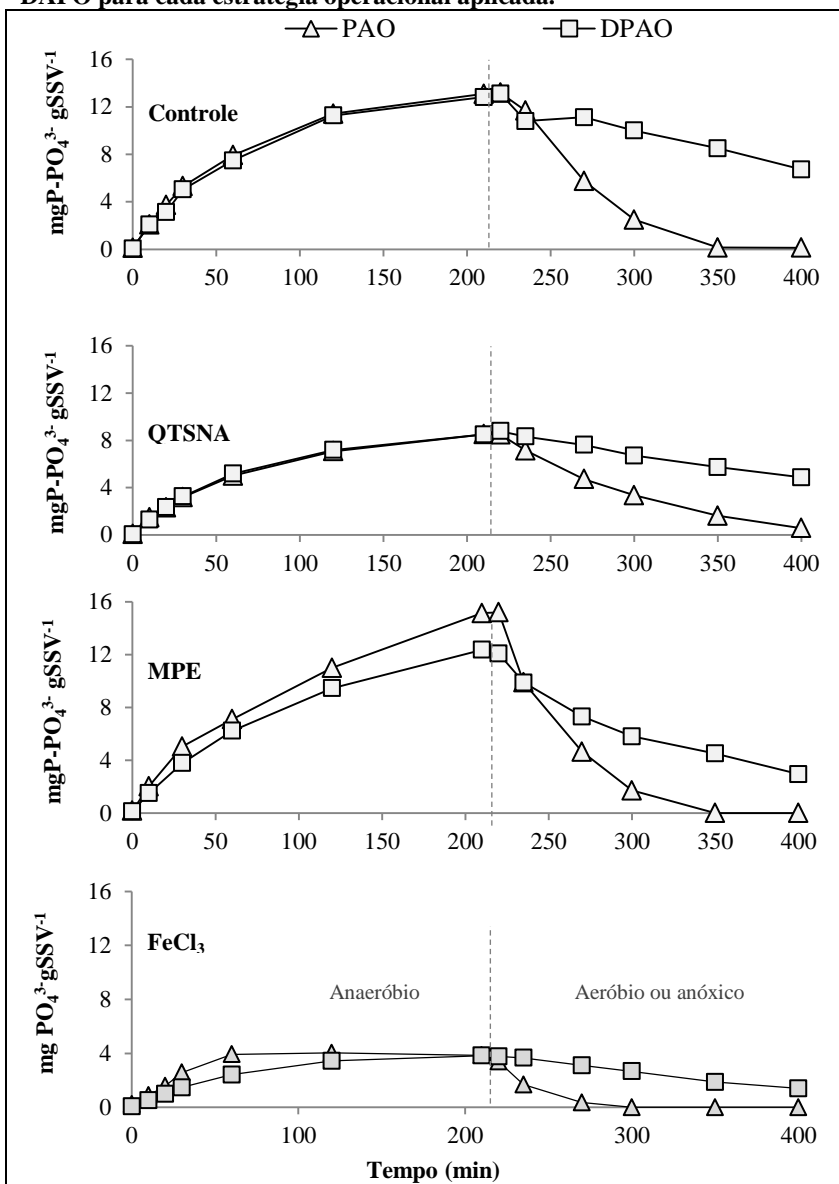
conforme discutido no item 5.4.2.1, prejudica transferência de oxigênio aos processos aeróbios. O menor teor de fósforo na biomassa nessa ocasião reforça o menor desempenho das PAOs no processo de P-absorção sob a aplicação da quitosana. Tais resultados justificam o menor desempenho do BRM na remoção de fósforo durante essa estratégia, fazendo com que o reator apresentasse uma eficiência média de remoção abaixo inclusive da estratégia controle.

4.4.3.2 Atividade dos organismos acumuladores de fósforo e organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes (DPAO).

A Figura 4. 71 apresenta os resultados dos ensaios para determinação da atividade dos organismos acumuladores de fósforo (PAO) e organismos acumuladores de fósforo desnitrificantes (DPAO) para cada estratégia operacional aplicada.

Nota-se o aumento da concentração de fosfato durante a fase anaeróbia, e, posteriormente, durante as fases aeróbia e anóxica se verifica o decaimento da concentração de fosfato para todas as estratégias aplicadas. Tal comportamento indica a ocorrência do processo e EBPR e demonstra também que o processo de P-Absorção ocorreu via PAO e DPAO nas diferentes estratégias estudadas.

Figura 4 . 71 – Comportamento do P-Liberação e P-Absorção via PAO e DAPO para cada estratégia operacional aplicada.



A partir do decaimento do fosfato, calculou-se a velocidade do processo de P-Absorção para o ensaio sob condições aeróbias (PAO) e sob condições anoxicas (DPAO). Os resultados são apresentados na Tabela 4.31.

Tabela 4. 31 – Valores de P-Absorção via PAOs e DPAOs para estratégia operacional aplicada

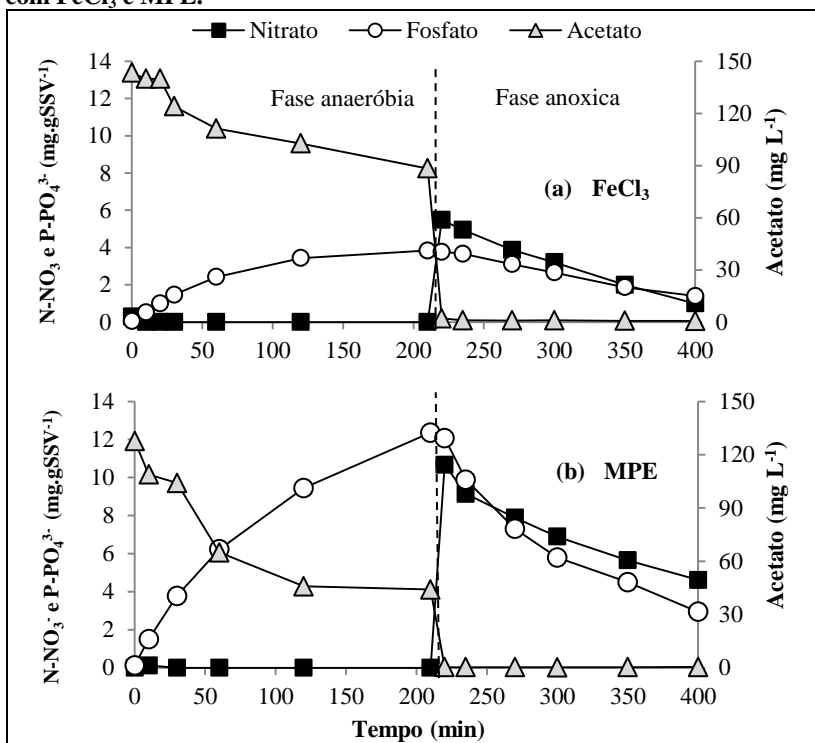
	PAO (mgP-PO ₄ ³⁻ .g ⁻¹ SSV.h ⁻¹)	DPAO (mgP-PO ₄ ³⁻ .g ⁻¹ SSV.h ⁻¹)	DPAO/PAO (%)
Controle	7,3	1,7	23
QTSNA	3,8	1,4	37
MPE	13,5	6,3	46
FeCl₃	5,3	0,7	13

Nota-se a maior capacidade de absorção de fosfato pelas PAOs em relação às DPAOs para todas as estratégias. Dos agentes químicos utilizados, o MPE foi aquele que resultou no P-Absorção mais elevado, seja via PAO ou DPAO, com valores de 13,5 e 6,3 mgP-PO₄³⁻.g⁻¹SSV.h⁻¹, respectivamente.

Nota-se também que a utilização do FeCl₃ apresentou o menor valor de P-Absorção via DPAO, com valor de 0,85 mgP-PO₄³⁻.g⁻¹SSV.h⁻¹, resultando na relação DPAO/PAO de 13%. Tal resultado indica que a remoção de biológica de fosforo utilizando o nitrato como acceptor de elétrons foi prejudicada durante a aplicação do FeCl₃, resultando na menor relação DPAO/PAO entre todas as estratégias utilizadas.

A Figura 4. 72 apresenta os perfis das concentrações de nitrato, fosfato e acetato durante o ensaio para determinação da atividade das DPAOs na estratégia com FeCl₃ e também para a estratégia com MPE, que, por apresentar a maior atividade, foi tomada como comparativa.

Figura 4.72 – Perfil das concentrações de nitrato, fosfato e acetato durante o ensaio para determinação da atividade das DPAOs para as estratégias com FeCl_3 e MPE.



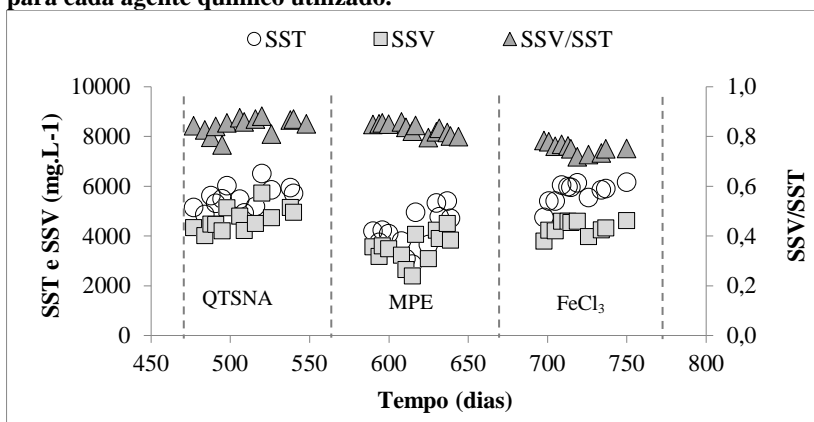
Observa-se a partir da Figura 4.72(a) um contínuo decaimento do nitrato na fase anóxica do ensaio, com velocidade de consumo desse composto de $5,02 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Tal valor é semelhante a velocidade de $5,3 \text{ mg L}^{-1}$ observada na fase anóxica da estratégia com MPE (Figura 4.72(b)). Contudo, a remoção de fosforo via DPAO na estratégia com FeCl_3 foi 7,5 vezes menor em relação a estratégia com MPE. Tais resultados sugerem que o consumo de nitrato no ensaio da estratégia com FeCl_3 foi realizado por outro mecanismo que não a remoção via DPAO. A ausência de acetato durante a fase anóxica descarta a possibilidade de desnitrificação biológica. É Provável então que o consumo de nitrato nesse caso tenha ocorrido pelo processo de quimiodenitrificação, conforme já discutido no Item 4.4.2.1. Dessa

maneira, o baixo rendimento das DPAOs na estratégia com FeCl_3 pode estar associado a competição pelo nitrato entre o processo químico e o biológico.

4.4.4 Evolução e bioatividade da biomassa no BRM

A Figura 4. 73 apresenta o comportamento dos sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) no licor misto do BRM, bem como a relação SSV/SST para cada agente químico utilizado.

Figura 4. 73 - Evolução no teor de SST e SSV e respectiva relação SSV/SST para cada agente químico utilizado.



Nota-se que o teor de SSV no BRM foi mais elevado durante a estratégia com quitosana, apresentando nesse período o valor médio de 4705 mg L⁻¹, enquanto que nas estratégias com MPE e FeCl₃ os teores médios observados foram de 3560 e 4203 mg L⁻¹, respectivamente.

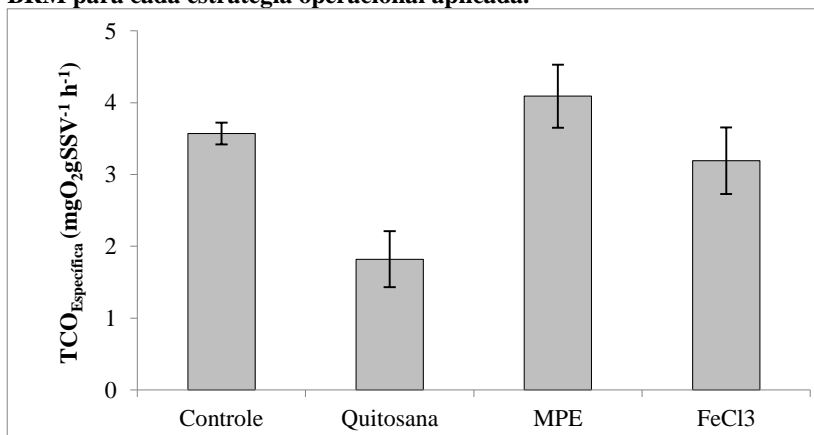
O maior teor de SSV durante a utilização da quitosana pode estar associado ao fato desse agente químico ser composto essencialmente por matéria orgânica e se apresentar sob a forma de flocos. Além disso, embora ela seja classificada como biodegradável, a sua biodegradabilidade em sistemas de lodos ativados é bastante lenta (Sashiwa, 2014), o que pode indicar que parte do SSV nessa estratégia era decorrente da quitosana adicionada.

Os resultados mostram também que a relação SSV/SST foi semelhante nas estratégias com quitosana e MPE, sendo observados os

valores médios de 0,85 e 0,83, respectivamente, enquanto que na estratégia com FeCl_3 , o valor médio obtido foi de 0,75. Tais valores indicam uma maior fração inerte da biomassa durante a utilização do FeCl_3 , sugerindo que a sua aplicação aumenta o teor de sólidos fixos no reator, enquanto que os polímeros quitosana e MPE mantêm uma maior fração orgânica na biomassa.

Alterações na bioatividade dos microrganismos aeróbios, avaliada em relação a $\text{TCO}_{\text{Específica}}$ endógena, também foram observadas no reator para cada estratégia aplicada, conforme pode-se visualizar na Figura 4.74.

Figura 4 . 74 – Valores médios da $\text{TCO}_{\text{Específica}}$ endógena da biomassa do BRM para cada estratégia operacional aplicada.

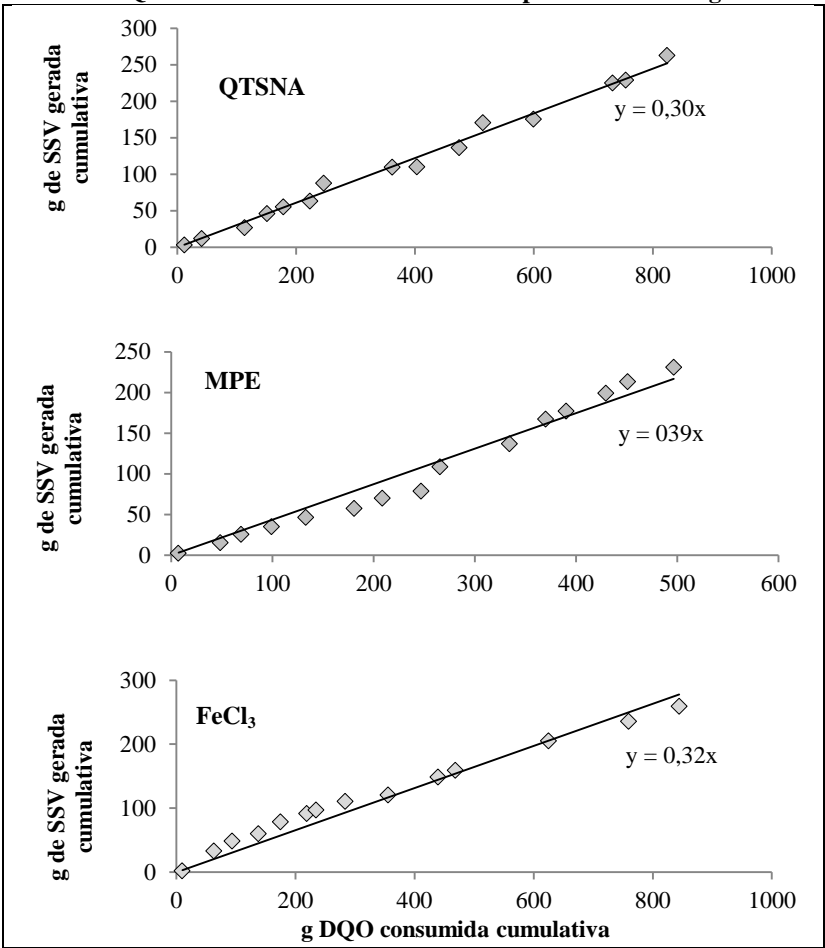


Nota-se que a utilização da quitosana e do FeCl_3 resultaram em uma $\text{TCO}_{\text{específica}}$ endógena abaixo daquela observada na estratégia controle, com valores médios de 1,82 e 3,19 $\text{mgO}_2\text{gSSV}^{-1}\text{h}^{-1}$, respectivamente, contrariamente ao comportamento observado na estratégia com MPE, em que se verificou o valor médio da $\text{TCO}_{\text{específica}}$ endógena de 4,09 $\text{mgO}_2\text{gSSV}^{-1}\text{h}^{-1}$.

Os resultados indicam que dentre os agentes químicos utilizados, o MPE foi aquele que resultou em uma biomassa mais ativa no BRM. Os valores do coeficiente de produção celular ($Y_{\text{observado}}$), obtidos a partir da regressão linear entre a massa cumulativa de SSV gerada e a massa cumulativa de DQO consumida, também apontam para esse mesmo comportamento. Conforme pode-se visualizar na Figura 4.75, os valores

de $Y_{\text{observado}}$ para as estratégias com aplicação de quitosana, MPE e FeCl_3 foram de 0,30, 0,39 e 0,32 gSSV gDQO^{-1} , respectivamente.

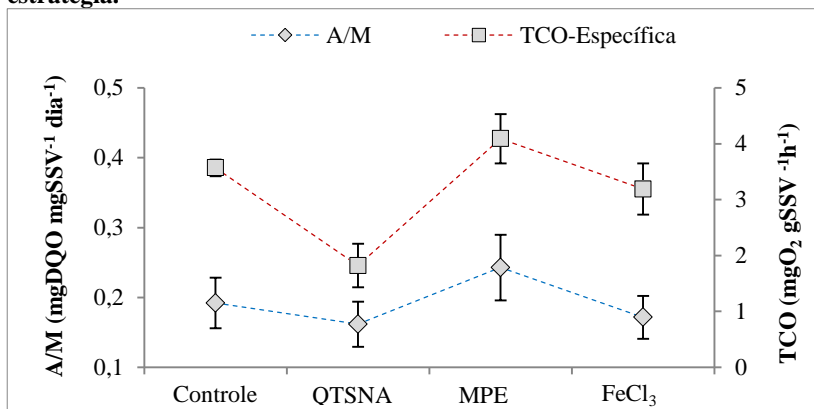
Figura 4 . 75 – Regressão linear entre a massa de SSV gerada cumulativa e massa de DQO consumida cumulativa no BRM para cada estratégia.



Como se sabe, a atividade metabólica da biomassa é dependente da disponibilidade de substrato à sua utilização. Nesse sentido, vale destacar a importância da relação A/M no comportamento da TCO e na produção celular.

Conforme pode-se visualizar na Figura 4.76, as variações nos valores médios da $TCO_{Específica}$ endógena de cada estratégia foram acompanhadas pelos respectivos valores médios da relação A/M. Tal comportamento sugere que a maior atividade da biomassa sob a aplicação do MPE pode ser decorrente da maior relação A/M, que nesse período apresentou o valor médio de $0,24 \text{ mgDQO mgSSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$, enquanto que sob a aplicação da quitosana, que apresentou a menor TCO endógena, a relação A/M observada foi de $0,16 \text{ mgDQO mgSSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$.

Figura 4.30 – Valores médios e desvio padrão da $TCO_{Específica}$ endógena da biomassa do reator e respectivos valores da relação A/M para cada estratégia.



A menor TCO endógena sob a aplicação da quitosana observada na presente pesquisa contraria os resultados obtidos por Iversen *et al* (2009). Esses autores verificaram que a sua utilização como floculante em BRM resultou em uma TCO endógena maior entre sete agente químicos utilizados, incluindo o FeCl₃ e o MPE. No entanto, no estudo em questão, a quitosana foi previamente diluída em ácido láctico para aumentar sua solubilidade, e por se tratar de um ácido orgânico, pode ter servido de substrato aos microrganismos. Tal situação naturalmente contribui para uma maior relação A/M durante a sua aplicação. De fato, os autores verificaram que de 50-80% do aumento da TCO endógena com quitosana estava associado ao ácido láctico, que na presente pesquisa, não foi adicionado.

4.4.5 Conclusões

A presente pesquisa avaliou os efeitos da adição de três diferentes agentes químicos (quitosana, MPE e FeCl_3) no desempenho de um BRM voltado a remoção de matéria orgânica e nutrientes de esgoto sanitário.

Os resultados indicaram que a adição desses agentes químicos teve pouca influência no desempenho do BRM quanto a remoção de matéria orgânica, apresentando em todas as estratégias eficiências médias de remoção de DQO de 97%.

Da mesma maneira, a remoção de nitrogênio total no BRM também foi pouco afetada com a adição dos agentes químicos, sendo verificadas eficiências médias de remoção desse parâmetro sempre próximas a 87%. Apesar disso, ensaios de bancada revelaram que o processo de nitrificação foi afetado durante a aplicação da quitosana, apresentando nesse caso uma menor velocidade de oxidação da amônia e uma menor taxa de consumo de oxigênio por esse grupo de bactérias. Além disso, foram observadas evidências de que parte do nitrato presente no reator foi removido via quimiodenitrificação durante a adição do FeCl_3 , em detrimento da desnitrificação biológica.

A remoção de fósforo total, por sua vez, foi afetada pela adição dos agentes químicos no BRM. Observou-se que a utilização do MPE e do FeCl_3 aumentaram a remoção desse nutriente, ao passo que a adição de quitosana prejudicou, tendo por base os resultados da estratégia controle. O menor rendimento na estratégia com quitosana foi decorrente do menor valor do P-Absorção na fase aeróbia, atribuído por sua vez a maior dificuldade em transferir oxigênio durante essa estratégia, devido a maior viscosidade do licor misto. Por outro lado, a utilização do FeCl_3 resultou em maior rendimento na remoção desse nutriente, com eficiência média de remoção de 89%. Apesar do melhor desempenho com cloreto férrico, verificou-se que o processo biológico de P-liberação foi parcialmente inibido durante a aplicação desse sal metálico, de onde se conclui que a maior eficiência de remoção de fósforo obtida nessa estratégia foi devido a sua precipitação química.

De maneira geral, entende-se que o MPE foi aquele que apresentou os resultados mais satisfatórios, pois dos agentes químicos utilizados, esse foi o único que apresentou melhorias, em relação a estratégia controle, para todos os parâmetros envolvidos nos processos de nitrificação/desnitrificação e de remoção biológica de fósforo, foco da presente pesquisa. Por outro lado, a adição da quitosana retardou a

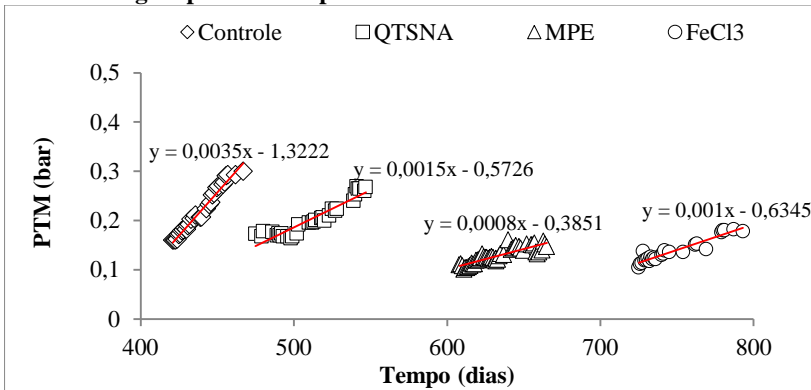
velocidade dos processos biológicos aeróbios, face ao aumento da viscosidade do licor misto a partir de sua aplicação.

4.5 SEÇÃO V: EFEITOS DA APLICAÇÃO DE QUITOSANA, MPE E FeCl_3 NA FILTRABILIDADE DO LICOR MISTO, COLMATAÇÃO DAS MEMBRANAS E PROPRIEDADES DO LODO EM BRM.

4.5.1 Comportamento da Pressão transmembrana (PTM) do BRM e Ensaio de Filtração de Bancada (MFI)

A Figura 4.77 apresenta o comportamento da pressão transmembrana (PTM) referente ao período de operação de cada estratégia aplicada.

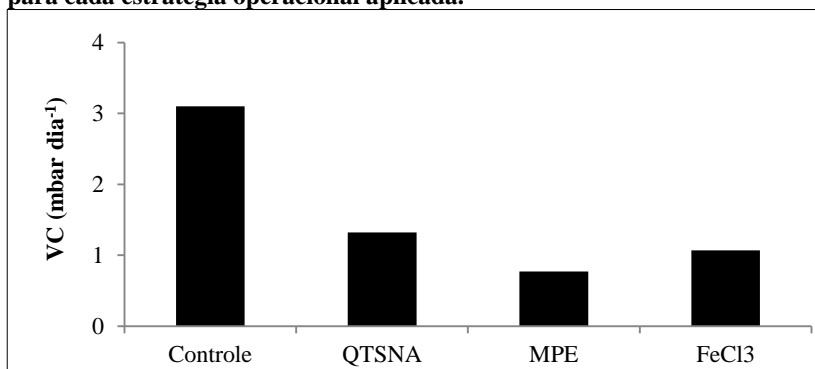
Figura 4 . 77 – Comportamento da pressão transmenbrana (PTM) para cada estratégia operacional aplicada.



É possível perceber um crescimento menos acentuado da PTM nas estratégias com os agentes químicos quando comparado ao observado na estratégia controle. Tal comportamento indica que a velocidade de colmatação (VC) foi atenuada a partir da aplicação de tais compostos, apresentando valores de 1,32, 0,77 e 1,1 mbar dia⁻¹ com aplicação de QTSNA, MPE e FeCl_3 , respectivamente, enquanto que na estratégia controle a VC observada foi de 3,1 mbar dia⁻¹.

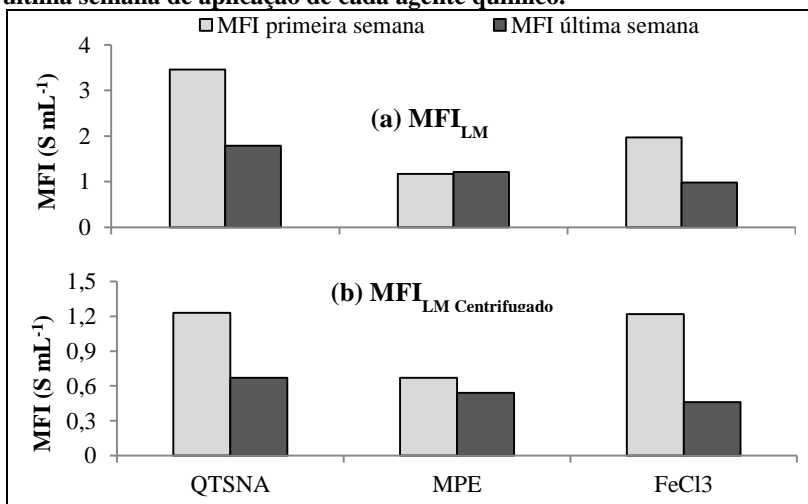
Os resultados demonstram que a aplicação dos agentes químicos foi benéfica para o desempenho das membranas, sobretudo para o MPE, em que a redução da VC foi de aproximadamente quatro vezes em relação a estratégia controle. A Figura 4. 78 apresenta os valores da VC para cada estratégia, em que pode-se melhor visualizar a redução da VC mencionada.

Figura 4 . 31 – Velocidade de colmatção (VC) das membranas do BRM para cada estratégia operacional aplicada.



A Figura 4.79 apresenta os resultados do ensaio de filtração de bancada MFI, referente a primeira e última semana de aplicação de cada agente químico. Os ensaios foram realizados com filtração do licor misto (MFI_{LM}) e filtração do sobrenadante do licor misto (MFI_{LM-Centrifugado}), obtido mediante prévia centrifugação.

Figura 4 . 32 – Valores de (a) MFI_{LM} e (b) MFI_{LM-Centrifugado} na primeira e última semana de aplicação de cada agente químico.



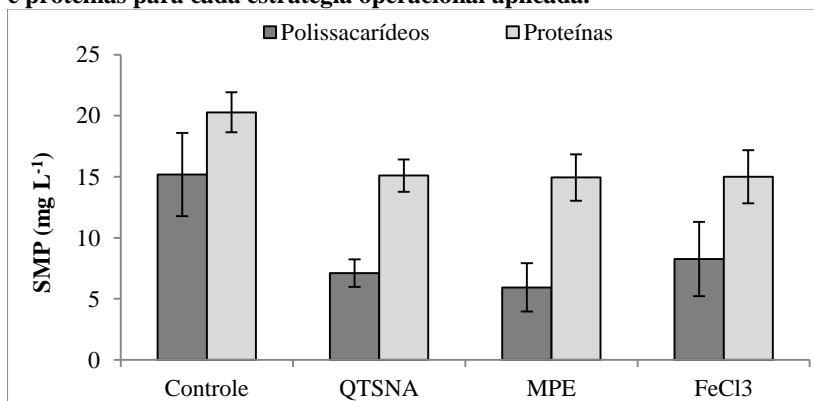
MFI_{LM}: índice de incrustação da membrana referente a filtração do licor misto sem centrifugação. MFI_{LM-Centrifugado}: Índice de incrustação da membrana referente à filtração do licor misto após centrifugação.

Os resultados mostram que o MPE foi aquele que apresentou já na primeira semana de aplicação o menor valor de MFI, seja o MFI_{LM} , seja o $MFI_{LM-Centrifugado}$, com valores de 1,17 e 0,67 $s mL^{-1}$, respectivamente. Tais resultados indicam que nessa estratégia as membranas do BRM operaram sob uma condição de melhor filtrabilidade do licor misto desde a primeira semana de aplicação desse agente químico, o que naturalmente conduz a um processo de colmatação das membranas menos acentuado, justificando assim a menor velocidade de colmatação das membranas do reator observado para essa estratégia. Tal propriedade potencializa a utilização do MPE em situações pontuais, em que a filtrabilidade do licor misto tenha sido prejudicada devido à algum problema operacional ou na composição do esgoto, tendo em vista que a sua utilização é capaz de recuperar a permeabilidade da membrana logo após a sua adição.

4.5.2 Produtos microbianos solúveis (SMP) e teor de matéria orgânica no licor misto do BRM.

A Figura 4. 80 apresenta os valores médios das concentrações de SMP, em termos de polissacarídeos e proteínas, no licor misto do reator para cada estratégia aplicada.

Figura 4 . 80 – Concentrações médias de SMP em termos de polissacarídeos e proteínas para cada estratégia operacional aplicada.

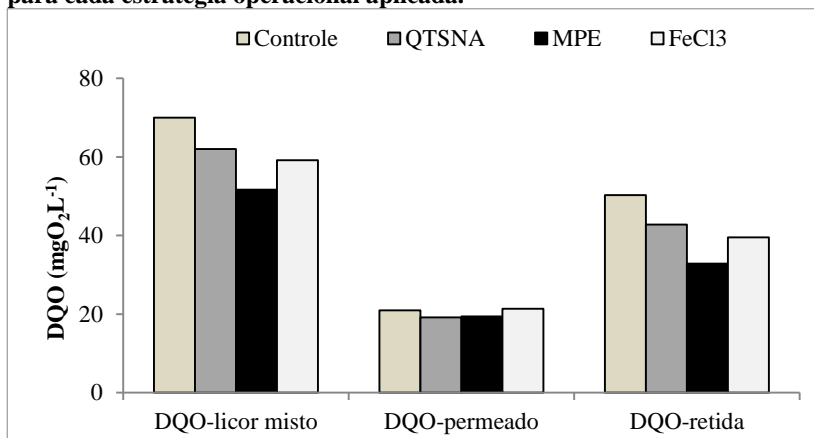


Nota-se uma redução na concentração de proteínas e polissacarídeos para os três agentes químicos aplicados em relação a estratégia controle.

A redução alcançada na concentração de proteínas foi bastante semelhante para os três agentes químicos, com valores médios de 15,1, 14,9 e 15,0 mg L⁻¹, para quitosana, MPE e FeCl₃, respectivamente, enquanto que na estratégia controle o valor observado foi de 20,3 mg L⁻¹. Já para os polissacarídeos, as concentrações obtidas apresentaram maiores variações, sendo observado os valores médios de 7,1, 5,9 e 8,3 mg L⁻¹ para a estratégia com quitosana, MPE e FeCl₃, respectivamente, enquanto que na estratégia controle o valor médio foi de 15,1 mg L⁻¹.

A menor concentração de SMP no licor misto a partir da aplicação dos agentes químicos pode indicar uma menor concentração de matéria orgânica dissolvida no reator, e por consequência, um menor teor de matéria orgânica ser filtrada/retida pelas membranas do BRM. De fato, conforme pode-se visualizar na Figura 4.81, se percebe uma redução da DQO solúvel no licor misto (final da fase aeróbia) a partir da aplicação dos agentes químicos. Em decorrência, a DQO retida pelas membranas também é menor, apresentando os valores médios de retenção de 43, 32 e 39 mgO₂ L⁻¹ para as estratégias com quitosana, MPE e FeCl₃, respectivamente, enquanto que na estratégia controle o valor médio de retenção foi de 50 mgO₂ L⁻¹.

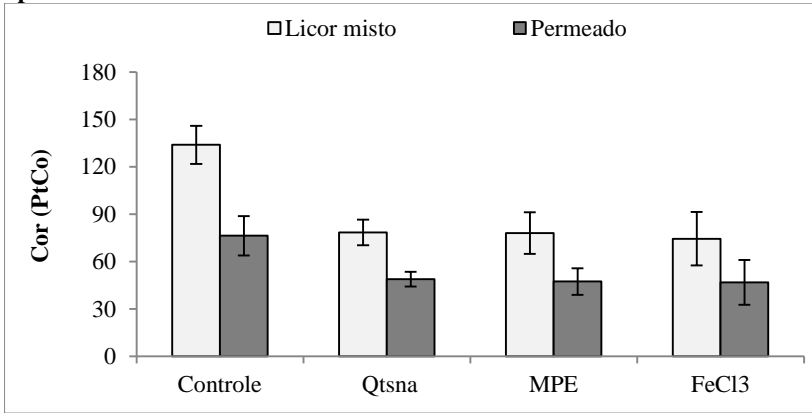
Figura 4 . 81 – Valores médios da DQO solúvel do licor misto (final da aeração) e permeado e respectivos valores de DQO retida pela membrana para cada estratégia operacional aplicada.



A cor verdadeira do licor misto também foi reduzida a partir da aplicação dos agentes químicos, conforme pode-se visualizar na Figura

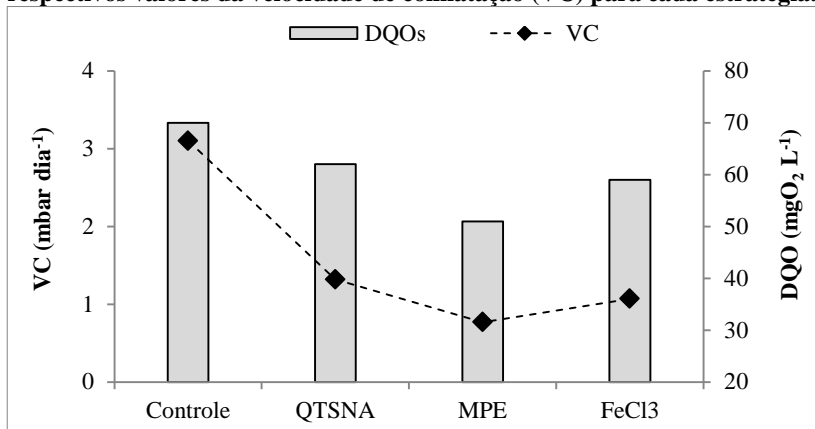
4.82, o que indica uma redução no teor de compostos solúveis a serem filtrados pelas membranas do BRM em relação a estratégia controle.

Figura 4 . 33 – Valores médios e desvio padrão da cor verdadeira do licor misto (final da aeração) e permeado do BRM para cada estratégia operacional.



É interessante observar que a redução no teor de matéria orgânica no licor misto foi acompanhada pela redução da velocidade de colmatação das membranas, conforme pode-se visualizar na Figura 4.83. Nota-se que a menor VC foi obtida durante a aplicação do MPE, período em que se verificou o menor teor de DQO no licor misto do BRM, enquanto que a maior VC foi observada na estratégia controle, a qual apresentou o maior valor médio de DQO. Fica evidente, portanto, que o processo de colmatação das membranas foi afetado pela variação da DQO solúvel no licor misto e que a menor colmatação na estratégia com MPE pode ter sido decorrente do menor teor de matéria orgânica dissolvida.

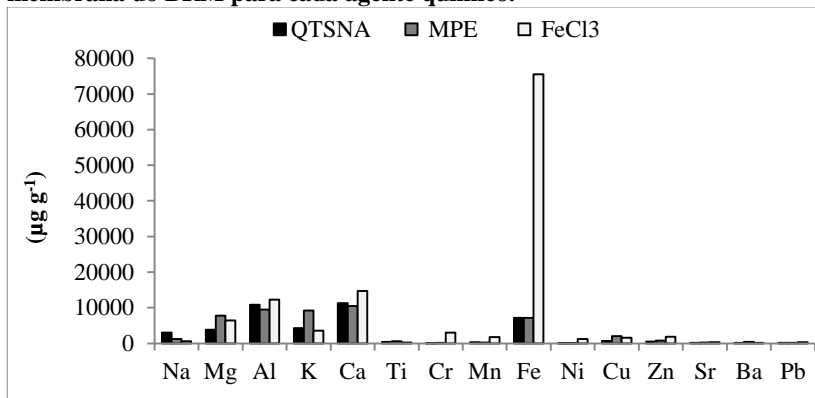
Figura 4 . 34 – Valores médios da DQO solúvel no licor misto do BRM e respectivos valores da velocidade de colmatação (VC) para cada estratégia.



4.5.3 Colmatação inorgânica das membranas

A Figura 4. 84 apresenta os resultados da quantificação de metais presentes no biofilme formado sobre a superfície das membranas durante o período de aplicação de cada agente químico. As concentrações são expressas em massa de metal por massa seca de biofilme.

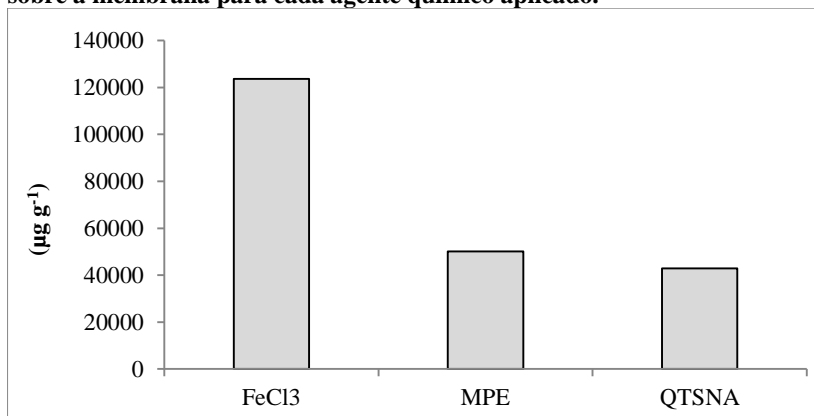
Figura 4. 35 – Concentração de metais no biofilme formado sobre a membrana do BRM para cada agente químico.



Nota-se que dos metais detectados, o magnésio, o alumínio, o potássio, o cálcio e o ferro foram os que apresentam maiores concentrações para os três agentes químicos utilizados. Entre esses metais, é nítido a maior presença de ferro na estratégia com FeCl_3 , apresentando uma concentração desse metal dez vezes maior em relação as estratégias com quitosana e MPE. Além disso, a concentração de alumínio, cálcio, cromo, manganês, níquel e zinco também foi superior na estratégia com FeCl_3 , contribuindo para uma maior concentração total de metais para a estratégia com FeCl_3 , conforme pode-se visualizar na Figura 4. 85.

Os resultados apontam para uma maior presença de metais junto à membrana durante a estratégia com FeCl_3 . Tal situação indica que nessa estratégia a colmatação inorgânica foi mais proeminente quando comparado as demais, sendo esse resultado atribuído principalmente a elevada concentração de ferro no biofilme, em que apenas esse metal correspondeu a 38% da concentração entre todos o metais avaliados nessa estratégia.

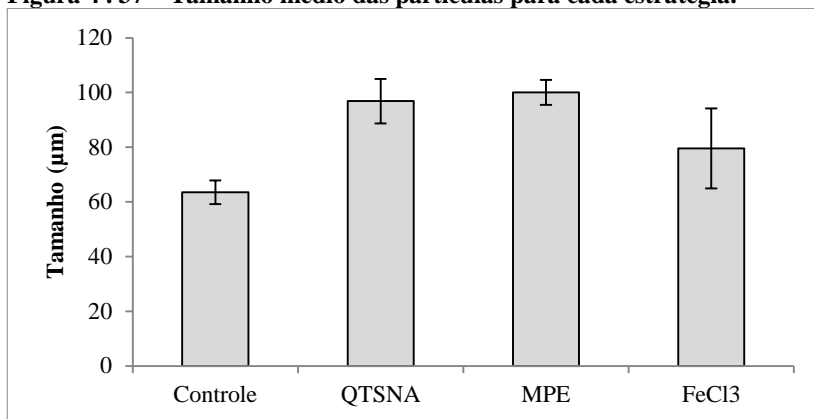
Figura 4. 36 – Concentração total dos metais avaliados no biofilme formado sobre a membrana para cada agente químico aplicado.



4.5.4 Características da biomassa do BRM

A Figura 4. 86 apresenta os valores médios do tamanho dos flocos biológicos para cada estratégia operacional aplicada, obtidos a partir da análise de granulometria a laser.

Figura 4 . 37 – Tamanho médio das partículas para cada estratégia.

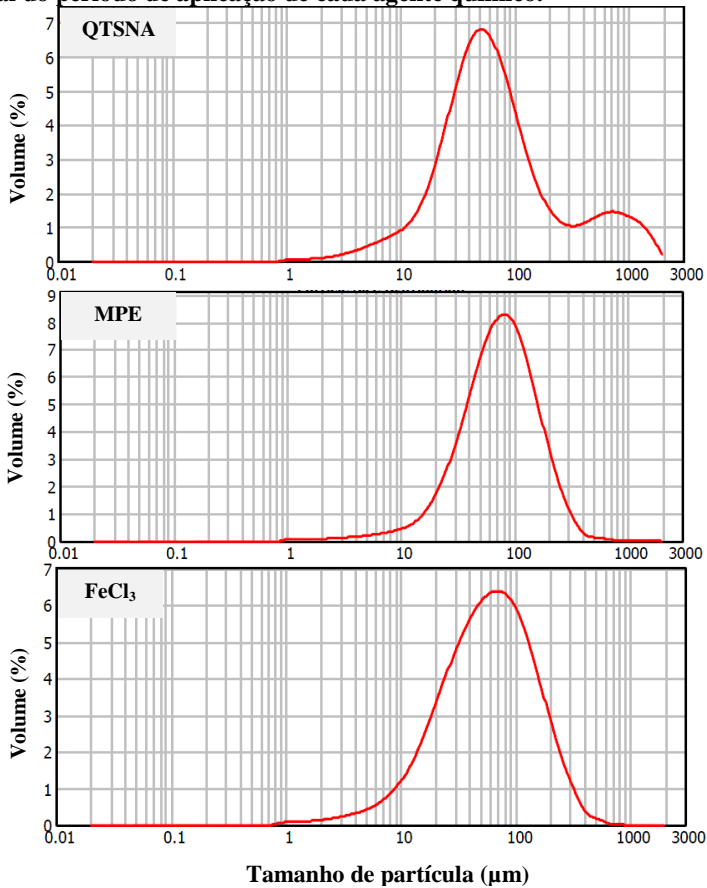


Nota-se que a utilização dos agentes químicos aumentou o tamanho médio dos flocos em relação a estratégia controle, sendo observado os valores de 96,8, 100,1 e 79,6 µm para a quitosana, MPE e FeCl₃, respectivamente, enquanto que na estratégia controle o tamanho médio obtido foi de 63,5 µm.

Os resultados mostram que a utilização do MPE foi aquele que resultou no maior tamanho médio dos flocos. A formação de flocos maiores tende a facilitar o processo de filtração em BRMs, conferindo uma menor resistência a passagem do permeado e um processo de colmatação das membranas menos intenso (Lim e Bai, 2003). Dessa maneira, o maior tamanho de floco na estratégia com MPE pode ter contribuído para a menor velocidade de colmatação observada nessa ocasião, conforme discutido no item 5.5.1.

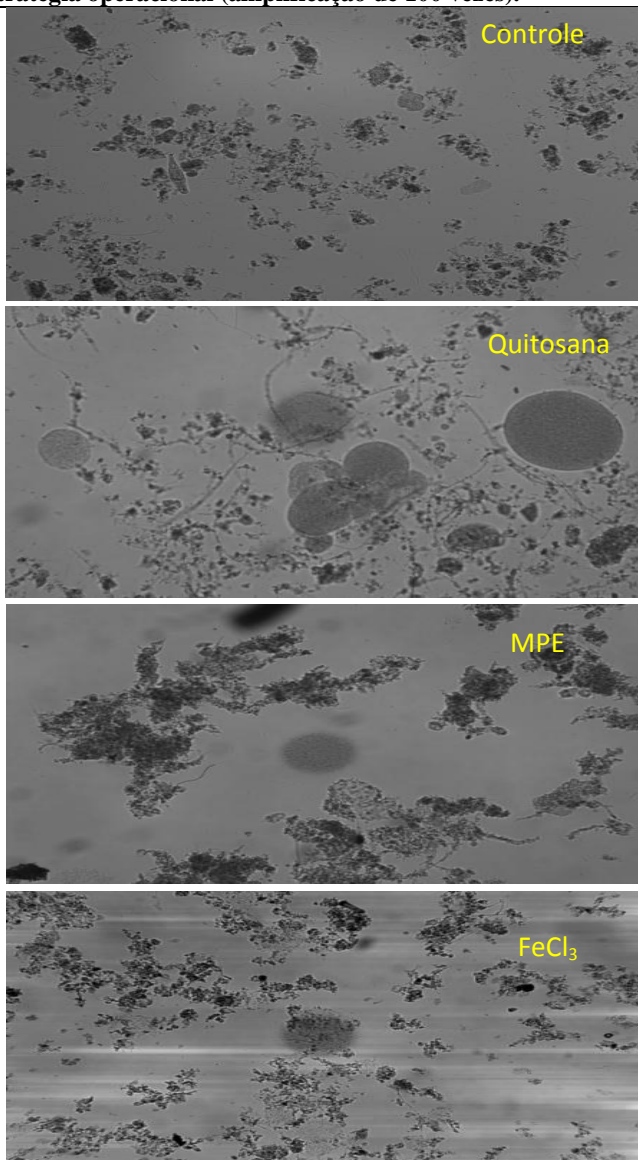
Apesar de ser ter um tamanho médio de partículas semelhante nas estratégias com quitosana e MPE, a distribuição granulométrica foi diferente, conforme pode-se observar na Figura 4. 87. Nota-se para a estratégia com quitosana a existência de dois picos de tamanho de partículas, indicando a existência de duas faixas de tamanhos predominantes (uma na região com tamanho de 60 µm e outra na região com 800 µm), enquanto que para estratégias com MPE e FeCl₃ a distribuição granulométrica aponta para apenas uma faixa predominante. Tais resultados apontam para a existência de dois grupos distintos de partículas no licor misto da estratégia com quitosana.

Figura 4 . 38 – Distribuição do tamanho das partículas do licor misto ao final do período de aplicação de cada agente químico.



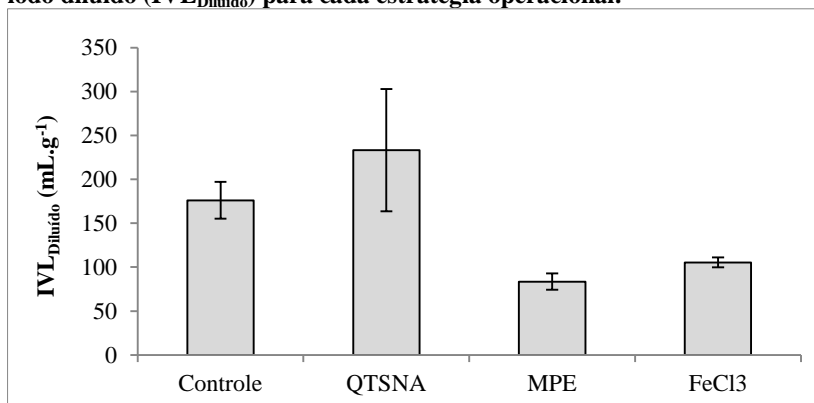
A partir das imagens de microscopia óptica do licor misto, apresentadas na Figura 4. 88, percebe-se para estratégia com quitosana a presença de estruturas esféricas distribuídas juntamente aos flocos biológicos. É provável que tais estruturas tenham sido formadas a partir de agregados de quitosana não dissolvida, as quais justificariam o segundo pico na distribuição do tamanho de partículas dessa estratégia. Nota-se também a partir das imagens que a aplicação do MPE resultou nos maiores flocos, corroborando com o maior tamanho de partícula identificado pela granulometria para essa estratégia.

Figura 4 . 39 – Imagens da microscopia optica do licor misto do BRM para cada estratégia operacional (amplificação de 100 vezes).



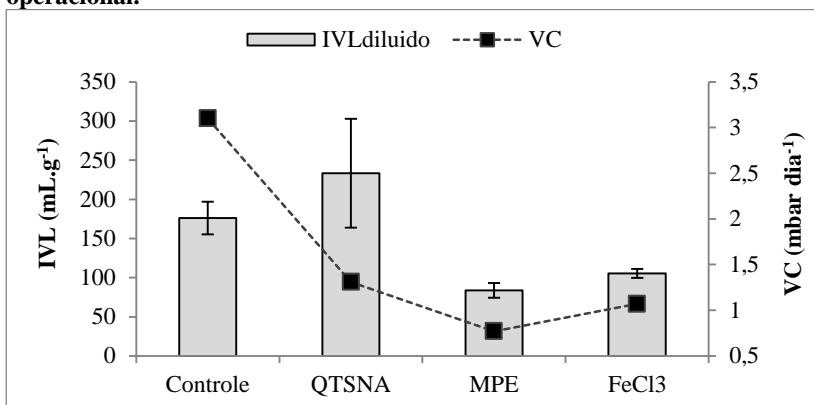
É importante observar também que as imagens da microscopia óptica revelaram a presença de bactérias filamentosas para a estratégia com quitosana, fato que nas demais não foi observado. Tal situação pode explicar o maior valor médio do índice volumétrico de lodo ($IVL_{Diluído}$) para essa estratégia, conforme pode-se observar na Figura 4. 89. Por outro lado, se observa que a aplicação do MPE resultou no menor $IVL_{Diluído}$, indicando a melhor sedimentabilidade dos flocos nessa ocasião em relação as demais. Naturalmente, o maior tamanho dos flocos e a ausência de bactérias filamentosas foram determinantes para a obtenção de tal resultado.

Figura 4. 40 – Valores médios e desvio padrão do índice volumétrico de lodo diluído ($IVL_{Diluído}$) para cada estratégia operacional.



Sun *et al* (2007) observaram que a velocidade de colmatação das membranas em um BRM era maior quando o IVL aumentava, sugerindo a existência de uma relação entre esses dois parâmetros. Conforme pode-se observar na Figura 4.90, tal relação foi verificada na presente pesquisa para as estratégias com MPE e $FeCl_3$, em que o comportamento da velocidade de colmatação seguiu o mesmo comportamento do $IVL_{diluído}$. Já para a estratégia com quitosana, a redução da velocidade de colmatação não foi acompanhada pela redução do $IVL_{diluído}$, tendo em vista que esta diminuiu enquanto que o $IVL_{diluído}$ aumentou, considerando como referência os valores da estratégia controle.

Figura 4 . 90 – Valores médios do IVL Diluído para cada estratégia operacional.



Nguyen *et al* (2013) reportam que o aumento do IVL é normalmente atribuído ao crescimento excessivo de bactérias filamentosas no licor misto. Assim, o maior valor do IVL_{Diluído} na estratégia com quitosana pode ser decorrente do crescimento desses microrganismos, conforme presença detectada pela microscopia óptica (Figura 4.88). Além disso, o fato da quitosana apresentar baixa densidade e por ser dosada sob a forma de flocos pode também ter interferido na sedimentação do lodo nessa ocasião.

O crescimento de bactérias filamentosas pode ser decorrente, dentre outros fatores, do baixo nível de oxigênio dissolvido no licor misto (Lin *et al.*, 2014). Conforme verificado no capítulo IV, a viscosidade do licor misto na estratégia com quitosana foi mais elevada, o que naturalmente conduz a uma maior dificuldade em transferir oxigênio durante a etapa de aeração sob tal condição. De fato, conforme se observou, os processos aeróbios nessa estratégia foram prejudicados. Assim, entende-se que o crescimento das bactérias filamentosas foi favorecido pela menor transferência de oxigênio no licor misto, ocasionada pela sua maior viscosidade a partir da aplicação da quitosana.

Considerando que a redução dos SMPs foi semelhante para os três agentes químicos utilizados (Item 5.5.2), e que tais compostos são apontados pela literatura como determinantes no processo de colmatação das membranas (Drews *et al.*, 2010), é de se supor então que a presença das bactérias filamentosas na estratégia com quitosana, associado a maior viscosidade do licor misto, tenha sido o motivo da maior

velocidade de colmatação nessa ocasião em relação aos demais agentes químicos testados. É provável que a redução no teor de matéria orgânica dissolvida com a aplicação da quitosana (item 5.5.2) tenha compensado parcialmente os efeitos adversos que a presença desses microrganismos filamentosas podem trazer ao processo de colmatação das membranas, fazendo com que ainda assim a velocidade de colmatação das membranas tenha sido inferior ao observado na estratégia controle, em que o teor de matéria orgânica dissolvido no licor misto era maior.

4.5.6 Conclusões

Avaliou-se na presente pesquisa a utilização da quitosana, MPE e FeCl_3 como minimizadores do processo de colmatação das membranas em um BRM piloto. A adição desses compostos reduziu a concentração de DQO solúvel do licor misto do BRM, resultando em um menor teor de matéria orgânica a ser filtrada/retida pelas membranas. Nesse processo, foi observado uma redução da velocidade de colmatação das membranas para os três agentes químicos utilizados, com destaque ao MPE, que apresentou a menor velocidade de colmatação.

Ensaio de filtração de bancada mostraram que o MPE foi mais efetivo para melhorar a filtrabilidade do licor misto, tendo em vista que a sua utilização apresentou já na primeira semana de aplicação o menor valor de MFI, seja considerando os sólidos do licor misto (MFI_{LM}) ou apenas o seu sobrenadante ($\text{MFI}_{\text{LM-Centrifugado}}$).

A microscopia óptica do licor misto e os ensaios de granulometria a laser revelaram a presença de flocos maiores na estratégia com MPE, condições que facilitam o processo de filtração pelas membranas e corroboram com os resultados de menor velocidade de colmatação na nessa estratégia. Por outro lado, dos agentes químicos utilizados, a quitosana foi aquele que apresentou a maior velocidade de colmatação das membranas. Tal comportamento foi atribuído a presença de bactérias filamentosas e a maior viscosidade do licor misto nessa ocasião, hipótese reforçada pelo maior valor do $\text{IVL}_{\text{diluído}}$ dessa estratégia.

Por fim, verificou-se que a colmatação inorgânica foi mais proeminente durante a estratégia com FeCl_3 , em que, dos metais avaliados, o ferro correspondeu a 38% da concentração total de metais presentes no biofilme formado sobre as membranas.

De maneira geral, entende-se que o MPE foi o agente químico que apresentou os melhores resultados no que diz respeito à redução do processo de colmatção das membranas, sem trazer efeitos adversos ao processo, como o crescimento de bactérias filamentosas, no caso da quitosana, e a deposição de componentes inorgânicos sobre a membrana, como no caso do FeCl_3 .

Capítulo 5

Considerações Finais e Recomendações

Do not draw this conclusion from your experiment, that there remains nothing for you to know; but rather that there remains an infinity for you to know.

Blaise Pascal

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

5.1 Considerações Finais

As considerações finais apresentadas a seguir estão baseadas nas hipóteses inicialmente levantadas, tendo por base os objetivos da pesquisa.

Primeira hipótese

A redução da idade do lodo otimizou o desempenho do reator quanto à remoção de nitrogênio total. Por outro lado, a remoção de fósforo não apresentou melhora significativa com a redução da idade do lodo. Contudo, a partir da implementação da fase de pré-aeração no ciclo operacional do reator, melhores resultados foram observados quanto à remoção desse nutriente, de onde se conclui que tal fase é essencial para o bom rendimento na remoção de fósforo na configuração de reator utilizado nessa pesquisa. É importante destacar o efeito da sazonalidade sobre o desempenho do reator na remoção de fósforo, em que se observou menores eficiências de remoção desse nutriente no período de verão e maiores no período de inverno. Portanto, entende-se que não apenas a redução da idade do lodo pode garantir um bom rendimento da remoção biológica de fósforo, remetendo assim à temperatura uma condição de parâmetro de grande importância nesse processo.

Segunda hipótese

A variação da idade do lodo influenciou o potencial incrustante do licor misto, sendo que a idade de lodo de 20 dias foi aquela que apresentou a pior filtrabilidade e a maior velocidade de colmatação das membranas. Por outro lado, ensaios de bancada mostraram que utilização da idade de lodo de 40 dias resultou em um menor potencial incrustante, seja considerando os sólidos em suspensão do licor misto ou apenas o seu sobrenadante.

Terceira hipótese:

A adição dos agentes químicos (quitosana, MPE e FeCl_3) não teve influência sobre o desempenho do reator quanto à remoção de nitrogênio total, embora ensaios de bancada tenham mostrado uma menor atividade

nitrificante durante a aplicação da quitosana. Já em relação ao fósforo, observou-se que a utilização do MPE e do FeCl_3 aumentaram a eficiência do reator na remoção desse nutriente, ao passo que a quitosana prejudicou. Embora a estratégia com FeCl_3 tenha apresentado a maior eficiência de remoção de fósforo, verificou-se que a adição desse sal metálico inibiu parcialmente o processo biológico de P-liberação, a partir do qual se concluiu que a maior eficiência de remoção de fósforo obtida nessa estratégia foi devido a sua precipitação química.

Quarta hipótese: O potencial incrustante do licor misto foi atenuado a partir da adição dos agentes químicos, resultado atribuído à redução do teor de matéria orgânica dissolvida no licor misto. O MPE foi aquele que resultou em menor velocidade de colmatação das membranas, ao passo que a quitosana foi o que apresentou os resultados menos satisfatórios. O maior tamanho dos flocos, a menor viscosidade do licor misto e a ausência de bactérias filamentosas foram determinantes para as melhores condições de filtrabilidade do licor misto durante a estratégia com MPE.

Por fim, entende-se que a operação do BRM na forma de batelada sequencial foi capaz de condicionar o desenvolvimento dos processos de nitrificação, desnitrificação, liberação e absorção de fosfato, em um único tanque, mediante alternância de fases. De maneira geral, tais processos apresentaram maior desempenho a partir da utilização da fase de pré-aeração no ciclo operacional do reator, demonstrando a importância dessa fase quando se opera o BRM na modalidade de batelada sequencial. Melhores resultados quanto à remoção de nutrientes foram obtidos durante a aplicação da idade de lodo de 20 dias. Contudo, é importante ressaltar que tal condição pode ter sido alcançada devido à contribuição de outros fatores, com destaque à temperatura e à relação A/M, que foram mais favoráveis à remoção biológica de nutrientes durante o período com idade de lodo de 20 dias. Por outro lado, a colmatação das membranas foi mais severa nesse período em questão, indicando uma condição de menor filtrabilidade do licor misto. A utilização dos agentes químicos quitosana, MPE e FeCl_3 mostrou-se como uma alternativa interessante para se contornar tal condição de menor filtrabilidade, com destaque ao MPE, em que se alcançou uma redução de quatro vezes na velocidade de colmatação das membranas em relação ao período sem aplicação de agentes químicos. Apesar do MPE ser um polímero sintético, supostamente mais caro que a quitosana

e o FeCl_3 (LEE, ROBINSON e CHONG, 2014), é possível que a baixa dosagem utilizada desse produto comercial, que na presente pesquisa foi de 11,5 vezes menor que os demais agentes químicos, possa compensar os gastos associados a sua aquisição, com a vantagem ainda de não afetar o desempenho do processo biológico, como ocorreu com a quitosana e o FeCl_3 . Portanto, conclui-se a partir da presente pesquisa que os melhores resultados foram obtidos a partir das seguintes condições operacionais: idade de lodo de 20 dias; ciclo operacional com fase de pré-aeração; aplicação do agente químico MPE e temperatura até 20°C.

5.2 Recomendações

- ✓ Estudar o efeito da variação da taxa de troca volumétrica no rendimento do reator quanto à remoção de nitrogênio e fósforo.
- ✓ Fazer uso de outras técnicas de biologia molecular, como o piro-sequenciamento para melhor quantificação de determinados grupos de microrganismos, como as PAO e GAO, em resposta às variações de parâmetros operacionais;
- ✓ Estudar o efeito da variação da idade do lodo sobre a relação PAO/DPAO em condições de temperatura controlada;
- ✓ Avaliar a utilização da etapa de pré-aeração também para as idades de lodo de 40 e 80 dias, visando à otimização da remoção de fósforo com baixa produção de lodo;
- ✓ Avaliar a aplicação da solução de quitosana sob pH ácido (abaixo de 5,5), para aumentar sua solubilidade e favorecer o seu mecanismo de coagulação;
- ✓ Estudar os efeitos dos agentes químicos testados nessa pesquisa sobre a bioestabilização do lodo de descarte.

Capítulo 6

Referências bibliográficas

“Diante da vastidão do tempo e da imensidão do universo, é um imenso prazer para mim dividir um planeta e uma época com você”

Carl Sagan

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEMAN, J. E. Elevated nitrite occurrence in biological wastewater treatment systems, *Water Sci. Technol.* 1984, 17, 409–419.

AMARAL, M. C. S. et al. Long-term use of the critical flux for fouling control in membrane bioreactors treating different industrial effluents: bench and pilot scale. *Desalination and Water Treatment*, v. 1 (2014), p. 1-11.

AKIN, B. S. e UGURLU, A. Monitoring and control of biological nutrient removal in a Sequencing Batch Reactor. ***Process Biochemistry*** 40 (2005) 2873–2878.

AGRIDIOTIS, V. et al. Addition of Al and Fe salts during treatment of paper mill effluents to improve activated sludge settlement characteristics. *Bioresource Technology* 98 (2007) 2926–2934.

AMANN, R. I. et al. Fluorescent oligonucleotide probing of whole cells for determinative, phylogenetic, and environmental studies in microbiology, *J. Bacteriol.* 172 (1990) 762–770.

AHMED et al. Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 287 (2007) 211–218

ARTAN, N. e ORHON, D. Mechanism and design of sequencing batch reactors for nutrient removal. Istanbul Technical University. IWA, 2005.

BAI R, LEOW H F, Microfiltration of activated sludge wastewater – the effect of system operation parameters. *Separation and Purification Technology*, 29(1): 189–198, 2002.

BASSIN, J.P. et al. Simultaneous nitrogen and phosphate removal in aerobic granular sludge reactors operated at different temperatures. *water research* 46 (2012) 3805-3816.

BATISTA, J.A., et al. Uso da respirometria na avaliação da toxicidade do fenol em um lodo doméstico. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 6, Campinas, São Paulo, 2005.

BAKER, R.W. ***Membrane Technology and applications***. 2a ed. John Wiley & Sons LTDA, 2004.

BELLI, T. J. Biorreator à membrana em batelada sequencial aplicado ao tratamento de esgoto visando a remoção de nitrogênio total. Dissertação (mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

BENJAMIN, M.M. *Water chemistry*. New York, NY: McGraw-Hill, 2002.

BICKERS, P. O. Biological phosphorus removal from a phosphorus rich dairy processing wastewater. Ph.D. Thesis, Massey University, Palmerston North, New Zeland, 2005.

BITTON, G. *Wastewater microbiology*. 3th edition. Gainesville, Florida: Wiley, 2005.

BOERLAGE, S. F. E. et al. The MFI-UF as a water quality test and monitor. *Journal of Membrane Science* 211 (2003) 271–289.

BOWEN, R.B., DEMPSEY, B.A., 1992. Improved performance of activated sludge without addition of inorganic solids. *Water Sci. Technol.* 26 (9/11), 2511–2514.

BRDJANOVIC, D., et al. Temperature effects on physiology of biological phosphorus removal. *J. Environ. Eng.* 123 (1997) 144-153.

BRDJANOVIC, D. et al. Influence of temperature on biological phosphorus removal: process and molecular ecological studies. *Water Research*. V. 32 (1998) N. 4, pp. 1035-1048.

BRONS, H.J., HAGEN, W.R., ZEHNDER, A.J.B. Ferrous iron dependent nitric oxide production in nitrate reducing cultures of *Escherichia coli*. *Arch. Microbiol.* 155, (1991) 341–347

CAMPELLO, F. **Nitrificação e Pré-desnitrificação em sistema de tratamento de esgoto sanitário utilizando biorreator à membrana submersa visando reúso**. 2009 Dissertação (mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

CARVALHO, G. L. et al. Denitrifying phosphorus removal: Linking the process performance with the microbial community structure. *WATER RESEARCH* 41 (2007) 4383– 4396.

- CARUCCI, A. et al. Microbial competition for the organic substrates and its impact on EBPR systems under conditions of changing carbon feed. *Water Sci Technol* 1999a;39(1):75 – 85.
- CHANG, I S. et al. Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment, *Environ. Eng. Sci.* 128 (11) (2002) 1018–1029.
- CARAVELLI, A. H. et al. Phosphorous removal in batch systems using ferric chloride in the presence of activated sludges. *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 199–208.
- CARAVELLI, A. H et al. Effect of operating conditions on the chemical phosphorus removal using ferric chloride by evaluating orthophosphate precipitation and sedimentation of formed precipitates in batch and continuous systems. *Chemical Engineering Journal* 209 (2012) 469–477.
- CHANG, S. Application of submerged hollow fiber membrane in membrane bioreactors: Filtration principles, operation, and membrane fouling. *Desalination* 283 (2011) 31–39.
- CHEN, W.; LIU, J.; XIE, F. Identification of the moderate SRT for reliable operation in MBR. *Desalination* 286 (2012) 263–267.
- CHOO, K. H.; LEE, C. H. Hydrodynamic behavior of anaerobic biosolids during crossflow filtration in the membrane anaerobic bioreactor. *Water Research*, v.32, (1998) p. 3387-3397.
- CHO, J.W. et al. Quantitative analysis of biological effect on membrane fouling in submerged membrane bioreactor. *Water Sci Technol.* 2005;51(2004)9-18.
- CHO, K. H. et al. Achieving enhanced nitrification in communities of nitrifying bacteria in full-scale wastewater treatment plants via optimal temperature and pH. *Separation and Purification Technology* 132 (2014) 697–703.
- CHO, J. et al. Sequencing anoxic/anaerobic membrane bioreactor (SAM) pilot plant for advanced wastewater treatment. *Desalination*, 178 (2005) 219-225.
- Chon *et al.* Investigation of the sludge reduction mechanism in the anaerobic side-stream reactor process using several control biological wastewater treatment processes. *Water research* 45 (2011) 6021-6029.

CICEK, N. et al. Effect of solids retention time on the performance and biological characteristics of a membrane bioreactor. *Water Sci Technol.* 43(2001):43-50.

COMEAU, Y. The role of carbon storage in biological phosphate removal from wastewater. Ph.D. Thesis, University of British Columbia, Vancouver, Canada, March 1989.

CORAL, L. A. et al. Nanofiltration Membranes Applied to the Removal of Saxitoxin and Congeners. *Desalination and Water Treatment*, v. 27, p. 8-17, 2011.

COTE, P.; THOMPSON, D. Wastewater treatment using membranes: the North American experience. **Water Sci. Technol.** 41(2000) 209-215.

CUI, F. Z.; CHANG, S.; FANE A. G. The use of gas bubbling to enhance membrane processes. **Journal of Membrane Science**, v. 221, p. 1-35, 2003.

DAVIS, M. *Water and Wastewater Engineering*. 1296 p. Mc.Graw-Hill, 2010.

DEFRANCE, L. et al. Contribution of various constituents of activated sludge to membrane bioreactor fouling. Ed. Elsevier. **Bioresource Technology** 73 (2000) 105-112.

DELGADO, F.; DIAZ, R.; VILLARROEL, L.; VERA, R.; DIAZ, S. E. Nitrification in a hollow-fibre membrane bioreactor. *Desalination*, v.146, n.1-3, p.445-449, 2002.

DONG, B.; JIANG, S. Characteristics and behaviors of soluble microbial products in sequencing batch membrane bioreactors at various sludge retention times, *Desalination* 243 (2009) 240-250

DUBOIS, M.; et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.

DURANCEAU, S. J.; TAYLOR, J. S. *Water quality and treatment*. American Water Works Association. Sixth Edition, McGraw-Hill, 2011.

- DUAN, L. et al. Characterization of nitrifying microbial community in a submerged membrane bioreactor at short solids retention times. *Bioresource Technology* 149 (2013) 200–207
- DREWS, A.; LEE, C.H.; KRAUME, M., 2006. Membrane fouling – a review on the role of EPS. *Desalination* 200 (1–3), 186–188.
- DREWS, A. Membrane fouling in membrane bioreactors—Characterisation, contradictions, cause and cures. *Journal of Membrane Science* 363 (2010) 1–28.
- Ekama, G. A. *et al.* Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems, *Water Sci. Technol.* 18 (1986) 91–114.
- EPA. Nutrient Control Design Manual. United States Environmental Protection Agency (2010), 369 pages.
- ERDAL, U. G.; ERDAL, Z. K.; RANDALL, C. W. The competition between PAOs (phosphorus accumulating organisms) and GAOs (glycogen accumulating organisms) in EBPR (enhanced biological phosphorus removal) systems at different temperatures and the effects on system performance. *Water Sci. Technol.* 47 (2003) 1–8.
- ERSU, C. B. et al. Comparison of recirculation configurations for biological nutrient removal in a membrane bioreactor. **Water Research** 42 (2008) 1651 – 1663.
- ERSU, C. B., et al. Impact of solids residence time on biological nutrient removal performance of membrane bioreactor. *Water Research* 44 (2010), 3192- 3202.
- EVENBLIJ, H. Filtration Characteristics in Membrane Bioreactors. Tese. 2006.
- FANE A. G. T.; WANG, R.; e JIA, Y. Membrane Technology: Past, Present and Future. *Handbook of Environmental Engineering*, 728 p.
- FERNANDES, H. **Estrutura da comunidade microbiana e sua influência no desempenho de reatores em bateladas sequenciais em escala real.** Tese (doutorado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

FONTENOT, Q. et al. Effects of temperature, salinity, and carbon: nitrogen ratio on sequencing batch reactor treating shrimp aquaculture wastewater. *Bioresour. Technol.* 98, (2007) 1700–1703.

FREITAS, F. et al. Robustness of sludge enriched with short SBR cycles for biological nutrient removal. ***Bioresource Technology*** 100 (2009) 1969–1976.

FU, H. Y. et al. Effects of aeration parameters on effluent quality and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor using BoxBehnken response surface methodology. *Desalination* 302 (2012) 33–42.

GALLEGUILLOS M. (2011). Optimization of landfill leachates treatment by membrane bioreactor. University of Liège, PhD thesis.

Gander, M. Jefferson, B. Judd, S. Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: A review with cost considerations, *Sep. Purif. Technol.* 18 (2000) 119–130.

GEBREMARIAM, S. Y., *Research Advances and Challenges in the Microbiology of Enhanced Biological Phosphorus Removal—A Critical Review.* Water Environment Research, Volume 83 (2011).

GÓMEZ-SILVÁN G. et al. Quantitative response of nitrifying and denitrifying communities to environmental variables in a full-scale membrane bioreactor. *Bioresource Technology* 169 (2014) 126–133.

GIL, J. A. et al. Monitoring and analysis of the energy cost of an MBR. *Desalination* 250 (2010) 997–1001.

Global Industry Analysts. Global MBR market forecast to reach \$888 million by 2017. *Membrane Technology*, v. 2012 (2012) p. 8.

GRAY, N.F. *Biology of wastewater treatment.* 2nd ed. London: Imperial College Press, 2004.

GRELIER, P.; ROSENBERGER, S.; TAZI-PAIN, A. Influence of sludge retention time on membrane bioreactor hydraulic performance. *Desalination* 192 (2006) 10–17.

GUERRERO J, GUIASOLA A, BAEZA JA. The nature of the carbon source rules the competition between PAO and denitrifiers in systems

for simultaneous biological nitrogen and phosphorus removal. *Water Res* 2011;45:4793–802.

GUO, W., et al. Effect of different flocculants on short-term performance of submerged membrane bioreactor. *Separation and Purification Technology* 70 (2010) 274–279.

GUADIE, A. et al. Simultaneous removal of phosphorus and nitrogen from sewage using a novel combo system of fluidized bed reactor–membrane bioreactor (FBR–MBR). *Bioresource Technology* 149 (2013) 276–285.

HAAS, D.W.; WENTZEL, M.C.; EKAMA, G.A. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess phosphate removal part 1: literature review. *Water SA* 26 (2000), 439–452.

HANAKI, K., Z. HONG, and T. MATSUO. 1992. Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater. *Water Sci. Technol.* 26: 1027–1036.

HAN, S. S; et al. Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system. *Process Biochemistry*, 40(2005): 2393–2400.

HE, S., GU, A.Z., MCMAHON, K.D., 2006. Fine-scale differences between *Accumulibacter*-like bacteria in enhanced biological phosphorus removal activated sludge. *Water Sci. Technol.* 54 (1), 111–117.

HE, S.; GALL, D.L., MCMAHON, K.D. “*Candidatus Accumulibacter*” population structure in enhanced biological phosphorus removal sludges as revealed by polyphosphate kinase genes. *Appl. Environ. Microbiol.* 73 (2007), 5865–5874.

HE, S. et al. Bacterial community and *Candidatus Accumulibacter* population dynamics in laboratory-scale enhanced biological phosphorus removal reactors. *Appl Environ Microbiol* 76 (2010) 5479–87.

HONG, S. et al. Influence of hydraulic retention time on the nature of foulant organics in a high rate membrane bioreactor. *Desalination* 287 (2012) 116–122.

HUANG, X.; GUI, P.; QIAN, Y. Effect of sludge retention time on microbial behavior in a submerged membrane bioreactor. *Process Biochem.* 36 (2001), 1001–1006.

HUANG, Z.; ONG, S.L.; NG, H.Y. Submerged anaerobic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment: effect of HRT and SRT on treatment performance and membrane fouling. *Water Res.* 45 (2011), 705-713.

IVANOVIC, I.; LEIKNES, T. . Impact of aeration rates on particle colloidal fraction in the biofilm membrane bioreactor (BF-MBR). *Desalination* 231 (2008) 182–190.

IRITANI, E. et al. Flux decline behaviors in dead-end microfiltration of activated sludge and its supernatant. *Journal of Membrane Science* 300 (2007) 36–44.

IVERSEN, V. et al. Impacts of membrane flux enhancers on activated sludge respiration and nutrient removal in MBRs. *water research* 43 (2009) 822 – 830.

JENKINS, D.; RICHARD, M.G.; DAIGGER, G.T. Manual on the causes and control of activated sludge bulking, foaming, and other solids separation problems. (2003) 190 pages, 3rd edition, IWA Publishers.

JI, J. et al. Influence of organic and inorganic flocculants on physical–chemical properties of biomass and membrane-fouling rate. *water research* 44 (2010) 1627 – 1635.

JIN, X. et al. Removal of natural hormone estrone from secondary effluents using nanofiltration and reverse osmosis. *Water Research* 44 (2010) 638–648.

JONSSON, A. S.; TRAGARDH, G. Ultrafiltration application, **Desalination**, v. 77. 135p. 1990.

JUDD, S. Fouling control in submerged membrane bioreactors. **Water Science Technology**, v. 51, n. 6-7, p. 127-134, 2005

JOO, D.J et al. Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer. *Dyes Pigments* 73,(2007) 59–64.

JOSEPH, H. et al. Relationship between the observed cell yield coefficient and mean cell residence time in the completely mixed activated sludge process. *Water Research* (1972). Vol. 6, pp. 1039-1049.

JUDD, S. **The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment.** 1^o ed – Elsevier Ltd, Oxford, UK, 2006.

JUDD, S. The status of membrane bioreactor technology, *Trends Biotechnol.* 26 (2) (2007) 109–116.

JUDD, S. A review of fouling of membrane bioreactors in sewage treatment, *Wat. Sci. Tech.*, 49(2) (2004) 229–235.

KAEWSUK, J, et al. Kinetic development and evaluation of membrane sequencing batch reactor (MSBR) with mixed cultures photosynthetic bacteria for dairy wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 5, p. 1161-1168, 2010.

KARGI, F.; UYGUR, A. Nutrient loading rate effects on nutrient removal in a five-step sequencing batch reactor. *Process Biochemistry* 39 (2003) 507-512.

KESKES, S. et al. Performance of a submerged membrane bioreactor for the aerobic treatment of abattoir wastewater. *Bioresource Technology* 103 (2012) 28–34

KIM, H. S.; SEO, I. S.; KIM, Y. K.; KIM, J. Y.; AHN, H. W. e KIM, I. Full-scale study on dynamic state membrane bio-reactor with modified intermittent aeration. **Desalination**, v. 202, p. 99-105, 2007.

KOSEOGLU, H. et al. Effects of several different flux enhancing chemicals on filterability and fouling reduction of membrane bioreactor (MBR) mixed liquors. *Journal of Membrane Science* 320 (2008) 57–64.

KUZMENKO, D.; ARKHANGELSKY, E; BELFER, S; FREGER, V. e GITIS, V. Chemical cleaning of UF membranes fouled by BSA. **Desalination**, v. 179, p. 323-333, 2005.

KUBA, T. et al. Effect of nitrate on phosphorus release in biological phosphorus removal systems. *Water Sci. Technol.* 30 (1994) 263–269.

KUBA, T. et al. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two-sludge system. *Water Res.* 30 (1996),1702–1710.

KULLMANN, C. An MBR System for Aquapolo Ambiental S.A. Unprecedented Project Curbs Industrial Use Of Freshwater. *Water Today* (2011), 60-66.

KOYUNCU, I. et al. Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 309 (2008) 94–101.

KWON, K. Y. et al Experimental determination of critical flux in cross-flow microfiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 19, p. 169-181, 2000.

LEE, J.; AHN, W. Y. e LEE, C. H. Comparison of the filtration characteristics between attached and suspended growth microorganisms in submerged membrane bioreactor. **Water Research**, v. 35, n. 10, p. 2435–2445, 2001.

LEE W, KANG S, SHIN H, 2003. Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, 216(1-2): 217– 227.

LEE, C. S.; ROBINSON, J.; CHONG, M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection* 92 (2014) 489–508.

LESJEAN, B. et al. Enhanced biological phosphorus removal process implemented in membrane bioreactors to improve phosphorous recovery and recycling. *Water Science and Technology* 48 (2003), 87–94.

LE-CLECH, P.; CHEN, V. e FANE, A.G.T. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 284, p. 17-53, 2006.

LI, H.; et al. Nitrification performance and microbial community dynamics in a submerged membrane bioreactor with complete sludge retention. *J Biotechnol.* 123 (2006), 60-70.

LI, B.; WU, G. Effects of Sludge Retention Times on Nutrient Removal and Nitrous Oxide Emission in Biological Nutrient Removal Processes. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2014, 11, 3553-3569.

LIAO, B. Q. et al. Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability, *Water Res.* 35 (2001) 339–350.

LIIKANEN, R.; KUIVILA, J. Y.; LAUKKANEN, R. Efficiency of various chemical cleanings for nanofiltration membrane fouled by conventionally-treated surface water. **Journal of Membrane Science**, v. 195, p. 265-276, 2002.

LIM, A. L.; BAI R. B. Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater. *J Membrane Sci*, 2003, 216:279–290.

LIU, Y.; LIU, Q.S. Causes and control of filamentous growth in aerobic granular sludge sequencing batch reactors. *Biotechnology Advances* 24 (2006) 115–127.

LIU, R. et al. Hydrodynamic effect on sludge accumulation over membrane surfaces in a submerged membrane bioreactor. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 157-163, 2003.

LIN, H. et al. A critical review of extracellular polymeric substances (EPSs) in membrane bioreactors: Characteristics, roles in membrane fouling and control strategies. *Journal of Membrane Science* 460 (2014) 110–125.

LIMPIYAKORN, T. et al. Communities of ammonia-oxidizing bacteria in activated sludge of various sewage treatment plants in Tokyo. *FEMS Microbiology Ecology* 54 (2005) 205–217

LOWRY, O. H. et al. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, v. 193, p. 265–275, 1951.

LONG, X., et al. Abundance and community structure of ammonia-oxidizing bacteria and archaea in a temperate forest ecosystem under ten-years elevated CO₂. *Soil Biol and Biochemistry*, 46(2012)163–171.

LOPEZ-VAZQUEZ, C.M. et al. Temperature effects on glycogen accumulating organisms. *Water Res.* 43 (2009), 2852-2864.

LOVELESS, J. E.; PAINTER H. A. (1968). The influence of metal ions and pH value on the growth of a *Nitrosomonas* strain isolated from activated sludge. *J. gen. Microbiol.* 52, 1-14.

MAESTRI, R. S. **Biorreator à membrana como alternativa para o tratamento de esgotos sanitários e reúso da água**. 2007. 101 p. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Ambiental) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MASSÉ, A.; SPERANDIO, M.; CABASSUD, C. Comparison of sludge characteristics and performance of a submerged membrane bioreactor and an activated sludge process at high solids retention time. *Water Research* 40 (2006) 2405 – 2415.

McADAM, E. et al. Critical analysis of submerged membrane sequencing batch reactor operating conditions. **Water Research**, v. 39, p. 4011-4019, 2005.

MENG, F. et al. Effect of filamentous bacteria on membrane fouling in submerged membrane reactor, *J. Membr. Sci.* 272 (2006) 161–168.

MENG, F., et al. Effect of hydraulic retention time on membrane fouling and biomass characteristics in submerged membrane bioreactors. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 30 (2007) 359-367.

MENG, F et al. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Research* 43 (2009), 1489–1512.

METCALF & EDDY, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, MacGraw-Hill, 4th edition, 2003.

MINO, T., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., HEIJNEN, J.J., 1998. Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process. *Water Research* 32 (11), 3193–3207.

MOUTHON, J. et al. Biological nitrogen removal using a submerged membrane bioreactor system. CSCE/EWRI of ASCE Environmental Engineering Conference, 2002.

MONCLÚS, H. et al. Biological nutrient removal in an MBR treating municipal wastewater with special focus on biological phosphorus removal. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3984-3991, 2010b.

MONTI, A.; HALL, E.R.; DAWSON, R.N. Comparative study of biological nutrient removal (BNR) processes with sedimentation and membrane-based separation. *Biotechnology and Bioengineering*. v. 94, v. 4, p. 740-752, 2006.

MORAVIA, W.G.; LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. Avaliação da microfiltração para remoção do lodo gerado no processo oxidativo avançado empregando o reagente de Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.16 n.4, 2011 .

MORGENROTH, E.; WILDERER, P. A. Sequencing batch reactor technology: Concepts, design and experiences. *J. CIWEW*, 12 (1998), 314-21.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Kluwer Academic Publishers. Holanda, 2003. 557pp.

Mulkerrins, D.; Dobson, A. D. W.; Colleran, E. Parameters affecting biological phosphate removal from wastewaters. *Environment International* 30 (2004) 249– 259.

NICOL, G.W., et al. The influence of soil pH on the diversity, abundance and transcriptional activity of ammonia oxidizing archaea and bacteria. *Environmental Microbiology* 10 (2008), 2966-2978.

NUENGGAMNONG, C. et al. Membrane fouling caused by extracellular polymeric substances during microfiltration processes. *Desalination* 179 (2005), 117–124.

NGUYEN, T. T. et al. Pilot scale study on a new membrane bioreactor hybrid system in municipal wastewater treatment. *Bioresource Technology* 141 (2013) 8–12.

NG, H.Y.; HERMANOWICZ, S.W., 2005. Membrane bioreactor operation at short solids retention times: performance and biomass characteristics. *Water Res.* 39, 981–992.

NG et al. Membrane Fouling of Submerged Membrane Bioreactors: Impact of Mean Cell Residence Time and the Contributing Factors. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40 (8), pp 2706–2713.

OCHOA, J.C. et al. Active heterotrophic and autotrophic biomass distribution between fixed and suspended systems in a hybrid biological reactor. *Water Science & Technology*, 46 (1-2): 397-404, 2002.

OUYANG, K.; LIU, J. Effect of sludge retention time on sludge characteristics and membrane fouling of membrane bioreactor. *Journal of Environmental Sciences* 21(2009) 1329–1335.

OEHMEN, A. et al. Advances in enhanced biological phosphorus removal: From micro to macro scale. *Water Research* 41 (2007) 2271–2300.

OEHMEN, A. et al. Modelling the population dynamics and metabolic diversity of organisms relevant in anaerobic/anoxic/aerobic enhanced

biological phosphorus removal processes. *Water Research* 44 (2010) 4473-4486.

PAGOTTO, R. et al. SANASA Capivari II – the first full-scale municipal membrane bioreactor in Latin America. *Water Science & Technology* (2014) 70, N 2, 272–278.

PAN, J. R., et al. Effect of sludge characteristics on membrane fouling in membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science* 349 (2010) 287–294.

PATSIOS, S. I.; KARABELAS, A. J. A review of modeling bioprocesses in membrane bioreactors (MBR) with emphasis on membrane fouling predictions, *Desalination Water Treat.* 21 (2010) 189–202.

PATSIOS, S. I.; KARABELAS, A. J. An investigation of the long-term filtration performance of a membrane bioreactor (MBR): The role of specific organic fractions. *Journal of Membrane Science* 372 (2011) 102–115.

PENG, Y.; MA Y.; WANG S. Denitrification potential enhancement by addition of external carbon sources in a pre-denitrification process. *Journal of Environmental Sciences* 19 (2007) 284–289.

PELEGRIN, D. C. **Microfiltração tangencial de efluente sanitário após tratamento biológico.** 2004. 131 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

POLLICE, A. et al. Sub-critical flux fouling in membrane bioreactors – a review of recent literature. *Desalination*, 174 (2005) 221–230.

POLLICE, A. et al. Effects of sludge retention time on the performance of a membrane bioreactor treating municipal sewage. *Journal of Membrane Science* 317 (2008) 65–70.

POLLICE, A. et al. Optimal sludge retention time for a bench scale MBR treating municipal sewage. *Water Sci Technol* (2008b); 57(3):319–22.

PHILIPS, S.; RABAEY, K.; VERSTRAETE, W. Impact of iron salts on activated sludge and interaction with nitrite or nitrate. *Bioresource Technology* 88 (2003) 229–239.

PROVENZI, G. T. **Biorreator à membrana submersa para tratamento biológico de efluentes**: estudos hidrodinâmicos e físico-químicos no controle da colmatação. 2005. 170 p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

RATKOVICH, N. **Understanding hydrodynamics in Membrane Bioreactors systems for wastewater treatment**: Two-phase empirical and numerical modelling and experimental validation. Thesis submitted in fulfilment of the requirements for the degree of Doctor (PhD) in Applied Biological Science. (2009).

RADJENOVIC, J. et al. Membrane Bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology. **Environmental Chemistry**, Vol. 5, (2008): 37–101.

RAHIMI, Y. et al. Optimizing aeration rates for minimizing membrane fouling and its effect on sludge characteristics in a moving bed membrane bioreactor. *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 1097–1102.

RENAULT, F., et al. Chitosan for coagulation/flocculation processes – an eco-friendly approach. *Eur. Polym. J.* 45 (2009), 1337–1348.

REIF, O. W. Microfiltration Membranes: Characteristics and Manufacturing. **Biochem Engin/Biotechnol**, v. 98, p. 73-103, 2006.

REMIGY J. C.; DESCLAUX, S. FILTRATION MEMBRANAIRE (OI, NF, UF), PRÉSENTATION DES MEMBRANES et modules. *Techniques de l'ingénieur* (2009).

RHAZI, M. et al. Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan: application to the treatment of liquid waste, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 1523–1530.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: properties and applications. *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006), 603–632.

ROSENBERGER, S. et al. Operation of different membrane bioreactors: experimental results and physiological state of the microorganisms. *Water Science and Technology*, 41 (2000), 269-277.

ROSENBERGER, S et al, Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Wat. Res.*, 40 (2006) 710–720.

ROUX, I. et al. Use of chitosan as an antifouling agent in a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 248 (2005) 127–136

SABIA, G.; FERRARIS, M.; SPAGNI, A. Effect of solid retention time on sludge filterability and biomass activity: Long-term experiment on a pilot-scale membrane bioreactor treating municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal* 221 (2013) 176–184.

SASHIWA, H. Chitin and chitosan derivatives. Chapter 4: Chemical aspects of chitin and chitosan derivatives. *Taylor & Francis* (2014).

SANTOS, A.; MA, W. e JUDD, S. Membrane bioreactors: Two decades of research and implementation. **Desalination**, v. 273, p. 148-154, 2011.

SARIKA, R.; KALOGERAKIS, N.; MANTZAVINOS, D. Treatment of olive mill effluents: Part II. Complete removal of solids by direct flocculation with poly-electrolytes. *Environ. Int.* 31 (2005), 297–304.

SCHIPPERS, J. C.; VERDOUW, J. The Modified Fouling Index, a method of determining the fouling characteristics of water, *Desalination*. 32 (1980) 137–148.

SCHEUMANN, R. e KRAUME, M. Influence of hydraulic retention time on the operation of a submerged membrane sequencing batch reactor (SM-SBR) for the treatment of greywater. **Desalination**, v. 246, p. 444-451, 2009.

SCHNEIDER, R.P.; TSUTIYA, M.T. **Membranas Filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso**. 1ª Ed, ABES, São Paulo, 2001.

SCHEUMANN, R. *Greywater Treatment with a Submerged Membrane Sequencing Batch Reactor*. 2010.

SEVIOUR, R. J.; MINO, T.; ONUKI, M. The microbiology of biological phosphorus removal in activated sludge systems. *FEMS Microbiology Reviews* 27 (2003) 99-127

SONG, K. G.; KIM, Y.; AHN, K. H. Effect of coagulant addition on membrane fouling and nutrient removal in a submerged membrane bioreactor, *Desalination* 221 (2008) 467–474.

SONG, K. G. et al. Characteristics of simultaneous nitrogen and phosphorus removal in a pilot-scale sequencing anoxic/anaerobic membrane bioreactor at various conditions. *Desalination* 250 (2010) 801–804.

SFENSE, H. D. Phosphorus and Nitrogen Removal From Municipal Wastewater- Principles und Practíce, Second Edítion, 254 p. 1991.

SHERRARD, J. H.; SCHORDER, E. Relationship between the observed cell yield coefficient and mean cell residence time in the completely mixed activated sludge process. *Water Research* (1972). vol. 6, pp. 1039-1049.

SPONZA, D.T., 2003. Investigation of extracellular polymer substances (EPS) and physicochemical properties of different activated sludge flocs under steady-state conditions. *Enzyme Microb. Technol.* 32, 375–385.

STEPHENSON, T. et al. **Membrane Bioreactors for wastewater treatment.** Londres: IWA publishing, 2000. 179 p.

STEPHENS, H.L.; STENSEL, H.D. Effect of operating conditions on biological phosphorus removal. *Water Environ. Res.* 70 (1998), 362–369.

SUN, Y.; WANG, Y.; HUANG, X. Relationship between sludge settleability and membrane fouling in a membrane bioreactor. *Environ. Sci. Engin.* 1, n 2 (2007), 221–225.

SUN, F. A Membrane Bioreactor (MBR) for a Biological Nutrient Removal System: Treatment Performance, Membrane Fouling Mechanism and its Mitigation Strategy. Thesis. University of Hong Kong. 2010.

SCHULER, A.J.; JENKINS, D., 2003. Enhanced biological phosphorus removal from wastewater by biomass with different phosphorus contents, Part 1: experimental results and comparison with metabolic models. *Water Environ. Res.* 75, 485-498.

SURAMPALLI, R.Y. et al. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. *Bioresour Technol* 1997;61:151–7.

TAKÁCS, I. et al. Chemical phosphorus removal to extremely low levels: experience of two plants in the Washington, DC area, *Water Sci. Technol.* 53 (2006) 21–28.

TEIXEIRA, M. **Ultrafiltração no tratamento de águas para consumo humano**. 2001. 109 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária). –Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2001.

TIAN, W. D. et al. Occurrence of PAOI in a low temperature EBPR system. *Chemosphere* 92 (2013) 1314–1320.

TOURNA, M. et al. Growth, activity and temperature responses of ammonia-oxidizing archaea and bacteria in soil microcosms. *Environmental Microbiology* 10 (2008), 1357-1364.

TSUNEDA, S. et al. Characterization of Denitrifying Polyphosphate-Accumulating Organisms in Activated Sludge Based on Nitrite Reductase Gene. *J. Biosci. Bioeng.*, 99 (2005), 403–407.

UEDA, T. et al. O. Effects of aeration on suction pressure in a submerged membrane bioreactor, **Water Research**, v. 33, n. 12, p. 2888-2892, 1997

UJANG, Z.; SALIM, M. R.; KHOR S. L. The effect of aeration and non-aeration time on simultaneous organic, nitrogen and phosphorus removal using an intermittent aeration membrane bioreactor. *Water Sci Technol.* 46, n 9 (2002)193-200.

VAN DEN BROECK, R; et al. The influence of solids retention time on activated sludge bioflocculation and membrane fouling in a membrane bioreactor (MBR). *Journal of Memb Science* 401– 402 (2012) 48– 55.

VAN DER BRUGGEN, B, VANDECASTEELE, C. Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry. *Environmental Pollution* 122 (2003) 435–445.

VIANA, P. Z. **Biorreator com membrana aplicado ao tratamento de esgotos domésticos**: avaliação do desempenho de módulos de membranas com circulação externa. 2004. 175 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

VIDAL, C.M.S. Avaliação da microfiltração tangencial como alternativa de tratamento avançado de efluente gerado em sistema de tratamento de esgoto sanitário constituído de reator UASB (upflow anaerobic sludge blanket) seguido de tanque de aeração. 2006. 193 p.

Tese (Doutorado em Engenharia Civil – Hidráulica e Saneamento) Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos – Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v.1. 3.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade de Minas Gerais, 2005. 452 p.

VISVANATHAN, C.; BEN AIM, R.; PARAMESHWARAN, K. Membrane Separation Bioreactors for Wastewater Treatment. *Environmental Science and Technology*, 30(1):1–48 (2000).

WACHTMEISTER, A., et al. A sludge characterization assay for aerobic and denitrifying phosphorus removing sludge. *Water Res.* 31(1997),471–478.

WANG, Z. et al.; Recent advances in membrane bio-technologies for sludge reduction and treatment. *Biotechnology Advances* 31 (2013) 1187–1199.

Wang, X. M.; Li, X. Y.; Huang, X. Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (SMBR): Characterisation of the sludge cake and its high filtration resistance. *Sep. Purif. Technol.*, 52 (2007) 439-445.

WANG, X., et al. Influences of sludge retention time on the performance of submerged membrane bioreactors with the addition of iron ion. *Desalination* 296 (2012) 24–29.

WHANG, L. M.; PARK, J.K. Competition between polyphosphate- and glycogen- accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal systems: effect of temperature and sludge age. *Water Environ Res* 78 (2006)4-11.

WANG, Y. et al. Removal of phosphorus from wastewaters using ferrous salts e A pilot scale membrane bioreactor study. *Water Research* 44 (2010) 1627 – 1635.

WEF, 2011. Manual of Practice No. 36 Membrane Bioreactors. Water Environment Federation, Alexandria, VA.

WILDERER, P.A., IRVINE, R.L., GORONSZY, M.C., 2001. Sequencing Batch Reactor Technology. Scientific and Technical Report, IWA Publishing, London, UK.

WOLFE, R.L.; LIEU, N. I. 2002. Nitrifying bacteria in drinking water, In: *Encyclopedia of Environmental Microbiology*, Gabriel Bitton, editor-in-chief, pp. 2167–2176. Wiley- Interscience, N.Y.

WOLFF, D.B., OCHOA, J.C., COSTA, R.H.R. Repartição da biomassa ativa desenvolvida em reatores híbridos no tratamento de esgoto sanitário por respirometria. *Revista de Ciência & Tecnologia*, 14 (2006): 57-65, 2006.

WOZNIAK, T. MBR design and operation using MPE-technology (Membrane Performance Enhancer). *Desalination* 250 (2010) 723–728.

WU, J. et al. Using inorganic coagulants to control membrane fouling in a submerged membrane bioreactor. *Desalination* 197 (2006) 124-136.

WU, J.; HE, C. Effect of cyclic aeration on fouling in submerged membrane bioreactor for wastewater treatment. *Water research*, v. 46, p. 3507-3515, 2012.

WU, B.; YI, S.; FANE, A. G.. Microbial behaviors involved in cake fouling in membrane bioreactors under different solids retention times. *Bioresource Technology* 102 (2011) 2511–2516.

WU, J.; HUANG, X. Effect of dosing polymeric ferric sulfate on fouling characteristics, mixed liquor properties and performance in a long-term running membrane bioreactor. *Separation and Purification Technology* 63 (2008) 45–52.

YANG, W.; CICEK, N.; JOHN, I. State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America. ***Journal of Membrane Science***, v. 270, p. 201-211, 2006.

YILMAZ, G.; LEMAIRE, R.; KELLER, J. et al. Effectiveness of an alternating aerobic, anoxic/anaerobic strategy for maintaining biomass activity of BNR sludge during long-term starvation, *Water Research*, 41, n. 12, (2008) 2590-2598.

YOON, T. I.; LEE, H. S.; KIM, C.G. (2004) Comparison of pilot scale performances between membrane bioreactor and hybrid conventional wastewater treatment systems. *J. Memb Sci* 242:5–12.

YOON, S. H.; COLLINS, J. H. A novel flux enhancing method for membrane bioreactor (MBR) process using polymer. *Desalination* 191 (2006) 52–61.

YU, T. et al. Nitrifier characteristics in submerged membrane bioreactors under different sludge retention times. *Water Research* 44 (2010) 2823–2830

ZHAO, Q. Polyelectrolyte complex membranes for pervaporation, nanofiltration and fuel cell applications. *Journal of Membrane Science* 379 (2011) 19–45.

ZHANG, H. M. et al Comparison between a sequencing batch membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor. **Process Biochemistry**, v. 41 (2006), p. 87-95.

ZHANG, H. Enhanced biological nutrient removal using MUCT–MBR system. *Bioresource Technology* 100 (2009) 1048–1054.

ZHANG, H. F. et al. Effect of ferric chloride on fouling in membrane bioreactor. *Separation and Purification Technology* 63 (2008) 341–347.

ZHANG, S. et al. Impacts of temperature and nitrifying community on nitrification kinetics in a moving-bed biofilm reactor treating polluted raw water. *Chemical Engineering Journal* 236 (2014) 242–250.

ZENG, R. J.; et al. Identification and Comparison of Aerobic and Denitrifying PolyPAccumulating Organisms. *Biotechnol. Bioeng.*, 83, (2003) 140–148.

Zheng, X. et al. Inhibitory factors affecting the process of enhanced biological phosphorus removal (EBPR) – A mini-review. *Process Biochemistry* 49 (2014) 2207–2213.

ZUTHI, M. F. R.; et al. A Mini Review of Biological Phosphorus Removal and its Mathematical Modelling for Activated Sludge and Membrane Bioreactor Processes in Wastewater Treatment. *Water Research* (2012), doi: 10.1016/j.watres.2012.10.052.

Capítulo 7

Apêndices

7. APÊNDICES

Apêndice A

Determinação do coeficiente de produção de celular ($Y_{\text{Observado}}$)

A determinação do coeficiente de produção celular (Y_{obs}) foi realizada através de método gráfico, descrito no trabalho de Chon et al., (2011). O método se baseia na produção cumulativa de sólidos por consumo cumulativo de substrato. Assim, o Y_{obs} neste caso é obtido a partir da equação X.

$$Y_{\text{obs}} = \frac{\text{Produção cumulativa de lodo (SSV)}}{\text{Consumo cumulativo de substrato (DQO)}}$$

Em que:

Y_{obs} = rendimento da produção de lodo observado (g SSV gDQO⁻¹)

A produção de lodo cumulativa consiste no aumento do lodo no volume de controle ($\Delta X_{\text{reator}} V_{\text{reator}}$) somado ao descarte de lodo cumulativo. Assim, a produção cumulativa de lodo (PCL) é obtida da seguinte maneira:

$$PCL = \Delta X_{\text{reator}} V_{\text{reator}} + \sum (X_{\text{reator}} Q_{\text{descarte}} + X_{\text{eflu}} Q_{\text{eflu}}) \Delta t$$

Eq. X

Em que:

ΔX_{reator} = variação de SSV no reator (g SSV L⁻¹)

V_{reator} = volume do reator (L)

X_{reator} = concentração de SSV no reator (g SSV L⁻¹)

Q_{descarte} = vazão de descarte do lodo (L dia⁻¹)

X_{eflu} = concentração de sólidos no permeado (g SSV L⁻¹)

Q_{eflu} = vazão de permeado (L dia⁻¹)

Δt = Variação do tempo (dias)

Como a perda de sólidos não ocorre no reator devido a presença da membrana, logo esse termo pode ser eliminado da equação.

O consumo cumulativo de substrato (CCS) é dado pela seguinte equação:

$$CCS = \sum (S_{af lu} Q_{af lu} - S_{ef lu} Q_{ef lu}) \Delta t$$

Eq. Y

Em que:

$S_{af lu}$ = concentração de DQO no esgoto (g DQO L⁻¹)

$Q_{af lu}$ = Vazão de esgoto (L d⁻¹)

$S_{ef lu}$ = Concentração de DQO no permeado (g DQO L⁻¹)

$Q_{ef lu}$ = Vazão de permeado (L d⁻¹)

Incorporando as equações X e Y, tem-se a equação Z, em que o declive da linha da regressão linear fornece o valor do rendimento de lodo observado (Y_{obs}).

$$Y_{obs} = \frac{\Delta X_{reator} V_{reator} + (X_{reator} Q_{descarte}) \Delta t}{\sum (S_{af lu} Q_{af lu} - S_{ef lu} Q_{ef lu}) \Delta t}$$

Eq.Z

Apêndice B

5.2.3.4 Estimativa da Remoção de fósforo via assimilação e via EBPR

A estimativa da remoção de fósforo via assimilação e via processo EBPR foi realizada levando em conta as seguintes considerações (Metcalf e Eddy, 2004):

- 1) A remoção de fósforo via PAO deve considerar como substrato a esses microrganismos a fração solúvel e prontamente biodegradável (DQOpb) do esgoto afluente, também conhecida como rbCOD (*readily biodegradable chemical oxygen demand*);
- 2) A remoção de fosforo via assimilação pelos demais microrganismos heterotróficos é realizada mediante utilização da DQO biodegravel (DQOb) subtraída da DQOpb;
- 3) A DQOb foi estipulada como sendo 1,6 vezes da DBO do esgoto;
- 4) Adotou-se para o presente cálculo a concentração de acetato no esgoto como sendo a DQOpb, na proporção de 0,95gDQO g acetato⁻¹.

A partir das considerações acima, a remoção de fósforo via assimilação foi calculada por meio da seguinte equação:

$$Pb = \frac{Q(Y)(S - S_0)}{[1 + (k_d)\theta_c]} + \frac{Q(Y)(NO_x)}{[1 + (k_d)\theta_c]} + \frac{Q(Y)(NH_4)}{[1 + (k_d)\theta_c]}$$

Em que:

Pb = Produção de biomassa (g/d)

Q = Vazão (m³ dia⁻¹)

S = DQO biodegradável afluente (gm⁻³).

S_0 = DQO biodegradavel efluente (gm⁻³)

Y = coeficiente de produção celular (gSSV gDQO⁻¹)
 k_d = coeficiente de decaimento celular
 θ_c = Idade do lodo (d)

A Tabela 7.1 apresenta os valores das variáveis descritas acima. Foram considerados apenas os dados relativos a operação sob estratégia operacional E-3(I), período no qual foi utilizado a etapa de pré-aeração, que resultou nas maiores eficiências na remoção de fósforo.

Tabela 7.1 – Valores considerados no cálculo da remoção de fósforo via assimilação e via PAO.

Q	S		Y	k_d	θ_c
	R_{Assim}	R_{PAO}			
m ³ d ⁻¹	mgO ₂ L ⁻¹	mgO ₂ L ⁻¹	gSSV gDQO ⁻¹	g g ⁻¹ d ⁻¹	d
0,018	375	218	0,21	0,08	20

R_{Assim} : Remoção via assimilação; R_{PAO} : Remoção via PAO.

Após o cálculo da biomassa produzida, utilizou-se a proporção teórica de 2% de fósforo em peso seco de biomassa para calcular a massa de fósforo removida via assimilação, ou seja:

$$P_{assim} = P_b(0,02)$$

Em que:

P_{assim} = massa de fósforo removida via assimilação (g d⁻¹)

Já para estimar a remoção via PAO, também foi utilizada a equação X, contudo neste caso foi desconsiderado os termos da equação que relativos a utilização de NO₃⁻ e NH₄⁺, ou seja:

$$Pb_{PAO} = \frac{Q(Y)(S - S_0)}{[1 + (k_d)\theta_c]}$$

Após o cálculo da biomassa produzida a partir da utilização da DQOpb, utilizou-se a proporção teórica de 30% de fósforo em peso seco de biomassa para calcular a massa de fósforo removida via PAO, ou seja:

$$P_{PAO} = Pb_{PAO}(0,3)$$

Em que:

P_{PAO} = massa de fósforo removida via PAO (g d^{-1})