

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

VLADE DALBOSCO

# REMOÇÃO DE AZO-CORANTE EM REATOR ANAERÓBIO SEGUIDO DE ELE-TRO-BIORREATOR À MEMBRANA HÍBRIDO

FLORIANÓPOLIS

Vlade Dalbosco

# REMOÇÃO DE AZO-CORANTE EM REATOR ANAERÓBIO SEGUIDO DE ELE-TRO-BIORREATOR À MEMBRANA HÍBRIDO

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de pósgraduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Engenharia Ambiental Orientador: Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr. Coorientadora: Rayra Emanuelly da Costa, Dra.

Florianópolis 2021

Dalbosco, Vlade REMOÇÃO DE AZO-CORANTE EM REATOR ANAERÓBIO SEGUIDO DE ELE-TRO-BIORREATOR À MEMBRANA HÍBRIDO / Vlade Dalbosco ; orientador, Flávio Rubens Lapolli, coorientadora, Rayra Emanuelly da Costa, 2021. 147 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Efluente têxtil. 3. Eletrocoagulação. 4. Biorreator à membrana. 5. Eletrobiorreator à membrana. I. Rubens Lapolli, Flávio. II. Emanuelly da Costa, Rayra. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título. Vlade Dalbosco

# REMOÇÃO DE AZO-CORANTE EM REATOR ANAERÓBIO SEGUIDO DE ELE-TRO-BIORREATOR À MEMBRANA HÍBRIDO

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

> Prof. Tiago José Belli, Dr. Universidade do Estado de Santa Catarina

Prof.(a) María Ángeles Lobo Recio, Dr.(a) Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Leonardo Hoinaski, Dr. Coordenação do Programa de Pós-Graduação

> Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr. Orientador

> > Florianópolis, 2021

#### **RESUMO**

O setor têxtil destaca-se pelo seu massivo consumo de água e geração de efluentes carregados de corante para produção. Estima-se que a geração de efluente têxtil atingiu aproximadamente 21,5 milhões de m<sup>3</sup> no ano de 2019, e que os azo corantes são responsáveis por até 70% do consumo de corante mundial, e que até 50% de todo o corante utilizado termina no efluente descartado. Ademais, os resíduos típicos de indústrias têxteis englobam outros produtos químicos auxiliares, o que acaba por gerar um efluente com concentrações irregulares e de difícil caracterização. A busca por novas tecnologias de tratamento que possibilitem a degradação total destes poluentes é uma das principais alternativas para a mitigação desta problemática ambiental. Nesta perspectiva, este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho da aplicação do processo de eletrocoagulação (EC) em sistema contínuo composto por um reator UASB e um biorreator à membrana híbrido (EBRM-H) em série para o tratamento de efluente têxtil sintético. Esta pesquisa foi realizada em duas estratégias, totalizando 191 dias de operação: foram 68 dias de tratamento de efluente têxtil sintético, com a aplicação de 50 mg.L<sup>-1</sup> de corante vermelho (Drimaren Red CL-7B) sem a aplicação de corrente contínua (E-1); e então 123 dias de tratamento do mesmo efluente, nas mesmas condições, com a aplicação de densidade de corrente de 20 A.m<sup>-2</sup> (E-2). A segunda estratégia foi dividida em duas etapas: nos primeiros 62 dias (E-2.1), o eletrodo interno (aço inoxidável) foi utilizado como ânodo; já nos últimos 61 dias, o ânodo utilizado foi o eletrodo externo (alumínio). A eficiência de cada um dos reatores foi avaliada pela análise da remoção de matéria orgânica, nitrogênio, fósforo, corante e cor. Simultaneamente, foram realizados ensaios de bancada com o objetivo de avaliar a atividade das biomassas autotrófica e heterotrófica no EBRM-H, assim como ensaios com a finalidade de monitorar as condições de filtrabilidade do licor misto deste mesmo reator. O impacto do corante e, no caso do EBRM-H, também da eletrocoagulação, foi avaliado sobre a composição da comunidade bacteriana em ambos os reatores. Os resultados expressaram que a aplicação da corrente elétrica no EBRM-H resultou em maior capacidade de remoção do corante estudado, com uma eficiência máxima do sistema de 69%, atingida na E-2.1. Por sua vez, a maior eficiência de degradação de aminas aromáticas, subprodutos referentes à degradação do azo corante, foi registrada na E-2.2. A remoção de DQO foi excelente em ambas as estratégias – a eficiência média de remoção registrada foi maior de 97% para todo o período de operação. A remoção de nitrogênio amoniacal seguiu a mesma linha, apresentando remoção média de mais de 98% durante os 191 dias. Quanto à remoção de fósforo, foi observado que o uso da eletrocoagulação aprimorou significativamente as eficiências de tratamento, que aumentaram de 3% (E-1) para até 92% (E-2.1). Para o EBRM-H, foi constatado um decréscimo de até 45% no teor de SSV na primeira estratégia, perfil que foi revertido a partir do início da eletrocoagulação. A relação SSV/SST apresentou uma queda após o início do processo de coagulação eletrolítica, caindo de 0,88 para 0,52 entre as E-1 e E-2. As análises de coordenadas principais (PCoA) indicaram alta variância da estrutura da comunidade bacteriana para ambos os reatores. Da mesma forma, as análises de abundância relativa apontaram grandes alterações nas comunidades microbianas presentes nos dois reatores. Ensaios de bancada denotaram que a filtrabilidade do licor misto do EBRM-H melhorou após o início da eletrocoagulação; entretanto, foi observada uma maior velocidade de colmatação para a E-2.1, atribuída ao alto teor de EPS encontrado no licor misto. De modo geral, é possível inferir que a associação da eletrocoagulação ao biorreator à membrana, quando precedidos de sistema anaeróbio, se apresenta como uma tecnologia promissora para o tratamento de efluentes têxteis.

**Palavras-chave:** Efluente têxtil. Eletrocoagulação. Biorreator à membrana. Eletrobiorreator à membrana. Drimaren Red CL-7B

#### ABSTRACT

The textile industry stands out for its massive water usage and production of wastewater loaded with dye. It can be estimated that the volume of textile wastewater produced in 2019 alone to be about 21,5 km<sup>3</sup>. Azo dyes are responsible for up to 70% of world dye consumption, and that up to 50% of all dyes used ends up in the discarded effluent. Furthermore, typical textile industry waste includes other auxiliary chemical products, which ends up generating effluent with irregular concentrations and difficult to characterize. The search for new treatment technologies that enable the total degradation of these pollutants is one of the main alternatives for mitigating this environmental problem. In this perspective, this work aims to evaluate the performance of the application of the electrocoagulation process (EC) in a hybrid membrane bioreactor (EMBR-H) preceded by a UASB reactor for the treatment of synthetic textile effluent. This research consisted of two strategies, totaling 191 days of operation: 68 days of synthetic textile effluent treatment, with the application of 50 mg.L-1 of red dye (Drimaren Red CL-7B) without the application of direct current (E-1); and then 123 days of treatment of the same effluent, under the same conditions, with the application of a current density of 20 A.m-2 (E-2). The second strategy was divided into two stages: in the first 62 days (E-2.1), the internal electrode (stainless steel) was used as the anode; in the last 61 days, the anode used was the external electrode (aluminum). The efficiency of each reactor was evaluated by analyzing the removal of organic matter, nitrogen, phosphorus, color and dye. Simultaneously, batch tests were carried out with the objective of evaluating the activity of autotrophic and heterotrophic biomasses in the EMBR-H, as well as tests in order to monitor the conditions of the mixed liquor in this same reactor. The impact of the dye and, in the case of EMBR-H, also of electrocoagulation, was evaluated on the composition of the bacterial community in both reactors. The results showed that the application of electric current in the EMBR-H resulted in a greater capacity to remove the studied dye, with a maximum efficiency of 69% in E-2.1. In turn, the highest degradation efficiency of aromatic amines, by-products related to the degradation of azo dye, was recorded in E-2.2. COD removal was excellent in both strategies - the average removal efficiency recorded was greater than 97% for the entire period of operation. Ammonia nitrogen removal followed the same line, with an average removal of more than 98% during the 191 days. As for phosphorus removal, it was observed that the use of electrocoagulation significantly improved the treatment efficiencies, which increased from 3% (E-1) to up to 92% (E-2.1). There was a decrease of up to 45% in the SSV content in the first strategy, a profile that was reversed from the start of electrocoagulation. The SSV/SST ratio decreased after the start of the electrolytic coagulation process, dropping from 0.88 to 0.52 between E-1 and E-2. PCoA analyzes indicated high variance in bacterial community structure for both reactors. Likewise, the analyzes of relative abundance pointed out great alterations in the microbial communities present in the two reactors. Bench tests denoted that the filterability of the EBRM-H mixed liquor improved after the start of electrocoagulation; however, a higher clogging rate was observed for E-2.1, attributed to the high EPS content found in the mixed liquor. In general, it is possible to infer that the association of electrocoagulation with the membrane bioreactor presents itself as a promising technology for the treatment of textile effluents

**Keywords:** Textile wastewater. Electrocoagulation. Membrane bioreactor. Electromembrane bioreactor. Drimaren Red CL-7B

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1: caminhos de degradação de azo corantes e seus subprodutos	26
Figura 2: Esquemática de um reator UASB clássico	27
Figura 3: Configurações originais de BRM: a) com módulo externo; b) com m	iódulo
submerso	29
Figura 4: Movimento do material suporte em um reator de leito móvel	33
Figura 5: Mecanismos eletroquímicos que ocorrem na operação de um EBRM	36
Figura 6: Processos de incrustação da membrana: a) bloqueio dos poros e b) to	orta de
lodo	47
Figura 7: As transformações do nitrogênio nos processos biológicos de tratament	nto de
efluentes	51
Figura 8: Imagem dos eletrodos	55
Figura 9: Representação esquemática da disposição dos eletrodos com vista em	planta
	55
Figura 10: Representação esquemática da unidade experimental	56
Figura 11: Unidade operacional	57
Figura 12: Material Suporte utilizado no EBRM-H	57
Figura 13: (a) imagem do módulo de membranas e (b) sua representação esquer	mática
	58
Figura 14: Fluxograma das etapas do estudo	59
Figura 15: Pontos de amostragem	64
Figura 16: Passos para obtenção das frações de SMP e EPS	67
Figura 17: Representação esquemática da sequência metodológica para determi	inação
de TCO <sub>Endógena</sub> , TCO <sub>Autotrófica</sub> e TCO <sub>Heterotrofica</sub>	70
Figura 18: Representação esquemática do sistema elétrico da unidade de ba	ıncada
experimental. B1) Reator sem lodo; B2) Reator com lodo aeróbio; P) Painel de controle	70
Figura 19: Efluente bruto utilizado para a pesquisa	76
Figura 20: Aparatos utilizados para os ensaios de determinação do potenc	ial de
remoção do azo corante em diferentes densidades de corrente	77
Figura 21: Perfil de remoção do corante CL-7B nas densidades de corrente de 2	20, 35
e 50 A/m <sup>2</sup> , por 24 horas, durante o ensaio de bancada. B <sub>1</sub> : reator sem biomassa ativa; B <sub>2</sub> :	reator
com lodo provindo do EBRM-H	78

Figura 22: Concentrações de DQOs e N-NH4 <sup>+</sup> para cada uma das condições aplicadas
Figura 23: Valores de sólidos suspensos totais e voláteis no reator UASB (a) e no
EBRM-H (b) ao longo do período de operação dos reatores
Figura 24: Valores de sólidos aderidos totais e voláteis para o material suporte
adicionado ao EBRM-H, ao longo de todas as estratégias operacionais83
Figura 25: Perfil da relação A/M total, nos reatores anaeróbio e aeróbio durante os 191
dias de operação
Figura 26:Perfil do coeficiente de produção celular (Yobs) durante as estratégias de
operação para o reator UASB (a) e o EBRM-H (b)85
Figura 27: Concentração de azo corante no afluente e efluente, assim como a eficiência de
remoção, durante todo o período experimental
Figura 28: Leitura da absorbância a 280nm em diferentes pontos amostrais do sistema
de tratamento91
Figura 29: Varredura espectral das amostras filtradas dos diferentes pontos de
amostragem do sistema: (a) fim da E-1; (b) fim da E-2.1; (c) fim da E-2.292
Figura 30: Concentrações de DQO em diversos pontos amostrais do sistema de
tratamento proposto
Figura 31: Perfil de remoção de DQO <sub>S</sub> pela membrana94
Figura 32: Produção teórica de biogás pelo reator anaeróbio durante os 191 dias de
operação96
Figura 33: Eficiência de remoção dos reatores UASB e EBRM-H em relação ao
efluente bruto
Figura 34: Concentração de nitrogênio amoniacal nos efluentes de entrada e saída, para
toda a operação97
Figura 35: Concentração dos íons nitrito (NO2 <sup>-</sup> ) e nitrato (NO3 <sup>-</sup> ) durante todas as
estratégias operacionais, em diferentes pontos amostrais
Figura 36: concentrações de P-PO4 <sup>3-</sup> no afluente, no sobrenadante do reator anaeróbio e
no permeado, para todo o período de operação101
Figura 37: Ordenação de PCoA baseado na abundância relativa dos gêneros identificados.
Os agrupamentos foram baseados na análise PERMANOVA104
Figura 38: Microrganismos mais abundantes em todas as amostras agrupadas com base
na métrica de distância média de Bray-Curtis. a) Reator UASB. b) Reator EBRM-H. O topo

corresponde ao inóculo e as etapas de operação. O dendrograma à direita representa o agrupamento microbiano em abundância relativa. Na escala de frequência, quanto mais escura a cor, mais abundante é o gênero na amostra. .....105 Figura 39: Abundância relativa microbiana a nível de gênero do lodo inoculante e da biomassa ao final de cada estratégia de operação para o reator UASB......106 Figura 40: Abundância relativa microbiana a nível de gênero do lodo inoculante e da biomassa ao final de cada estratégia de operação para o EBRM-H. ......109 Figura 41: Resultados para o índice de inscrustação da membrana da fração coloidal (MFI) e da DQO solúvel (DQOs) do tanque aeróbio ......113 Figura 42: Média dos valores para o IVLd e a viscosidade do licor misto do EBRM-H para cada uma das estratégias de operação.....114 Figura 43: Evolução da pressão transmembrana (PTM) e da permeabilidade durante a operação do EBRM-H .....115 Figura 44: perfil de decaimento das concentrações de SMP, em forma de proteínas e polissacarídeos, durante todo o período de operação, para o reator aeróbio ......117 Figura 45: Perfil das concentrações de EPS, na forma de proteínas e polissacarídeos, durante os 191 dias de operação, para o reator aeróbio......118 Figura 46: Aparência do módulo de membrana após o final das E-1, E-2.1 e E-2.2119 Figura 47: Detalhes dos pontos de maior colmatação em cada uma das estratégias 120 Figura 48: Aspecto do módulo de membranas após cada uma das etapas de limpeza: (a) após limpeza física com água; (b) após limpeza química, com NaClO; (c) após limpeza química com ácido cítrico......120 Figura 49: Consumo de energia elétrica do reator por volume de efluente tratado (kWh.m<sup>-3</sup>) durante toda a operação ......121 Figura 50: Porcentagem do consumo energético referente à operação do reator e à eletrocoagulação ......122 Figura 51: Aspecto da degradação do eletrodo de aço no fim da E-2.1, 62 dias após o início do seu uso como ânodo .....122 Figura 52: Aspecto do biofilme formado no eletrodo de aço......123 Figura 53: Aparência das ligações do eletrodo 31 dias após o início da E-2.2 ...... 123 Figura 54: Visual do eletrodo (a) e do material depositado no fundo (b) após 31 dias 

Figura 55: biofilme aderido ao primeiro (a) e ao segundo (b) eletrodo de alumínio
utilizado
Figura 56: Perfil de colmatação do eletrodo de alumínio reportado por Ravadelli,
(2021)

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características de um efluente têxtil bruto típico
Tabela 2: Classes de corantes e suas características
Tabela 3: Especificações técnicas do módulo de membranas
Tabela 4 – Etapas operacionais utilizadas ao longo da operação do EBRM-H 59
Tabela 5: Composição do efluente sintético61
Tabela 6: Composição da solução de micronutrientes61
Tabela 7: Análises empregadas para o monitoramento do EBRM-H63
Tabela 8: parâmetros para análise da eficiência do reator64
Tabela 9 - Análises empregadas e frequência dos ensaios realizados com o licor misto
do BRM71
Tabela 10: Frequência e métodos utilizados para as análises74
Tabela 11: Média e desvio padrão das características do efluente sintético produzido
na pesquisa75
Tabela 12: Valores observados de OD nos reatores UASB e EBRM-H durante todo o
período de operação80
Tabela 13: Concentrações médias do corante CL-7B em diferentes pontos amostrais da
unidade experimental
Tabela 14: Análise de variância para as eficiências de remoção do corante CL-7B nos
pontos de amostragem dos reatores
Tabela 15: Teste de Tukey comparando todas as etapas (E-1, E-2.1 e E-2.2) da pesquisa
Tabela 16: Concentrações médias de cor em diferentes pontos de amostragem da
unidade experimental90
Tabela 17: Média das concentrações de DQO solúvel nos pontos amostrais do sistema
em cada estratégia de operação94
Tabela 18: média das TCO e TCOesp para organismos heterotróficos para as duas
estratégias de operação95
Tabela 19: Concentração média de N-NH $_4^+$ e N <sub>total</sub> no afluente, reator anaeróbio e
efluente final
Tabela 20: Média da TCO e TCO <sub>esp</sub> por organismos autotróficos, durante as duas
estratégias de operação100

Tabela 21: Valores das médias e desvio padrão da concentração de P-PO43 <sup>-</sup> em todos os
pontos amostrais na unidade experimental101
Tabela 22: Índices de diversidade alfa medidos para populações microbianas nas amostras
mencionadas103
Tabela 23: Média dos valores do tempo de sucção capilar normalizado (CST-N), da
resistência específica à filtração (REF) e de sólidos suspensos totais (SST) para cada estratégia
operacional113

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\emptyset = Diâmetro$
$\theta c = Idade do lodo$
A = Ampere
A/M = Relação alimento microrganismo
BOA = Bactérias oxidantes de amônia
BON = Bactérias oxidantes de nitrato
BRM = Biorreator à membrana
BRM-H = Biorreator à membrana híbrido
BRM-NA = Biorreator à membrana anaeróbio
C/N = Relação carbono nitrogênio
CL-7B = Azo corante Drimaren Red CL-7B
COV = Carga orgânica volumétrica
CST = <i>Capillary suction time</i> : tempo de sucção capilar
DC = Densidade de corrente
DQO = Demanda química de oxigênio
DQOs = Demanda química de oxigênio solúvel
E-1 = Primeira estratégia
E-2 = Segunda estratégia
E-2.1 = Etapa 2.1
E-2.2 = Etapa 2.2
EBRM = Eletrobiorreator à membrana
EBRM-H = Eletrobiorreator à membrana híbrido

EC = Eletrocoagulação

EPS = *Extracelullar polimeric substances*: substâncias poliméricas extracelulares

ETE = Estação de tratamento de esgoto

IVLd = Índice volumétrico de lodo diluído

LAC = Lodo ativado convencional

LARA = Laboratório de reuso de águas

LIMA = Laboratório integrado de meio ambiente

MBBR = *Moving bed biofilm reactor*: reator de biofilme com leito móvel

MF = Microfiltração

MFC = Microbial fuel cell: Célula microbiana de combustível

MFI = Membrane fouling index: índice de incrustação da membrana

OD = Oxigênio dissolvido

pH = Potencial hidrogênionico

PTM = Pressão transmembrana

REF = Resistência específica à filtração

SAT = Sólidos aderidos totais

SAV = Sólidos aderidos voláteis

SDT = Sólidos dissolvidos totais

SMP = Soluble microbial products: produtos microbianos solúveis

SST = Sólidos suspensos totais

SSV = Sólidos suspensos voláteis

ST = Sólidos totais

SV = Sólidos voláteis

TCO = Taxa de consumo de oxigênio

TDH = Tempo de detenção hidráulico

UASB = Upflow anaerobic sludge reactor: reator de lodo anaeróbio de fluxo ascen-

dente

UF = Ultrafiltração

VC = Velocidade de colmatação

Yobs = Coeficiente de produção celular

# SUMÁRIO

INTROE	DUÇÃO17
1.1	OBJETIVOS
1.1.1	Objetivo Geral22
1.1.2	Objetivos Específicos22
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA23
2.1	CORANTE TÊXTIL
2.1.1	Remoção biológica de azo corante25
2.2	UASB PARA REMOÇÃO DE CORANTES27
2.3	BIORREATORES À MEMBRANA PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES 28
2.4	BIORREATORES À MEMBRANA COM LEITO MÓVEL PARA
TRATAN	MENTO DE EFLUENTES
2.5	ELETROBIORREATORES À MEMBRANA
2.5.1	Eletrocoagulação36
2.5.2	Aspectos operacionais
2.5.3	Processo de colmatação das membranas47
2.6	MECANISMOS DE REMOÇÃO DE NUTRIENTES49
2.6.1	Remoção química de fósforo49
2.6.2	Remoção de nitrogênio50
3	MATERIAIS E MÉTODOS54
3.1	ENSAIOS EM ESCALA PILOTO
3.1.1	Unidade experimental54
3.1.2	Operação do reator58
3.1.3	Monitoramento dos reatores63
3.1.4	Ensaios de bancada68
3.1.5	Métodos analíticos74

4	RESULTADOS E DISCUSÃO7	5
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	5
4.2	ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE REMOÇÃO DE AZO	С
CORAN	TE EM DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE7	7
4.3	AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS DO SISTEMA D	E
TRATAN	MENTO E CARACTERÍSTICAS DA BIOMASSA8	0
4.4	DESEMPENHO DO SISTEMA DE TRATAMENTO E ENSAIOS D	E
BANCAI	DA8	6
4.4.1	Remoção do azo corante CL-7B e Cor8	6
4.4.2	Remoção de DQO9	2
4.4.3	Remoção de nitrogênio9	7
4.4.4	Remoção de fósforo10	0
4.5	ESTRUTURA DA COMUNIDADE MICROBIANA 10	2
4.6	FILTRABILIDADE DO LICOR MISTO E COLMATAÇÃO DA MEMBRANA	A
	112	
4.7	CONSUMO ENERGÉTICO DO REATOR12	1
4.7.1	Avaliação da durabilidade dos eletrodos12	2
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES12	6
6	REFERÊNCIAS12	9

### INTRODUÇÃO

O setor têxtil é um dos segmentos de maior tradição no âmbito industrial, e, por conseguinte, detentor de grandes parques industriais, responsáveis pela geração de vultosas quantidades de efluentes. De acordo com Bechtold e Burtscher (2006), o consumo de água varia de 100 a 200 litros por quilograma de produto têxtil. Em 2019, a produção têxtil no mundo foi de aproximadamente 107.500.000 toneladas (INDUSTRIEVEREINIGUNG CHEMIEFASER E.V., 2020), o que permite estimar que a geração de efluente têxtil atingiu aproximadamente 21,5 bilhões de m<sup>3</sup>. As operações de beneficiamento e acabamento, etapas em que a fibra é colorida, são as que mais consomem água em seu processo de produção, de modo que os efluentes gerados têm como característica altas concentrações de cor, corante, matéria orgânica e sais inorgânicos que, se despejados in natura, podem apresentar riscos ao ecossistema em geral (BELLO et al., 2017; JEGATHEESAN et al., 2016). Devido à alta complexidade da estrutura molecular de grande parte dos corantes, os efluentes gerados costumam ser de difícil degradação, além de apresentar certa toxicidade (DE FREITAS, 2002).

O tratamento destes efluentes de origem têxtil pode ser realizado por processos físicos, químicos e biológicos (YURTSEVER; SAHINKAYA; ÇINAR, 2020). A seleção do tipo de tratamento a ser utilizado depende do processo produtivo, dos produtos químicos utilizados na produção, dos padrões de lançamento locais, dos custos de implementação e operação e da possibilidade de reuso do efluente tratado (JEGATHEESAN et al., 2016; YURTSEVER; SAHINKAYA; ÇINAR, 2020). Normalmente, acaba-se optando por uma combinação destes processos de tratamento para degradação total do corante e seus residuais.

Yurtsever, Calimlioglu e Sahinkaya (2017) atestam que os azo corantes são responsáveis por até 70% de todo o consumo de corante mundial, e que a fixação do corante varia entre 50% e 80%, ou seja, até 50% de todo o corante utilizado termina no efluente líquido. Os grupos azo (–N=N–) são responsáveis pela cor do corante, e, em geral, são ligados à grupos aromáticos, como anéis de benzeno e naftaleno; a degradação e remoção destes grupos são as maiores dificuldades ao se tratar o efluente têxtil (SARASA et al., 1998).

Devido à complexidade de tratamento destes corantes, o desenvolvimento de novas tecnologias com o objetivo de propiciar remoção de poluentes satisfatória é constante. Nesse sentido, os biorreatores à membrana (BRM) se destacam na questão do tratamento biológico pois apresentam algumas vantagens em relação ao processo de lodos ativados convencional, com destaque para a qualidade do efluente tratado (LE-CLECH, 2010). Lin et al. (2012) atestam

que os biorreatores à membrana são uma tecnologia com alta prospecção para o tratamento biológico de efluentes industrias.

Os BRM são uma variante do processo de lodos ativados em que a separação da fase sólida da fase líquida, no licor misto, não acontece por sedimentação, mas por filtração. Ou seja, nos BRM, o decantador secundário é substituído pelo módulo de membranas (CHIEMCHAISRI; YAMAMOTO; VIGNESWARAN, 1993). Esta tecnologia se destaca pelo fato de requerer uma menor área para instalação, pela eliminação do decantador secundário, baixa manutenção, alta remoção de nutrientes e degradação de poluentes orgânicos persistentes.

Entretanto, os biorreatores à membrana convencionais não são capazes de remover efetivamente os corantes azo do efluente final, conforme relata Luong et al. (2016), que apresentaram remoção de corante variando entre 20% e 60% e Deowan et al. (2013), que reportaram remoção de corante variando entre 20% e 50%. Ambas as pesquisas utilizaram biorreatores à membrana clássico para o tratamento de efluente têxtil sintético. Belli et al. (2019) explicam que esta performance pouco satisfatória é devido à natureza recalcitrante deste tipo de efluente, que o torna de difícil degradabilidade. Oh et al. (2004) adicionam que só o processo aeróbio não é suficiente para o tratamento destes efluentes, pois a maioria das bactérias aeróbias não tem capacidade de quebrar as ligações da molécula do corante.

Işik e Sponza (2008) e, mais recentemente, Shoukat, Khan e Jamal (2019) comentam que a remoção de corantes têxteis é favorecida pela adição de uma fase anaeróbia ao sistema de tratamento. Isso ocorre pois, segundo Seshadri, Bishop e Agha (1994), a quebra dos corantes azo acontece facilmente nessas condições. Entretanto, a mineralização completa dos compostos não acontece, e então torna-se necessário um segundo estágio aeróbio para total degradação dos poluentes. Çinar et al. (2008) explicam que a maioria dos tipos de azo corantes pode ser descolorida durante a fase anaeróbia. Esta quebra, entretanto, forma amina aromáticas incolores e xenobióticas, que só são degradadas em ambientes que apresentam a presença de oxigênio (PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004).

Na última década, o uso de BRM precedidos de tratamento anaeróbio têm mostrado resultados interessantes para o tratamento de efluente têxtil. You, Damodar e Hou (2010) obtiveram ótimos resultados em um sistema composto por um reator anaeróbio em batelada sequencial seguido por um biorreator à membrana aeróbio e mostraram que a combinação é um caminho para o tratamento biológico destes efluentes. Yurtsever et al. (2016) atestam que o tratamento anaeróbio prévio apresenta algumas vantagens, como a produção de biogás, menor produção de lodo, estabilidade ao sistema, além de aumentar o desempenho do sistema em

relação à degradação de poluentes refratários. Em relação aos efluentes têxteis, Çinar et al., (2008) afirmam que uma larga gama de azo corantes são descoloridos sob condições anaeróbias, o que torna esta estratégia de tratamento particularmente atrativa, principalmente quando estes mesmos corantes são resistentes à degradação bacteriana em ambientes aeróbios (POPLI; PATEL, 2015).

A presença da retenção por membranas no sistema possibilita ao reator aeróbio alta idade do lodo, facilitando o desenvolvimento de organismos de crescimento lento no reator, que são responsáveis pela oxidação da amônia e pela degradação de compostos refratários (LE-CLECH, 2010; YU et al., 2010). Desta forma, o uso de biorreator à membrana precedido de tratamento anaeróbio torna-se altamente atrativo para o tratamento destes despejos, principalmente devido à sua facilidade de operação e previsão de bons resultados. Entretanto, a dificuldade de tratamento destes efluentes, assim como a imposição de legislações cada vez mais restritivas, tem impulsionado a busca de alternativas que aprimorem ainda mais o desempenho destes sistemas.

Segundo Krzeminski et al. (2017), a colmatação das membranas é um dos maiores obstáculos para a popularização da tecnologia dos BRM. De acordo com Ensano et al. (2016), a aplicação de um campo elétrico ao sistema de biorreatores à membrana é um meio efetivo para diminuir a incrustação na membrana, aumentando sua vida útil. Este método induz efeitos eletroquímicos como eletroosmose, eletroforese e eletrocoagulação, que é o principal efeito atuante nesta estratégia. O sistema de eletrocoagulação tem como objetivo a liberação de íons metálicos (que cumprem a função de coagulantes), de modo a desestabilizar as partículas coloidais e fomentar sua agregação em flocos, que posteriormente serão retidos pela membrana. O reator conta com duas chapas metálicas – uma de alumínio e outra de aço inoxidável – que foram utilizadas como ânodo e cátodo, de modo a liberar íons através da aplicação de corrente elétrica nestes dois eletrodos e provocar o processo de eletrocoagulação, assim como a geração de um campo elétrico, que acaba por auxiliar no controle do fluxo no interior do reator, por meio dos processos de eletroosmose e eletroforese. Ademais, a combinação dos processos biológico e de eletrocoagulação também é benéfica pois tende a (i) aumentar a eficiência de remoção de matéria orgânica, (ii) auxiliar na remoção das partículas dissolvidas que podem aumentar a incrustação da membrana e (iii) aumentar a atividade dos microrganismos presentes no sistema (AL-QODAH; AL-QUDAH; OMAR, 2019). Partindo destas premissas, surgiu então a tecnologia dos Eletrobiorreatores à membrana (EBRM), configuração que incorpora o processo de eletrocoagulação ao tanque aeróbio do BRM.

Apesar de amplamente pesquisada e otimizada para o tratamento de efluente doméstico (BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2011; BATTISTELLI et al., 2018; BOREA; NADDEO; BELGIORNO, 2017; ENSANO et al., 2016; GIWA; AHMED; HASAN, 2015), a tecnologia dos eletrobiorreatores à membrana ainda é pouco explorada para o tratamento de efluente têxtil – com destaque para o trabalho descrito por Belli et al. (2019), que, ao comparar as eficiências entre um BRM clássico e um EBRM, sem pré-tratamento, para o tratamento de efluente têxtil real, evidenciaram que o uso da eletrocoagulação pode trazer resultados mais satisfatórios quanto a descoloração do efluente têxtil, e também para o trabalho de Ravadelli et al. (2021), que compararam as também comparar as eficiências de um BRM e um EBRM, precedidos por reator anóxico, para o tratamento de efluente têxtil sintético.

Um dos maiores problemas na operação dos EBRM é a passivação dos eletrodos, que acaba por gerar caminhos preferenciais para a corrente elétrica e acelera o processo de degradação do eletrodo. Neste trabalho, a adição de elementos inertes – o leito móvel – teve o objetivo evitar a passivação dos eletrodos através do atrito formado pela sua movimentação no interior do licor misto. A inserção destes elementos configura o biorreator à membrana híbrido (BRM-H). Liu et al. (2010) mostraram que a adição destes materiais é benéfica ao sistema de tratamento de biorreatores à membrana. Sahinkaya, Yurtsever e Çinar (2017) utilizaram-se desta configuração para o tratamento de efluentes têxteis e obtiveram excelentes resultados. Na diligência de melhorar ainda mais o sistema, Chen et al. (2019) aplicaram um campo elétrico a um BRM-H, e revelaram que os dois sistemas são positivos aos BRM, e que sua associação também é benéfica ao tratamento.

O presente trabalho segue uma longa linha de projetos desenvolvidos no LaRA – Laboratório de Reuso de Águas, tais como os trabalhos de Andrade (2001), Pelegrin (2004), Provenzi (2005), Maestri (2007), Campello (2009), Belli (2011), Bernardelli (2014), Kellner (2014), Belli (2015), Battistelli (2018), Da Costa (2018), Souza (2019) e Ravadelli (2021). Esta dissertação tem base principalmente nos trabalhos de Battistelli (2018) e Souza (2019), que pesquisaram a aplicação de eletrobiorreatores à membrana visando o tratamento de efluente doméstico e obtiveram ótimos resultados, assim como nos artigos publicados por Belli et al. (2019) que avaliou a aplicação do EBRM ao tratamento de efluentes textêis, e por Ravadelli et al. (2021), que estudaram o tratamento de efluentes têxteis em um EBRM precedido de reator anóxico. Entretanto, este trabalho busca, de forma pioneira, a utilização do EBRM-H, precedido de reator anaeróbio, para o tratamento efluente têxtil sintético, visando a aliança entre o processo de eletrocoagulação e o processo de degradação biológica do corante, com o objetivo de aperfeiçoar as técnicas de tratamento para este tipo de efluente. Paralelamente, o trabalho também investigará o efeito da aplicação do campo elétrico sobre o processo de colmatação das membranas e sobre a composição microbiana do licor misto do reator.

#### **1.1 OBJETIVOS**

Nas seções abaixo estão descritos o objetivo geral e os objetivos específicos desta dissertação.

# 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho de um sistema composto por um reator UASB seguido de um Eletrobiorreator à membrana híbrido (EBRM-H) no tratamento de um efluente têxtil sintético

# 1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Investigar a capacidade de degradação do corante Drimaren Red CL-7B em um reator UASB.
- b) Investigar os efeitos da eletrocoagulação em um EBRM-H, utilizando eletrodos de aço e alumínio como ânodo, quanto à remoção de corante, matéria orgânica e nutrientes, assim como em relação a filtrabilidade do licor misto;
- c) Avaliar os efeitos da aplicação da corrente elétrica de sobre a atividade autotrófica e heterotrófica da biomassa em suspensão;
- d) Avaliar a estrutura da comunidade bacteriana;
- e) Avaliar o consumo energético e estimar o desgaste dos eletrodos

### 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

## 2.1 CORANTE TÊXTIL

Pizato et al. (2017) atestam que os processos industriais de produção têxtil utilizam grandes quantidades de água e geram diferentes efluentes com elementos tóxicos em sua composição. No processo têxtil, o consumo mais elevado de água acontece durante as etapas de lavagem e tingimento, o que acaba por gerar quantidades massivas de efluentes de enorme diversidade e complexidade química. A composição de um efluente em uma indústria de processamento têxtil, normalmente, apresenta as seguintes características: (i) Cor intensa; (i) altas temperaturas; (iii) Concentração de matéria orgânica equivalente à do esgoto doméstico; (iv) alta concentração de DQO refratária, devido aos corantes, que têm alto peso molecular; e (v) altas concentrações de sais inorgânicos (BITENCOURT, 2002). Estes atributos inferem aos efluentes têxteis uma alta concentração de cor, certa toxicidade e difícil biodegradabilidade, além de resistência aos métodos de tratamento físico-químicos ordinários. A Tabela 1 apresenta as concentrações médias típicas de um efluente têxtil:

Parâmetro	Concentração	Parâmetro	Concentração
pН	6 - 10	Sódio (mg/L)	70%
Temperatura (°C)	35 - 45	Óleos e gorduras (mg/L)	10 - 30
DBO (mg/L)	80 - 6.000	NTK (mg/L)	10 - 30
DQO (mg/L)	150 - 12.000	NO3 - N (mg/L)	< 5
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	15 - 8.000	Amônia livre (mg/L)	< 10
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	2.900 - 3.100	$SO_4 (mg/L)$	600 - 1.000
Cloro (mg/L)	1.000 - 6.000	Cor (Pt-Co)	50 - 2.500

	Tabela 1: Ca	aracterísticas	de um	efluente	têxtil	bruto	típico
--	--------------	----------------	-------	----------	--------	-------	--------

Fonte: Adaptado de (GHALY et al., 2013)

Os corantes são produtos químicos que, se aplicados em solução, se fixam de alguma maneira ao substrato, o que os proporciona difícil remoção por atrito ou lavagem, características estas desejáveis a um corante (SHARMA, 2011). Na indústria têxtil, a maioria dos corantes utilizados são sintéticos, ou seja, são facilmente identificáveis pelo seu grupo químico funcional – nitrofenol, azo, trifenilmetano, antraquinona, ftalocianina, triazina, entre outros. Basicamente, a molécula de corante pode ser dividida em duas partes principais: o grupo cromóforo, responsável pela coloração, e a estrutura responsável pela fixação e intensidade do corante, denominada auxocromo. Os grupos cromóforos mais importantes são o azo (-N=N-), o carbonil (-C=O), o etileno (-C=C-), nitro  $(-NO_2-)$  e os grupos quinoides, enquanto os auxocromos mais

utilizados são as aminas (-NH<sub>2</sub>), os grupos carboxílicos (-COOH), o sulfonato (-SO<sub>3</sub>H) e a hidroxila (-OH). (HASSEMER, 2006; MORAES, 2010; POPLI; PATEL, 2015)

Um dos principais métodos de classificação de corantes é de acordo com a fibra que se pretende tingir. São três tipos principais de fibras: celulose, proteína e sintética. As fibras de celulose são obtidas de plantas – como o algodão, linho e cânhamo –; as fibras de proteína são obtidos de matéria animal, como lã, seda e caxemira; e as sintéticas são produzidas artificialmente, e incluem as fibras de poliéster, nylon, polipropileno e várias outras (GHALY et al., 2013). A fixação da molécula do corante a estas fibras geralmente é feita em solução aquosa, e pode envolver quatro tipos de interações: Forças de van der Waals, ligações iônicas, covalentes e de hidrogênio (GUARATINI; ZANONI, 2000).

De acordo com sua estrutura, os corantes são classificados segundo o modo de fixação das moléculas nas fibras em: reativos, diretos, azoicos, ácidos, corantes à cuba e corantes de enxofre. A Tabela 2 apresenta as principais características de cada uma destas classes (MORAES, 2010):

Classe do corante	Características
Reativos	Altamente solúveis em água e de grande estabilidade. Contém função azo e antraquinona como grupos cromóforos principais. Utilizados principalmente para fibras celulósicas
Diretos	Também utilizado para fibras de celulose, estes corantes não têm tanto fixação quanto o reativo. Têm pequeno grau de perda para o efluente, o que confere vantagens na hora do tratamento. Não são muito utiliza- dos
Azóicos	Compostos coloridos, insolúveis em água. São sintetizados diretamente sobre a fibra.
Ácidos	Portadores de um a três grupos sulfônicos, que proporcionam a solubi- lidade em água ao corante. Utilizados para fibras proteicas e sintéticas. Também contém função azo e antraquinona, assim como triarilmetano, azina e xanteno.
Corantes à cuba	Aplicados principalmente à tintura do algodão. São baseados em índi- gos, tioindigóides e antraquinóides. Têm alto custo ecológico por con- ter hidrossulfito de sódio em sua produção
Corantes de enxofre	Utilizados na tintura de fibras celulósicas, conferem as cores preto, verde oliva, azul marinho e marrom. Apresentam resíduos altamente tóxicos

Tabela 2: Classes de corantes e suas características

Fonte: Adaptado de Guaratini e Zanoni (2000)

Devido a seus impactos negativos no meio ambiente, os efluentes têxteis são de grande preocupação e seu tratamento deve ser muito bem planejado. O tratamento destes efluentes requer a aplicação de processos não-específicos, ou seja, que podem tratar vários tipos de corantes concomitantemente, visto que uma ampla gama de corantes é utilizada pela mesma indústria têxtil (PANDEY; SINGH; IYENGAR, 2007). De acordo com Peixoto, Marinho e Rodrigues (2013), os processos de precipitação, floculação, coagulação, adsorção e oxidação têm sido aplicados com relativo sucesso para o tratamento destes rejeitos. Entretanto, estes processos físico-químicos tendem a ser custosos, e o alto investimento pode inviabilizar seu uso. Deste modo, o desenvolvimento de um tratamento biológico eficiente e confiável é altamente desejável.

#### 2.1.1 Remoção biológica de azo corante

Os corantes azo são os mais utilizados na indústria têxtil, correspondendo a 70% de todos os corantes utilizados mundialmente (POPLI; PATEL, 2015). Estes corantes são caracterizados pela presença de uma ou mais ligação azo conectando anéis aromáticos (R1–N=N–R2), que são responsáveis pela intensidade da cor, pela solubilidade em água e pela resistência à degradação do corante sob condições naturais. Ademais, a versatilidade dos núcleos aromáticos existentes faz deste grupo de corantes um grupo estruturalmente diverso, o que acaba por resultar em um efluente recalcitrante e xenobiótico (ALI, 2010; SENTHILKUMAR et al., 2012).

Solís et al. (2012) afirmam que há dois mecanismos possíveis para realizar a degradação do azo corante de forma biológica: adsorção biológica (Biosorção) e degradação enzimática. A biosorção nada mais é que a cultura de uma biomassa bacteriana que "aprisiona" a molécula do corante em seu interior, sem degradá-la. Todavia, a destinação final do lodo gerado continua sendo um problema. Por isso, é um método de pouca praticidade, usado majoritariamente para corantes muito tóxicos, onde o fomento para o crescimento de uma microbiota não é possível (POPLI; PATEL, 2015).

A degradação enzimática, por sua vez, consiste na destruição da ligação azo, formando predominantemente aminas aromáticas como produtos secundários, além de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e alguns sais inorgânicos (ALI, 2010). O passo inicial é a redução das ligações azo pelas enzimas azo-redutoras. As aminas formadas, apesar de apresentarem toxicidade, são incolores e podem ser degradadas aerobiamente. Este processo é ilustrado na Figura 1 (BARRAGÁN; COSTA; CARMEN MÁRQUEZ, 2007).

A redução das ligações azo pode ocorrer em condições anaeróbias, anóxicas e aeróbias, sob a regência de diferentes grupos tróficos. A redução em ambientes ausentes de oxigênio é mais comum, visto que o processo em ambientes anóxicos e aeróbios é dependente do isolamento de cepas bacterianas específicas, o que dificulta o tratamento de efluentes reais (PANDEY; SINGH; IYENGAR, 2007). Na prática, as ligações azo geralmente mostram-se resistentes à degradação bacteriana em zonas aeróbias, principalmente porque a presença de oxigênio costuma inibir a atividade das enzimas que auxiliam na redução das ligações (POPLI; PATEL, 2015). As bactérias responsáveis pelo processo de remoção de cor necessitam de uma fonte de energia – neste caso, o carbono. Substratos simples como glicose, etanol e acetato, assim como mais complexos, como *whey* e tapioca, foram utilizados com sucesso para remoção de cor sob condições metanogênicas (PANDEY; SINGH; IYENGAR, 2007). A redução sob condições anaeróbias é não-específica, ou seja, a maior parte dos grupos de compostos azo são descoloridos (STOLZ, 2001).





Fonte: Adaptado de Van Der Zee e Villaverde (2005)

As aminas também podem ser degradadas em ambientes anaeróbios e aeróbios, entretanto esta degradação acontece mais facilmente em ambientes com a presença de oxigênio. Em condições aeróbias, há a "troca" dos grupos funcionais do anel aromático por radicais hidroxila, que é seguida pela incorporação de dois átomos de oxigênio na molécula, resultando na quebra do anel. Estas reações são catalisadas por enzimas hidroxilases e oxigenases (HEIDER; FUCHS, 1997; PANDEY; SINGH; IYENGAR, 2007).

Nesse sentido, verifica-se que os processos biológicos para remoção de azo corantes dependem de tanto de condições anaeróbias quanto de aeróbias, que podem ser dispostas em reatores separados ou até mesmo em um só reator.

#### 2.2 UASB PARA REMOÇÃO DE CORANTES

Dentre os vários sistemas anaeróbios disponíveis na literatura, o reator UASB (do inglês *Upflow Anaerobic Sludge Reactor* – reator de lodo anaeróbio de fluxo ascendente) é um dos mais populares, e já foi aplicado para o tratamento de inúmeros tipos de efluentes industriais. (QIU et al., 2013). O tratamento anaeróbio tem algumas vantagens em frente ao aeróbio, como uma baixa formação de lodo, a formação de gás metano e o fato de que não é necessário um sistema de aeração (DELÉE et al., 1998).

De acordo com Von Sperling (2008), nos reatores UASB, a biomassa cresce dispersa no meio líquido, formando pequenos grânulos de lodo resultantes da aglutinação de várias formas de microrganismos – e que acabam por servir de meio suporte para o crescimento de mais biomassa. O reator UASB é alimentado pelo fundo, com fluxo ascendente, de forma que o efluente bruto entre em contato com a biomassa presente no reator, que reside na zona da manta de lodo (XU et al., 2018). Como resultado da atividade anaeróbia, gases são gerados (principalmente CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>) e as bolhas formadas seguem o fluxo do efluente (METCALF; EDDY, 2014). A parte superior do reator apresenta um separador trifásico, que tem a função de separar as fases líquida, sólida e gasosa - O gás é encaminhado ao topo para coleta e o líquido para as calhas de distribuição, enquanto a fração sólida colide em uma barreira física e retorna à manta de lodo (VON SPERLING, 2008). A Figura 2 apresenta uma esquemática de um reator UASB clássico.

Figura 2: Esquemática de um reator UASB clássico



Fonte: Adaptado de (XU et al., 2018)

Como mencionado anteriormente, uma larga gama de corantes azo são descoloridos sob condições anaeróbias, enquanto a maioria deles é resistente à degradação em ambientes aeróbios (ÇINAR et al., 2008). Devido à sua alta resistência à compostos tóxicos no meio – corantes, aditivos e aminas aromáticas – o reator UASB se provou eficaz para o tratamento de efluentes têxteis (BRÁS et al., 2005; SENTHILKUMAR et al., 2012; XU et al., 2018). Sob condições anaeróbias, os corantes azo são prontamente clivados via uma redução de quatro elétrons através da ligação azo, gerando intermediários aromáticos (IŞIK; SPONZA, 2008; WUHRMANN; MECHSNER; KAPPELER, 1980).

Xu et al. (2018) afirmam que o desempenho de um UASB para remoção de corantes é consideravelmente afetado pelos parâmetros operacionais – tempo de detenção hidráulica (TDH), carga orgânica volumétrica (COV) e as características do efluente bruto. Somasiri et al. (2008) operaram um UASB para remoção de efluente têxtil real de 1,25 L de volume, com TDH de 24 horas e COV de 3 kgDQO/dia.m<sup>-3</sup>, e obtiveram até 86% de remoção de cor e 89% de remoção de DQO. De maneira similar, Wijetunga, Li e Jian (2010) operaram um reator para o tratamento de efluente têxtil sintético com o mesmo TDH e o mesmo tamanho, e COV de 6 kgDQO/dia.m<sup>-3</sup>, e apresentaram 96% de remoção de cor para uma concentração de 150 mg/L de corante, e 86% para uma concentração de 300 mg/L. Brás et al. (2005) também utilizou um UASB para o tratamento efluente têxtil sintético, também com TDH de 24h e COV de 1,93 kgDQO/dia.m<sup>-3</sup>, e obteve 88% de remoção de cor e 90% de remoção de DQO.

## 2.3 BIORREATORES À MEMBRANA PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Um biorreator a membrana clássico (BRM) pode ser compreendido como um processo de lodo ativado tradicional unido a um processo de separação de sólidos via membrana, que substitui o decantador secundário e a etapa de sedimentação através da retenção da biomassa sólida na superfície da membrana (JUDD; JUDD, 2011). Os BRM tornam-se cada vez mais atrativos para o tratamento de efluentes industriais e domésticos, muito devido a sua natureza compacta, a geração de efluente de alta qualidade, à sua capacidade de aportar altas cargas orgânicas e a produção de lodo reduzida (IORHEMEN; HAMZA; TAY, 2017). Le-Clech (2010) afirma que a presença da membrana de micro ou ultrafiltração (com diâmetro do poro variando entre 0,05 e 0,4 µm) traz uma série de benefícios e vantagens aos BRM, quando comparados às tecnologias de lodos ativados convencional:

 a) Como os decantadores secundários são substituídos por módulos de membranas compactos, a área necessária para o tratamento secundário é muito menor;

- b) O uso da filtração por membranas como processo de separação de partículas também melhora a qualidade do efluente, pois os BRM ensejam a completa retenção de flocos bacterianos e da maioria dos sólidos suspensos, promovendo assim um certo grau de desinfecção ao efluente final;
- c) A retenção total do lodo ativado dentro do biorreator permite sua operação com altas concentrações de sólidos suspensos totais. Isto possibilita uma redução no tamanho do reator, assim como um elevado tempo de retenção celular, o que facilita o desenvolvimento de microrganismos de crescimento lento, responsáveis pela degradação de certos poluentes específicos – especialmente poluentes nitrogenados.

Sendo assim, os BRM têm alta capacidade de produzir efluente final de alta qualidade, eliminando os sólidos suspensos, bactérias e alguns vírus do efluente final, ou seja, a qualidade do efluente tratado é equivalente ao efluente de tratamento terciário tradicional. Desta forma, o tratamento via BRM tem a capacidade de atingir padrões de lançamento bastante restritivos, assim como possibilita a geração de água para reuso (BRIK et al., 2006; PARK; CHANG; LEE, 2015).

Metcalf e Eddy (2014) afirmam que existem várias configurações diferentes de BRM no mercado, cada uma com suas peculiaridades; no entanto, todas são variantes dos mesmos dois arranjos originais, em que a única mudança é a disposição da membrana: Os BRM de módulo externo, onde o módulo de membranas é acoplado externamente ao reator (Fig. 3a); e os BRM de módulo submerso (Fig. 3b), em que o módulo de filtração é disposto dentro do reator biológico.



Figura 3: Configurações originais de BRM: a) com módulo externo; b) com módulo submerso

Fonte: Adaptado de Hai, Yamamoto e Lee (2014)

Nos BRM de módulo externo, o licor misto é bombeado do reator ao módulo externo que contém a membrana. Bombas são utilizadas para pressurizar o efluente à câmara da membrana, que, por sua vez, é separado em duas linhas: Uma de permeado, referente à fração filtrada pelas membranas, que é removida como efluente final; e outra do concentrado, relativa aos sólidos retidos pela membrana, que é recirculada ao reator. Nesta configuração, a pressão positiva é empregada como força motriz para o processo de filtração, e o cisalhamento é fornecido a partir do bombeamento em altas velocidades, o que minimiza a deposição de partículas na superfície da membrana. No entanto, esta configuração implica em um alto gasto energético, o que acaba restringindo sua utilização à modelos de pequeno e médio porte (BELLI, 2015; HAI; YAMAMOTO; LEE, 2014).

Os biorreatores com módulo submerso são os mais comuns, muito devido a sua compatibilidade com o processo de lodos ativados, pois os módulos podem ser alocados diretamente imersos no reator biológico sem grandes adversidades (JUDD; JUDD, 2011). O processo utiliza-se de pressão negativa, em que o permeado é guiado pela ação do vácuo gerado no interior das membranas, e a biomassa fica retida no interior do sistema. (BATTISTELLI, 2018). Gupta, Jana e Majumder (2008) salientam que este módulo é mais econômico por duas razões principais: não é necessária uma bomba para recirculação do efluente, pois a aeração é concentrada sob os módulos de membrana, o que produz um fluxo líquido tangente às membranas que controla a colmatação por meio da turbulência gerada; e a pressão transmembrana e as velocidades tangenciais necessárias são muito menores do que na configuração de módulo externo, acarretando em um menor gasto energético para a filtração.

Estes módulos comumente são equipados com membranas de microfiltração (MF) ou ultrafiltração (UF), que diferem entre si pelo tamanho médio dos seus poros. As membranas de MF são menos restritivas, com diâmetro médio do poro variando entre 0,1 - 1,0 µm, enquanto as de UF variam entre 0,01 - 0,1 µm. Evidentemente, as eficiências de remoção com o sistema de ultrafiltração é maior. Entretanto, o consumo de energia e os custos de manutenção também podem ser mais elevados (HAI; YAMAMOTO; LEE, 2014).

Alguns autores pesquisaram a capacidade de tratamento dos BRM em relação ao efluente têxtil, como Luong et al. (2016), que dosaram antraquinona e corante azo vermelho em efluente têxtil sintético para tratamento em BRM convencional. Os autores obtiveram excelentes resultados de remoção para matéria orgânica e nitrogênio, com eficiências de remoção maiores que 95%. Entretanto, a eficiência de remoção do corante variou entre 20% e 60%, o que indica que o BRM por si só não tem capacidade de tratar este tipo de efluente efetivamente. Da mesma forma, Deowan et al. (2013) também estudaram um BRM clássico com o mesmo objetivo, e apresentaram os mesmos resultados: a remoção de cor não foi superior a 50% em nem um dos 300 dias em que o reator foi mantido em operação.

Desta forma, algumas variações dos BRM clássicos vêm sendo pesquisadas para o tratamento deste tipo de efluente, como os biorreatores à membrana anaeróbios (BRM-AN) (BERKESSA et al., 2020; YURTSEVER; SAHINKAYA; ÇINAR, 2020), os eletrobiorreatores à membrana (EBRM) (BELLI et al., 2019; RAVADELLI et al., 2021) e os biorreatores à membrana híbridos (BRM-H) (SAHINKAYA; YURTSEVER; ÇINAR, 2017), que possuem material suporte movimentando-se pelo licor misto. Lee, Kang e Lee (2006) operaram um BRM convencional e um BRM-H sob as mesmas condições e concluíram que a taxa de colmatação foi muito menor no reator que possuía o material suporte, indicando que o material é benéfico e alia-se bem ao processo de membranas.

# 2.4 BIORREATORES À MEMBRANA COM LEITO MÓVEL PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Ødegaard, Rusten e Westrum (1994) definem que os reatores de biofilme com leito móvel (do inglês Moving bed biofilm reactor – MBBR) são caracterizados pela introdução de pequenos elementos inertes no sistema, que têm baixa densidade, grande área superficial e a capacidade de se mover livremente pelo licor misto no interior do reator, e que têm como objetivo agir como meio suporte da biomassa para o desenvolvimento de biofilme (LEYVA-DÍAZ et al., 2013). Di Biase et al. (2019) atestam que a adição destes elementos é uma medida interessante, e uma possível solução para as desvantagens que outros sistemas apresentam. O sistema de leito móvel apresenta as seguintes vantagens: (i) a capacidade de aprimorar o desempenho e a capacidade volumétrica de tratamento em ETEs já existentes, a um custo mínimo; (ii) uma maior resistência às variações das características do afluente, por conta do biofilme formado (pH, temperatura, sobrecargas hidráulicas, compostos tóxicos, etc.); (iii) melhor transferência de oxigênio; (iv) alta taxa de nitrificação e concentração de biomassa; e (v) maior área de superfície para a transferência de massa (DI BIASE et al., 2019; RUSTEN et al., 2006; SOMBATSOMPOP; VISVANATHAN; BEN AIM, 2006).

Um biofilme pode ser definido como uma complexa estrutura agregada de células e produtos celulares – como produtos microbianos solúveis (SMP) e substâncias poliméricas extracelulares (EPS) – que se podem se formar espontaneamente em forma de grânulos grandes e densos, assim como podem crescer afixadas à uma superfície sólida ou à elementos flutuantes no caso do tratamento de efluentes, as biomédias (LAZAROVA; MANEM, 1995;
NICOLELLA; VAN LOOSDRECHT; HEIJNEN, 2000).

A formação e a acumulação do biofilme resultam de processos de natureza física, química e biológica; a água corresponde a mais de 90% da massa do biofilme, enquanto as bactérias representam menos de 30% do peso seco de todo o sistema (DA COSTA, 2018; KERMANI et al., 2008). Cheng, Demirci e Catchmark (2010) afirmam que a formação do biofilme pode ser resumida em três fases principais: afixação, colonização e crescimento. Na primeira fase, os microrganismos que estão suspensos no licor misto são transportados à superfície das biomédias por difusão, convecção ou pelo impacto ocasional, onde se aderem e iniciam a reprodução. Na fase de colonização, a adesão irreversível acontece, como resultado da formação de pontes de polímeros entre o substrato e o EPS excretado pelos microrganismos. Finalmente, a microbiota entra na fase de crescimento, que é extremamente dependente da disponibilidade de nutrientes e das condições operacionais. A concentração de nutrientes e a capacidade de difusão desempenham um papel crucial na construção do biofilme. Simultaneamente, erosão e desprendimento do material celular ocorrem em resposta às forças de cisalhamento e à eventual falta de nutrientes, liberando pequenos flocos de bactérias no licor misto.

Feng et al. (2012) afirmam que o desempenho do tratamento utilizando-se de material suporte é intimamente relacionado à área de superfície disponível para o crescimento do biofilme, que por sua vez é uma característica do material e da geometria do suporte utilizado. A área superficial específica destas peças deve variar entre 100 e 2500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Vários materiais têm sido utilizados para a produção destes elementos, como polietileno de alta densidade, poliuretano, espuma de plástico, entre outros; e nas mais variadas formas, como cilindros, retângulos, cubos, e esferas (BARWAL; CHAUDHARY, 2014; NGUYEN et al., 2010; ØDEGAARD, 2006; WANG et al., 2006). Ademais, é de suma importância que o material apresente densidade próxima à da água, de modo a que flutue e se mantenha pairando sob o licor misto (CHAUDHARY et al., 2003).

Ødegaard (2000) ratifica que a fração de enchimento de materiais também é de relativa importância, pois as condições de operação tornam-se impraticáveis caso o sistema esteja sobrecarregado. O autor ainda afirma que os MBBRs têm a vantagem de operar com uma ampla elasticidade de elementos flutuantes. A quantidade a ser utilizada deve ser a conveniente à cada reator ou sistema de tratamento, não devendo ser superior a 70% (ØDEGAARD, 2000; PIZATO et al., 2017; RUSTEN et al., 2006). Uma vez no reator, o movimento do material suporte é sustentado pela aeração, em reatores aeróbios, ou por misturadores mecânicos, em reatores anóxicos ou anaeróbios, como representado na Figura 4 (KERMANI et al., 2008). Nos sistemas aeróbios, os aeradores são responsáveis tanto pela oxigenação da microbiota presente no licor misto quando pela manutenção dos suportes em meio reacional (DA COSTA, 2018).

Figura 4: Movimento do material suporte em um reator de leito móvel



Fonte: Adaptado de Rusten et al. (2006)

Rusten et al. (2006) sustentam que a turbulência causada pelos sistemas de aeração e agitação é de suma importância, pois é responsável pelo transporte dos substratos presentes no licor misto ao biofilme, ao mesmo tempo que regula a espessura do próprio biofilme, devido às forças de cisalhamento geradas. Ademais, estes materiais podem ter um papel significativo ao impedir a formação de zonas de estagnação no reator, assim como no cisalhamento das paredes do mesmo (FENG et al., 2012).

Em contrapartida, os reatores de leito móvel também têm algumas adversidades, sendo a principal delas a sedimentabilidade do lodo e dos materiais flutuantes. Yang, Syed e Zhou (2014) afirmam que a sedimentabilidade do MBBR é menos eficiente que a de um processo de lodo ativado convencional operado nas mesmas condições. Da mesma forma, Ødegaard (2000) afirma que a sedimentabilidade dos biosólidos é o maior desafio no design de biorreatores de leito móvel.

Desta forma, a técnica de separação por membranas mostra-se altamente compatível com os elementos inertes do leito móvel, pois resolve o problema de sedimentação e separação

dos flocos do efluente final (SOMBATSOMPOP; VISVANATHAN; BEN AIM, 2006). A combinação das duas configurações, denominada biorreator à membrana de leito móvel (BRM-LM) ou biorreator à membrana híbrido (BRM-H), pode reduzir o consumo energético necessário com a aeração, assim como aliviar os mecanismos de bloqueio dos poros e colmatação da membrana (DUAN et al., 2015). As possíveis vantagens para os sistemas BRM-H se dão pelo fato de que a biomassa se fixa ao material suporte, diminuindo a concentração de sólidos suspensos e a viscosidade do licor misto, e, subsequentemente, fomentando uma menor taxa de colmatação nas membranas. Por consequência, o consumo energético para o controle de colmatação e limpeza também é reduzido (IVANOVIC; LEIKNES, 2011).

A redução da incrustação das membranas nessa configuração é devida principalmente pela prevenção da liberação de coloides, assim como pela adsorção dos produtos microbianos solúveis (SMP) e das substâncias poliméricas extracelulares (EPS) pela biomassa aderida ao material suporte (DA COSTA, 2018; LI; YANG, 2007). Khan, Visvanathan e Jegatheesan (2012) adicionam que a adição destes materiais em BRM também pode alterar a composição e a permeabilidade da torta de lodo, além de garantir uma menor produção de lodo, uma redução na área necessária para o tratamento e uma melhor remoção de nutrientes e matéria orgânica, resultando em melhor qualidade do efluente (DA COSTA, 2018; RAHIMI et al., 2011).

Liu et al. (2010) aferiram o impacto da adição de elementos inertes no tratamento de efluente doméstico, e, ao comparar um BRM-H com um BRM convencional, e concluíram que a eficiência de remoção de DQO, NH4<sup>+</sup>-N, NT e PT aumentaram em 3,8%, 4,2%, 13,7% e 1,7%, respectivamente, e assim confirmaram que adição destes elementos é benéfica ao sistema. Sun et al. (2015) ainda adicionam que o crescimento do biofilme em BRM pode também aprimorar as eficiências de degradação de alguns poluentes refratários. Desta forma, Sahinkaya, Yurtsever e Çinar (2017) avaliaram a eficiência de um BRM utilizando leito móvel com aeração intermitente para o tratamento de efluente têxtil real. O sistema obteve 96% de eficiência na remoção de DQO e 99% na remoção de NH4+ – N, e até 97% de eficiência na remoção de cor. Entretanto, a quantificação das aminas aromáticas – resultantes da degradação do corante – não foi realizada, o que impossibilita afirmar que os poluentes xenobióticos foram completamente eliminados do efluente final.

Assim como os elementos inertes, o processo de eletrocoagulação tem a capacidade de degradar efluentes industriais, como mostrado por Khemila et al. (2018), Ma e Zhang (2016) e Naje et al. (2016), e já apresentou alta afinidade com o biorreator à membrana clássico, configurando a tecnologia denominada eletrobiorreator à membrana (EBRM) (HASAN; ELEKTOROWICZ; OLESZKIEWICZ, 2014). Chen et al. (2019) utilizaram-se de um eletrobiorreator à membrana híbrido (EBRM-H) com elementos inertes em seu interior para a degradação do antibiótico sulfametoxazol, e foram capazes de remover 89% da concentração inicial do fármaco após a aplicação do campo eletromagnético, contra 44% de remoção sem o mesmo, e mostraram que os dois processos são beneficiais entre si e podem ser aplicados aos biorreatores à membrana sem maiores adversidades.

## 2.5 ELETROBIORREATORES À MEMBRANA

Bani-Melhem e Elektorowicz (2010) sustentam que o sistema de eletrobiorreatores a membrana (EBRM) se baseia na interação de três processos fundamentais: biodegradação, eletroquímica – majoritariamente eletrocoagulação – e filtração por membranas, todas integradas na mesma unidade de operação. O EBRM consiste basicamente em um reator, geralmente circular, que possui dois eletrodos perfurados (cátodo e ânodo) e conectados a uma fonte de corrente contínua, com a finalidade de promover a troca de elétrons entre os eletrodos, imersos em torno de um módulo de membranas. Para o fornecimento de oxigênio, é disposto um sistema de aeração na parte inferior do reator, a fim de fornecer oxigênio à microbiota presente no licor misto e reduzir o processo de colmatação, através do cisalhamento das microbolhas na superficie da membrana (BATTISTELLI, 2018; HASAN; ELEKTOROWICZ; OLESZKIEWICZ, 2012; SOUZA, 2019).

O processo de eletrocoagulação – geralmente utilizando-se de alumínio ou ferro como metal de sacrifício – libera coagulantes a uma taxa constante, o que outorga a ocorrência de reações redox e de coagulação entre as partículas que compõem o licor misto e a substância coagulante (LIU et al., 2012). Ademais, o movimento das partículas suspensas e da água pode ser parcialmente controlado com a aplicação de um campo elétrico. Geralmente, as partículas mais críticas para que ocorra o processo de incrustação têm carga superficial negativa. Com a aplicação de corrente elétrica, a força eletroforética contraria as forças de sucção da bomba, induzindo estas partículas para longe da membrana, em direção ao eletrodo de carga oposta, neste caso, o ânodo (WEI; OLESZKIEWICZ; ELEKTOROWICZ, 2009). Este processo é denominado eletroforese (ENSANO et al., 2016). Por outro lado, o licor misto é carregado positivamente, e assim é encaminhado em direção ao cátodo e então até a membrana, facilitando a filtração. Este processo é chamado de eletroosmose, que enfraquece as ligações da água com as moléculas microbianas, aumenta a capacidade de desague dos flocos e diminui sua resistência

à filtração (IBEID; ELEKTOROWICZ; OLESZKIEWICZ, 2015). Estes processos estão descritos na Figura 5.

Belli et al. (2019) pesquisaram o efeito da eletrocoagulação em um EBRM para tratamento de efluente têxtil real e obtiveram até 75%, 90% e 70% de eficiência de remoção de DQO,  $NH_4^+$ –N e cor, respectivamente. Os autores ainda adicionam que as condições de filtrabilidade foram melhores quando o efeito do campo elétrico estava ativado, assim como a atividade da biomassa autotrófica, que também foi maior nestas mesmas condições.



Figura 5: Mecanismos eletroquímicos que ocorrem na operação de um EBRM

Esta configuração traz algumas vantagens em relação aos BRM clássicos: Uma menor área para o tratamento, pelo fato de combinar os processos secundários e avançados em uma só unidade híbrida; a não-necessidade do uso de produtos químicos para o processo de coagulação; a redução dos custos de operação, através de uma menor demanda de aeração; uma melhora nas condições de deságue do lodo; e maior estabilidade operacional, devido à minimização da col-matação nas membranas (BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2010; LIU et al., 2012; SOUZA, 2019). Todas estas vantagens de certa forma favorecem o tratamento de efluentes têxteis, pois auxiliam na degradação de compostos refratários e tóxicos em efluentes biológicos.

#### 2.5.1 Eletrocoagulação

De acordo com Bratby (2016), a coagulação é o processo onde a condição de um sistema é convertida de estável para não-estável, ou seja, a função da coagulação é a de sobrepor os fatores que promovem a estabilidade do sistema. Os autores adicionam que a manifestação da desestabilização depende de cada sistema particular: No caso de suspensões dispersas ou

Fonte: Adaptado de Ensano et al. (2016)
soluções, a formação de flocos visíveis e a precipitação dos mesmos ocorre; no caso de suspensões altamente concentradas, o deságue do lodo acontece.

Em outras palavras, o fenômeno da coagulação consiste na neutralização das partículas coloidais, previamente carregadas e estáveis por conta das forças da repulsão eletroestática, seguido de sua aglomeração e sedimentação (ZHU; CLIFFORD; CHELLAM, 2005). A aglomeração acontece pois, após a desestabilização destes colóides, os mesmos conseguem se aproximar o suficiente para unirem-se por meio de forças de van de Waals, que têm intensidade suficiente para manter sua agregação (MOLLAH et al., 2001). A redução das cargas superficiais é consequência do decréscimo do potencial repulsivo da dupla-camada elétrica das partículas, devido a presença de um eletrólito de carga oposta (MOLLAH et al., 2004). Na eletrocoagulação, a adição de um composto químico – normalmente sulfatos férrico ou de alumínio – é substituída por um processo de oxidação eletrolítica de um ânodo de sacrifício. Ou seja, o íon coagulante é produzido no próprio local de tratamento, eliminando a necessidade de aplicação de produtos químicos auxiliares.

O objetivo da eletrocoagulação (EC) é a formação de flocos de hidróxidos metálicos dentro do efluente, por meio da aplicação de corrente elétrica em dois eletrodos (ânodo é cátodo) e da eletrodissolução de um ânodo solúvel – comumente uma placa de ferro ou alumínio. Conforme afirmam Alinsafi et al. (2005) e Al-Qodah, Al-Qudah e Omar (2019), são três os principais processos que ocorrem durante a eletrocoagulação: (i) reações eletrolíticas na superfície dos eletrodos – a formação de íon metálicos no ânodo e íon hidróxido no cátodo – que combinados resultam na formação de coagulantes na fase líquida; (ii) adsorção dos poluentes solúveis e coloidais pelos íons coagulantes formados; e (iii) a remoção por sedimentação, flotação ou filtração. Em relação ao alumínio, as principais reações que acontecem nos eletrodos estão representadas pelas Equações 1, 2 e 3:

No ânodo: $Al_{(s)} \rightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3 e^{-}$	Eq. 1
No cátodo: 3 H <sub>2</sub> O( $\rightarrow$ + 3 e <sup>-</sup> $\rightarrow$ $\frac{3}{2}$ H <sub>2</sub> ( $\rightarrow$ + 3 OH <sup>-</sup> ( $\rightarrow$ )	Eq 2

No cátodo: 3 H <sub>2</sub> O <sub>(aq)</sub> + 3 e <sup>-</sup> $\rightarrow \frac{3}{2}$ H <sub>2(g)</sub> + 3 OH <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	Eq. 2
Na solução: $Al^{3+}_{(aq)} + 3 H_2O \rightarrow Al(OH)_{3(s)} + 3 H^+_{(aq)}$	Eq. 3

Os íons  $Al^{3+}$  e  $OH^-$  gerados por estas reações reagem entre si para formar vários espécimes monoméricos, para então transformarem-se em  $Al(OH)_{3(s)}$ , seguindo complexas cinéticas de precipitação. Os hidróxidos metálicos formados são fracamente solúveis em água, e tendem a polimerizar de acordo com a equação 4 (AL-QODAH; AL-QUDAH; OMAR, 2019): Al-Qodah, Al-Qudah e Omar (2019) ainda elucidam que estes hidróxidos metálicos coagulados têm alta capacidade para adsorver partículas microcoloidais seletivamente, assim como adsorver compostos orgânicos de alta toxicidade, agregando-os em flocos que podem ser facilmente separados da fração líquida do efluente.

Alinsafi et al. (2005) explicam que diversos mecanismos de interação são possíveis entre moléculas de corante e os subprodutos de sua hidrólise com os agentes coagulantes. Dentre eles, dois mecanismos são de maior interesse para o tratamento de efluentes: a precipitação (para pH abaixo de 6,5) e a adsorção – que age melhor em soluções com pH mais alto. Desta forma, a eletrocoagulação vem sendo aplicada com relativo sucesso ao tratamento dos mais diversos tipos de efluentes industriais, com destaque para a indústria têxtil. El-Ashtoukhy e Amin (2010) estudaram a remoção de cor em um sistema de EC variando a salinidade, o pH e a densidade de corrente, aplicando várias concentrações diferentes de corante *Acid Green 50*, e obtiveram remoção de 90% da concentração de cor em todos os cenários. Da mesma forma, Duan et al. (2018) analisaram a remoção de azul de metileno em efluente sintético, e atingiram remoção de cor de até 99% em apenas 30 minutos de tempo de contato.

Chafi et al. (2011) pesquisaram a diferença entre o processo de eletrocoagulação e coagulação química no tratamento de corante *Orange II*, e obtiveram maior eficiência de remoção do corante para o primeiro, atingindo até 98%, frente a 53% de eficiência de remoção com a adição de sulfato de alumínio. Da mesma forma, Cañizares et al. (2007) também assertaram maior remoção no processo de EC frente à coagulação química na remoção de cor, resultado também corroborado por Akbal e Camci (2010), Durango-Usuga et al. (2010), e Khandegar e Saroha (2013).

O processo de eletrocoagulação apresenta algumas vantagens, como : (i) simplicidade de aplicação e rapidez de resultados; (ii) alta eficiência na remoção de metais, colóideis, partículas sólidas e poluentes orgânicos insolúveis, aliado a baixo custo de aplicação; (iii) a eliminação da necessidade de adição de químicos; (iv) menor produção de lodo; e (iv) facilidade operacional (AKBAL; CAMCI, 2010; AL-QODAH; AL-QUDAH; OMAR, 2019; CHAFI et al., 2011; HASAN; ELEKTOROWICZ; OLESZKIEWICZ, 2014). Entretanto, o eletrodo é consumido ao longo do tratamento, e deve ser substituído de tempos em tempos. O processo também necessita da aplicação de corrente contínua de forma intermitente ou direta, o que acarreta

Eq. 4

em aumento do custo energético de operação de um reator deste tipo. Ademais, há a possibilidade da formação de compostos orgânicos clorados – tóxicos aos seres humanos – em efluentes que contém cloretos em sua composição (KHANDEGAR; SAROHA, 2013; ZHU; CLIFFORD; CHELLAM, 2005).

Todavia, estas melhorias estão condicionadas a otimização de alguns fatores operacionais, com destaque para a densidade de corrente elétrica aplicada, o modo de exposição à esta corrente, o material dos eletrodos a condutividade do meio, a taxa de aeração, o tempo de retenção hidráulica, a idade do lodo, a pressão transmembrana e o fluxo crítico (BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2010; LIU et al., 2012; SOUZA, 2019)

#### 2.5.2 Aspectos operacionais

## 2.5.2.1 Densidade de Corrente (DC) e modo de exposição

A densidade de corrente (DC) – referente à relação direta entre corrente aplicada (A) a área do eletrodo anódico (m<sup>2</sup>) – é um fator crucial para o desempenho do reator, pois interfere diretamente na taxa de dosagem dos íons metálicos, na densidade de bolhas gasosas liberadas pelas reações redox que acontecem nos eletrodos, e no tamanho dos flocos formados, que são relativamente maiores e mais estáveis que as colônias formadas no BRM convencional (IBEID; ELEKTOROWICZ; OLESZKIEWICZ, 2013a; KHANDEGAR; SAROHA, 2013). Quanto maior a densidade de corrente, mais hidróxidos metálicos são formados em um curto período de tempo, o que gera um aumento de forças eletrocinéticas entre os poluentes, os agentes coagulantes e a membrana, beneficiando a remoção de poluentes e diminuindo a colmatação nas membranas. Entretanto, um aumento na densidade de corrente acima do ideal para o sistema em questão acarreta em desperdício de energia, tanto na forma de dissipação de calor dentro do reator quanto na produção em excesso de coagulante que não será utilizado. (ENSANO et al., 2016; ZHANG et al., 2015).

De maneira geral, a densidade de corrente para os EBRM é bastante reduzida, se comparado com processos de eletrocoagulação tradicionais, que variam entre 10 e 150 A m<sup>-2</sup>. (BATTISTELLI, 2018). Tafti et al. (2015) conduziram experimentos variando a densidade de corrente entre 5 e 23 A/m<sup>2</sup>, e verificaram que a aplicação de 12,5 A/m<sup>-2</sup>, em regime intermitente, trouxe os melhores resultados para remoção de nutrientes e matéria orgânica para o tratamento de efluente doméstico sintético. Da mesma forma, Ibeid, Elektorowicz, e Oleszkiewicx (2015) analisaram um EBRM em batelada, também para o tratamento de efluente doméstico sintético, variando a densidade de corrente entre 5 e 35 A.m<sup>-2</sup>, e concluíram que, a partir de uma aplicação de DC de 15 A/m<sup>2</sup>, a filtrabilidade do licor misto é aumentada em até 200 vezes, em comparação a um BRM padrão. Por outro lado, Battistelli (2018) constatou, ao variar a corrente elétrica entre 4 e 10 A/m<sup>2</sup>, que a melhor condição para operação de um EBRM tratando efluente doméstico foi a aplicação de 10 A.m<sup>-2</sup>, indicando que densidades inferiores a isto não auxiliam no processo como o esperado. Belli et al. (2019) ao tratar efluente têxtil real, expuseram o licor misto a três diferentes estratégias: sem aplicação de corrente elétrica, 10 A/m<sup>2</sup> e 15 A/m<sup>2</sup>, e obtiveram melhores resultados ao aplicar 15 A/m<sup>2</sup>. Mais pesquisas ainda são necessárias para definir as melhores densidades de corrente para o tratamento de efluentes têxteis em EBRM.

Tão importante quanto a DC é a modo de exposição de corrente (LIGADO/DESLI-GADO). A aplicação de um campo elétrico intermitente tem um impacto positivo no substrato presente no licor misto, pois possibilita que o substrato fique mais bioacessível para os microrganismos presentes e pode influenciar seus metabolismos (GIWA; HASAN, 2015; ZEYOUDI et al., 2015).

Zeyoudi et al. (2015) investigaram o impacto de diferentes modos de exposição de corrente: 5' LIGADO/10' DESLIGADO - 5':10' -; 5':15'; 5':20'; e 5':30', aplicados em um EBRM de fluxo contínuo durante 28 horas consecutivas, para o tratamento de efluente doméstico real. Os autores concluíram que todos os reatores em que houve aplicação de corrente elétrica tiveram taxas de crescimento de microrganismos maiores que um BRM clássico operados nas mesmas condições, mas que as melhores taxas foram observadas nos reatores com mais tempo DESLIGADO - no caso, os reatores 5':20' e 5':30'. Do mesmo modo Ibeid, Elektorowicz, Oleszkiewicz (2013b) averiguaram a mesma questão por meio de cinco diferentes estratégias: 5':5'; 5':10'; 5':15'; 5':20'; e aplicação contínua, sem pausas, por 70 horas consecutivas, e concluíram que nas estratégias de operação em que o licor misto era mais exposto à corrente elétrica houve um aumento na produção de produtos microbianos solúveis (SMP), um dos fatores determinantes no processo de colmatação de membranas (JARUSUTTHIRAK; AMY, 2006). Por outro lado, os autores observaram que as estratégias com maior pausa entre as aplicações de corrente elétrica obtiveram uma redução de até 68% de polissacarídeos e 37% de proteínas, se comparado a um biorreator a membrana clássico operado sob as mesmas condições.

## 2.5.2.2 Material dos eletrodos

A eficiência do eletrobiorreator à membrana é altamente dependente da força do campo elétrico e do material dos eletrodos (HO et al., 2017). O alumínio (Al) e o ferro (Fe) são

os materiais mais utilizados para a construção de eletrodos, devido à algumas vantagens: Sua alta disponibilidade e preço baixo, sua não-toxicidade, visto que hidróxidos metálicos são formados no tratamento, e sua alta valência, o que resulta em uma alta eficiência em relação à remoção de poluentes (HAKIZIMANA et al., 2017). Chafi et al. (2011) apresentaram uma comparação entre o processo de coagulação química e o processo de eletrocoagulação com eletrodos de alumínio e ferro para a remoção de azo corante. Os autores expuseram uma diferença considerável entre eficiência de remoção para a coagulação química – 53% – e a eletrocoagulação – o eletrodo de Fe apresentou remoção de 98,1%, e, o de Al, de 93,4%.

Borea, Naddeo e Belgiorno (2017) utilizaram o par de eletrodos Al/Fe, com alumínio como metal de sacrificio, para o tratamento de efluente doméstico sintético, e observaram um aumento na eficiência de remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, assim como uma redução na taxa de incrustação da membrana de 55%. Da mesma forma, Battistelli et al. (2018) utilizaram-se da mesma configuração de eletrodos para o tratamento de efluente doméstico e obtiveram eficiências de remoção de DQO, nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e fósforo total (PT) acima de 98%, 99% e 95%, respectivamente. Mais recentemente, Ravadelli et al., (2021), utilizaram-se de um EBRM precedido por reator anóxico para o tratamento de efluente têxtil sintético, também com eletrodos de alumínio e aço, e obtiveram excelentes resultados, atingindo 99% de remoção de DQO, 90% de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 95% de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e 94,9% de remoção de azo corante.

Da mesma maneira, Li et al. (2018) utilizaram um eletrodo de sacrifício composto de ferro-carbono (Fe-C) em um EBRM e observaram 18% de aumento na eficiência de nitrogênio total, além de significativa melhora nos processos de nitrificação parcial e desnitrificação em comparação com um BRM de mesmas características. Zhang et al. (2015) compararam uma série de combinações entre eletrodos de titânio (Ti) e aço com um BRM controle, e reportaram uma melhora significativa no fluxo de filtração e na remoção de fósforo total no reator que com o ânodo de aço. Tafti et al. (2015) também utilizaram dois pares de eletrodos de aço inoxidável para o tratamento de efluente doméstico sintético, e apresentaram melhora nas eficiências de fósforo e nitrogênio amoniacal – 43% e 22%, respectivamente. Ademais, os autores apresentaram uma redução de proteínas de 51% e de polissacarídeos 59%.

#### 2.5.2.3 Taxa de aeração

Park, Chang e Lee (2015) afirmam que em BRM com os módulos de membrana submersos, não existem forças de cisalhamento originadas pela bomba de recirculação. Desta forma, o sistema de aeração é projetado de maneira a assistir no controle da colmatação das membranas, além de, claro, suprir oxigênio aos microrganismos presentes no licor misto. Para que haja promoção destas forças de cisalhamento na superfície da membrana, a aeração deve ser aplicada em excesso e de forma abrangente – geralmente, maiores concentrações de oxigênio dissolvido (OD) provêm uma melhor filtrabilidade ao licor misto. Por outro lado, aeração em excesso pode ocasionar na ruptura dos flocos e aumentar a produção de SMP, o que interfere negativamente nesta mesma questão (GUO; NGO; LI, 2012; JUDD; JUDD, 2011). Ademais, o custo de operação dos BRM não é baixo, muito por causa do alto consumo energético necessário para aeração, podendo variar entre 30 e 50% de todo o consumo energético de operação do reator (AKAMATSU et al., 2010; YAN et al., 2015). Ou seja, esforços têm sido direcionados na intenção de diminuir o consumo energético e a colmatação simultaneamente.

Sahinkaya, Yurtsever e Çinar (2017) afirmam que para o tratamento de efluentes têxteis, as estratégias de aeração podem se diferenciar amplamente do tratamento de esgotos sanitários. Os autores aplicaram quatro estratégias de aeração em um BRM-H com material suporte móvel: aplicação contínua, 5' LIGADO/3' DESLIGADO, 1'/10' e 1'/15', e atingiram menos de 10% de remoção de cor nas duas primeiras estratégias. A remoção de cor foi superior quando a intermitência da aeração era maior. Entretanto, isto pode acarretar em alguns problemas, pois uma menor taxa de aeração também pode interferir no processo de colmatação da membrana.

Ensano et al. (2016) afirmam que, em contrapartida ao processo tradicional, os eletrobiorreatores à membrana não necessitam deste oxigênio em excesso, pois a deposição das substâncias colmatantes na superfície da membrana é controlada pelo campo elétrico formado pelos eletrodos. Vários autores vêm estudando a aplicação de campo elétrico intermitente em BRM, e a conclusão geral é de que o sistema apresenta um custo de funcionamento inferior a um BRM clássico, e, portanto, se mostra uma tecnologia economicamente viável para pesquisa e exploração (AKAMATSU et al., 2010; BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2011; BATTISTELLI, 2018; HASAN; ELEKTOROWICZ; OLESZKIEWICZ, 2014; JUDD, 2017; WANG et al., 2011).

Não obstante, ainda existe uma necessidade de maiores investigações que procurem avaliar a influência da taxa de aeração no EBRM quanto ao processo de colmatação das membranas e remoção de nutrientes (SOUZA, 2019).

## 2.5.2.4 Tempo de Detenção hidráulica

Von Sperling (2015) define que o tempo de detenção hidráulica (TDH) é o tempo que o substrato fica retido no reator antes de ser descartado. O TDH é um parâmetro operacional de

importância crucial para os sistemas BRM, pois se correlaciona não só com a eficiência do sistema em si, como também com as características da biomassa presente no licor misto. Isso porque a carga orgânica volumétrica (COV) é determinada pelo TDH, que por sua vez define a relação entre o substrato e os microrganismos (A/M) presentes no reator (MENG et al., 2007; SOUZA, 2019).

Wang et al. (2011) atingiram 78% de remoção de DQO com 2,5h de TDH para o tratamento de efluente doméstico sintético, e notaram que tempos de detenção maiores beneficiam a remoção de matéria orgânica. Giwa e Hasan (2015), através de modelagem, investigaram teoricamente a influência de diferentes TDH, variando entre 10,8 e 27h, e concluíram que a remoção de matéria orgânica e nutrientes é favorecida por TDH mais altos. Os autores ratificam que isto é devido ao maior tempo de exposição do licor misto aos processos de biodegradação e eletrocoagulação, e que a remoção de DQO, nitrogênio total e fósforo total foi maior com TDH de 27h.

Nesta mesma linha, Battistelli et al. (2018) aferiram a diferença de três TDH diferentes – 15, 20 e 30h – em um EBRM em escala de laboratório para o tratamento de efluente doméstico. Os autores constataram que a remoção de matéria orgânica foi excelente as três estratégias, com remoção de DQO beirando 99% em todos os casos; a remoção de fósforo total também foi excepcional, não ultrapassando 0,8 mg/L no efluente final, em todas as estratégias; da mesma maneira, a remoção de nitrogênio amoniacal foi praticamente completa nos três TDH. Já para o nitrogênio total, o reator com TDH de 15 horas teve o melhor desempenho, removendo 90,5% de NT; os reatores com 20h e 30h removeram 82,7% e 80,7%, respectivamente. Os autores atribuem esta atividade nitrificante mais intensa na estratégia de 15h a uma maior relação DQO/N no licor misto. Ademais, a estratégia com TDH mais baixo apresentou maior velocidade de colmatação da membrana, o que foi associado às maiores concentrações e substâncias extracelulares poliméricas encontradas nesta estratégia, além do maior fluxo de filtração entre todos os TDH testados.

# 2.5.2.5 Idade do lodo

A idade do lodo ( $\theta$ c) – ou tempo de retenção celular – corresponde à média de tempo que os microrganismos presentes no lodo ativado se mantêm no sistema, e é representada pela relação direta entre a massa de sólidos presente no interior do reator e a quantidade de lodo biológico que é retirada diariamente do sistema (METCALF; EDDY, 2014). Controlar a idade do lodo em um reator biológico determina a taxa de degradação do substrato, de nitrificação, a filtrabilidade do licor misto e a concentração da biomassa (JUDD; JUDD, 2011).

Judd e Judd (2011) ainda adicionam que em um reator de lodos ativados convencional (LAC), a idade do lodo é intimamente relacionada ao tempo de detenção hidráulica, pois este tempo é necessário para que os flocos cresçam a um tamanho no qual possam sedimentar sem maiores adversidades. Segundo os autores, a maior vantagem dos BRM em relação aos LACs é que esta necessidade de agregação dos flocos não existe, o que enfraquece vigorosamente este vínculo entre o tempo de retenção celular e o TDH, e implica na possibilidade de operar um BRM com idade do lodo infinita. Entretanto, na prática, a adoção de  $\theta$ c infinito não é muito utilizada, pois pode gerar efeitos adversos para os processos biológicos aeróbios (SOUZA, 2019; VAN DEN BROECK et al., 2012).

Chen, Liu e Xie (2012) pesquisaram qual a idade do lodo ideal para aplicação em BRM em efluentes domésticos e atestaram que há uma grande dificuldade em definir um único valor, pois as configurações de BRM são muitas e bem variadas. Não obstante, os autores afirmam que a idade do lodo ideal deve variar entre 20 e 40 dias. Van Den Broeck et al. (2012) avaliaram um BRM para o tratamento de efluente doméstico em três  $\theta$ c diferentes – 10, 30 e 50 dias – e não encontraram diferença significativa para a filtrabilidade do licor misto nas estratégias de 30 e 50 dias, diferentemente de  $\theta$ c de 10 dias, onde a membrana apresentou rápida incrustação, além de menor eficiência na nitrificação. Yurtsever, Calimlioglu e Sahinkaya (2017) estudaram qual o impacto da idade do lodo – variando entre infinito, 60 dias e 30 dias – em dois BRM em série (anaeróbio + a eróbio) ao tratar efluente têxtil sintético. Os autores obtiveram melhores eficiências de remoção de DQO com  $\theta$ c infinito, para o reator anaeróbio – 86%, 72% e 65%. Todavia, o reator aeróbio não demonstrou diferenças significativas, apresentado uma média de 97% de remoção de DQO para todas as estratégias.

## 2.5.2.6 Teor de sólidos suspensos

Hai, Yamamoto e Lee (2014) explicam que os biorreatores a membrana podem trabalhar com altos teores de sólidos suspensos totais (SST), podendo atingir até 30 g/L sem maiores adversidades. Entretanto, o teor de SST considerado ótimo para operação de BRM varia entre 8 e 12 g/L, pois o fluxo do permeado tende a diminuir com o aumento do SST (PARK; CHANG; LEE, 2015). Altos teores de sólidos suspensos totais causam stress aos microrganismos presentes no reator biológico, o que resulta em uma maior necessidade de energia para manutenção celular, e, portanto, menor energia para reprodução. Consequentemente, a produção de lodo é menor, ao comparar-se a um sistema de lodo ativado convencional. Desta forma, a concentração de SST impacta tanto nas propriedades biológicas do reator – como a bioatividade e a especiação microbiológica – quanto nas propriedades físicas, como no caso da viscosidade do licor misto, o que afeta sua filtrabilidade, e na transferência de oxigênio. (JUDD; JUDD, 2011).

Yigit et al. (2009) operaram um biorreator a membrana tratando efluente têxtil com SST variando entre 13,9 e 17 g/L e obtiveram remoção de DQO, NT e cor de 97%, 78% e 97%, respectivamente. Ibeid, Elektorowicz e Oleszkiewicz (2013) investigaram a diferença em três EBRM para o tratamento de efluente doméstico operando em três faixas de SST – 5, 10 e 15 g/L – e reportaram que as maiores eficiências de remoção foram encontradas na estratégia de 15 g/L, e que quanto menor a concentração de SST, maior o tempo de exposição à corrente elétrica necessário para remover colóides orgânicos eficientemente. Outros estudos com EBRM, todos para o tratamento de efluentes domésticos, apresentam concentrações de SST variando entre 5 e 10 g/L, como é o caso de Bani-Melhem e Elektorowicz (2010), Giwa, Ahmed e Hasan (2015), Hua et al. (2015), Tafti et al. (2015) e Zhang et al. (2015).

## 2.5.2.7 Pressão Transmembrana

A pressão transmembrana (PTM) é definida pela diferença de pressão entre o interior e o exterior da membrana. De maneira geral, o fluxo de permeado é diretamente relacionado ao aumento da PTM até certo ponto, no qual o fluxo torna-se independente de pressão devido ao processo de colmatação (BATTISTELLI, 2018; PARK; CHANG; LEE, 2015).

BRM podem ser operados tanto de modo de PTM constante – a pressão é mantida constante enquanto o fluxo decresce, ao passo que se forma uma camada de "torta" de lodo. Quando o fluxo atinge um mínimo determinado, o processo é interrompido enquanto a membrana sofre retrolavagem ou relaxamento, e então é reiniciado – quanto em modo de fluxo constante – onde o fator determinante é a PTM, que alcança um máximo determinado, devido à torta de lodo, para então a membrana sofrer um processo de limpeza (HAI; YAMAMOTO; LEE, 2014). Sistemas com módulos submersos geralmente utilizam a estratégia de fluxo constante (JUDD; JUDD, 2011).

BRM com módulos de membrana submersos usualmente são operados com fluxo de permeado variando entre 5,0 e 25,0 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, o que equivale a PTM próximas a 0,5 bar (LE-CLECH; CHEN; FANE, 2006). Guo, Ngo e Li (2012) recomendam que biorreatores a membrana sejam operados com baixas pressões, de modo a manter o fluxo do permeado constante.

Altas PTM acarretam em um maior acúmulo de partículas na superfície da membrana e na perda de permeabilidade devido à torta de lodo.

## 2.5.2.8 Condutividade

O efluente têxtil costuma apresentar alta condutividade, podendo chegar a 9 mS/cm, devido ao cloreto de sódio (NaCl) e outros sais inorgânicos, utilizados com a intenção de aumentar a fixação do corante ao tecido (ONG et al., 2014). A presença de salinidade pode se mostrar beneficial ao processo de eletrocoagulação, pois pode aumentar a eficiência de remoção de metais pesados, minimizar a formação de uma camada de óxido metálico no ânodo - o que pode prejudicar a degradação da placa como um todo - e reduzir a voltagem necessária à operação (YASIR ALJABERI; MOHAMMED, 2018). Entretanto, a presença de salinidade, se não bem controlada, pode se mostrar prejudicial ao processo de tratamento por membranas, pois essa tende a agravar o processo de colmatação: altas concentrações de sais monovalentes podem romper as pontes catiônicas multivalentes entre as substâncias poliméricas extracelulares, assim como deteriorar a qualidade do lodo por meio de sua defloculação - ambos processos que têm alta influência no processo de colmatação de membranas. (DE TEMMERMAN et al., 2014; VAN DEN BROECK et al., 2010). Ademais, o aumento na concentração de cloreto de sódio pode criar zonas de diferentes pH dentro do reator, assim como acelerar o consumo do eletrodo de sacrifício - é sabido que os íons cloreto induzem à corrosão em superfícies de alumínio (WELLNER; COUPERTHWAITE; MILLAR, 2018). Cañizares et al. (2005) estudaram o processo de eletrodissolução do alumínio em processos de eletrocoagulação em solução aquosa que continha cloreto de sódio, e concluíram que: (i) o alumínio dissolvido é referente tanto aos processos químicos quanto eletroquímicos - por vezes, a parte química pode se mostrar mais importante que a eletroquímica; e (ii) a dissolução química do alumínio é altamente influenciada pelo pH. Quanto maior o pH, maior a taxa de dissolução do eletrodo.

Pajootan, Arami e Mahmoodi (2012) estudaram o efeito da salinidade no processo de eletrocoagulação, variando a concentração de NaCl de 0 a 8 g/L, e concluíram que o aumento na condutividade não interfere tanto na degradação do corante e aminas aromáticas quanto da matéria orgânica. Yurtsever et al. (2016) operaram dois reatores à membrana em sequência, o primeiro anaeróbio e o segundo aeróbio, com concentrações de NaCl variando entre 0 e 1000 mg/L. Os reatores, alimentados com efluente têxtil sintético, apresentaram altas taxas de remoção do corante e DQO. Os autores também reportaram que a concentração de cloreto de sódio não interferiu na degradação do corante e das aminas aromáticas resultantes de sua

decomposição. Todavia, a adição da salinidade afetou o crescimento dos microrganismos em ambos os reatores, que tiveram suas concentrações consideravelmente afetadas. Não obstante, este estresse causado na biomassa não transpareceu na qualidade do efluente final.

## 2.5.3 Processo de colmatação das membranas

Krzeminski et al. (2017) reportam que a colmatação das membranas é um dos maiores obstáculos para a popularização da tecnologia de biorreatores a membrana. De forma, geral, a colmatação é o processo de cobertura da superfície da membrana – externa e internamente – por partículas que se depositam e se acumulam durante a operação, o que afeta a permeabilidade da membrana, diminuindo a produtividade e aumentando os custos energético e de manutenção de um BRM (DREWS, 2010; MENG et al., 2017). É um processo que não pode ser evitado, o que infere que métodos de minimização deste fenômeno devem ser aplicados, assim como limpeza periódica da superfície da membrana (BATTISTELLI, 2018).

Jagannadh e Muralidhara (1996) explicam que o processo de colmatação envolve a adsorção e aprisionamento de partículas coloidais – como proteínas, lipídeos, bactérias, sais, etc. – que estão presentes no fluido a ser transpassado pela membrana. De maneira geral, a incrustação da membrana pode ser atribuída tanto ao bloqueio dos poros quanto à "torta" de lodo que se forma na superfície da membrana (Figura 6). Estes fenômenos ocorrem devido aos seguintes mecanismos: (i) a adsorção de solutos e colóides na superfície e no interior da membrana; (ii) a deposição de flocos de lodo na superfície da membrana; (iii) a formação da "torta" de lodo na superfície da membrana; e (iv), as mudanças temporais e espaciais que as partículas que compõem a torta sofrem durante a operação em longo termo. Os parâmetros operacionais como idade do lodo, TDH, oxigênio dissolvido e relação A/M não têm efeito direto no processo de colmatação das membranas; entretanto, eles determinam as características do lodo ativado e do licor misto, e sua otimização pode mitigar o processo de colmatação (MENG et al., 2009).

Figura 6: Processos de incrustação da membrana: a) bloqueio dos poros e b) torta de lodo



Fonte: Adaptado de Meng et al. (2009).

Drews (2010) afirma que são inúmeras variáveis que afetam a perda de permeabilidade de uma membrana, que interagem entre si em elevada complexidade. Entre estas variáveis, a concentração de produtos microbianos solúveis (SMP) e de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) são apontadas como os fatores de maior importância, devido à alta influência que possuem sobre os fenômenos de colmatação (BATTISTELLI, 2018).

## 2.5.3.1 Substâncias poliméricas extracelulares

Lin et al. (2014) elucidam que 99% de todos os microrganismos da terra vivem e crescem em formas agregadas (biofilmes) formadas por polímeros biosintéticos (biopolímeros). As substâncias poliméricas extracelulares (do inglês, *Extracelullar Polymeric Substances* – EPS) são os termos utilizados para descrever estes biopolímeros. Em outras palavras, EPS são diferentes classes de macromoléculas orgânicas – proteínas, carboidratos, ácidos nucléicos, lipídeos e substâncias húmicas – presentes fora das células ou no interior dos biofilmes formados por essas células (JANGA et al., 2007).

A característica principal das EPS é a alta agregação de células bactericidas e sólidos suspensos. Forças de adesão e coesão ocorrem entre as EPS, a biomassa e os sólidos suspensos por interações complexas como ligações de dipolo-induzido, interações eletroestáticas e ligações de hidrogênio, o que leva à formação de flocos agregados. As EPS têm elevada área superficial, são negativamente carregadas e desempenham importante papel nas propriedades fisico-químicas, como a hidrofobicidade, a capacidade de adesão, a floculação e a desidratação dos flocos formados. Sua síntese pelos microrganismos segue três simples passos: (i) a assimilação do substrato carbônico; (ii) a síntese de polissacarídeos, realizada intracelularmente; e (iii) a exsudação das EPS pra fora da célula (LIN et al., 2014; NOUHA et al., 2018).

Rosenberger et al. (2006) demonstraram que a concentração de EPS e a taxa de colmatação da membrana estão linearmente relacionados; altas concentrações de polissacarídeos no reator resultaram em altas taxas de colmatação. Liu et al. (2012) determinaram que o fenômeno da eletrocoagulação diminuiu a concentração de EPS em eletrobiorreatores à membrana, e denotam que a redução nesta concentração é uma das principais razões para a redução da colmatação em EBRM. Mehrnia, Azami e Sarrafzadeh (2013) teorizam que isto é devido aos cátions liberados pelo coagulante – normalmente Al<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup> – que atraem estas substâncias carregadas negativamente e promovem uma rápida agregação destas partículas.

## 2.5.3.2 Produtos microbianos solúveis

Produtos microbianos solúveis (do inglês *Soluble Microbial Products* – SMP) são compostos orgânicos solúveis que são regularmente liberados pelo metabolismo das células ou durante a lise celular. Resultados de processos comuns à maior parte das bactérias, os SMP compreendem uma ampla gama de compostos, e frequentemente são responsáveis pela maior parte das demandas química e bioquímica de oxigênio em sistemas de tratamento biológicos (NI; RITTMANN; YU, 2011). Os SMP, com pesos moleculares relativamente pequenos, bloqueiam os poros da membrana e agem como "facilitadores" para outras substâncias responsáveis pela colmatação (TAN et al., 2019). Judd e Judd (2011) complementam que os SMP são responsáveis pelo bloqueio dos poros da membrana, enquanto os sólidos suspensos são causadores da resistência devido à torta de lodo, e, por isso, também têm um forte impacto na redução da permeabilidade das membranas.

Juang et al. (2013) investigaram o papel dos SMP na qualidade do tratamento e na taxa de colmatação de um BRM com membranas de MF e UF e concluíram que a membrana de MF não é efetiva para remoção de SMP; a de UF colmatou rapidamente. Os autores dissertam que os SMP são altamente receptivos à superfície da membrana – principalmente a parte proteica – e facilitaram o bloqueio da membrana através de outros mecanismos. Zhang et al. (2015) aferiram se a concentração de SMP é reduzida em um EBRM, em frente a um BRM clássico e encontraram uma clara atenuação dos produtos microbianos solúveis presentes no licor misto, devido ao processo de eletrocoagulação. Da mesma forma, Ozbey Unal et al. (2019) avaliaram o efeito da eletrocoagulação e eletrooxidação na colmatação da membrana em um EBRM e concluíram que o depósito de SMP e EPS na superfície da membrana foi muito maior quanto não havia aplicação de corrente elétrica.

## 2.6 MECANISMOS DE REMOÇÃO DE NUTRIENTES

## 2.6.1 Remoção química de fósforo

Park, Chang e Lee (2015b) afirmam que sais de cátions multivalentes podem ser utilizados para precipitar os fosfatos solúveis, o que os transforma em sólidos suspensos, processo conhecido como coagulação. O químico mais utilizado para a precipitação do fósforo é o sulfato de alumínio, que reage com o fósforo através da Equação 5 (YEOMAN et al., 1988).

$$Al_2(SO4)_3 + 2 PO_4^{3-} \rightarrow 2 AlPO_4 + 3 SO_4^{2-}$$
 Eq. 5

Nesta linha de raciocínio, Sahu, Mazumdar e Chaudhari (2014) afirmam que a eletrocoagulação vêm despertando um crescente interesse para o tratamento de águas residuárias, pois oferece uma alternativa ao uso de compostos químicos ou polímeros para a desestabilização das partículas coloidais. Ademais, o lodo produzido é facilmente sedimentável, e a remoção de sólidos dissolvidos no efluente final é mais eficiente (MOLLAH et al., 2001).

Em suma, os íons metálicos reagem com os fosfatos solúveis presentes no efluente e formam o fosfato de alumínio (AlPO<sub>4</sub>) ou fosfato férrico (FePO<sub>4</sub>), espécies insolúveis e facilmente sedimentáveis ou retidas no processo de filtração de membranas. Bani-Melhem e Smith (2012) afirmam que os íons metálicos também reagem com os íons hidróxido produzidos no cátodo, formando hidróxidos metálicos, que acabam por se afixarem nos flocos de lodo ativado e facilitam a adsorção do fósforo solúvel pelos microrganismos ali presentes.

Devido a facilidade de remoção do fósforo e a inexistência de maiores adversidades ao processo, a eletrocoagulação vem sendo amplamente aplicada em biorreatores a membrana na última década com foco na remoção de fósforo, e com relativo sucesso. Borea, Naddeo e Belgiorno (2017) reportaram 96% de remoção de ortofosfatos em um EBRM, frente a 33% de remoção em um BRM convencional. Já Hasan, Eelektorowicz e Oleszkiewicz (2014) atingiram 99% de remoção de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> em um EBRM utilizando-se de alumínio nos eletrodos. Resultados semelhantes foram reportados por Zhang et al. (2015), Giwa, Ahmed e Hasan (2015), Taghipour et al. (2016) e Bani-Melhem e Elektorowicz (2011), o que evidencia que o processo de eletrocoagulação é compatível ao tratamento via biorreator à membrana.

#### 2.6.2 Remoção de nitrogênio

Von Sperling (2008) atesta que o nitrogênio é um componente de extrema importância em termos de controle de poluição das águas, por conta de alguns motivos: (i) é um nutrientechave para o desenvolvimento de algas, o que pode resultar em problemas de eutrofização; (ii) pode levar à depleção do oxigênio dissolvido em um corpo hídrico, devido ao processo de nitrificação; (iii) e na forma de amônia livre (NH<sub>3</sub>), é tóxico aos peixes e outros seres vivos. Em meios aquáticos, é encontrado em duas formas predominantes: orgânico e amoniacal. O nitrogênio orgânico presente pode ser transformado em amônia devido à composição da matéria proteica e pela hidrólise da ureia (SEDLAK, 1991).

Sob as condições corretas, o nitrogênio amoniacal pode ser oxidado em um processo biológico de duas fases, chamado nitrificação, que forma nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) como produto final. Este nitrato pode ser posteriormente reduzido à nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>) através de um processo chamado de desnitrificação (PARK; CHANG; LEE, 2015). As transformações que podem ocorrer no tratamento biológico de efluentes estão ilustradas na Figura 7.



Figura 7: As transformações do nitrogênio nos processos biológicos de tratamento de efluentes

Fonte: Adaptado de Sedlak (1991)

# 2.6.2.1 Nitrificação

Metcalf e Eddy (2014) dissertam que nitrificação é o termo utilizado para descrever um processo biológico de duas fases: a primeira, em que um grupo de bactérias autotróficas – as bactérias oxidadoras de amônia (BOAs – Nitrosomonas, Nitrosococcus, Nitrosospira, Nitrosolobus e Nitrosovibrio) – oxidam amônia à nitrito; e posteriormente outro grupo de bactérias – bactérias oxidadoras de nitrito (BONs – Nitrobacter, Nistrospina, Nistrospira e Nitrococcus) – oxidam este nitrito à nitrato. A primeira fase é conhecida como nitritação, e a segunda é denominada nitratação. As Equações 6, 7 e 8 apresentam as reações de nitritação, nitratação e a reação de oxidação total, respectivamente:

$NH_4^+ + 1.5 O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2 H^+$	Eq. 6
$NO_2^- + 0.5 O_2 \rightarrow NO_3^-$	Eq. 7
$NH_4^+ + 2 O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+$	Eq. 8

O processo de nitrificação é relativamente sensível, podendo ser vigorosamente afetado pela temperatura de operação, a concentração de oxigênio dissolvido, o pH e a presença de compostos tóxicos (JUDD; JUDD, 2011). Painter (1970) reporta que a concentração mínima de OD para que a nitrificação ocorra é de 2 mg/L, e que a temperatura deve variar entre 4º e 45º C, com sua faixa ótima variando entre 28º – 30ºC. A faixa ideal de pH varia entre 7,2 e 8,0. Metais pesados como níquel, cromo e cobre inibem o crescimento dos microrganismos, assim como compostos orgânicos complexos – aminas, fenóis, éteres e benzenos (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2005).

Souza (2019) afirma que a possível interferência da aplicação de corrente elétrica no processo de nitrificação abre uma vertente para análise em relação aos EBRM. Battistelli (2018), ao comparar um BRM clássico a um EBRM para o tratamento de efluente doméstico operados sob as mesmas condições, demonstrou que a atividade das bactérias oxidadoras de amônia e das bactérias oxidadoras de nitrito é superior quando há aplicação de corrente elétrica intermitente; resultado corroborado por Li et al. (2018), que verificaram que atividade enzimática referente às bactérias nitrificantes é até 40% maior que em um BRM convencional. Tafti et al. (2015), ao tratar efluente doméstico sintético, constataram baixa eficiência na remoção de NH<sub>4</sub>-N sob densidades de corrente de 20 e 23 A.m<sup>-2</sup>, o que indica que a corrente elétrica também pode trazer adversidades à microbiota referente ao tratamento de nitrogênio.

#### 2.6.2.2 Desnitrificação

A desnitrificação é a conversão biológica do nitrato a formas mais reduzidas, como NO, N<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>. Este processo é realizado por uma variedade de bactérias heterotróficas facultativas – destacando-se os gêneros Aerobacter, Pseudomonas, Micrococcus e Flavobacterium – que utilizam o nitrato como aceptor final de elétrons, substituindo o oxigênio (SEDLAK, 1991). Para que a desnitrificação ocorra, os microrganismos heterotróficos necessitam de uma fonte de carbono, representada pelo acetato na Equação 9, e a relação mgDBO/mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> deve ser de no mínimo 4,5 (VON SPERLING, 2015b).

$$5 \text{ CH}_3\text{COOH} + 8 \text{ NO}_3^- \rightarrow 4 \text{ N}_2 + 10 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 8 \text{ OH}^-$$
 Eq. 9

Em sistemas de tratamento biológico de efluentes, o processo de desnitrificação pode ser influenciado por diversos fatores, como: a presença de OD, do qual a concentração máxima admitida é de 0,1 mg/L; o pH deve ser mantido entre 6,5 e 8,0; a temperatura ideal varia entre

30 °C e 35 °C, não podendo ser inferior a 10 °C (BATTISTELLI, 2018; JORDÃO; PESSOA, 2011; METCALF; EDDY, 2014).

# **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

O presente trabalho foi realizado nas dependências do Laboratório Integrado de Meio Ambiente – LIMA e do LaRA – Laboratório de Reuso de águas, pertencentes ao departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Utilizou-se na pesquisa um sistema de tratamento construído em escala piloto, que consistiu em um reator UASB seguido por um eletrobiorreator a membrana híbrido (EBRM-H), operados em fluxo contínuo, para o tratamento de efluente têxtil sintético

## 3.1 ENSAIOS EM ESCALA PILOTO

# 3.1.1 Unidade experimental

O sistema consistiu em um reator UASB seguido por um Eletrobiorreator à membrana. O reator anaeróbio era confeccionado em PVC, com formato cilíndrico, 0,3 m de diâmetro, 2,0 m de altura e 96,0 L de volume útil, e era equipado com um separador trifásico, de modo a separar a fase líquida das fases sólida e gasosa. O EBRM também foi construído formato cilíndrico, volume útil de 45,0 litros, 1,0 m de altura e 0,3 m de diâmetro, era confeccionado em material acrílico, e era equipado com dois eletrodos – que foram utilizados como ânodo e cátodo – espaçados entre si por 5,0 cm. O eletrodo interior era composto de aço inox AISI 304 – sua composição química inclui carbono (0,08% máx), silício (0,75% máx), magnésio (2,00% máx), cromo (19,00% máx), níquel (9,00%), fósforo (0,045% máx), enxofre (0,030% máx) e outros componentes (N-O, 10% máx) – e consistia em uma malha de 100 cm de altura, enrolada em forma cilíndrica, com diâmetro de 12,75 cm. Por sua vez, o eletrodo exterior era composto de alumínio, e consistia por uma chapa cilíndrica de 90 cm de altura e 24 cm de diâmetro. A chapa foi cortada em 32 cm na sua parte superior, de modo a proporcionar o fluxo de efluente e do material suporte por sobre o alumínio. As Figuras 8 e 9 apresentam uma imagem dos eletrodos e a representação esquemática dos mesmos, respectivamente.

# Figura 8: Imagem dos eletrodos



1) Eletrodo de alumínio; 2) Eletrodo de aço; 3) Material suporte

Figura 9: Representação esquemática da disposição dos eletrodos com vista em planta



Os eletrodos eram conectados a uma fonte de alimentação digital ajustável de corrente contínua (MODELO PS 1001), com variação de tensão de 0 - 30V e de corrente de 0 - 10A. O reator também contava com: um painel de controle equipado com uma central lógica de processamento responsável pela automatização da unidade experimental; Duas bombas peristálticas (Watson Marlow, 520), uma responsável pelo enchimento do reator e outra conectada à membrana, para a realização da filtração; compressor de ar, para o fornecimento de O<sub>2</sub>; válvulas e rotâmetros para o controle da vazão de ar no reator; um vacuômetro digital (VDR920), com a finalidade de monitorar os valores da pressão transmembrana (PTM). O consumo de energia elétrica foi medido por meio de medidor digital (Nansen LUMEN 3 MD). O módulo da membrana utilizado na unidade experimental (ZeeWeed-10/SUEZ) possui conformação do tipo fibra oca, diâmetro dos poros de 0,04  $\mu$ m e área filtrante de 0,93 m<sup>2</sup>. A representação esquemática da unidade experimental utilizada é exibida na Figura 10. A Figura 11 apresenta uma imagem do sistema operacional.

Figura 10: Representação esquemática da unidade experimental



Reservatório do afluente; 2) Painel de Controle; 3) Medidor de energia 4) Fonte de alimentação de corrente; 5)
 Bombas peristálticas; 6) Reator anaeróbio; 7) Reator (EBRM-H); 8) Eletrodo de aço; 9) Eletrodo de alumínio; 10) Material
 Suporte; 11) Aerador; 12) Vacuômetro 13) Reservatório de permeado

O EBRM foi preenchido com material suporte, configurando-o assim como um eletrobiorreator à membrana híbrido (EBRM-H). O material suporte que foi utilizado é confeccionado em polietileno pouco rugoso, em formato cilíndrico, com diâmetro de 10 mm, densidade de 880 kg.m<sup>-3</sup> e superfície específica potencial de 3075 m<sup>-2</sup>.m<sup>-3</sup> (Figura 12). Para não prejudicar a hidrodinâmica do reator, a proporção do material suporte para o volume total do reator (VS/VR) foi de 7% (2842 peças), e teve como principal propósito o cisalhamento dos eletrodos para evitar a incrustação dos mesmos e prevenir o aparecimento de "caminhos preferenciais" da corrente elétrica, garantindo assim uma melhor distribuição da corrente. Em outras palavras, o material suporte teve a função de evitar a passivação dos eletrodos.

Figura 11: Unidade operacional



Figura 12: Material Suporte utilizado no EBRM-H



A aeração foi realizada de duas formas distintas: um sistema de aeração de mangueira porosa, localizado na parte de baixo do reator, com o objetivo de fornecer oxigênio à microbiota

presente no licor misto; e um sistema central do próprio módulo de membranas, com o propósito de minimizar a deposição de sólidos na superfície do feixe. A Figura 13 retrata o módulo de membranas e sua representação esquemática, enquanto a Tabela 3 apresenta especificações técnicas do módulo ZW-10, fornecidas pelo fabricante.

Figura 13: (a) imagem do módulo de membranas e (b) sua representação esquemática



Fonte: Adaptado de Da Costa (2018)

Propriedade	Especificações
Material da membrana	Polímero orgânico
Comprimento do módulo	69,2 cm
Número de fibras	300
Comprimento das fibras	56 cm
Diâmetro dos poros 0,04 µm	
Classificação	Ultrafiltração
Área filtrante	0,93 m <sup>2</sup>
Diâmetro externo das fibras	2 mm

\*Dados fornecidos pelo fabricante da membrana

# 3.1.2 Operação do reator

## 3.1.2.1 Etapas operacionais

A operação foi realizada entre os meses de novembro de 2020 e maio de 2021, totalizando 191 dias operacionais. O reator UASB foi operado da mesma maneira por todo o período da pesquisa (191 dias): sem descarte de lodo, carga orgânica volumétrica de 1,5 kgDQO/m<sup>3</sup>.d, velocidade ascensional de 0,057 m.h<sup>-1</sup> e TDH de 24 horas (SOMASIRI et al., 2008; WIJETUNGA; LI; JIAN, 2010).

Já o EBRM-H, nos primeiros 68 dias de operação (estratégia E-1), foi submetido a um período sem eletrocoagulação. Posteriormente, o reator foi avaliado mediante aplicação da eletrocoagulação (estratégia E-2), e o desempenho do reator, assim como impacto sobre a atividade da biomassa e sobre a filtrabilidade do licor misto, foi investigado em duas etapas: na primeira (E-2.1), investigou-se o impacto da eletrocoagulação ao utilizar o eletrodo interior (aço) como ânodo, durante 62 dias; e, na segunda (E-2.2), estudou-se o impacto da eletrocoagulação quando o eletrodo exterior (alumínio) foi utilizado como ânodo, por 61 dias. Na estratégia E-2, foram aplicados 20 A.m<sup>-2</sup> de densidade de corrente (DC). A Figura 14 apresenta um fluxograma das etapas do trabalho.

Figura 14: Fluxograma das etapas do estudo



O EBRM-H foi operado em regime de fluxo contínuo com filtração intermitente, no qual a filtração foi conduzida por 8 minutos, seguida de um período de relaxamento de 2 minutos, a fim de retardar o processo de colmatação das membranas. Neste intervalo, a alimentação também foi interrompida, de forma que o reator não transbordasse com o tempo. O pH do licor misto foi mantido entre 8,0 e 9,0, como proposto por Yurtsever, Sahinkaya e Çinar (2020).

Etapa operacional	EC	TDH (horas)	DC (A.m <sup>-2</sup> )	Idade do lodo (d)	Fluxo de filtração (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	Período (d)	ME (min ON/OFF)
E-1	Não	11,25	-	30	4,3	68	-
E-2.1	Sim	11,25	20	30	4,3	62	6/30
E-2.2	Sim	11,25	20	30	4,3	61	6/30

ianais utilizadas ao lanzo da anonaño da EDDM U

EC: Aplicação de eletrocoagulação; TDH: Tempo de detenção hidráulica; DC: Densidade de Corrente; OD: Oxigênio Dissolvido; ME: Modo de exposição à corrente elétrica.

Para maior uniformidade entre as etapas serem avaliadas, a temperatura ambiente foi controlada em aproximadamente 30 °C, mediante o uso de ar-condicionado na sala da unidade experimental. A concentração de oxigênio no licor misto do EBRM-H foi mantida entre 3,0 e  $6,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , seguindo a linha de pesquisa de Souza (2019) – que obteve bons resultados ao tratar efluente doméstico sintético com 5,0 mg.L<sup>-1</sup> de oxigênio dissolvido e Belli et al. (2019), que também apresentaram bons resultados ao tratar efluente têxtil real com concentrações de OD variando entre 4,0 e 5,0 mg.L<sup>-1</sup>.

Devido as características dos reatores e do módulo de membrana utilizado, e também pelo alto TDH aplicado ao reator anaeróbio, foi utilizado um fluxo de filtração para o reator EBRM-H relativamente baixo, fixado em 4,30 L.m<sup>2</sup> h<sup>-1</sup>. A idade do lodo empregada foi de 30 dias, como adotado por Belli et al. (2019) e Yurtsever, Calimlioglu e Sahinkaya (2017), que utilizaram-se do período mencionado e obtiveram bons resultados para remoção de cor, corante, matéria orgânica e nutrientes.

#### 3.1.2.2 Partida dos reatores

O lodo referente ao reator UASB foi retirado da parte inferior da manta de lodo do reator UASB localizado no bairro Lagoa da Conceição, da cidade de Florianópolis, e, desta forma, já se encontrava relativamente concentrado (30 g/L). O reator UASB foi inoculado com 75 litros do referido lodo, que foi inserido diretamente no reator. Após um período de 24 horas para decantação e aclimatação da biomassa, a alimentação com efluente sintético teve início.

Já o EBRM-H foi inoculado com lodo proveniente do tanque de aeração de um sistema de lodos ativados da mesma estação que o reator UASB. Para inoculação e partida do reator, foram coletados aproximadamente 100 litros de lodo aeróbio deste sistema. O lodo passou por um processo de sedimentação e descarte do sobrenadante até atingir uma concentração próxima de 5 g/L, usualmente observada em BRM. Após este processo, foi transferido 45 L litros de lodo concentrado ao EBRM.

#### 3.1.2.3 Alimentação

Os reatores foram alimentados continuamente com efluente têxtil sintético, produzido diariamente a partir da mistura de compostos químicos contendo principalmente uma fonte de carbono orgânico, nutrientes inorgânicos e azo corante. A utilização do efluente sintético têm como objetivo evitar variações bruscas nas cargas aplicadas ao EBRM-H. Nas Tabelas 5 e 6 são apresentadas as concentrações dos macro e micronutrientes que foram utilizados para o

preparo do efluente sintético utilizado. O azo corante utilizado foi doado por uma empresa local do ramo têxtil. Sua denominação é Drimaren Red CL-7B. De acordo com a organização que utiliza este corante em seu processo de produção, sua degradação é de extrema dificuldade. Não há menção sobre este azo corante na literatura científica disponível.

Composto	Fórmula quí- mica	Concentração
Cloreto de amônio	NH <sub>4</sub> Cl	40mgN.L <sup>-1</sup>
Fosfato Dipotássico	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	4,45mgP.L <sup>-1</sup>
Fosfato Monopotássico	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	4,55mgP.L <sup>-1</sup>
Azo Corante (Drimaren Red CL-7B)		50mg.L <sup>-1</sup>
Acetato de sódio	$C_2H_3NaO_2$	1500mgDQO.L <sup>-1</sup>
Fonte: Adaptado de Spagni et al. (20	10)	

Tabela 5: Composição do efluente sintético
--

Tabela 6: Composição da solução de micronutrientes

Composto	Fórmula quí- mica	Concentração (mg.L-1)
Cloreto de Ferro (III)	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	1,927
Cloreto de zinco	$ZnCl_2$	0,0193
Cloreto de cobre	$CuCl_2.2H_2O$	0,0146
Cloreto de manganês	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,193
Cloreto de Cobalto	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,386

Fonte: Adaptado de Yurtsever, Calimlioglu e Sahinkaya (2017)

## 3.1.2.4 Idade do lodo

A idade do lodo do EBRM-H foi controlada por meio do descarte diário de um volume pré-determinado de licor misto desse reator. O volume foi determinado pela Equação 10:

$$\theta_{c} = \frac{Volume \, \acute{u}til \, do \, reator}{Volume \, de \, descarte}$$
Eq. 10

Tendo em vista que o EBRM-H tem um volume útil 45,0 litros e a idade do lodo determinada foi de 30 dias, o descarte diário do licor misto foi de 1,5 L.d<sup>-1</sup>. O reator anaeróbio trabalhou com idade do lodo infinita, e, por isso, o lodo do reator não foi descartado.

## 3.1.2.5 Limpeza das membranas

A limpeza das membranas aconteceu ao final de cada etapa e, caso necessário, durante a operação – no caso de a PTM ultrapassar 0,6 bar, conforme sugestão do fabricante das membranas. Para o processo de limpeza, o módulo de membranas foi imerso em solução com concentração de 200 mg.L<sup>-1</sup> de hipoclorito de sódio (NaClO) por 2 horas. Após este tempo de imersão, o módulo foi lavado com água destilada, a fim de remover o residual da solução de NaClO. Em seguida, o módulo foi novamente imerso em solução, agora de ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>), em concentração de 5 g.L<sup>-1</sup> também por duas horas, a fim de remover a incrustação inorgânica. Finalmente, o módulo foi submetido ao processo de filtração com água destilada por 1 hora, para então retornar ao reator

# 3.1.2.6 Estimativa da durabilidade do ânodo

A durabilidade do ânodo foi estimada com base na lei de *Faraday* (Eq. 11) e foi calculada a partir da sua taxa de degradação. A lei de *Faraday* possibilita aferir a quantidade de metal que foi dissolvido em função da densidade de corrente aplicada na célula eletrolítica (HASAN; ELEKTOROWICZ; OLESZKIEWICZ, 2014)

$$L = \frac{I.t.M_W}{z.F_a.V}$$
 Eq. 11

Em que:

L: quantidade de metal dissolvido (g.m<sup>-3</sup>);

I: corrente aplicada (A);

t: tempo de exposição (s);

M<sub>w</sub>: peso molecular do ânodo (g.mol<sup>-1</sup>);

z: número de elétrons transferidos;

F<sub>a</sub>: constante de *Faraday* (C.mol<sup>-1</sup>);

V: volume tratado (m<sup>3</sup>)

Com o resultado da Equação 11, pode-se realizar o cálculo teórico da massa de metal dissolvido diariamente no processo de tratamento. A partir deste cálculo, a estimativa da durabilidade do ânodo pode ser calculada pela Equação 12:

$$t_e = \frac{W_i}{L_{Al}}$$
 Eq. 12

Em que:

t<sub>e</sub>: vida útil do eletrodo (d)

W<sub>i</sub>: massa inicial do eletrodo de alumínio (g)

L<sub>Al</sub>: alumínio dissolvido (g.d<sup>-1</sup>)

## 3.1.3 Monitoramento dos reatores

O monitoramento dos dois reatores foi realizado sob a abordagem do monitoramento de parâmetros relacionados à remoção de corante, matéria orgânica e nutrientes. Para o EBRM-H. também foi realizado o monitoramento de parâmetros relacionados ao potencial de incrustação do licor misto e colmatação das membranas. Nos itens 3.2.4.1 e 3.2.4.2 serão apresentadas e descritas as análises de monitoramento que dizem respeito ao processo de remoção de contaminantes e ao processo de colmatação das membranas, respectivamente

# 3.1.3.1 Monitoramento de parâmetros relacionados à remoção de poluentes

O monitoramento do EBRM-H foi realizado de acordo com as análises e a periodicidade apresentadas na Tabela 7.

Análise	Item	Periodicidade
Eficiência dos	22411	2 vezes por se-
reatores	3.2.4.1.1	mana
Quantificação	32412	2 vezes por se-
de biofilme	3.2.4.1.2	mana
Sequenciamento	22112	Final de cada
genético	3.2.4.1.3	etapa
Sequenciamento genético	3.2.4.1.3	Final de cada etapa

Tabela 7: Análises empregadas para o monitoramento do EBRM-H

Os itens a seguir descrevem os procedimentos e métodos analíticos que foram utilizados para avaliação do Eletrobiorreator à membrana híbrido proposto

# 3.1.3.1.1 Eficiência do reator

As amostras foram coletadas em quatro pontos diferentes: no reservatório de efluente bruto sintético, na saída do reator anaeróbio (sobrenadante), no licor misto do EBRM-H e no reservatório de permeado (Figura 15). As amostras referentes ao efluente bruto, ao reator anaeróbio e ao licor misto foram filtradas em membranas de acetato de celulose ( $\emptyset = 0,45 \ \mu m$ ). As amostras do permeado foram previamente filtradas pelo módulo de membranas e, por isso, não passaram por este procedimento. Os parâmetros que foram analisados em cada ponto estão dispostos na Tabela 8. Para o reator anaeróbio, as amostras referentes à sólidos foram coletadas à 5 cm do fundo da manta de lodo.

#### Figura 15: Pontos de amostragem



1) Reservatório do afluente; 2) Reator anaeróbio (sobrenadante); 3) EBRM-H; 4) Reservatório do permeado

Ponto Amostrado	Parâmetros a serem analisados		
	DQO, Ntotal, N-NH4 <sup>+</sup> , SDT, pH, OD, Alcalinidade,		
Reservatório de esgoto	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Condutividade elétrica,		
	Cor, Concentração de corante e Aminas aromáticas.		
	DQO, Ntotal, N-NH4 <sup>+</sup> , SST*, SSV*, SDT, pH, OD,		
Anaeróbio	Alcalinidade, N-NO2 <sup>-</sup> , N-NO3 <sup>-</sup> , P-PO4 <sup>3-</sup> , Condutivi-		
(sobrenadante)	dade elétrica, Cor, Concentração de corante e Aminas		
	aromáticas		
	DQO, Ntotal, N-NH4 <sup>+</sup> , SST, SSV, SDT, pH, OD, Al-		
Licor misto	calinidade, N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Condutividade		
Licol misto	elétrica, Cor, Concentração de corante, Aminas aro-		
	máticas e Viscosidade		
	DQO, Ntotal, N-NH4 <sup>+</sup> , SDT, pH, OD, Alcalinidade,		
Permeado	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Condutividade elétrica,		
	Cor, Concentração de corante e Aminas aromáticas		

Tabela 8: parâmetros para análise da eficiência do reator

As amostras de SST e SSV do reator anaeróbio foram coletadas na manta de lodo, a 5 cm do fundo do reator.

# 3.1.3.1.2 Obtenção e quantificação do biofilme

O crescimento do biofilme no material suporte presente no EBRM-H foi mensurado a partir da determinação de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV). Para tal, foi necessário remover o biofilme dos suportes aos quais ele crescia aderido. O procedimento iniciou-se com a retirada de cinco unidades aleatórias de suporte móvel do EBRM-H. Após a coleta, os suportes foram acondicionados em um tubo falcon contendo 25 mL de água destilada. O recipiente foi então agitado manualmente de modo a promover o desprendimento da biomassa aderida ao suporte. Com o auxílio de uma pinça, todas as peças foram removidas do tubo falcon para que a amostra obtida tenha sido submetida à análise gravimétrica do teor de sólidos totais e voláteis.

Os resultados foram representados em relação aos Sólidos Aderidos Totais (SAT) e Voláteis (SAV). A estimativa da quantidade de biofilme em todo o reator EBRM-H foi realizada a partir da Equação 13, descrita por Zhang et al. (2014):

$$\mathbf{X} = \frac{m * N}{V}$$
 Eq. 13

Em que:

X: Concentração de sólidos aderidos presente no EBRM-H (mg L<sup>-1</sup>);

m: Quantidade média da biomassa aderida às cinco biomídias (massa de ST dividida por cinco biomídias);

N: Número de biomídias presentes no EBRM-H e

V: Volume útil do reator (45,0 L).

#### 3.1.3.1.3 Avaliação da comunidade microbiana

Para a avaliação da estrutura da comunidade microbiana e identificação dos principais gêneros presentes nos reatores em suas diferentes condições operacionais foi utilizado uma análise mais exaustiva baseada no sequenciamento do gene rRNA 16S na plataforma Illumina.

As amostras foram enviadas para a empresa Neoprospecta Microbiome Technologies, Inc. (Florianópolis, Brasil) a qual realizou o sequenciamento usando a plataforma Miseq (Miseq <sup>™</sup>, Illumina Inc., EUA). Os *reads* (sequências) do 16S rRNA foram analisados usando o sequenciamento da região V3-V4 do DNA extraído amplificados a partir dos *primers* universais 341F 5'-CCTACGGGRSGCAGCAG-3'(WANG; QIAN, 2009) e 806R 5'-GGACTA-CHVGGGTWTCTAAT-3' (CAPORASO et al., 2011).

A fim de refinar os dados e retirar os erros de sequenciamento comuns ao longo do processo, os quais podem induzir a interpretações e resultados questionáveis, os dados gerados pelo sequenciamento foram processados usando o software de bioinformática QIIME 2 (versão 2 - 2019.4) (BOLYEN et al., 2019) seguindo o procedimento operacional (*Standard operating procedure* – SOP) modificado a partir de um *pipeline* sugerido pelos criadores. O procedimento consiste basicamente em, após a importação das amostras (fastq.gz), desmultiplexar os *reads* para visualização da qualidade. Em seguida, os *reads* brutos são processados usando o DADA2 (Callahan et al. 2016), um dos métodos de filtragem mais recentes e que apresenta medidas de controle de qualidade significativamente avançadas por sequências de '*denoising*', a fim de discriminar melhor entre a verdadeira diversidade de sequências e os erros de sequenciamento (Nearing et al., 2018). Posteriormente, quimeras, mitocôndrias e cloroplastos são removidos para construir uma árvore filogenética para calcular as métricas de diversidade alfa (Shannon). As sequências são então agrupadas em unidades taxonômicas operacionais (*operational* 

*taxonomic units* – OTUs) a 99% de similaridade e utilizando o banco de dados GREENGENES Database 13\_8 (DESANTIS et al., 2006) para a identificação dos gêneros.

Em uma segunda etapa, os *reads* são utilizados para o cálculo de abundância relativa dos gêneros identificados e construção do perfil da comunidade bacteriana.

A partir destes resultados os dados relativos à microbiologia foram submetidos a análises estatísticas de acordo com os objetivos do trabalho. Para tanto foi feito a Análise de Componentes Principais (PCoA) para verificação dos padrões da estrutura da microbiota e PERMA-NOVA.

Foram 7 amostras analisadas, três para o reator UASB e quatro para o EBRM-H, que foram retiradas dos seguintes pontos: para o reator UASB, amostras do inóculo (UASB-I), do final da E-1 (UASB-E-1) e do final da E-2 (UASB-E-2). Apesar do fato que o reator UASB foi operado nas mesmas condições durante 191 dias, diferentes amostras, uma do final da estratégia E-1 e outra do final da E-2 foram analisadas, de modo a também registrar a mudança na biomassa durante a operação; para o EBRM-H, uma amostra do inóculo (EBRM-I), uma do final da E-1, antes do início da eletrocoagulação (EBRM-E-1), uma do final da etapa E-2.1 (EBRM-E-2.1) e uma do final da etapa E-2.2 (EBRM-E-2.2) foram analisadas.

# 3.1.3.2 Monitoramento de parâmetros relacionados às características do licor misto

O monitoramento das características do licor misto teve como objetivo monitorar as mudanças que ocorreram no licor misto ao longo da operação do EBRM-H. Para este fim, foram realizadas análises de EPS e SMP semanalmente.

3.1.3.2.1 Substâncias poliméricas extracelulares (EPS) e Produtos Microbianos Solúveis (SMP)

As concentrações de SMP e EPS foram medidas sob a forma de carboidratos e proteínas presentes no licor misto. Para tanto, foram coletadas amostras do licor misto do EBRM-H.

O método de quantificação de carboidratos segue a metodologia elucidada por Dubois et al. (1956), que utiliza a glicose e se baseia na reação fenol-ácido sulfúrico, que forma um composto de cor amarelada. A leitura da absorbância foi realizada em espectrofotômetro HACH DR/5000 sob o comprimento de onda 490 nm.

Para a medição da concentração de proteínas, a metodologia utilizada foi a de Lowry et al. (1951), que utiliza a albumina de soro bovino e baseia-se na formação de um complexo

azulado através da reação com o reagente Folin. A leitura da absorbância foi realizada sob o comprimento de onda 760nm.

A metodologia utilizada para obtenção das frações EPS e SMP é baseada em estudos anteriormente desenvolvido no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA) (BELLI, 2015; KELLNER, 2014). Para realização do procedimento, coletou-se uma amostra de 42 mL do licor misto a ser avaliado, e então centrifugou-se esta amostra a 10000 RPM durante 15 minutos. O sobrenadante obtido era constituído essencialmente por SMP, e foi filtrado em membrana de acetato de celulose com tamanhão médio do poro de 0,45 μm, e então armazenado para análise. O lodo depositado no fundo do tubo *falcon* após a centrifugação foi então ressuspendido, utilizando-se de uma solução de 0,05% de NaCl e aquecendo-o a 60 °C por 30 minutos.

Em seguida, o processo de centrifugação foi novamente realizado, e o sobrenadante originado era constituído fundamentalmente por EPS. A sequência metodológica que foi utilizada é apresentada na Figura 16.

Simultaneamente à determinação do EPS, foram realizadas também as análises de sólidos suspensos voláteis (SSV) das amostras de licor misto, cujos valores mostram-se necessários para a correta expressão dos resultados de EPS, usualmente reportados pela relação da massa de EPS por massa de sólidos (mg.gSSV<sup>-1</sup>).



Figura 16: Passos para obtenção das frações de SMP e EPS

## 3.1.4 Ensaios de bancada

#### 3.1.4.1 Ensaios com a biomassa do EBRM-H

Foram realizados ensaios de bancada com a biomassa do EBRM-H para a determinação do potencial de remoção de azo corante em diferentes densidades de corrente e também ensaios de bancada para quantificar o consumo de oxigênio das bactérias aeróbias. O primeiro foi realizado pontualmente, antes do início da aplicação da eletrocoagulação no EBRM-H, enquanto o último foi realizado mensalmente ao longo da operação do reator.

## 3.1.4.1.1 Respirometria: determinação da taxa de consumo de oxigênio (TCO)

Estudos respirométricos são realizados com o intuito de caracterizar as atividades autotrófica e heterotrófica da biomassa presentes nos reatores e determinar parâmetros cinéticos associados à taxa de crescimento dos microrganismos, como a velocidade específica de respiração celular. Para atingir este objetivo, a metodologia de Ochoa et al. (2002) foi utilizada para a determinação da TCO, que consiste em observar as variações na taxa de respiração do lodo ocasionadas pelo tipo de substrato empregado, assim como acompanhar a velocidade de degradação do substrato após a interrupção da aeração. Neste método, a TCO é calculada em três condições diferentes, de forma a obter: (i) a taxa de consumo de oxigênio endógena (TCO<sub>Endógena</sub>), associada à energia necessária para manutenção das funções celulares – ou seja, não há adição de substrato; (ii) a taxa de consumo de oxigênio durante a nitrificação da amônia, sem fonte de carbono, para o cálculo do consumo de oxigênio das bactérias autotróficas (TCO<sub>Autotrófica</sub>); e (iii) a respiração heterotrófica (TCO<sub>Heterotrófica</sub>), com a adição de uma fonte de carbono e de alitioureia (ATU), para a inibição do processo de nitrificação – desta forma, apenas a taxa de consumo de oxigênio das bactérias heterotróficas é contabilizado.

Para realização do ensaio, foram coletados dois litros do líquido reacional do reator e material suporte em quantidade suficiente para manter a mesma proporção de enchimento do reator (7%), que foram submetidos à aeração constante sob 24h, sem adição de substrato. Esta etapa preliminar garante que a biomassa presente no lodo degradasse eventuais matérias orgânicas e nutrientes ainda presentes, a fim de alcançar a estabilização da atividade. Em seguida, o licor misto foi utilizado para determinação das TCO<sub>Endógena</sub>, TCO<sub>Autotrófica</sub> e TCO<sub>Heterotrófica</sub>. A amostra foi alocada em um *Erlenmeyer* modificado (respirômetro) e submetidas à agitação e aeração constantes. Durante o ensaio, a temperatura do licor misto foi mantida a 30 °C. Os dados referentes à concentração de OD foram medidos em intervalos de 10 segundos por meio de sonda multiparâmetro AKSO AK88.

O ensaio tinha início com o agitamento e a aeração da primeira amostra de 1,0 L, que foi acondicionada em *Erlenmeyer* modificado (respirômetro), até atingir a saturação de oxigênio. Ao atingir o ponto de saturação, a oxigenação do sistema foi desligada, restando apenas a agitação, de modo que a biomassa não sedimentasse ao fundo do frasco. A partir deste ponto, registrou-se o decaimento da concentração de oxigênio até o ponto de 1 mg.L<sup>-1</sup>. A velocidade de consumo ao longo do tempo, nesta fase, representou a respiração endógena (TCO<sub>Endógena</sub>).

Em seguida, a aeração foi novamente acionada, até que se atingisse novamente a saturação da massa líquida. Ao atingir o ponto de saturação, o fornecimento de oxigênio foi novamente desligado, e então foi adicionado um pulso de 40 mg.L<sup>-1</sup> de NH4Cl. Os valores de OD novamente foram monitorados até que sua concentração atingisse 1,0 mg.L<sup>-1</sup>. A velocidade do decaimento da concentração de OD representou a respiração exógena por bactérias autotróficas para oxidação da amônia (TCO<sub>NH4</sub>).

Após isso, o respirômetro foi novamente aerado até a saturação, para determinação da TCO<sub>Heterotrófica</sub>. Para tanto, foi adicionado um pulso de 30 mg.L<sup>-1</sup> de ATU, com o intuito de inibir quaisquer atividades nitrificantes, e um pulso de 100 mg;L<sup>-1</sup> de NaAc, para fornecer um substrato para as bactérias heterotróficas. De novo, os valores de OD foram monitorados até o valor de 1,0 mg.L<sup>-1</sup>, e, no fim, informou a taxa de consumo de oxigênio por bactérias heterotróficas (TCO<sub>Heterotrófica</sub>). A esquemática do ensaio está apresentada na Figura 17.

As TCOs foram obtidas por meio de regressão linear, a partir da reta formada pelos valores de OD (mg.L<sup>-1</sup>) em função do tempo do ensaio. A velocidade específica de respiração celular (TCO<sub>Específica</sub>) foi obtida a partir da Equação 14:

$$TCO_{Especifica} = \frac{1}{SSV} \frac{dO_2}{dt}$$
Eq. 14

Em que:

TCO<sub>Específica</sub>: Velocidade específica de respiração (gO<sub>2</sub>.gSSV.h<sup>-1</sup>); SSV: Concentração celular (gSSV.m<sup>-3</sup>); dO<sub>2</sub>/dt: Velocidade de consumo de oxigênio (gO<sub>2</sub>.m<sup>-3</sup>h). Figura 17: Representação esquemática da sequência metodológica para determinação de TCO<sub>Endógena</sub>, TCO<sub>Autotrófica</sub> e TCO<sub>Heterotrofica</sub>



3.1.4.1.2 Determinação do potencial de remoção de azo corante em diferentes densidades de corrente aplicadas

Este ensaio foi realizado antes do início da eletrocoagulação no sistema piloto, com o objetivo de investigar qual o efeito de diferentes densidades de corrente sobre a remoção de DQO, do corante CL-7B e de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Para a realização deste ensaio em escala de bancada, dois eletrobiorreatores, cada um com capacidade de 1 L foram utilizados. Os reatores eram equipados com um par de eletrodos de dimensões 13,9 cm x 5,65 cm, espaçados em 5 cm entre si, de forma a emular a operação em um reator real. A Figura 18 apresenta a esquemática do sistema utilizado para este ensaio de bancada.

Figura 18: Representação esquemática do sistema elétrico da unidade de bancada experimental. B<sub>1</sub>) Reator sem lodo; B<sub>2</sub>) Reator com lodo aeróbio; P) Painel de controle



Fonte: Adaptado de Battistelli (2018)

Para estes ensaios, a malha de aço foi utilizada como cátodo, enquanto a malha de alumínio correspondeu ao ânodo. Ambas as malhas têm características semelhantes às utilizadas na operação do EBRM-H. Na base dos eletrobiorreatores foi instalado um difusor de ar, de modo a manter as condições de oxigenação nos níveis adequados e proporcionar a mistura do licor misto. A aplicação de corrente elétrica das unidades foi controlada por uma fonte de alimentação de corrente contínua ajustável (PS A305D), com variação de tensão de 0 - 30 V e de corrente de 0 - 10 A, de forma a controlar a densidade de corrente aplicada no sistema.

O sistema era composto por um circuito elétrico que alimentava os dois eletrobiorreatores, garantindo as mesmas condições de operação para os dois béqueres. O primeiro deles (B<sub>1</sub>) foi inoculado com 800 mL do efluente têxtil sintético produzido para a alimentação do reator piloto referente à esta pesquisa; já o segundo (B<sub>2</sub>) foi inoculado com uma mistura do licor misto do EBRM-H (550 mL) e do efluente têxtil sintético (250 mL), de modo a emular da melhor maneira possível as concentrações do efluente bruto no lodo aeróbio. O material suporte também foi adicionado ao reator B<sub>2</sub>, de maneira a emular as características de operação do EBRM-H piloto.

Os dois reatores foram avaliados sob três diferentes densidades de correntes – 20, 35 e 50  $A.m^{-2}$  – não só com o intuito de avaliar o impacto deste fator sob a remoção do corante, DQO e amônia, mas também para aferir a importância do tratamento biológico para a remoção destes parâmetros. Os ensaios tiveram duração de 24 horas, e amostras foram retiradas em tempos determinados – 0', 15' 30', 1h, 2h, 4h, 8h, 12h e 24h – para análise dos parâmetros. Todas as amostras foram filtradas em filtro de acetato-celulose 0,45  $\mu$ m, e as leituras dos parâmetros destacados foi realizada em espectrofotômetro HACH DR/5000. O tempo de exposição à corrente foi idêntico ao que foi utilizado no EBRM-H (4h).

# 3.1.4.2 Ensaios de bancada para avaliação do potencial incrustante do licor misto

Foram realizados ensaios de bancada para avaliar o potencial incrustante do licor misto, com o objetivo de monitorar o impacto que as mudanças que ocorrem no licor misto têm no processo de filtração e na membrana (Tabela 9).

Análises	Item	Frequência	Referência
Índice de incrustação da membrana (MFI)	3.2.5.2.1	Semanal	Boerlage et al. (2003)
Tempo de sucção capilar (CST)	3.2.5.2.2	Semanal	APHA (1998)
Índice volumétrico do lodo (IVL)	3.2.5.2.3	Semanal	Jenkins et al. (2003)

Tabela 9 - Análises empregadas e frequência dos ensaios realizados com o licor misto do BRM.

3.1.4.2.1 Índice de incrustação da membrana (*Membrane Fouling Index* – MFI) e resistência específica à filtração (REF)

O MFI é um ensaio de filtração que fornece informações sobre a filtrabilidade do licor misto. Boerlage et al. (2003) explicam que o ensaio se baseia no mecanismo de filtração frontal, por meio do qual as partículas são retidas em uma membrana durante a filtração através de um mecanismo de deposição superficial. Para tanto, o MFI foi determinado a partir de amostras do licor misto do EBRM-H e de seu sobrenadante após centrifugação a 10,000 RPM, de modo a avaliar o potencial incrustante do licor misto tanto na presença quanto na ausência de sólidos em suspensão. Os ensaios foram realizados em uma unidade de filtração de bancada com volume de 250 mL, utilizando membrana plana de acetato celulose ( $\emptyset = 0,45 \ \mu m$ ). O sistema foi operado em fluxo perpendicular e pressurizado a partir de um cilindro de ar sintético.

O ensaio teve início com a filtração do licor misto, e, posteriormente, com a filtração do licor misto centrifugado. Nos dois casos, a filtração foi realizada em pressão constante, de 0,2 bar, e teve duração de 20 minutos. O fluxo de permeado foi obtido com o auxílio de uma balança analítica que foi posicionada logo abaixo do sistema de filtração, de modo que possibilitou anotar os pesos acumulados em intervalos de 30 segundos. Estes dados foram então convertidos à volume, possibilitando o cálculo do fluxo de filtração durante o ensaio (tempo/volume). Por conseguinte, os resultados foram apresentados graficamente, onde a relação tempo/volume (sL<sup>-1</sup>) foi plotada em função do volume acumulado. O coeficiente angular da reta obtida fornecerá o valor do MFI (SCHIPPERS; VERDOUW, 1980).

Em posse do valor de MFI, é possível calcular o valor de REF, por meio da equação 15 (JUDD; JUDD, 2011):

$$REF = \frac{2ba^2P}{\mu C}$$
 Eq. 15

Em que:

- b: Índice de incrustação da membrana (MFI) (s.m<sup>-6</sup>);
- a: Área de filtração (m<sup>2</sup>);

P: Pressão (Pa)

- μ: Viscosidade dinâmica do permeado (mPa.s<sup>-1</sup>);
- C: massa de sólido por unidade de volume (kg.m<sup>-3</sup>)

3.1.4.2.2 Tempo de sucção capilar (CST)

O tempo de sucção capilar (do inglês, *Capillary Suction Time* – CST) é um método amplamente utilizado para determinar a capacidade de desidratação de lodos. De forma geral, valores baixos de CST implicam em altas taxas de filtração do licor misto e capacidade de desaguamento do lodo.
O ensaio foi realizado por aparelho Triton Electronics Limited modelo 304M CST, de acordo com a metodologia determinada por APHA 2710G (APHA, 2005). O experimento consistia em verter 30 mL de amostra do licor misto do EBRM-H em um reservatório central do aparelho, sobre papel filtro padrão, e analisar o tempo necessário para a água percorrer uma distância fixa entre dois eletrodos, que determina o CST.

# 3.1.4.2.3 Índice volumétrico do lodo diluído (IVLd)

O índice volumétrico de lodo (IVL), normalmente, é utilizado para avaliar a sedimentabilidade de lodos em sistemas de tratamento. Contudo, em BRM, pode também ser relacionado à filtrabilidade do licor misto.

O ensaio consistia em estipular a relação entre o volume de lodo que sedimenta após 30 minutos em uma proveta graduada de 1 L e a concentração de sólidos em suspensão nessa amostra. Entretanto, devido à alta concentração de sólidos adotada na operação de biorreatores à membrana, as amostras de lodo foram diluídas, de modo a assegurar que o volume de lodo sedimentado após 30 minutos seja inferior a 200 mL, conforme reportado por Jenkins, Richard e Daigger (2004).

# 3.1.5 Métodos analíticos

O monitoramento do EBRM-H foi realizado a partir dos parâmetros apresentados na Tabela 10, que também descreve a metodologia que foi utilizada nos ensaios realizados.

Parâmetro Método		Parâmetro	Método
DQO	Método colorimétrico de refluxo fe- chado, com Kit Alfakit e leitura em espectrofotômetro HACH DR/5000	Alcalinidade	Medido pela modificação de pH através da adição de ácido sulfúrico 0,02N
Nitrogênio to- tal	Digestão com persulfato em Kit HACH (método 10072) e amostras li- das em espectrofotômetro Hach mo- delo DR/5000.	PTM	Diferença de pressão (vacuô- metro VDR-920)
Nitrogênio amoniacal	Método colorimétrico de Nessler com leitura em espectrofotômetro HACH modelo DR/5000	Viscosidade	Viscosímetro Brokfield DV-I
Aminas aro- máticas	Método descrito por Pinheiro, Touraud e Thomas (2004) com leitura em espectrofotômetro HACH modelo DR/5000 ( $\lambda = 280$ nm)	Consumo de energia	Medidor Nansen LUMEN 3 MD
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , N- NO <sub>3</sub> - e P- PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Cromatografía líquida de troca iônica (DIONEX ICS-5000)	Cor Verda- deira	Filtração em membrana 0,45 μm e leitura em espectrofotô- metro Hach DR/5000
Série de Sóli- dos	Método gravimétrico	Varredura es- pectral	Espectrofotômetro Hach DR/5000
OD, tempera- tura, Conduti- vidade e pH	Sonda multiparâmetro AKSO AK88	Concentração de corante	Leitura em Espectrofotômetro HACH DR/5000 ( $\lambda = 517$ nm)

Tabela 10: Frequência e métodos utilizados para as análises

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes à presente pesquisa serão apresentados em sete seções. A primeira seção refere-se à caracterização do efluente sintético utilizado nesta pesquisa. Em seguida, serão apresentados os resultados referentes ao ensaio de determinação do potencial de remoção do azo corante em diferentes densidades de corrente. Posteriormente, os resultados relativos ao crescimento da biomassa suspensa e aderida. A quarta seção concerne aos resultados de eficiência dos dois reatores quanto a remoção de azo corante, DQO e nutrientes. Logo após, serão discutidos os resultados referentes ao perfil microbiano presente na biomassa dos reatores UASB e EBRM-H. Por fim, o processo de colmatação das membranas será discutido, assim como o consumo energético do reator a estimativa da durabilidade dos eletrodos. Apesar de que as características da operação do reator UASB não foram modificadas durante todo seu período de atividade, para melhor compreensão, os resultados também foram divididos em 3 etapas, assim como para os resultados para o EBRM-H.

## 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

A Tabela 11 apresenta as características físico-químicas do efluente têxtil sintético produzido de acordo com as especificações apresentadas nas Tabelas 5 e 6.

Parâmetro	Unidade	E-1	E-2.1	E-2.2
DQO	mg.L <sup>-1</sup>	$1425 \pm 43$	$1428 \pm 65$	$1453 \pm 44$
$N-NH_4^+$	mg.L <sup>-1</sup>	$41 \pm 2$	$43 \pm 2$	$42 \pm 2$
NT	mg.L <sup>-1</sup>	$40 \pm 2$	$39\pm3$	$40\pm2$
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	$7,5 \pm 1,1$	$9,0 \pm 0,6$	$6,\!2 \pm 0,\!7$
CL-7B	mg.L <sup>-1</sup>	$50{,}6\pm0{,}7$	$49{,}4\pm0{,}9$	$48{,}8\pm0{,}7$
Cor	Pt-Co	$885\pm33$	$858\pm 39$	$838\pm33$
Alcalinidade	mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	$606\pm75$	$453\pm32$	$650\pm100$
pН	-	$7{,}14\pm0{,}19$	$7{,}03 \pm 0{,}25$	$7,\!15 \pm 0,\!23$
Condutividade	$\mu$ S.s <sup>-1</sup>	$2570\pm31$	$2575\pm25$	$2552\pm54$
SDT	mg.L <sup>-1</sup>	$2142\pm139$	$2208\pm148$	$2268\pm 64$
Temperatura	°C	$29,5 \pm 1,1$	$29,5 \pm 0,6$	$28,5 \pm 1,3$
Cloretos	mg.L <sup>-1</sup>	$238 \pm 24$	$257\pm8$	$225 \pm 20$

Tabela 11: Média e desvio padrão das características do efluente sintético produzido na pesquisa

De acordo com Yassen e Sscholz (2019), a composição do efluente têxtil é variável e isso ocorre devido à inúmeros fatores, como o processo de fabricação, tipo de corante e tecido utilizado, e até do equipamento empregado na produção, entre outros. Por essa razão, parâmetros como pH, DQO, cor, salinidade e concentração de corante também apresentam grande

variação neste efluentes (GHALY et al., 2013). No caso de efluente têxtil bruto, Kehinde e Aziz (2014) reportaram variações de DQO entre a faixa de  $150 - 30000 \text{ mg.L}^{-1}$ , cor no intervalo de 50 - 2500 Pt-Co, pH entre 6,95 e 11,8 e temperatura variando entre 21 e 62 °C. Da mesma forma, Hussein (2013) cita concentrações de DQO que variavam entre 150 e 10000 mg.L<sup>-1</sup>O<sub>2</sub>, temperatura média acima de 30 °C e sólidos dissolvidos totais entre 1500 e 6000 mg.L<sup>-1</sup> – o que indica que o efluente sintético produzido nesta pesquisa encontrou-se dentro da faixa de variação para os principais componentes de um efluente têxtil real

Os valores do pH do efluente têxtil sintético apresentaram pouca variação entre todo o período de operação, em média 7,14  $\pm$  0,19 na E-1, 7,03  $\pm$  0,25 para a E-2.1, e 7,15  $\pm$  0,23 para a E-2.2. De acordo com Khan, Bhawana e Fulekar (2013) o pH é de grande importância para um tratamento eficiente de cor e corantes, e a faixa ótima para o tratamento biológico destes poluentes varia entre 6,0 e 10,0. Da mesma maneira, a temperatura também é um fator crucial para o desenvolvimento de microrganismos responsáveis pelo tratamento do efluente, pois afeta a taxa de crescimento, a disponibilidade de alimentação e os mecanismos de reação dos microrganismos (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007). Desta forma, a temperatura deve manter-se estável, de modo a evitar qualquer tipo de alteração na biomassa presente no sistema. Na primeira estratégia, a temperatura média foi de 29,5  $\pm$  1,1 °C (E-1), enquanto na segunda estratégia foi, em média, de 29,5  $\pm$  0,6 °C (etapa E – 2.1) e de 28,5  $\pm$  1,3 °C (etapa E – 2.2).

Da mesma forma, a alcalinidade (500 – 800 mg.L<sup>-1</sup>), a cor (50 – 2500 Pt-Co), a condutividade (>1000  $\mu$ S.s<sup>-1</sup>) e o teor de sólidos dissolvidos totais (1500 – 6000 mg.L<sup>-1</sup>) mantiveram-se das faixas de variação encontradas na bibliografia atual (GHALY et al., 2013; HUSSEIN, 2013; KEHINDE; AZIZ, 2014; UPADHYE; JOSHI, 2012). O efluente bruto é apresentado na Figura 19:





# 4.2 ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE REMOÇÃO DE AZO CO-RANTE EM DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE

Previamente a partida da unidade experimental, foram realizados ensaios preliminares de eletrocoagulação com amostra do efluente sintético (B<sub>1</sub>) e amostra do lodo inoculante (B<sub>2</sub>), submetendo-as a diferentes densidades de corrente elétrica (20, 35 e 50 A.m<sup>-2</sup>). Tais ensaios tiveram por tiveram por objetivo avaliar o perfil de decaimento da concentração de corante, DQO solúvel e N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, em um ambiente com a ausência (B<sub>1</sub>) e a presença (B<sub>2</sub>) de lodo biológico. Na Figura 20 são apresentados os aparatos laboratoriais utilizados durante o referido ensaio de eletrocoagulação.



Figura 20: Aparatos utilizados para os ensaios de determinação do potencial de remoção do azo corante em diferentes densidades de corrente

A Figura 21 apresenta o perfil de remoção do azo corante sob as densidades de corrente de 20, 35 e 50 A.m<sup>-2</sup> para as duas condições testadas. Para o reator B<sub>1</sub> (sem biomassa), a velocidade volumétrica de remoção do corante nas densidades de 20, 35 e 50 A.m<sup>-2</sup> foram de 0,53 0,68 e 1,06 mgCL-7B.h<sup>-1</sup>, respectivamente. Já para o reator B<sub>2</sub> (com biomassa), tais velocidades foram de 0,98, 1,46 e 2,06 mgCL-7B.h<sup>-1</sup> para as densidades de 20, 35 e 50 A.m<sup>-2</sup>, respectivamente. O aumento na eficiência com maiores valores de densidade de corrente já era esperado, pois a quantidade de coagulante gerado é diretamente relacionado à intensidade da corrente aplicada (BENER et al., 2019). Da mesma forma, Merzouk et al. (2009) mostraram que um

aumento na densidade de corrente pode melhorar a eficiência do sistema – os autores reportaram uma melhora no desempenho de um sistema de eletrocoagulação para a degradação de efluente têxtil sintético, com um aumento na eficiência de degradação de 78% para 93% ao aumentar a DC de 20 à 62,5 A.m<sup>-2</sup>. Também é interessante observar que, para todas as densidades estudadas no ensaio com biomassa, a velocidade de remoção foi, no mínimo, 85% maior do que quando não havia lodo no reator – o que afirma a importância da biomassa para a remoção do corante.

Figura 21: Perfil de remoção do corante CL-7B nas densidades de corrente de 20, 35 e 50 A/m<sup>2</sup>, por 24 horas, durante o ensaio de bancada. B<sub>1</sub>: reator sem biomassa ativa; B<sub>2</sub>: reator com lodo provindo do EBRM-H



É importante discutir também a influência do aumento na DC nos demais processos biológicos que acontecem no reator. A Figura 22 apresenta as concentrações de DQOs e  $N-NH_4^+$  no final do ensaio, para cada uma das densidades de corrente estudadas, em cada um dos reatores.



Figura 22: Concentrações de DQOs e N-NH4<sup>+</sup> para cada uma das condições aplicadas

É possível observar que os processos biológicos foram cruciais para a remoção de DQOs e amônia do licor misto. Quando a aplicação da eletrocoagulação aconteceu no reator sem lodo (B<sub>1</sub>) a remoção de DQO quase não aconteceu: Ao aplicar 20 A.m<sup>-2</sup> de densidade de corrente, a remoção registrada foi de 21%; com 35 A.m<sup>-2</sup>, a eficiência caiu para 9%; já para a DC de 50 A.m<sup>-2</sup>, a concentração de DQOs chegou a aumentar em 4% em relação à concentração inicial – teoriza-se que a degradação do corante possa ter liberado subprodutos orgânicos, o que explicaria este aumento. Entretanto, quando a DC foi aplicada no reator contendo lodo biológico (B<sub>2</sub>) os resultados foram mais promissores: registrou-se 90% de remoção de DQOs para a DC de 20 A.m<sup>-2</sup>, 86% para 35 A.m<sup>-2</sup> e 61% para 50 A.m<sup>-2</sup>. De acordo com Ibeid, Elektorowicz e Oleszkiewicz (2013a), a atividade microbiana é preservada em densidades de corrente abaixo de 25 A.m<sup>-2</sup> e tempos de exposição com maiores períodos desligados do que ligados. Os autores ainda adicionam que densidades de corrente mais baixas são mais eficientes na remoção de colóides orgânicos do lodo ativado – estes colóides são um dos maiores responsáveis pelo processo de colmatação de membranas (MEHRNIA; AZAMI; SARRAFZADEH, 2013)

Também é interessante constatar que a remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> praticamente não aconteceu quando não havia biomassa no reator (B<sub>1</sub>), mas foi maior quando a DC de 50 A.m<sup>-2</sup> foi aplicada (31%), em comparação às densidades de corrente de 35 A.m<sup>-2</sup> (25%) e 20 A.m<sup>-2</sup> (22%). Já quando houve a presença de lodo, estes resultados se inverteram – a maior remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> aconteceu com a DC de 20 A.m<sup>-2</sup> (80%). Para a densidade de corrente de 35 A.m<sup>-2</sup>, a remoção foi de 29%, enquanto para 50 A.m<sup>-2</sup>, de 43%.

Diante dos resultados obtidos, a densidade de corrente de escolhida para a operação do reator foi de 20 A.m<sup>-2</sup>, pois os ensaios realizados mostram que as eficiências de remoção de DQO e N–NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ficariam prejudicadas em DC maiores que 20 A.m<sup>-2</sup>.

# 4.3 AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS DO SISTEMA DE TRATAMENTO E CARACTERÍSTICAS DA BIOMASSA

A Tabela 12 apresenta a média dos valores de oxigênio dissolvido (OD) no sobrenadante do reator UASB e no licor misto do EBRM-H em cada uma das etapas de tratamento.

Observa-se que a concentração de OD no reator UASB foi próxima de 0 mg.L<sup>-1</sup> nas duas estratégias de operação (E-1 e E-2), o que evidencia que a remoção biológica do corante foi favorecida, pois a destruição das ligações azo acontece majoritariamente em ambientes com ausência de oxigênio dissolvido (POPLI; PATEL, 2015). Por outro lado, o OD no EBRM-H manteve-se acima de 4,0 mg.L<sup>-1</sup> durante todo o período de operação, de modo a favorecer a degradação dos subprodutos gerados, principalmente das aminas aromáticas. A vazão de ar foi aumentada gradativamente à medida em que se mudava as etapas da operação, em sintonia com o crescimento do teor de sólidos suspensos totais no reator, de modo a mitigar os efeitos do aumento desse no processo de colmatação das membranas.

Tabela 12: Valores observados de OD nos reatores UASB e EBRM-H durante todo o período de operação

OD (mg.L-1)							
	E-1	E-2.1	E-2.2				
UASB	$0{,}13\pm0{,}23$	$0,\!05\pm0,\!05$	$0,\!00\pm0,\!00$				
EBRM-H	$4,\!06\pm0,\!99$	$5,00 \pm 1,23$	$6{,}13\pm0{,}56$				

A Figura 23 apresenta o perfil de comportamento da concentração de sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV), assim como a relação SSV/SST, no tanque anaeróbio e aeróbio do reator, durante os 191 dias de operação.

Na manta de lodo do reator UASB, a concentração de SST, na primeira estratégia (E-1), apresentou uma média de  $26827 \pm 3422 \text{ mg.L}^{-1}$ , enquanto para a segunda estratégia (E-2) essas médias foram de  $29394 \pm 5265 \text{ mg.L}^{-1}$  para a etapa E-2.1 e de  $29651 \pm 4033 \text{ mg.L}^{-1}$  para a etapa E-2.2. Em relação ao teor de SSV, as médias foram de  $19065 \pm 1748 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $20136 \pm$  $3281 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $18571 \pm 2804 \text{ mg.L}^{-1}$  para as E-1, E-2.1 e E-2.2, respectivamente. As concentrações do início (dia 1) e do fim da operação (dia 191) foram de, respectivamente, 20680 mg.L<sup>-1</sup> e 34440 mg.L<sup>-1</sup> para o SST e de 17140 mg.L<sup>-1</sup> e 23500 mg.L<sup>-1</sup> para o SSV. A relação SSV/SST caiu nos primeiros 20 dias de operação, devido à adaptação da biomassa ao efluente bruto, e depois manteve-se estável até o desligamento do reator – Wijetunga, Li e Jian (2010) também registraram estabilidade na relação SSV/SST entre e o início e o fim da operação de um reator UASB para o tratamento de efluente têxtil.



Figura 23: Valores de sólidos suspensos totais e voláteis no reator UASB (a) e no EBRM-H (b) ao longo do período de operação dos reatores

No EBRM-H, por sua vez, as médias para as concentrações dos teores de SSV e SST, para a primeira estratégia de operação (E-1), foram de  $5975 \pm 1098 \text{ mg.L}^{-1} \text{ e} 6582 \pm 1146 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Observou-se um decréscimo no teor de sólidos durante esta estratégia, provavelmente devido à baixa biodegradabilidade do corante utilizado e das características xenobióticas dos subprodutos gerados pela sua degradação no reator anaeróbio (MANENTI et al., 2015). A E-1 teve início com uma concentração de SSV de 7670 mg.L<sup>-1</sup>, que diminuiu para 5750 mg.L<sup>-1</sup> ao fim da estratégia, chegando a um mínimo de 4240 mg.L<sup>-1</sup> no dia 42 de operação. Da mesma forma, a concentração de SST teve início em 8110 mg.L<sup>-1</sup> e caiu para 6430 mg.L<sup>-1</sup> no fim da estratégia, chegando a um mínimo de 4940 mg.L<sup>-1</sup>. Resultados similares foram reportados por Belli et al. (2019) ao utilizaram um EBRM para o tratamento de efluente têxtil real. Os autores observaram uma redução de 47% no teor de SSV antes do início da

eletrocoagulação, perfil que foi revertido a partir do início da aplicação da corrente elétrica – nesta pesquisa, a redução observada foi de até 45% (dia 42).

Ainda para o EBRM-H, a relação SSV/SST apresentou uma tendência de manutenção na durante a primeira estratégia operacional (E-1). Entretanto, ao aplicar o processo de eletrocoagulação (E-2) ao sistema, a relação SSV/SST apresentou um abrupto declínio, estabilizandose após 30 dias de operação. Tal fator deve-se à liberação de íons metálicos no sistema, devido aos processos eletroquímicos ocorridos nos eletrodos. Comportamento semelhante também foi observado por Battistelli (2018) e Belli et al. (2019), ao estudarem os processos eletroquímicos em um eletrobiorreator à membrana para o tratamento de efluentes doméstico e têxtil, respectivamente. Entretanto, estes autores utilizaram um tempo de exposição à corrente de 6h, maior que as 4h utilizadas nesta pesquisa. Por outro lado, Ravadelli et al. (2021), ao operarem um EBRM precedido de reator anóxico para o tratamento de efluente têxtil com tempo de exposição de 4h, não registraram um declínio na relação SSV/SST. Esta diferença pode se dar pela densidade de corrente aplicada, pois os autores aplicaram uma DC de 10 A.m<sup>-2</sup>, enquanto nesta pesquisa aplicou-se 20 A.m<sup>-2</sup>

Para a etapa E-2.1, observou-se um aumento no teor de SSV, de 6350 mg.L<sup>-1</sup> para 8160 mg.L<sup>-1</sup> – a média para esta estratégia foi de 7824 ± 887 mg.L<sup>-1</sup>, um aumento de 31% em relação à E-1. Já o teor de SST apresentou um acréscimo de 111% em relação à E-1, o que resultou em um declínio da relação SSV/SST de 0,89 para 0,52. A concentração de SST registrada no início da etapa E-2.1 foi de 8320 mg.L<sup>-1</sup>, e, no final, de 15660 mg.L<sup>-1</sup>, com uma média de 13859 ± 3167 mg.L<sup>-1</sup>.

É sabido que a estimulação eletrolítica na biomassa, de forma direta ou indireta, pode fomentar a atividade biológica, aumentando assim a taxa de crescimento dos microrganismos (THRASH et al., 2008). Em eletrobiorreatores à membrana, este fenômeno foi reportado nos últimos anos por alguns pesquisadores, como Hasan, Elektorowicz e Oleszkiewicz (2014) e Battistelli (2018), entre outros, e se deve à intensa mistura do licor misto no reator – que evita a inativação das células localizadas no cátodo, devido aos subprodutos eletroquímicos formados e o aumento do pH – e da baixa densidade de corrente aplicada (WEI; ELEKTOROWICZ; OLESZKIEWICZ, 2011). Ademais, o processo de eletrocoagulação também pode resultar na deposição da DQO residual na foram de lodo precipitado, o que também pode influenciar as concentrações dos teores de SST e SSV.

Para a etapa E-2.2, o SSV apresentou um leve decréscimo, passando de 7140 mg.L<sup>-1</sup> no início para 6400 mg.L<sup>-1</sup> no fim da operação – a média foi de 7055  $\pm$  584 mg.L<sup>-1</sup>, uma redução

de 10% em relação à etapa E-2.1. Já para o teor de SST, também se observou uma redução – a concentração registrada no início foi de 14660 mg.L<sup>-1</sup>, enquanto no final da operação foi de 11240 mg.L<sup>-1</sup>. A média foi de 13628  $\pm$  1659 mg.L<sup>-1</sup>, um decréscimo de apenas 1,7% em relação à E-2.1. A média da relação SSV/SST registrada nesta estratégia foi de 0,54, bem próximo dos 0,52 registrados na E-2.1.

Também é importante discutir o papel do material suporte e do biofilme que pode se formar em sua superfície. Como pode ser observado na Figura 24, a média da concentração de Sólidos Aderidos Totais (SAT) e Voláteis (SAV) na estratégia E-1 foi de 29,1  $\pm$  16,2 mg.L<sup>-1</sup>, e a relação SAV/SAT foi de 1 – o que indica que, nesta estratégia, todo sólido adsorvido no material era de origem orgânica. Nota-se que à partir do trigésimo dia de operação após o início da eletrocoagulação (dia 102) essa relação diminui, indicando a presença de complexos metálicos adsorvidos na superfície junto com a biomassa. A média do SAT foi de 56,8  $\pm$  36,4 mg.L<sup>-1</sup> para a etapa E-2.1 – um aumento de 95% em relação à E-1 – e de 122,5  $\pm$  37,2 mg.L<sup>-1</sup> para a etapa E-2.2, um aumento de 116% em relação a etapa E-2.1 e de 321% em relação à E-1. Esses dados indicam que a eletrocoagulação foi benéfica para a biomassa anexa ao material suporte, pois a média de SAV também cresceu – de 29,1  $\pm$  16,2 mg.L<sup>-1</sup> na E-1 para 54,3  $\pm$  27,1 mg.L<sup>-1</sup> e 79,6  $\pm$  27,0 mg.L<sup>-1</sup> para as etapas E-2.1 e E-2.2, respectivamente, o que indica que a biomassa aumentou após o início da eletrocoagulação.



Figura 24: Valores de sólidos aderidos totais e voláteis para o material suporte adicionado ao EBRM-H, ao longo de todas as estratégias operacionais

Os resultados obtidos por meio do balanço de massa do teor de sólidos no reator revelaram que o material suporte foi responsável por 0,5% da biomassa presente no reator na E-1 e 0,7% e 1,1 % nas etapas E-2.1 e E-2.2, respectivamente, o que indica que a biomassa aderida a este material não teve muita influência no processo de tratamento biológico. Tal comportamento já era esperado, pois, de acordo com Rusten et al. (2006), a fração de enchimento mínima para o desenvolvimento de um biofilme efetivo é de 20%. Na presente pesquisa, este valor foi de 7%.

A Figura 25 apresenta a relação Alimento/Microrganismos (A/M), de modo a ilustrar melhor o perfil de crescimento de SSV no sistema.

Como pode ser observado, para o reator anaeróbio, a relação se manteve estável durante todo o período de operação, com uma média de  $0,077 \pm 0,012 \text{ mgDQO.mgSSV}^{-1}.d^{-1}$ . Já para o EBRM-H, a relação A/M sofreu um aumento substancial na E-1, com média de  $0,22 \pm 0,09 \text{ mgDQO.mgSSV}^{-1}.d^{-1}$ , o qual pode estar fortemente vinculada com a queda de SSV observada na Figura 23.





Ao iniciar o processo de eletrocoagulação no EBRM,-H, as médias encontradas para a relação A/M foram de  $0,18 \pm 0,04 = 0,18 \pm 0,03 \text{ mgDQO.mgSSV}^{-1}.d^{-1}$  para as estratégias E-2.1 e E-2.2, respectivamente. Embora esses resultados sejam iguais, foi possível observar um perfil de decaimento durante a E-2.1, a passo que durante a E-2.2 essa relação se manteve relativamente estável, sendo observado uma tendência de aumento ao final da operação. Desta forma, considerando que a relação A/M foi menor durante a segunda estratégia de operação, pode-se afirmar que a disponibilidade de substrato não foi o fator predominante no aumento de SSV no reator (METCALF; EDDY, 2014).

A Figura 26 mostra o coeficiente de produção celular ( $Y_{obs}$ ) para os reatores UASB (a) e EBRM-H (b). Para o reator UASB, o  $Y_{obs}$  foi de 0,049 gSSV.gDQO<sup>-1</sup> para a E-1, e 0,11 e 0,10 gSSV.gDQO<sup>-1</sup> para as etapas E-2.1 e E-2.2, respectivamente. Essa diferença pode ser explicada pelo período de adaptação da biomassa referente ao reator anaeróbio, como explicitado anteriormente.

Já para o EBRM-H, nota-se que o coeficiente de produção celular foi menor na primeira estratégia – 0,13 gSSV.gDQO<sup>-1</sup> – e aumentou consideravelmente na segunda estratégia, sendo maior quando o eletrodo de aço foi utilizado como ânodo – 0,22 gSSV.gDQO<sup>-1</sup> para a E-2.1 – do que quando utilizou-se o eletrodo de alumínio – 0,19 gSSV.gDQO<sup>-1</sup> para a E-2.2.

De acordo com Zeyoudi et al. (2015), a exposição intermitente à correntes elétricas provoca mudanças na estrutura da população microbiana, uma vez que favorece o crescimento e a atividade de grupos seletivos de grupos microbianos – este favorecimento é devido ao aumento da biodisponibilidade de alimento em função do processo de oxidação eletroquímica. Teoriza-se que este favorecimento é devido à incorporação da matéria orgânica disponível ao lodo biológico – o que é reforçado pelo crescimento no teor de sólidos suspensos voláteis observado na estratégia 2, ao ligar a eletrocoagulação.

Figura 26:Perfil do coeficiente de produção celular (Y<sub>obs</sub>) durante as estratégias de operação para o reator UASB (a) e o EBRM-H (b)



Para efluentes industriais, o crescimento celular assume importância crucial. Como demonstrado acima, a presença de compostos tóxicos e os subprodutos gerados do tratamento de azo corantes acaba por limitar o crescimento microbiano, o que pode prejudicar o desempenho do sistema de tratamento. Dessa forma, o aumento do teor de SSV pode indicar um aumento na eficiência de tratamento, assim como garantir uma maior resiliência do sistema às variações do efluente bruto.

#### 4.4 DESEMPENHO DO SISTEMA DE TRATAMENTO E ENSAIOS DE BANCADA

Nesta seção, serão avaliadas as remoções de azo corante, matéria orgânica e nutrientes nos dois reatores, bem como a influência da aplicação da corrente elétrica na atividade autotrófica e heterotrófica da biomassa do EBRM-H.

#### 4.4.1 Remoção do azo corante CL-7B e Cor

O efluente têxtil sintético possuía apenas uma fonte de azo corante, o Drimaren Red CL-7B. Na Figura 27 são apresentados os resultados referentes à eficiência geral de remoção do corante CL-7B durante o período experimental, e também os resultados referentes à concentração do corante nos pontos de amostragem.





Verifica-se que, para o reator anaeróbio, a eficiência de remoção do corante CL-7B na E-1 foi maior nos primeiros 20 dias de operação – teoriza-se que a adsorção do corante à biomassa pode

ter sido responsável por essa maior eficiência. As médias de remoção foram de  $53,6 \pm 3,8\%$  para a E-1, e de 54,7  $\pm$  5,3% e 57,0  $\pm$  5,1% para as etapas E-2.1 e E-2.2, respectivamente, apresentando um perfil sutil de crescimento. A menor concentração registrada foi de 15,5 mg.L<sup>-1</sup>, no 133º dia de operação.

Também é possível observar que a maior queda na concentração do corante aconteceu no reator anaeróbio - como o esperado, pois a degradação de azo corantes por processos biológicos acontece majoritariamente em ambientes redutores, com a geração de aminas aromáticas como subprodutos (POPLI; PATEL, 2015). O tratamento por vias aeróbias é de extrema dificuldade, pois há competição entre a molécula de oxigênio e o azo corante pela acepção de elétrons - aquela é um aceptor melhor que este, o que acaba por inibir a degradação do azo corante (YURTSEVER et al., 2015)

Ainda é possível observar na Figura 27 que o sistema, para o efluente final, teve eficiência média de remoção foi de  $60,6 \pm 2,4\%$  para a E-1, enquanto para as etapas E-2.1 e E-2.2, as médias de remoção foram de  $69,3 \pm 5,4\%$  e  $65,8 \pm 3,7\%$ , respectivamente, mostrando um perfil de melhora na eficiência de remoção após o início da aplicação da eletrocoagulação. O processo de eletrocoagulação libera íons metálicos por meio da oxidação eletrolítica do ânodo de sacrifício, que desestabilizam os contaminantes e auxiliam na formação de flocos. Ademais, a formação de compostos metálicos têm grande área superficial, o que contribuiu para o processo de adsorção do corante nos flocos formados (BATTISTELLI, 2018; ELAZZOUZI; HABOUBI; ELYOUBI, 2017). A menor concentração registrada no licor misto foi de 17,9 mg.L<sup>-1</sup>, também no 133º dia de operação, o que exemplifica a importância do reator anaeróbio para a remoção do corante.

Tabel	Gabela 13: Concentrações médias do corante CL-7B em diferentes pontos amostrais da unidade experimental									
Estratégias		Alimentação	Anaeróbio (Sobrenadante)	Aeróbio (Licor Misto)	Permeado	Eficiência global				
		(mg.L <sup>-1</sup> )	(mg.L <sup>-1</sup> )	(mg.L <sup>-1</sup> )	(mg.L <sup>-1</sup> )	(%)				
-	E-1	$50{,}64\pm0{,}69$	$21,95 \pm 3,11$	$28{,}81\pm4{,}00$	$19,06 \pm 1,94$	$60{,}59\pm2{,}42$				
	E-2.1	$49,\!37\pm0,\!91$	$22,\!39\pm2,\!79$	$25{,}5\pm2{,}99$	$15,\!18\pm2,\!79$	$69,\!27 \pm 5,\!43$				
	E-2.2	$48,\!76\pm0,\!66$	$20,\!79\pm3,\!28$	$23{,}43 \pm 2{,}81$	$16{,}67 \pm 1{,}62$	$65,\!83 \pm 3,\!66$				

Na Tabela 13 são apresentadas as concentrações médias do azo corante CL-7B em diferentes pontos da unidade experimental.

É possível observar uma melhora na eficiência na degradação do corante para o sistema a partir da 2ª estratégia, quando foi ligada a eletrocoagulação – a concentração no efluente final foi de  $19,1 \pm 1,9$  mg.L<sup>-1</sup> na E-1, para  $15,2 \pm 2,8$  mg.L<sup>-1</sup> na etapa E-2.1 e  $16,7 \pm 1,6$  mg.L<sup>-1</sup> na etapa E- 2.2. As menores concentrações para o efluente final foram observadas na etapa 2.1, quando o eletrodo de aço foi utilizado como ânodo.

A Tabela 13 também mostra que as concentrações de corante na saída do reator anaeróbio são menores do que no licor misto do EBRM-H, em todas as estratégias, o que mostra uma possível rota de reconstrução do corante. Esse comportamento também foi observado por Srinivasan e Sadasivam (2018) ao descreverem a provável rota de degradação do corante Drimarien Red CL-5B – Não há menção do azo corante CL-7B na literatura científica. Os autores teorizam que os subprodutos da degradação do corante, em ambientes aeróbios, passam por um processo de acoplamento diazóico, resultando na reestruturação da molécula. O acoplamento diazóico é uma reação de substituição eletrofílica aromática entre um sal de diazônio e um anel aromático, resultando em um produto azoderivado. Comportamento semelhante foi observado por Çinar et al. (2008): os autores reportaram um aumento de corante RBV-5R de até 5% entre as etapas anaeróbia e aeróbia em um reator de batelada sequencial para o tratamento de efluente têxtil sintético.

A Tabela 13 mostra, ainda, que a concentração no permeado foi menor do que no tanque aeróbio, com valores médios de 9,75, 10,32 e 6,76 para as E-1, E-2.1 e E-2.2, respectivamente. Isso indica que tanto a membrana quanto a torta de lodo formada em sua superfície tiveram um grande papel na remoção do corante dissolvido no licor misto – A membrana foi responsável por, em média,  $22,5 \pm 3,0\%$  da remoção de corante na E-1, por  $25,4 \pm 5,4\%$  na E-2.1, e por  $15,3 \pm 4,6\%$  na E-2.2, com um máximo de 34% no fim da E-2.1 (dia 127). Yurtsever, Sahinkaya e Çinar (2020) observaram comportamento similar em um biorreator à membrana anaeróbio, ao tratar efluente têxtil real – aproximadamente 50% da concentração de corante foi removida durante a etapa de filtração. Os autores explicam que a torta de lodo formada na membrana ajuda na retenção de compostos com alto peso molecular, e que a camada biológica desta torta possui uma microbiota altamente ativa, que contribui para a melhoria do desempenho do reator.

Para identificar se as mudanças na operação tiveram influência direta na eficiência de remoção do corante CL-7B, foi realizada a análise de variância (ANOVA) dos dados (Tabela 14), utilizando o *software* Origin 8.5. Os efeitos calculados são estimados a partir do valor-*p*, em que os valores menores ou iguais a 0,05 em um nível de confiança de 95% são considerados estatisticamente significantes.

Os resultados de *p* obtidos para o reator UASB indicam que não houve diferença significativa entre as etapas – o que já era esperado, pois os parâmetros de operação deste reator não sofreram modificações ao longo de sua operação. A ANOVA demonstrou que no reator UASB as diferentes estratégias aplicadas (i.e., fatores) não impactaram na remoção do corante, dado que o  $F_{tabelado} > F_{calculado}$ , confirmando que não houveram diferenças estatisticamente expressivas entre os grupos.

Ponto de	Fonte de	Soma dos	Graus de	Média dos	]	F	
amostragem	variação	quadrados	liberdade	quadrados	Calc.	Tab.*	p
UASB	Regressão	14,57117	2	7,28559			
(Sobrena-	Sedimentos	285,89656	37	7,72693	0,94	1,44	0,39866
dante)	Total	300,46775	39				
EBRM-H	Regressão	193,9725	2	96,98625			
(Licor	Sedimentos	446,4985	37	12,06753	8,04	5,18	0,00126
misto)	Total	640,471	39				
	Regressão	94,97033	2	47,48516			
Permeado	Sedimentos	181,87942	37	4,91566	9,66	5,18	0,0004212
	Total	279,84975	39				

Tabela 14: Análise de variância para as eficiências de remoção do corante CL-7B nos pontos de amostragem dos reatores

\*Valores tabelados de acordo com Box, Hunter e Hunter (2005)

Para as amostras do licor misto do EBRM-H, assim como para as amostras do permeado, foi possível notar diferença estatística entre as estratégias (p < 0,05), o que indica que a eletrocoagulação foi significativa para o processo de remoção do corante. Em ambos os casos, o  $F_{calculado} > F_{tabelado}$ , indicando que as diferentes estratégias operacionais aplicadas foram significativas para a remoção do corante, demonstrando a variabilidade entre os grupos. Neste caso, não foram necessários ajustes dentro da faixa avaliada resultando na excelente reprodução dos dados experimentais ao longo das estratégias propostas.

Para melhor comparar as médias entre todas as etapas das pesquisas, também foi realizado o teste de Tukey, que permite a comparação múltipla entre os tratamentos de dados. O teste de Tukey possibilitou a comparação entre as estratégias e o seu efeito direto sobre a remoção do corante Os resultados são apresentados na Tabela 15.

Ponto de amostragem	Comparação entre as etapas	Diferença absoluta	Erro padrão da média	р	Sig - 95%
	E-2.1 - E-1	0,44231	1,11279	0,9168	Não
UASB (Sobrenadante)	E-2.2 - E-1	-0,96333	1,07659	0,6469	Não
(Sobrenadante)	E-2.2 - E-2.1	-1,40564	1,05333	0,3855	Não
	E-2.1 - E-1	-3,30833	1,39065	0,0575	Não
(Licor misto)	E-2.2 - E-1	-5,38167	1,34541	0,0008	Sim
(Licol misto)	E-2.2 - E-2.1	-2,07333	1,31635	0,269	Não
	E-2.1 - E-1	-3,87372	0,88756	0,0003	Sim
Permeado	E-2.2 - E-1	-2,39167	0,85869	0,0223	Sim
	E-2.2 - E-2.1	1,48205	0,84014	0,1957	Não

Tabela 15: Teste de Tukey comparando todas as etapas (E-1, E-2.1 e E-2.2) da pesquisa

Os resultados do teste de Tukey no reator UASB corroboraram com os valores estatísticos encontrados na ANOVA, indicando que nenhuma das estratégias foram relevantes para a remoção do corante dentro do reator anaeróbio. De fato, este resultado é coerente com a reprodução dos dados experimentais, pois as estratégias operacionais propostas neste trabalho não foram variadas dentro desta unidade experimental.

Como é possível observar, o teste de Tukey revelou, para o EBRM-H, diferenças estatisticamente significativas (p < 0,05) entre a etapa 2-2 (E-2.2: ânodo de alumínio) e a estratégia 1 (E-1), quando não foi aplicada a eletrocoagulação. Este valor indica que a eletrocoagulação foi positivamente relevante para a remoção do corante dentro do reator aeróbio, dado o valor negativo encontrado na diferença entre as médias das estratégias correlacionadas. No entanto, é interessante notar que o valor de p na comparação entre as estratégias E-2.1 e E-12.2 foi de 0,0575, bem próximo do valor de 0,05. Assim, embora estatisticamente este valor não esteja representado dentro do limite de significância (i.e., no intervalo de confiança de 95%), é válido considerar que a estratégia E-2.1 também pode ter influenciado na remoção do corante. Estes resultados corroboram com as médias observadas na Tabela 13, em que a média das concentrações do corante CL-7B foram menores na etapa 2.2.

Na Tabela 16 são apresentados os valores médios para as concentrações de cor registradas durante todo o período operacional, em diferentes pontos de amostragem. Nota-se que a aplicação da eletrocoagulação também aumentou ligeiramente a eficiência da remoção de cor, passando de uma média de  $368 \pm 19$  PtCo na E-1, para  $273 \pm 38$  PtCo na E-2.1 e  $293 \pm 22$  PtCo na E-2.2. As médias de cor do licor misto do reator aeróbio seguiram a mesma tendência das médias de concentração de corante, enquanto no reator anaeróbio elas se mantiveram constante durante os 191 dias de operação.

Estratégias	Alimentação (mg.L <sup>-1</sup> )	Anaeróbio (Sobrenadante) (mg.L <sup>-1</sup> )	Aeróbio (Licor Misto) (mg.L <sup>-1</sup> )	Permeado (mg.L <sup>-1</sup> )	Eficiência geral (%)
E-1	$885\pm33$	$438\pm79$	$562\pm60$	$368\pm19$	57,6±1,8
E-2.1	$858\pm39$	$454\pm31$	$456\pm 66$	$273\pm38$	$67,\!3\pm4,\!5$
E-2.2	$838\pm30$	$425\pm30$	$400\pm44$	$293\pm22$	$64{,}9\pm2{,}7$

Tabela 16: Concentrações médias de cor em diferentes pontos de amostragem da unidade experimental

Belli et al. (2019) e Ravadelli et al. (2021) também observaram um aumento na remoção de cor após o início da eletrocoagulação ao operarem eletrobiorreatores à membrana para o tratamento de efluente têxtil – teoriza-se que os íons metálicos liberados no licor misto interagem com as moléculas de corante, formando compostos insolúveis, que são facilmente retidos pelo processo de filtração por membranas.

A degradação do azo corante resulta em subprodutos tóxicos aromáticos – no caso do corante CL-5B, são formados naftalinas, fenóis, aminofenóis, entre outros (SRINIVASAN; SADASIVAM, 2018). A Figura 28 representa a concentração das aminas aromáticas em cada fase do sistema.





Pode-se observar no gráfico que as aminas aromáticas estiveram presentes em altas concentrações no licor misto do reator aeróbio na primeira estratégia (E-1) e na etapa E-2.1 – as médias da absorbância foram de  $1,50 \pm 0,16$  e  $1,40 \pm 0,26$ , respectivamente – mas caíram vigorosamente na E-2.2, quando a média registrada foi de  $1,15 \pm 0,07$ . Também é interessante notar que, quando a eletrocoagulação foi ligada, no início da E-2.1, a absorbância também caiu vigorosamente, atingindo 1,018, o menor valor registrado na pesquisa. Contudo, essa remoção não se manteve, e depois de 20 dias operando nestas condições, a absorbância observada já era de 1,372. O valor máximo foi observado no  $127^{\circ}$  dia de operação (1,835), último dia de operação da E-2.1.

Para o permeado, também foi observada uma melhora na remoção de aminas aromáticas, porém em menor expressão. A média da absorbância para a primeira estratégia foi de 1,04  $\pm$  0,03, enquanto para a E-2.1 foi de 0,92  $\pm$  0,04, e para a E-2.2, 0,89  $\pm$  0,02. Estes valores demonstram que o processo de eletrocoagulação auxiliou na remoção de aminas aromáticas do sistema, mesmo quando altos valores de absorbância foram registrados licor misto do reator – a redução foi de 11,4% na E-2.1 e de 14,8% na E-2.2. Para melhor ilustrar este decréscimo, a varredura espectral do final de cada estratégia está ilustrada na Figura 29.



Figura 29: Varredura espectral das amostras filtradas dos diferentes pontos de amostragem do sistema: (a) fim da E-1; (b) fim da E-2.1; (c) fim da E-2.2

É possível observar pelos gráficos que os picos de absorbância observados nas E-2.1 e E-2.2 são menores que na E-1 para alguns comprimentos de onda de interesse – como o intervalo entre 200 e 350nm, atribuído às aminas aromáticas geradas pela degradação do corante (PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004); e também para  $\lambda = 517$ nm, referente ao pico de cor do corante, obtido por meio de varredura espectral no início da pesquisa.

### 4.4.2 Remoção de DQO

Na Figura 30 são apresentados os resultados referentes à Demanda Química de Oxigênio (DQO) em diversos pontos amostrais do reator, assim como a eficiência de remoção total do sistema para os 191 dias de operação.

Para o reator anaeróbio, a média de remoção para todas as estratégias foram bem similares:  $61,5\% \pm 8,3\%$ ,  $56,1 \pm 7,1\%$  e  $60,6\% \pm 5,9\%$  para as E-1, E-2.1 e E-2.2, respectivamente. As maiores eficiências de remoção foram registradas nos primeiros meses de operação, e estas eficiências foram diminuindo ao longo desta estratégia – teoriza-se que isso pode ser atribuído à adaptação da biomassa à nova fonte de alimentação e ao corante utilizado. A degradação deste corante libera subprodutos tóxicos, que pode ter afetado a biomassa do reator e, consequentemente, sua capacidade de degradação de matéria orgânica. De acordo com Von Sperling e Chernicharo (2005) bactérias anaeróbias têm taxas metabólica e reprodutiva relativamente lentas. O período de aumento na remoção de DQO e a posterior estabilização das eficiências de remoção é um indicativo da estabilização da biomassa.



Figura 30: Concentrações de DQO em diversos pontos amostrais do sistema de tratamento proposto

Em relação ao sistema como um todo, foi observado um elevado desempenho em relação à remoção de DQO nas três etapas de operação, com eficiência sempre acima de 95%. As médias das eficiências remoção global foram de 97,6  $\pm$  0,9%, 97,0  $\pm$  1,4% e 97,9%  $\pm$  0,7% para as E-1, E-2.1 e E-2.2, respectivamente. Sistemas com biorreatores à membrana em sua composição costumam apresentar altas eficiências de remoção de DQO, devido principalmente à total retenção do lodo ativado dentro do reator, o que permite a operação com altas concentrações de sólidos totais e voláteis (LE-CLECH, 2010). Borea, Naddeo e Belgiorno (2017) também registraram constância na remoção de DQO ao comparar a operação de um biorreator à membrana sem e com eletrocoagulação para o tratamento de efluente doméstico, com eficiências de 98% em ambas as condições.

Na Figura 31 é apresentado o perfil de remoção de DQO atribuído ao módulo de membranas, assim como a concentração da DQO<sub>solúvel</sub> no tanque aeróbio. É possível constatar que a remoção pela membrana se manteve abaixo dos 10% na E-1 e por grande parte da etapa E-2.1. Entretanto, nas últimas semanas de operação desta estratégia, a DQO solúvel no licor misto do reator aeróbio teve um aumento repentino – atingindo 296 mg.L<sup>-1</sup> no início da etapa E-2.2 – o que levou a remoção da membrana a chegar a até 18%. O gráfico mostra que a membrana foi de vital importância para a remoção de DQO do sistema, e garantiu que a DQO de saída se mantivesse sempre abaixo dos 50 mg.L<sup>-1</sup>. Estes resultados diferem dos estudos de Belli et al. (2019) e Ravadelli et al. (2021), que reportaram uma menor exigência do processo de filtração, em relação à DQOs, após o início da eletrocoagulação. Vale reiterar que os autores utilizaramse apenas do eletrodo de alumínio como ânodo – teoriza-se que os metais pesados que compõem o eletrodo de aço possam ter reagido de maneira negativa com a biomassa presente no licor misto do EBRM-H

Figura 31: Perfil de remoção de DQO<sub>S</sub> pela membrana



As médias das concentrações nos diferentes pontos amostrais estão demonstradas na Tabela 17. O afluente foi analisado quanto a DQO total, enquanto nos demais pontos analisouse a DQO solúvel (DQOs). É possível observar que, para o reator anaeróbio, as médias das concentrações de DQOs apresentaram uma leve variação, como já discutido anteriormente. Já para o tanque aeróbio, a média da concentração subiu um pouco quando foi ligada a eletrocoagulação – é possível observar, por meio da Tabela 18, que a atividade dos microrganismos heterotróficos caiu. Esta queda pode ser responsável pelo aumento da DQO no reator aeróbio.

Tabela 17: Média das concentrações de DQO solúvel nos pontos amostrais do sistema, em cada estratégia de operação

Estratégias	Alimentação	Anaeróbio (Sobrenadante)	Aeróbio (Licor Misto)	Permeado	
	(mg.L <sup>-1</sup> )	(mg.L <sup>-1</sup> )	(mg.L <sup>-1</sup> )	(mg.L <sup>-1</sup> )	
E-1	$1425, 17 \pm 42, 88$	$568,\!95 \pm 181,\!83$	$117,\!17\pm23,\!42$	$33,\!63 \pm 12,\!56$	
E-2.1	$1427,\!54\pm 64,\!61$	$651,\!08 \pm 97,\!06$	$134,\!65\pm71,\!42$	$41,\!62 \pm 17,\!03$	
E-2.2	$1452{,}93 \pm 43{,}75$	$591,\!63 \pm 84,\!97$	$196,77 \pm 57,55$	$30{,}73 \pm 9{,}44$	

O ótimo desempenho do sistema observado em todas as estratégias segue a linha de outros estudos envolvendo biorreatores e eletrobiorreatores à membrana para o tratamento de efluente têxtil – como, Yurtsever et al. (2015), que também reportaram concentrações de DQO abaixo dos 60 mg.L<sup>-1</sup> ao operar biorreatores anaeróbio e aeróbio em sequência, e Ravadelli et al. (2021), que apresentaram remoção de 99% de DQO ao operar um eletrobiorreator à membrana aeróbio precedido de reator anóxico.

Segundo Giwa e Hasan (2015), a densidade de corrente aplicada ao sistema torna os substratos mais biodisponíveis para o consumo pela biomassa. De acordo com Bani-Melhem e Elektorowicz (2011), a disposição de cátions metálicos no licor misto e a oxidação de compostos orgânicos pelos fenômenos eletroquímicos supracitados podem desempenhar uma parte importante no comportamento da biomassa presente no sistema e, consequentemente, na remoção de DQO. Desta forma, a Tabela 18 apresenta os valores para a taxa de consumo de oxigênio (TCO) e a taxa específica de consumo de oxigênio (TCO<sub>esp</sub>) por organismos heterotróficos, para o EBRM-H, durante todas as estratégias de operação.

Tabela 18: média das Taxas de Consumo de Oxigênio volumétrica (TCO<sub>vol</sub>) e específica (TCO<sub>esp</sub>) para organismos heterotróficos para as três etapas de operação

Estratégia	ТСО <sub>vol</sub> mgO2,L <sup>-1</sup> ,h <sup>-1</sup>	TCO <sub>esp</sub> mgO <sub>2</sub> .gSSV <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>
E-1	297,4	47,3
E-2.1	257,2	28,8
E-2.2	128,9	17,3

É possível observar uma queda de aproximadamente 63% para a  $TCO_{esp}$  entre a E-1 e etapa E-2.2 – a queda foi de 40% entre a E-1 e a etapa E-2.1. a  $TCO_{volumétrica}$  também apresentou uma queda considerável, de 57% entre as E-1 e etapa E-2.2 – a queda foi de 14% para a etapa E-2.1. Este decréscimo destaca que a remoção de DQO durante a E-2 pôde estar vinculada majoritariamente ao processo de eletrocoagulação, pois a atividade dos microrganismos heterotróficos caiu. De acordo com Iversen et al. (2009), a transferência de oxigênio é diretamente influenciada pela tensão superficial, do diâmetro das bolhas, da viscosidade e do coeficiente de difusão, e todos estes parâmetros sofrem forte influência da concentração de SSV – que, nesta pesquisa, aumentou em 31% após o início da eletrocoagulação, invertendo uma tendência de queda – o que pode explicar o menor consumo de OD pelos organismos heterotróficos.

Por fim, a Figura 32 apresenta a produção teórica de biogás pelo reator anaeróbio, para todo o período de operação. É possível observar que a maior ocorreu nos primeiros dias de operação, no período de adaptação do reator. Depois disso, o reator apresentou uma produção teórica de biogás relativamente instável, com valores médios de  $22,6 \pm 6,0, 22,0 \pm 5,96$  e 27,4  $\pm 5,2$  L/d para as E-1, E-2.1 e E-2.2, respectivamente.

Figura 32: Produção teórica de biogás pelo reator anaeróbio durante os 191 dias de operação.



Como pode ser observado na Figura 33, O reator UASB foi a principal via de remoção de DQO, sendo responsável por aproximadamente 60% da remoção deste parâmetro do efluente bruto



Em suma, pode-se concluir que o desempenho do sistema quanto à remoção de DQO foi extremamente satisfatório. Apesar de afetar a atividade biológica de forma negativa, a aplicação da eletrocoagulação não prejudicou a eficiência de remoção do sistema, apesar do aumento observado na DQOs no reator aeróbio. A membrana garantiu um efluente final de alta qualidade para este parâmetro em todas as estratégias, o que indica que a união dos processos de remoção mencionados não foi negativa para a qualidade do tratamento de matéria orgânica.

#### 4.4.3 Remoção de nitrogênio

A Figura 34 apresenta as concentrações de nitrogênio amoniacal do afluente, do reator anaeróbio e do permeado para o tratamento proposto, para os 191 dias de operação, assim como as eficiências de remoção.

Como pode ser observado, quase não existiu remoção de nitrogênio amoniacal no reator anaeróbio, como o esperado – o reator UASB não tem capacidade de remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (VON SPERLING, 2008). Entretanto, uma pequena fração do nitrogênio da alimentação pode ter sido removido pelo processo de assimilação, ao ser utilizado para o processo de reprodução celular da biomassa presente. Já o EBRM-H apresentou um excelente desempenho para a remoção deste nutriente – as médias para o permeado foram de 98,3  $\pm$  0,5% para a E-1, e de 98,6  $\pm$  0,5% e 98,8  $\pm$  0,4% para as etapas E-2.1 e E-2.2, respectivamente. Estas altas eficiências de remoção podem ser atribuídas à uma baixa relação carbono nitrogênio (C/N), pois grande parte da matéria orgânica já foi removida no reator anaeróbio, o que pode diminuir a competitividade por oxigênio entre organismos auto e heterotróficos. Resultados semelhantes foram encontrados por Battistelli et al. (2018), que reportaram remoção de até 99,9% de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ao operar um EBRM precedido de reator anóxico para o tratamento de efluente sintético doméstico. Da mesma forma, Hasan, Elektorowicz e Oleszkiewicz (2014) também apresentaram remoção de 99% ao operar um EBRM para o tratamento de efluente doméstico real.



Figura 34: Concentração de nitrogênio amoniacal nos efluentes de entrada e saída, para toda a operação

Na Figura 35 são apresentadas as concentrações dos íons N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> nos pontos de análise do sistema, durante todo o período operacional.

É possível notar no gráfico que, tanto no efluente bruto quanto no reator anaeróbio, as concentrações de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> são virtualmente inexistentes – o que já era esperado, pois, como visto na Figura 33, a degradação de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> não ocorreu nestes dois pontos, pois o processo de

nitrificação não aconteceu. Também é possível observar que, no reator aeróbio e no permeado, as concentrações de nitrito mantiveram-se perto de 1 mg.L<sup>-1</sup> durante toda a operação, o que indica que a nitrificação completa da amônia aconteceu, com exceção das amostras da semana 15 de operação (dias 105 a 108), em que algum interferente afetou o processo de nitrificação, e acabou por impedir que a nitratação acontecesse, resultando em uma alta concentração de nitrito no efluente final (20,8 mg.L<sup>-1</sup>). Este contratempo acabou por se resolver sem interferência, e no dia 115 a concentração no permeado já era de 0,32 mg.L<sup>-1</sup>.

Figura 35: Concentração dos íons nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) durante todas as estratégias operacionais, em diferentes pontos amostrais



É importante observar que as concentrações do íon nitrito, no licor misto do reator aeróbio, foram maiores na etapa E-2.1 (média de 5,89 mg.L<sup>-1</sup>), indicando que a eletrocoagulação com o eletrodo de aço inoxidável foi prejudicial ao processo de nitratação – teoriza-se que alguns dos metais que compõem o eletrodo (i.e. Cromo e Níquel) possam ter prejudicado o desenvolvimento das bactérias responsáveis por esse processo. Ademais, de acordo com Ensano et al. (2016), os complexos férricos gerados pelo processo de eletrocoagulação (E-2.1) acabam por formar uma barreira que impede a transferência de enzimas e nutrientes através da membrana celular das bactérias nitrificantes. Por esse motivo, a eficiência remoção de amônia com eletrodos de aço – Bani-Melhem e Elektorowicz (2011) e Zhang et al. (2015) reportaram

remoção de 70 e 82%, respectivamente – é menor do que quando um eletrodo de alumínio é utilizado – Giwa e Hasan (2015) apresentaram eficiência de remoção de 98%, enquanto Hasan, Elektorowicz e Oleszkiewicz (2012) reportaram 100% de eficiência. Contudo, nesta pesquisa isso não aconteceu, pois as concentrações observadas no efluente final mantiveram-se abaixo de 1 mg.L<sup>-1</sup> em todas as estratégias (com exceção da semana 15), ratificando a importância da membrana e da torta de lodo formada para o processo de degradação de nitrogênio.

Já a concentração do íon nitrato (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) apresentou algumas variações ao longo da operação – a concentração máxima registrada no permeado foi de 43,0 mg.L<sup>-1</sup>, no dia 21 de operação. A média da concentração de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> para a E-1, no efluente final, foi de 29,8  $\pm$  8,5 mg.L<sup>-1</sup>, enquanto para as etapas E-2.1 e E-2.2 essas médias foram de 28,33  $\pm$  11,1 mg.L<sup>-1</sup> e 24,38  $\pm$  mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Como a unidade experimental não apresentava condições favoráveis para o desenvolvimento de bactérias responsáveis pelo processo de desnitrificação, teoriza-se que as menores concentrações do íon nitrato na segunda estratégia indicam que a eletrocoagulação foi benéfica para a remoção de nitrogênio amoniacal – supõe-se que a aplicação da densidade de corrente estimulou o crescimento bacteriano, o que resultou em um maior consumo deste nutriente para o processo de reprodução celular.

Para melhor ilustrar esta hipótese, a Tabela 19 apresenta as concentrações de  $N-NH_4^+$  e  $N_{total}$  na entrada e na saída do sistema de tratamento estudado.

140014 171 001	abola 19: Concentração media de 11 1114 - e 140ia no unacitor anacionio e emecine imar							
Estuatágias	N-NH4 <sup>+</sup>			N <sub>total</sub>				
Estrategias	Alimentação	UASB	Permeado	Alimentação	UASB	Permeado		
E-1	$41,12 \pm 2,12$	$41,\!96 \pm 1,\!69$	$0,72\pm0,2$	$40,\!4 \pm 1,\!78$	$38,1 \pm 1,91$	$30,5 \pm 4,74$		
E-2.1	$42,72 \pm 2,1$	$42,13 \pm 2,19$	$0{,}62\pm0{,}22$	$39,2 \pm 2,74$	$35{,}3\pm3{,}74$	$29,7\pm7,75$		
E-2.2	$42,\!42 \pm 1,\!56$	$40,24 \pm 1,53$	$0,51 \pm 0,17$	$39,6 \pm 2,12$	$36,2 \pm 2,7$	$27,3 \pm 2,91$		

Tabela 19: Concentração média de N-NH4<sup>+</sup> e Ntotal no afluente, reator anaeróbio e efluente final

É possível observar que as concentrações de nitrogênio amoniacal para o efluente final registradas foram menores que 1 mg.L<sup>-1</sup> em todas as estratégias de operação. Já para nitrogênio total, as remoções foram de, em média, 10 mg.L<sup>-1</sup> (25%) para as E-1 e E-2.1 – para a etapa E-2.2, a média de remoção foi de 31%. Como não existia zona anóxica ou anaeróbia no EBRM-H, e não havia recirculação do lodo, o processo de desnitrificação não foi favorecido. Nesse caso, como já mencionado o consumo do nitrogênio total é atribuído ao consumo da biomassa para sua reprodução – Metcalf e Eddy (2014) estimam que 0,12 g de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> são assimilados para cada 1g de células formadas.

Mores et al. (2011) afirmam que os eletrodos de ferro e alumínio não têm capacidade de realizar a oxidação da amônia por meio do processo de eletrocoagulação – ao menos quando aplicado em baixas densidades de corrente. Desta forma, a remoção do nitrogênio amoniacal acontece majoritariamente pelos microrganismos presentes no licor misto do reator aeróbio, que usa o oxigênio como aceptor de elétrons para oxidar as moléculas de NH4<sup>+</sup>. De acordo com Duan et al. (2018), a influência da eletrocoagulação é indiretamente positiva para a remoção de N-NH4<sup>+</sup> por dois motivos: A relação C/N no reator aeróbio diminui, o que acaba por reduzir a competição por oxigênio entre os organismos hétero e autotróficos; e o efeito do campo elétrico sobre a biomassa presente no reator provavelmente aumenta a atividade enzimática para o processo de ni-trificação. Para melhor ilustrar essa afirmação, a Tabela 20 apresenta os valores médios para a taxa de consumo de oxigênio volumétrica (TCO) e específica (TCO<sub>esp</sub>) por organismos autotróficos, durante as duas estratégias de operação.

Estratógias		TCO			TCO <sub>esp</sub>		
Estrategias	$mgO_2.L^{-1}.h^{-1}$		mgO <sub>2</sub> .gSSV <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>		/ <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>		
E-1	20,13	±	7,93	1,75	±	0,37	
E-2.1	32,48	±	3,12	2,07	±	0,12	
E-2.2	26,87	±	2,09	2,44	±	0,33	

Tabela 20: Média da TCO e TCO<sub>esp</sub> por organismos autotróficos, durante as duas estratégias de operação

É possível observar na Tabela 20 que os valores médios para TCO e para TCO<sub>esp</sub> aumentaram na segunda estratégia de operação, o que evidencia um aumento no consumo de oxigênio para os organismos autotróficos. Estes valores corroboram com as pesquisas de Belli et al. (2019) e Ravadelli et al. (2021), que utilizaram eletrobiorreatores à membrana para o tratamento de efluente têxtil.

#### 4.4.4 Remoção de fósforo

A Figura 36 apresenta o perfil das concentrações de P-PO4<sup>3-</sup> no afluente, no sobrenadante do reator anaeróbio e no permeado, assim como a eficiência de remoção do sistema.

É possível notar que, no reator anaeróbio, não houve remoção de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> durante todo o período de operação dos reatores. Por sua vez, o reator aeróbio teve baixo desempenho na primeira estratégia – em média, 3% - que pode ser relacionado ao consumo da biomassa para síntese microbiana (METCALF; EDDY, 2014). Este comportamento já era previsto, pois não há recirculação do lodo entre os reatores, o que impossibilita o crescimento de organismos acumuladores de fósforo (PAOs), responsáveis pelo processo de EBPR (ZHENG et al., 2014). Entretanto, com o início do

processo de coagulação eletroquímica no reator, a eficiência da remoção de P-PO4<sup>3-</sup> aumentou significativamente – com uma média de 92,3  $\pm$  3,9% para a E-2.1 e de 88,2  $\pm$  4,6% para a E-2.2. Essa melhora na eficiência têm relação com a eletrocoagulação, pois os íons metálicos liberados pelo ânodo reagem com o fósforo solúvel presente no licor misto e resultam na formação de complexos não-solúveis, que são facilmente retidos pela membrana, e posteriormente removidos junto ao descarte de lodo (CHAFI et al., 2011).

Figura 36: concentrações de P-PO4<sup>3-</sup> no afluente, no sobrenadante do reator anaeróbio e no permeado, para todo o período de operação



As concentrações médias de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, para os pontos supracitados e para o EBRM-H, para os 191 dias de operação, estão expostas na Tabela 21. É possível notar que as concentrações de fósforo são maiores no reator anaeróbio do que no afluente em todas as estratégias de operação; isso provavelmente se deve à lise celular no reator anaeróbio, tendo em vista a toxicidade do corante de seus subprodutos e a baixa relação A/M nesse reator. Ainda é possível observar o decaimento da concentração de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> no tanque aeróbio e no permeado a partir do início da eletrocoagulação, atingindo concentrações no efluente final de  $0,64 \pm 0,43$  mg.L<sup>-1</sup> e  $0,70 \pm 0,24$  mg.L<sup>-1</sup> para as E-2.1 e E-2.2, respectivamente.

	Alimentaçã Estratégias		Anaeróbio (Sobrenadante)	Aeróbio (Licor Misto)	Permeado	Eficiência global
		(mg.L <sup>-1</sup> )	(mg.L <sup>-1</sup> )	( <b>mg.L</b> <sup>-1</sup> )	(mg.L <sup>-1</sup> )	(%)
	E-1	$7,\!49 \pm 1,\!13$	$8,\!40 \pm 1,\!00$	$6{,}88 \pm 1{,}92$	$7,\!92 \pm 1,\!71$	$3,3 \pm 5,9$
	E-2.1	$8,\!97 \pm 0,\!56$	$9{,}29 \pm 0{,}44$	$0,\!46\pm0,\!34$	$0,\!64\pm0,\!43$	$92{,}3\pm3{,}9$
_	E-2.2	$6{,}25 \pm 0{,}65$	$6{,}80 \pm 0{,}95$	$0,\!87\pm0,\!29$	$0,\!70\pm0,\!24$	$88,2\pm4,\!6$

Tabela 21: Valores das médias e desvio padrão da concentração de P-PO43<sup>-</sup> em todos os pontos amostrais na unidade experimental

Os resultados observados são similares aos encontrados por Ravadelli et al. (2021) – Os autores atingiram 81,5% de eficiência na remoção de fósforo em um EBRM para o tratamento de

efluente têxtil sintético, frente à 11% quando a eletrocoagulação estava desligada. Os autores utilizaram-se do mesmo tempo de exposição à corrente elétrica (4h), porém metade da densidade de corrente aplicada neste trabalho (10 A.m<sup>-2</sup>), o que pode explicar a maior eficiência reportada por esta pesquisa. Da mesma forma, Battistelli et al. (2018) e Souza (2019), ao tratarem efluente sintético doméstico, encontraram médias de remoção acima de 80% para este parâmetro ao ligar a eletrocoagulação no sistema EBRM. Os resultados obtidos ratificam que o processo de eletrocoagulação é uma tecnologia eficiente para a remoção de fósforo de efluentes, com alta capacidade de remoção e operação estável.

## 4.5 ESTRUTURA DA COMUNIDADE MICROBIANA

Com o intuito de identificar os microrganismos mais abundantes em cada uma das etapas de operação, o sequenciamento metagenômico 16S rRNA foi realizado como descrito na metodologia (item 3.1.3.1.3). Foram analisadas três amostras referentes ao reator UASB: Inóculo (UASB-I), fim da E-1 (UASB-E-1) e fim da operação (UASB-E-2). Para o EBRM-H, foram analisadas quatro amostras: uma do inóculo (EBRM-I), uma do fim da primeira estratégia de operação, antes do início da eletrocoagulação (EBRM-E-1), uma do final da etapa E-2.1 (EBRM-E-2.1) e uma do final da etapa E-2.2 (EBRM-E-2.2), que também foi o fim da operação.

A análise da diversidade da comunidade microbiana nas amostras avaliadas neste estudo revelou, que, para o reator UASB, a amostra que apresentou o menor valor de unidades taxonômicas operacionais (OTU's), ou seja, a menor riqueza em termos de número de espécies únicas presentes em uma amostra foi o inóculo (UASB – I) (Tabela 22). Observou-se também que a riqueza aumentou ao longo da operação, onde, portanto, a amostra UASB - E-2 (fim da estratégia 2) apresentou o maior número de espécies. O mesmo comportamento também foi observado para o índice de Shannon, que indica a diversidade da comunidade microbiana (Tabela 22).

Em contrapartida, o comportamento no EBRM foi o inverso – a maior quantidade de OTUs foi registrada no inóculo (EBRM – I) (Tabela 22). A diminuição do número de espécies únicas ao longo da operação provavelmente está relacionada com a toxicidade dos subprodutos gerados pela degradação do corante CL-7B que foram formados no reator UASB e foram encaminhados ao EBRM-H, o qual apenas os organismos com capacidade de degradar poluentes de difícil remoção se mantiveram no sistema. Como já mencionado anteriormente, a aplicação de corrente elétrica favorece o desenvolvimento de grupos microbianos seletivos (ZEYOUDI et al., 2015) – o que pode explicar a diminuição do número de OTUs observados. Da mesma forma, os valores de Shannon entre o inóculo e o fim da E-1 foram muito próximos – e aproximadamente 100% mais altos do que nas etapas E-2.1 e E-2.2 (Tabela 22). É interessante observar que os valores de Shannon entre as etapas E-2.1 e E-2.2 também são bem próximos, o que demonstra a modificação da comunidade microbiana ao longo da operação e a similaridade da comunidade microbiana entre as duas últimas etapas analisadas.

Amostra	Riqueza (OTUs/nº de es- pécies únicas)	Diversidade (Shannon)
UASB - I	60	4,75
UASB - E-1	87	5,26
<b>UASB - E-2</b>	236	5,87
EBRM - I	405	6,01
EBRM - E-1	268	6,37
EBRM - E-2.1	61	2,81
EBRM - E-2.2	32	3,12

Tabela 22: Índices de diversidade alfa medidos para populações microbianas nas amostras mencionadas

A análise de PCoA (do inglês *Principal Coordinates Analysis*) é um método estatístico que converte dados sobre distância entre amostras em uma visualização gráfica. O PCoA pode ser utilizado para melhor entender quais amostras estão mais próximas às outras (similaridade), e/ou quais são diferentes (dissimilaridade).

Como pode ser observado na Figura 37, os dois componentes principais do PCoA (eixo 1 e eixo 2) descreveram 57,04% da variância da estrutura da comunidade microbiana. Mais especificamente, as amostras do reator UASB do final das estratégias E-1 e E-2 ficaram bem próximas (eixo 1) indicando o grau de similaridade entre elas em termos da sua composição microbiana. No entanto, estas amostras apresentaram certa distância da amostra do inóculo (UASB – I) deste mesmo reator (eixo 3) – o que quer dizer, que, a partir do início da aplicação do efluente sintético a biomassa (comunidade microbiana) apresentou grandes mudanças em sua composição. Entretanto, como não houve mudança na operação entre as estratégias E-1 e E-2, as amostras mostraram-se muito semelhantes – o que indica que, em 68 dias de operação, a biomassa adaptou-se ao efluente sintético e ao corante nas condições avaliadas neste trabalho.

Para o EBRM, o gráfico de PCoA (Figura 37) mostra a similaridade entre a amostra do inóculo (EBRM–I) com a amostra do final da primeira estratégia (EBRM–E-1). Contudo, observou-se claramente a dissimilaridade entre as amostras EBRM–I e EBRM–E-1 com as amostras da segunda estratégia (EBRM–E-2.1 e EBRM–E-2.2). Este resultado provavelmente está relacionado a ativação da eletrocoagulação nesta etapa operacional. Sendo assim, a mudança estrutural da co-munidade microbiana presente neste reator muito provavelmente foi relacionada a eletrocoagulação

evidenciando a influência dela na seleção e o crescimento dos microrganismos encontrados no sistema. Também é importante notar que as amostras para o final das etapas E-2.1 e E-2.2 foram extremamente semelhantes, denotando que o material do eletrodo teve pouca influência na estrutura microbiana presente no reator. Ademais, foi nesse período em que as maiores eficiências para a remoção do corante aconteceram – o que indica que a estimulação elétrica foi benéfica para a degradação de cor e corante no EBRM-H.

Figura 37: Ordenação de PCoA baseado na abundância relativa dos gêneros identificados. Os agrupamentos foram baseados na análise PERMANOVA.



Para melhor ilustrar essa assertiva, a estrutura da população microbiana foi ilustrada no mapa de calor (*heatmap*) apresentado na Figura 38. Nota-se que, para o reator UASB, o agrupamento hierárquico aglomerativo (AHC) mostrou que as amostras E-1 e E-2 eram mais similares entre si em relação a amostra do inóculo (Figura 38a - *cluster* do topo). Ainda, é possível observar a mudança da microbiota presente nas amostras ao longo da operação, onde a maior abundância relativa dos principais gêneros identificados estava presente na amostra E-2 (fim da operação) (Figura 38a).

Por sua vez, é claramente visível a diferença entre o UASB e o reator EBRM-H (Figura 38a,b). O mapa de calor mostra que, ao contrário do UASB, no EBRM-H houve uma diminuição dos principais gêneros identificados ao longo da operação - maior abundância relativa para a amostra inóculo. Este resultado apoia aqueles encontrados na diversidade alfa (OTUs e Shannon) (Tabela 22) e beta (PCoA) (Figura 37), onde dois *clusters* se formaram: o mais próximo entre as amostras

do inóculo e E-1; e um segundo, mais distante, entre as amostras das etapas E-2.1 e E-2.2 (Figura 38b).

Neste sentido, a identificação taxonômica dos microrganismos presentes nos reatores avaliados neste estudo se faz necessária, a fim de ajudar na compreensão da dinâmica microbiana exposta ao processo da eletrocoagulação. A Figura 38 apresenta a abundância relativa da comunidade microbiana, a nível de gênero, para o reator UASB, nas amostras do Inóculo (UASB-I), do final da primeira estratégia (UASB - E-1) e do fim da operação do reator (UASB – E-2), como descrito na metodologia.

Figura 38: Microrganismos mais abundantes em todas as amostras agrupadas com base na métrica de distância média de Bray-Curtis. a) Reator UASB. b) Reator EBRM-H. O topo corresponde ao inóculo e as etapas de operação. O dendrograma à direita representa o agrupamento microbiano em abundância relativa. Na escala de frequência, quanto mais escura a cor, mais abundante é o gênero na amostra.



b)







UASB-E-1 JASB-E-1

acteria;p\_Proteobacteria;c\_Alphaproteobacteria;o\_Sphingomonadales;f\_Sphingomonadaceae;g\_Novosphingobium k\_Bacteria;p\_Proteobacteria;c\_Alphaproteobacteria;o\_Rhizobiales;f\_Hyphomicrobiaceae;g\_Hyphomicrobium k\_Bacteria;p\_Proteobacteria;c\_Alphaproteobacteria;o\_Rhizobiales;f\_;g\_ ea;p\_Euryarchaeota;c\_Methanomicrobia;o\_Methanosarcinales;f\_Methanosa taceae;g\_\_Methanosa  $\label{eq:k_Bacteria} k\_Bacteria; p\_Proteobacteria; c\_Alphaproteobacteria; o\_Rhizobiales;$ k Bacteria;p Bacteroidetes;c Cytophagia;o Cytophagales;f Cytophagaceae;g Bacteria;p\_Nitrospirae;c\_Nitrospira;o\_Nitrospirales;f\_Nitrospiraceae;g\_Nitrospira k\_Bacteria;p\_Bacteroidetes;c\_[Saprospirae];o\_[Saprospirales];f\_Chitinophagaceae;g\_ k\_Bacteria;p\_Bacteroidetes;c\_Sphingobacteriia;o\_Sphingobacteriales;f\_;g\_ k\_Bacteria;p\_Proteobacteria;c\_Alphaproteobacteria;o\_Rhodobacterales;f\_Rhodobacteraceae;g\_Rhodobacter  $\label{eq:k_Bacteria} k\_Bacteria;p\_Acidobacteria;c\_[Chloracidobacteria];o\_RB41;f\_Ellin6075;g\_B41;f\_B41;f\_Ellin6075;g\_B41;f\_B$ Bacteria;p Proteobacteria;c Betaproteobacteria;o Burkholderiales;f Comamonadaceae;g Methylibium k\_Bacteria;p\_Proteobacteria;c\_Betaproteobacteria;o\_Burkholderiales;f\_Comar k Bacteria;p TM7;c TM7-1;o ;f ;g k\_Bacteria;p\_Chloroflexi;c\_Anaerolineae;o\_Caldilineales;f\_Caldilineaceae;g\_Caldilinea k\_Bacteria;p\_Firmicutes;c\_Clostridia;o\_Clostridiales; \_\_\_\_\_Bacteria;p\_\_Proteobacteria;c\_\_Gammaproteobacteria;o\_\_Methylococcales;f\_\_Methylococcaceae;g\_\_Methylocaldum k\_Bacteria;p\_Proteobacteria;c\_Betaproteobacteria;o\_Rhodocyclales;f\_Rhodocyclaceae; k\_Bacteria;p\_Chloroflexi;c\_Thermomicrobia;o\_JG30-KF-CM45;f\_;g\_



Figura 39: Abundância relativa microbiana a nível de gênero do lodo inoculante e da biomassa ao final de cada estratégia de operação para o reator UASB.

Dentre os 19 filos encontrados em todas as amostras, bactérias de um gênero não identificado pertencente a classe WCHB1-03 do filo Caldiserica foram as mais abundantes no inóculo (UASB-I) (37%) (Figura 39). Bactérias deste filo são descritas como filamentosas e gramnegativas, anaeróbias e mesofilicas (MORI et al., 2009). Mori (2018) sugere que este filo tem um papel no ciclo do enxofre. Estudos identificaram estas bactérias em vários ambientes anaeróbios, como campos hidrotérmicos submarinos, aquíferos contaminados por solventes clorados a base de hidrocarbonetos, no solo da tundra no Ártico e também em reatores de leito fluidizado (MORI, 2018). A abundância relativa destas bactérias diminuiu após o início da alimentação com corante CL-7B, quando foi responsável por 10% das amostras UASB-E-1 e UASB-E-2.

Para além do filo Caldiserica, gêneros pertencentes ao filo Proteobacteria também foram os que apresentaram maior abundância relativa na amostra UASB-I (24%) diminuindo ao longo da operação do reator (Figura 39). Este é um filo bem diverso, e frequentemente encontrado em amostra provenientes de tratamento de efluentes. Bactérias deste filo geralmente são ligadas a remoção de nitrogênio e carbono, e também podem ter relação com a remoção de hidrocarbonetos aromáticos (TAN et al., 2019; YURTSEVER; CALIMLIOGLU; SAHINKAYA, 2017). Deste filo, da classe das *Alphaproteobacteria*, foram encontradas bactérias do gênero *Methylosinus* – responsáveis pela oxidação do metano (BERNARDES et al., 2019) – em 9% da amostra do inóculo, porém em apenas 0,7% da amostra UASB-E-2, o que indica que a presença do corante inibiu para a reprodução deste gênero. Da mesma classe, também foram encontradas bactérias do gênero *Hyphomicrobium* – sua concentração no final da operação foi de 0,5%.

Ainda do filo das Proteobacteria, foram encontrados microrganismos de quatro gêneros diferentes da classe das Deltaproteobacteria: dois da família *Syntrophaceae*, um da família *Syntrophorhabdaceae* e um da família *Syntrophobacteraceae*. Estas três famílias pertencem à mesma ordem, e são conhecidas por agregar microrganismos sintróficos (JANNAT et al., 2021). Espécies sintróficas vivem dos produtos metabólicos gerados por outras espécies. Esta classe foi responsável por 13% da abundância relativa do inóculo e por 9% da abundância das amostras UASB-E-1 e UASB-E-2.

O filo Bacteroidetes, por sua vez, se desenvolveu durante a operação do reator e foi o mais abundante nas amostras E-1 (20%) e E-2 (31%) do que no inóculo (9%), o que indica que este filo pode ter relação com a degradação do corante CL-7B. Todas os gêneros encontrados

deste filo pertencem à ordem *Bacteroidales* - bactérias desta ordem têm a capacidade de hidrolisar e fermentar carboidratos e proteínas (ZHANG et al., 2021). O gênero predominante inóculo não foi identificado, porém foi responsável por 8% da amostra. Este gênero apresentou um declínio em sua abundância relativa na E-1 (5%), porém prosperou na E-2, quando foi responsável por 16% da amostra. Desta mesma ordem, as bactérias do gênero *Petrimonas* não foram identificadas na amostra do inóculo, no entanto, uma abundância relativa de 13.6% da amostra E-1 e 13,4% na amostra E-2 foi identificada – o que indica que o gênero *Petrimonas* também pode estar relacionado com o processo de degradação do corante.

O filo Euryarchaeota, (domínio Archea), também se desenvolveu durante a operação do reator, passando de 3% no inóculo para 19% na amostra UASB-E-2. Dois gêneros deste filo foram identificados sendo eles, *Methanosaeta* e *Methanobacterium*.

O gênero *Methanosaeta apresentou* 11% de abundância relativa da amostra UASB-E-1 e 23% da amostra UASB-E-2. Este gênero é descrito como responsável pela metabolização do acetato e pela produção de metano em reatores anaeróbios (MORI et al., 2012). Já o gênero *Methanobacterium*, embora identificado, não apresentou abundância relativa significativa (menos de 1%).

Por fim, o filo Firmicutes também esteve presente no reator, em quatro gêneros não identificados da mesma classe (*Clostridia*). Em reatores UASB, este filo é conhecido por sua relação com microrganismos metanogênicos hidrogenotróficos. Chen et al. (2020) reportaram que bactérias desta classe são grandes responsáveis pela conversão de monômeros – como álcoois, propionatos, alguns aminoácidos e compostos aromáticos – em acetato.

Já pra o reator EBRM-H, conforme representado pelo gráfico de PCoA (Figura 37), a estrutura da comunidade microbiana é consideravelmente diferente em relação à comunidade do reator UASB (p < 0,05) (Figura 39), o que era esperado, uma vez que as condições físicoquímica de ambos os reatores são bem distintas, o que influencia diretamente a estrutura da microbiota. Por sua vez, a Figura 40 apresenta o gráfico de abundância relativa para o EBRM-H, nas amostras do inóculo (EBRM-I), do fim da primeira estratégia (EBRM-E-1), do fim da operação com o eletrodo de aço (EBRM-E-2.1) e do fim da operação com o eletrodo de alumínio (EBRM-E-2.2).

Dentre os 24 filos observados em todas as amostras, a abundância relativa do filo Proteobacteria foi bastante significativa em todas as estratégias de operação: 71% dos microrganismos no inóculo, 59% no fim da E-1, 47% no fim da etapa E-2.1, e 58% no fim da etapa E-2.2. Este filo, por obter uma vasta gama de microrganismos identificados em sistemas


Figura 40: Abundância relativa microbiana a nível de gênero do lodo inoculante e da biomassa ao final de cada estratégia de operação para o EBRM-H.

Amostras reator EBRM ao longo da operação

de tratamento de esgoto, já foi reportado como um dos maiores contribuintes para o processo de colmatação das membranas (XIONG et al., 2021). Estudos reportam que alguns gêneros deste filo são dominantes em lodos ativado e biofilmes, e que têm grande relação com o processo de incrustação das membranas (CHOI; KIM; AHN, 2017)

Deste filo, foram encontrados 6 gêneros da classe Alphaproteobacteria. Fudala-Ksiazek, Pierpaoli e Luczkiewicz (2018) sugerem que a predominância desta classe pode ser atribuída à salinidade do efluente. Ademais, de acordo com Xiao et al. (2021), elas são bactérias capazes de secretar EPS, o que pode interferir no processo de incrustação da membrana. Para a referida classe, os microrganismos dominantes na amostra do inóculo foram bactérias de um gênero desconhecido da ordem Rhizobiales (57%) seguido pelo gênero *Rhodobacter* (7%).

Bactérias da ordem Rhizobiales, de acordo com Erlacher et al. (2015), foram encontradas nas raízes de plantas, onde tem relação mutualística e auxiliam no processo de metanogênese e da conversão do nitrogênio. Já as bactérias do gênero *Rhodobacter* foram descritas com uma ampla gama de capacidades metabólicas (THELUSMOND; STRATHMANN; CUPPLES, 2016). Dentre as espécies deste gênero, a mais comum, *Rhodobacter sphaeroides*, possui métodos metabólicos como a fotossíntese, a litotrofía e respiração aeróbia e anaeróbia, além da capacidade de fixar nitrogênio (PUSKAS et al., 1997). As bactérias do gênero *Rhodobacter* apresentaram um crescimento a partir do início da aplicação do corante e se mostraram o gênero mais dominante nas outras três amostras, sendo responsáveis por 28% da abundância relativa da amostra EBRM-E-1, 44% da amostra da EBRM-E-2.1 e 47% da amostra da EBRM-E-2.2 – o que indica que este gênero prosperou quando a aplicação da eletrocoagulação ocorreu – enquanto as bactérias não identificadas da ordem Rhizobiales apresentaram um largo declínio em sua abundância relativa, sendo responsáveis por 7% da amostra EBRM-E-1, e 2% e 1% das amostras das EBRM-E-2.1 e EBRM-E-2.2, respectivamente.

Ainda sobre o filo Proteobacteria, foram encontrados três gêneros da classe Betaproteobacteria e um gênero da classe Gammaprotobacteria. Estes gêneros se desenvolveram durante a primeira estratégia (EBRM-E-1) e mostraram-se praticamente ausentes nas etapas E-2.1 e E-2.2 – com exceção de um gênero desconhecido da família Comamonadaceae, o qual não teve abundância relativa significativa na amostra EBRM-E-2.1, porém prosperou quando o eletrodo de alumínio foi utilizado como ânodo (EBRM-E-2.2), quando foi responsável por 5% da abundância relativa da amostra.

O filo Acidobacteria, foi dominante na amostra EBRM-E-2.1, com 48% da abundância relativa da amostra. De acordo com Asif et al. (2021), este filo pode afetar o processo de

colmatação das membranas devido ao aumento na secreção de SMP, do potencial de formação de biofilme e/ou o potencial de formação de flocos. Em nível de gênero, só foi encontrado um gênero desconhecido, da família *Ellin6075*. Esta família foi responsável por apenas 0,3% da abundância relativa do inóculo, porém na amostra EBRM-E-1 sua presença já foi de 6%, aumentando para 51% na amostra EBRM-E-2.1, e então caindo para 26% na amostra EBRM-E-2.2 – o que indica que o processo de eletrocoagulação foi benéfico para o desenvolvimento desta família de microrganismos, principalmente quando o eletrodo de ferro foi utilizado como ânodo. Aparentemente, pouco se sabe sobre esta família de microrganismos na literatura além de que são bactérias que foram encontradas em um lago na china nas estações quentes do ano (ZHANG et al., 2019); em solos acídicos nos EUA e na China (SHI et al., 2021; THELUSMOND; STRATHMANN; CUPPLES, 2016); em reatores de leito fluidizado no Brasil utilizado para o tratamento de Linear Alquil Benzeno Sulfonato de Sódio (LAS), tensoativo utilizado para a lavação de roupas, (ANDRADE et al., 2020); e em uma estação de tratamento de água na China, com maior concentração no tanque de carvão ativado (LI et al., 2017).

O filo Bacteroidetes também apareceu em todas as amostras, porém com maior expressão nas amostras EBRM-E-1 (13%) e EBRM-E-2.2 (16%). Apesar de estar presente no inóculo (6%), este filo praticamente desapareceu na amostra EBRM-E-2.1 (1%), e acabou se recuperando após o início do uso do eletrodo de alumínio como ânodo. Bactérias de um gênero desconhecido da família *Cytophagaceae* (pertencente a este filo) apareceram em pouca abundância no inóculo (1%) e se desenvolveram durante a primeira estratégia: 9% da amostra EBRM-E-1 foi atribuída a estas bactérias. Esta família de microrganismos apresenta alta capacidade para remoção de poluentes, e já foi reportada em sistemas de tratamento de efluentes tradicionais (ZHOU et al., 2021). Neste estudo, parece que a eletrocoagulação não favoreceu o desenvolvimento da mesma uma vez que menos de 1% de abundancia relativa foi encontrado para as etapas E-2.1 e E-2.2.

Ainda sobre este filo, na amostra EBRM-E-2.2 foi possível observar o desenvolvimento de bactérias de gênero desconhecido da ordem *Sphingobacteriales*, que praticamente não estiveram presentes nas outras estratégias (< 1%). Esta ordem é conhecida pela sua capacidade de degradação de uma vasta gama de compostos orgânicos bio-recalcitrantes (XUE et al., 2016). O desenvolvimento dessa ordem bacteriana pode explicar a menor concentração de Aminas Aromáticas reportada nesta etapa da pesquisa.

O filo Nitrospirae também esteve presente em todas as estratégias de operação, apresentou crescimento entre as amostras do inóculo (3%) e do fim da E-1 (8%). Contudo, após o início da eletrocoagulação, este filo foi menos presente, sendo responsável por 0,3% na amostra da E-2.1 e 2% para a E-2.2 (2%). O único gênero identificado deste filo foi o gênero *Nitrospira*, que se desenvolveu durante a E-1, e então parece ter sido inibido pelo processo de eletrocoagulação, reaparecendo em menor quantidade na E-2.2 (2%).

Por fim, ao que parece, para o reator UASB, bactérias da ordem *Bacteroidales* (pertencentes ao filo Bacteroidetes) provavelmente foram um dos responsáveis pela degradação do corante CL-7B. Também foi possível perceber o desenvolvimento de microrganismos do gênero *Methanosaeta*, possivelmente em virtude da fonte de carbono utilizada nesta pesquisa, o acetato. Para o EBRM-H, foi possível observar uma maior modificação da comunidade microbiana a partir do início da eletrocoagulação. As comunidades que prosperaram, em especial bactérias do gênero *Rhodobacter* (filo Proteobacteria) e da família Ellin6075 (filo Acidobacteria) podem ter sido responsáveis pelo aumento na eficiência de remoção do corante. No caso da E-2.2, microrganismos da ordem Sphingobacteriales (filo Bacteroidetes), hipoteticamente, podem ter sido responsáveis pela degradação das aminas aromáticas observada nessa etapa.

## 4.6 FILTRABILIDADE DO LICOR MISTO E COLMATAÇÃO DA MEMBRANA

Nesta pesquisa, avaliou-se a filtrabilidade do licor misto por meio dos seguintes parâmetros: tempo de sucção capilar (CST), resistência específica à filtração (REF), índice de incrustação da membrana para fração do sobrenadante do licor misto (MFI<sub>sobrenadante</sub>), índice volumétrico de lodo diluído (IVLd), viscosidade e DQO solúvel do licor misto (DQOs). Como recomendado por Ensano et al. (2016), todos os dados (com exceção da DQOs) foram normalizados em relação à concentração de SST, pois este parâmetro tem grande influência sobre o sistema de filtração.

O CST é um parâmetro que indica a capacidade de desidratação do licor misto, o que também pode ser relacionado à sua filtrabilidade – quanto maior o valor do CST, pior a capacidade de filtração (SPÉRANDIO et al., 2005). Como pode ser observado na Tabela 23, o CST-N foi maior durante a primeira estratégia (E-1), com valor médio observado de  $24,72 \pm 19,46$  s.L.g<sup>-1</sup>, enquanto para as etapas E-2.1 e E-2.2 esses valores foram de  $11,43 \pm 3,73$  e  $10,62 \pm 3,49$  s.L.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Além da evidente redução no valor do CST entre as duas estratégias – o que indica que a filtrabilidade do licor misto melhorou após o início da eletrocoagulação – o desvio padrão também foi significativamente menor, o que indica uma menor variação no licor misto do EBRM-H.

Estratégias	CST-N	REF	SST
	(s.L.g <sup>-1</sup> )	(m.kgSST <sup>-1</sup> )	(g.L <sup>-1</sup> )
E-1	24,72	1,51E+14	6,58
E-2.1	11,43	3,64E+13	13,86
E-2.2	10,62	3,00E+13	13,63

Tabela 23: Média dos valores do tempo de sucção capilar normalizado (CST-N), da resistência específica à filtração (REF) e de sólidos suspensos totais (SST) para cada estratégia operacional

Também é possível observar que resistência à filtração (REF) apresentou um considerável decaimento a partir do início do processo de eletrocoagulação. Para a E-1, o valor médio da REF foi de  $1,51 \times 10^{14}$  m.kgSST<sup>-1</sup>, enquanto para as E-2.1 e E-2.2 os valores foram de  $3,64 \times 10^{13}$  e de  $3,00 \times 10^{13}$  m.kgSST<sup>-1</sup>, respectivamente, uma redução de 76% e 80% em relação à E-1 (a diferença entre as etapas E-2.1 e E-2.2 foi de 18%). É interessante observar que mesmo registrando um aumento de mais de 100% no teor de SST ao expor o reator à eletrocoagulação, a REF ainda assim decaiu – o que destaca como a eletrocoagulação é um importante auxiliar na redução da resistência à filtração. Estes resultados estão de acordo com os divulgados por Hasan, Elektorowicz e Oleszkiewicz (2014), que, ao tratarem efluente doméstico real, encontraram um decréscimo de 82% da REF ao iniciar a eletrocoagulação no sistema.

Na Figura 41 é apresentada a relação entre o índice de incrustação da membrana relativo à fração solúvel e coloidal do licor misto (MFI<sub>sobrenadante</sub>) – obtido por meio da prévia centrifugação do licor misto do EBRM-H – e da DQO solúvel (DQOs) no licor misto do reator aeróbio.





Observa-se que o valor do MFI<sub>sobrenadante</sub> demonstrou certa inconstância na estratégia E-1, com média de  $1,84 \pm 0,56$  s.mL<sup>-2</sup>. Entretanto, após o início da eletrocoagulação (estratégia E-2), é possível observar uma tendência de queda no MFI<sub>sobrenadante</sub>, com médias de  $1,26 \pm 0,26$ s.mL<sup>-2</sup> e de  $0,96 \pm 0,53$  para as etapas E-2.1 e E-2.2, respectivamente. Estes resultados vão ao encontro com o que foi observado por Belli et al. (2019), porém em menor escala. Os autores registraram uma redução de 93,5% no MFI<sub>sobrenadante</sub> ao tratar efluente têxtil real, enquanto na presente pesquisa esta redução foi de no máximo 47,8%.

Também, como pode ser observado na Figura 41, A DQO solúvel teve pouca relação com o MFI<sub>sobrenadante</sub>, pois os menores valores para o MFI foram registrados nos períodos onde a DQOs apresentou maiores concentrações. Watanabe, Kimura e Itonaga (2006) reportaram que, em um BRM utilizado para o tratamento de esgoto sanitário, a colmatação das membranas esteve principalmente vinculada ao teor de carbono orgânico dissolvido quando o reator foi operado com baixos teores de sólidos suspensos voláteis (SSV) – de 2 a 3 g.L<sup>-1</sup>. Quando o reator foi operado sob maiores concentrações – de 8 a 12 g.L<sup>-1</sup> – a colmatação mostrou maior correlação com o fluxo de filtração e com a intensidade e o modo de aplicação da aeração (WATANABE; KIMURA; ITONAGA, 2006). Dessa forma, entende-se que a concentração da DQO solúvel no licor misto do EBRM-H não foi um fator crucial para o processo de colmatação das membranas.

O Índice Volumétrico de Lodo, costumeiramente utilizado em reatores de lodos ativados para avaliação da sedimentabilidade do floco, também pode ser utilizado para avaliar as condições de filtrabilidade do licor misto em biorreatores à membrana (SUN; WANG; HUANG, 2007; WANG; HU; LIU, 2012). Sendo assim, encontram-se apresentados na Figura 42 as concentrações do Índice Volumétrico de Lodo diluído (IVLd) e viscosidade durante todas as estratégias de operação.

Figura 42: Média dos valores para o IVLd e a viscosidade do licor misto do EBRM-H para cada uma das estratégias de operação



Como pode ser observado, o IVLd apresentou um valor médio de  $19,91 \pm 4,09 \text{ mL.g}^{-1}$ <sup>1</sup> na E-1, enquanto esses valores reduziram para  $7,35 \pm 2,75 \text{ e } 9,58 \pm 3,34 \text{ mL.g}^{-1}$  para as etapas E-2.1 e E-2.2, respectivamente – os menores valores foram registrados quando utilizou-se o eletrodo de aço como ânodo (etapa E-2.1: redução de 63%). Estes resultados indicam que a eletrocoagulação resultou em melhorias nas propriedades de sedimentação do lodo, e, consequentemente, em sua filtrabilidade.

Da mesma forma, os menores valores para a viscosidade também foram encontrados na etapa E-2.1  $(3,73 \pm 0,59 \text{ mPa.g}^{-1})$ . Em contrapartida, a viscosidade para a E-1  $(5,05 \pm 0,92 \text{ mPa.g}^{-1})$  foi menor do que para a E-2.2  $(8,31 \pm 2,09 \text{ mPa.g}^{-1})$ , o que indica que a viscosidade teve pouca relação com o processo de colmatação das membranas. Meng et al. (2007) denotam que a viscosidade diminui a eficácia do cisalhamento das bolhas de ar sobre a superfície da membrana. Como já mencionado, o fluxo de OD foi aumentado de acordo com crescimento do teor de SST, o que pode ter amenizado o efeito da viscosidade no sistema.

Como é possível observar na Figura 43, na primeira estratégia (E-1), a PTM apresentou uma velocidade de colmatação (VC) média de 6,81 mbar.d<sup>-1</sup>. Durante esse período, não houve necessidade de realizar o procedimento de limpeza da membrana, visto que o valor máximo da PTM foi de 0,277 bar, após 68 dias de operação – a permeabilidade registrada no início da estratégia foi de 171,25 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>, enquanto no fim foi de 14,84 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>.

Figura 43: Evolução da pressão transmembrana (PTM) e da permeabilidade durante a operação do EBRM-H



●PTM ▲Permeabilidade

Após a realização do processo de limpeza física e química, realizado antes do início da etapa E-2.1, a permeabilidade voltou a seu valor inicial, de 171,25 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>. Na E-2.1, ao ligar a eletrocoagulação (utilizando o eletrodo de aço como ânodo), o comportamento da PTM foi inconstante. No dia 94º dia de operação, a PTM atingiu um valor de 0,279 bar, indicando uma VC de 10,35 mbar.d<sup>-1</sup>, superior à observada na E-1. Após uma análise mais deta-lhada, determinou-se que algumas peças referentes ao material suporte adicionado haviam adentrado na câmara da membrana, causando um acúmulo de sólidos na superfície de filtração.

Então, no 95º dia de operação, uma limpeza física foi realizada na membrana, de modo a eliminar a influência do material suporte na filtração do licor misto. Mesmo assim, a PTM atingiu 0,609 bar no 129º dia de operação, apenas 34 dias após o processo de limpeza física citado, e último dia da estratégia 2.1 – A permeabilidade registrada foi de 6,75 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>. A velocidade de colmatação nesse período de 34 dias foi de 17,06 mbar.d<sup>-1</sup>.

Também é interessante observar que, durante a etapa E-2.1, um processo intenso de colmatação irreversível aconteceu na membrana, pois a PTM não retornou ao seu estado inicial, mesmo após o processo de limpeza química, no início da etapa E-2.2. Teoriza-se que os metais que compõem o eletrodo de aço podem ter tido influência nesse processo de colmatação – Amiri et al. (2010) testaram o efeito de metais pesados no processo de colmatação de membranas em um BRM e concluíram que a presença de cromo, níquel e manganês, mesmo em pequenas quantidades, pode aumentar a concentração de EPS no sistema, o que pode interferir no processo de colmatação das membranas; seguindo a mesma linha, Malamis et al. (2009) utilizaram-se de um BRM para a remoção de cromo de lodo sanitário, e também reportaram colmatação irreversível após o processo de limpeza química.

Em contrapartida, na etapa E-2.2 (quando o alumínio foi utilizado como ânodo), a PTM apresentou um aumento bem suave, com um valor de 0,111 bar após 61 dias de operação (dia 191), e uma velocidade de colmatação de 1,94 mbar.d<sup>-1</sup>. A permeabilidade no fim da operação foi de 37,03 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>. Nesta estratégia não foi necessário realizar o processo de limpeza da membrana durante a operação – o que indica que a eletrocoagulação utilizando-se do eletrodo de alumínio foi benéfica para a longevidade da vida útil da membrana. A velocidade de colmatação na etapa E-2.2 foi 71,5% menor que na E-1, quando a eletrocoagulação não foi aplicada. O mesmo não pode ser dito sobre o eletrodo de aço (etapa E-2.1), quando a velocidade de colmatação foi 150,5% maior que na E-1. Teoriza-se que, para a estratégia E-2, o processo de eletroforese também teve uma influência importante no processo de colmatação, pois o fluxo dos poluentes é encaminhado ao ânodo – no caso da etapa E-2.1, em direção à membrana. Já para a etapa E-2.2, este fluxo foi na direção oposta da membrana.

As Figuras 44 e 45 apresentam as concentrações de SMP e EPS nas frações de proteínas e polissacarídeos, normalizadas pela concentração de SSV, de modo a melhor ilustrar como esses parâmetros afetaram o processo de colmatação das membranas. Figura 44: perfil de decaimento das concentrações de SMP, em forma de proteínas e polissacarídeos, durante todo o período de operação, para o reator aeróbio



É possível observar que a concentração de SMP foi maior na E-1 ( $6,9 \pm 1,8$  mg.gSSV<sup>-1</sup>) do que nas etapas E-2.1 ( $3,6 \pm 0,8$  mg.gSSV<sup>-1</sup>) e E-2.2 ( $2,1 \pm 0,4$  mg.gSSV<sup>-1</sup>) – uma redução de 48% para a etapa E-2.1 e de 70% para a etapa E-2.2. Battistelli (2018) também registrou uma redução de 55% de SMP ao operar um eletrobiorreator à membrana para o tratamento de efluente doméstico.

A fração de polissacarídeos foi referente à 63%, 68% e 76% para as E-1, E-2.1 e E-2.2, respectivamente, enquanto a fração das proteínas foi de 37%, 32% e 24% - o que indica que, para o SMP, a eletroestimulação favoreceu mais o aumento dos polissacarídeos do que de complexos proteicos no sistema. Ibeid et al. (2016) também reportaram substancial remoção (de 25% a 55%) de proteínas no SMP ao aplicar uma densidade de corrente de 15 A.m<sup>-2</sup>, em relação a um reator controle sem a aplicação de corrente elétrica.

De acordo com Ibeid, Elektorowicz e Oleszkiewicz (2017), o fato de que os SMP apresentam um carga líquida negativa faz com que eles sejam atraídos aos hidróxidos metálicos formados pela eletrocoagulação, o que acarreta na formação de complexos sólidos que são facilmente filtrados pela membrana – o que pode explicar a menor concentração de SMP nas etapas E-2.1 e E-2.2, em comparação à primeira estratégia.



Figura 45: Perfil das concentrações de EPS, na forma de proteínas e polissacarídeos, durante os 191 dias de operação, para o reator aeróbio

Alguns autores relatam que a remoção de SMP pode ocorrer por meio da complexação dos íons metálicos liberados durante a aplicação da corrente elétrica, o que pode levar estes compostos a aglomerarem-se em flocos na forma de EPS (HUA et al., 2015; TAFTI et al., 2015). Como relatado na Figura 45, A concentração de EPS apresentou certa variabilidade na E-1, com uma média de  $12.6 \pm 2.8$  mg.gSSV<sup>-1</sup>. Deste valor, 62% ( $7.8 \pm 2.9$  mg.gSSV<sup>-1</sup>) foi referente à concentração de polissacarídeos, e 38% ( $4,8 \pm 1,8 \text{ mg.gSSV}^{-1}$ ) à concentração de proteínas. Na etapa E-2.1, a tendência foi de aumento, com uma média de  $17.0 \pm 2.0$  mg.gSSV<sup>-</sup> <sup>1</sup>, e uma concentração máxima de 19,7 mg.gSSV<sup>-1</sup> no fim desta estratégia (dia 127). Quando a troca dos eletrodos aconteceu (E-2.2), a concentração de EPS apresentou uma tendência de queda, com uma média de  $9.0 \pm 2.8 \text{ mg.gSSV}^{-1}$ , e concentração final (dia 191) de  $6.1 \text{ mg.gSSV}^{-1}$ <sup>1</sup>. É interessante notar que, ao iniciar a eletrocoagulação, os papéis se inverteram – a concentração de polissacarídeos foi, em média, de  $5.9 \pm 0.6$  mg.gSSV<sup>-1</sup> para a etapa E-2.1, e de  $3.4 \pm 0.8$ mg.gSSV<sup>-1</sup> para a etapa E-2.2 - 34% e 38% do valor total, respectivamente. Por sua vez, a média da concentração de proteínas foi de  $11,1 \pm 1,8$  mg.gSSV<sup>-1</sup> (66%) e de  $5,6 \pm 2,1$  mg.gSSV<sup>-</sup> <sup>1</sup> (62%) para as E-2.1 e E-2.2, respectivamente. Battistelli (2018) também registrou uma maior remoção de polissacarídeos em relação às proteínas ao iniciar a eletrocoagulação para o tratamento de efluente doméstico sintético.

De acordo com SU et al. (2020), comparado com outros tipos de EPS, a porção de proteínas é responsável por causar a maior parte da colmatação das membranas devido à suas propriedades hidrofóbicas e a uma maior tendência de reagir com íons metálicos – o que pode explicar o aumento da velocidade de colmatação observado na etapa E-2.1. Lin et al. (2014)

afirmam que os EPS podem bloquear os poros da membrana, aderirem-se à superfície da membrana e afetar a estrutura da torta de lodo, causando profundos impactos no processo de colmatação das membranas. Os EPS também podem ser considerados como um "material base" com o qual outros compostos direta ou indiretamente responsáveis pela colmatação das membranas – como o SMP, a matéria orgânica dissolvida e os colóides presentes nos sistema – podem reagir (SHI et al., 2017). Altos teores de EPS também podem resultar na formação de espuma no reator, (CAMPO et al., 2017; COSENZA et al., 2013), o que foi observado nesta pesquisa durante a etapa E-2.1 e no início da etapa E-2.2. De acordo com Judd e Judd (2011), a formação de muita espuma no reator pode levar à perda de biomassa via transbordamento e aumento na taxa de colmatação das membranas.

A Figura 46 apresenta as imagens do módulo de membrana após o fim de cada estratégia de operação, antes de se dar início no processo de limpeza. É possível notar nas imagens que a colmatação aconteceu mais intensamente na E-2.1, e também que foi menos intensa na E-2.2 – corroborando com o resultado da PTM, que registrou uma menor velocidade de colmatação nesta estratégia. Também é interessante notar que, na E-2.2, a deposição de sólidos só atingiu a parte inferior da membrana, enquanto nas outras estratégias a torta de lodo se distribuiu de maneira mais uniforme. Isso pode ter ocorrido pela má distribuição de ar na membrana, devido a uma possível obstrução na tubulação de ar que se encontra no fundo da mesma.



Figura 46: Aparência do módulo de membrana após o final das E-1, E-2.1 e E-2.2

E-1: etapa sem eletrocoagulação; E-2.1: EBRM-H com eletrodo de aço; E-2.2: EBRM-H com eletrodo de alumínio

Figura 47: Detalhes dos pontos de maior colmatação em cada uma das estratégias



Por fim, na Figura 48 estão apresentadas as imagens dos módulos de membrana após cada uma das etapas de limpeza. Nela, é possível observar que o processo de limpeza física elimina apenas as impurezas visíveis, enquanto os processos de limpeza química garantem à membrana um aspecto mais límpido. É interessante observar que o corante foi adsorvido pela membrana e não foi removido pelo processo de limpeza.

Figura 48: Aspecto do módulo de membranas após cada uma das etapas de limpeza: (a) após limpeza física com água; (b) após limpeza química, com NaClO; (c) após limpeza química com ácido cítrico



### 4.7 CONSUMO ENERGÉTICO DO REATOR

O consumo energético dos reatores foi avaliado durante toda a operação, de modo a possibilitar a avaliação do gasto energético referente aos reatores e à eletrocoagulação. A Figura 49 apresenta os dados do consumo energético por volume de efluente tratado durante os 191 dias de operação.





A média de consumo para a primeira estratégia (E-1) foi de 12,12 kWh.m<sup>-3</sup>, enquanto para as etapas E-2.1 e E-2.2 elas foram de 26,79 e 24,68 kWh.m<sup>-3</sup>, respectivamente. Esses valores diferem largamente do consumo reportado para biorreatores à membrana em escala real – entre 0,4 e 0,6 kWh/m<sup>3</sup> (DALRI-CECATO et al., 2019). Battistelli (2018) supõe essa diferença é devido à potência dos equipamentos utilizados para a operação de reatores de bancada, que habitualmente não são dimensionados com a exata potência necessária para a operação. Ravadelli et al. (2021) reportaram um consumo de 24,16 kWh.m<sup>-3</sup> em um reator com características análogas, para o tratamento de efluentes têxteis.

É possível observar, pela Figura 50, que do total da energia consumida pelo sistema, 53% correspondeu à eletrocoagulação, enquanto a operação do reator – bombas, aeradores e painel de controle – foi responsável por 47% do consumo energético. Em comparação à primeira estratégia, o aumento do consumo foi de 112% por m<sup>3</sup> de efluente tratado.

Figura 50: Porcentagem do consumo energético referente à operação do reator e à eletrocoagulação



 $\blacksquare$  % EC  $\square$  % Reator

De acordo com Ibeid, Elektorowicz e Oleszkiewicz (2013a), a expressiva redução da colmatação da membrana e um aumento na qualidade do efluente final podem compensar o aumento nos custos de operação relacionados à aplicação da corrente elétrica e diminuir o custo global do processo, em função da menor frequência de limpeza química nas membranas.

#### 4.7.1 Avaliação da durabilidade dos eletrodos

Como mencionado anteriormente, a aplicação da corrente elétrica nos eletrodos resulta no processo de eletrocoagulação. A formação dos coagulantes acontece por meio da dissolução eletrolítica do ânodo, que forma compostos solúveis e insolúveis que são responsáveis pela adsorção de poluentes solúveis e coloidais, fomentando sua agregação em flocos (CHAFI et al., 2011). Este processo resulta no consumo do eletrodo de sacrificio, de modo que sua substituição é periodicamente necessária. Pelo fato do eletrodo de aço inoxidável (E-2.1) ser composto por uma liga de metais, não é possível calcular sua taxa de dissolução teórica, e, por consequência, sua vida útil. Entretanto, como pode ser observado na Figura 51, o eletrodo apresentou degradação só em suas pontas – o que indica que, como teorizado, a degradação de metais coagulantes não deve ter sido muito alta. Também quase não houve aderência do biofilme no eletrodo, que pode ser resultado do material suporte adicionado (Figura 52)

Figura 51: Aspecto da degradação do eletrodo de aço no fim da E-2.1, 62 dias após o início do seu uso como ânodo



Figura 52: Aspecto do biofilme formado no eletrodo de aço.



A taxa de dissolução do eletrodo de alumínio (etapa E-2.2), assim como a vida útil do eletrodo, foram calculadas por meio das equações 11 e 12– Equações de *Faraday* e da vida útil, respectivamente. A taxa de dissolução encontrada foi de 71,52 g.m<sup>-3</sup>, resultando em uma vida útil para o eletrodo de 202 dias. Entretanto, 31 dias depois do início da etapa E-2.2 (92 dias depois do início da eletrocoagulação – dia 164 de operação) foi realizada a troca do eletrodo, pois este já se encontrava em alto estado de degradação. Como pode ser observado na Figura 53, uma das ligações dos eletrodos (referentes aos cortes realizados para propiciar o fluxo do material suporte) se rompeu, enquanto o outro já se encontrava em alto estado de degradação. Ademais, o corpo do eletrodo também já havia rompido (Figura 54a) e foi possível observar bastante material depositado no fundo do reator (Figura 54b). Por isso, optou-se por repô-lo por outro eletrodo de alumínio de mesmas características.

Figura 53: Aparência das ligações do eletrodo 31 dias após o início da E-2.2



Figura 54: Visual do eletrodo (a) e do material depositado no fundo (b) após 31 dias do início da E-2.2



A aderência do biofilme no eletrodo foi observada (Figura 55) em ambos os eletrodos de alumínio, porém em menor teor do que o reportado por Ravadelli (2021) (Figura 56), o que indica que o material suporte foi, pelo menos em partes, efetivo para evitar a passivação do eletrodo

Figura 55: biofilme aderido ao primeiro (a) e ao segundo (b) eletrodo de alumínio utilizado



Figura 56: Perfil de colmatação do eletrodo de alumínio reportado por Ravadelli, (2021)



#### **5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES**

Mediante a análise dos dados observados durante os 191 dias de operação e do monitoramento do sistema proposto (UASB + EBRM-H), é possível concluir que:

- a) O reator UASB foi responsável pela maior parte da degradação do azo corante. Este reator foi responsável por 90% de toda a remoção do corante do sistema, enquanto o EBRM-H foi responsável pelos outros 10%. O desempenho do sistema foi satisfatório, entretanto, se comparado com outros trabalhos que se utilizaram desse sistema para o tratamento de corantes têxteis, as eficiências de remoção foram apenas medianas. Acredita-se que a estrutura do corante utilizado seja responsável pelo desempenho registrado.
- b) De forma geral, a eletrocoagulação se mostrou um método bastante aplicável a um BRM, visto que as eficiências de remoção para matéria orgânica e amônia mantiveram-se altas, além de contribuir substancialmente para as remoções de fósforo, corante têxtil e cor. Foi possível também constatar um aumento na remoção de nitrogênio total, que pode ser atribuído à bioestimulação da comunidade microbiana, que acaba por aumentar o uso de recursos utilizados para sua reprodução. Quando comparado o uso dos diferentes ânodos, foi possível notar que o eletrodo de aço proporcionou uma melhor redução de fósforo, enquanto o de alumínio propiciou uma melhor remoção das aminas aromáticas no licor misto do reator aeróbio.
- c) A aplicação da eletrocoagulação favoreceu o desenvolvimento das bactérias autotróficas, visto que a Taxa de Consumo de Oxigênio específica (TCO<sub>específica</sub>) aumentou em relação ao período sem aplicação de energia elétrica. Todavia, a atividade das bactérias heterotróficas caiu em relação ao período sem eletrocoagulação. Mesmo com esta queda, a remoção de matéria orgânica não foi prejudicada, em razão da retenção do sistema de membranas. Para o EBRM-H, a concentração de SSV apresentou um aumento significativo, mesmo após uma expressiva queda na E-1; O aumento do SSV foi maior na E-2.1, quando o eletrodo de aço foi utilizado. Na E-2.2, uma queda foi novamente observada, porém em menor expressão, principalmente no fim da estratégia
- d) A aplicação da corrente elétrica no biorreator à membrana híbrido reduziu o potencial incrustante do licor misto. Entretanto, quando o eletrodo de aço foi utilizado como ânodo, observou-se um expressivo aumento na velocidade de

colmatação das membranas – atribuído à alta concentração de EPS presente no sistema, assim como ao aumento do teor de SST. Por sua vez, na E-2.2, tanto a velocidade de colmatação quanto a concentração de EPS apresentaram uma intensa queda, o que indica que, quando utilizado como ânodo, o eletrodo de alumínio foi benéfico ao processo de filtração por membranas;

- e) Em relação ao perfil microbiano, foi possível notar, pela análise de PCoA, grandes alterações nas amostras do reator UASB após o início da aplicação do azo corante na alimentação. Para o EBRM-H, as maiores alterações aconteceram após o início da eletrocoagulação. Em termos de abundância relativa, foi possível observar o desenvolvimento de bactérias do gênero *Petrimonas* e de Archeas do gênero *Methanosaeta*, que é conhecido pela metabolização do acetato fonte de carbono utilizada nesta pesquisa. Para o EBRM-H, foi possível observar o desenvolvimento de bactérias do gênero *Rhodobacter*, mesmo antes do início da eletrocoagulação. Após o início da aplicação da energia elétrica, um gênero desconhecido da família *Ellin6075* passou a dominar a amostra E-2.1 e foi bem abundante na amostra E-2.2. Esta família pertence ao filo Acidobacteria, que foi apontado como responsável por afetar o processo de colmatação das membranas;
- f) Por fim, a aplicação da eletrocoagulação resultou em um grande aumento no consumo energético para o reator. Contudo, acredita-se este consumo pode ser compensado pelas melhorias observadas em relação à melhor eficiência de remoção de poluentes e ao potencial incrustante do licor misto. Foi observado que o eletrodo de aço apresentou menor desgaste após o fim da E-2.1, se comparado com o eletrodo de alumínio na E-2.2.

De maneira geral, é possível concluir que o sistema estudado apresenta-se como uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes têxteis. Registra-se ainda que o azo co-rante utilizado, de acordo com o setor produtivo, é de difícil degradação.

Isto posto, recomenda-se, para trabalhos futuros:

- a) Fazer o uso do sistema UASB-EBRM para o tratamento de efluente têxtil real
- b) Encontrar uma contção para o eletrodo externo mais efetiva, de modo que o risco de rompimento seja menor;

- c) Um acompanhamento mais profundo da comunidade bacteriana, com análises realizadas ao decorrer do tempo, para melhor entender a dinâmica de remoção do corante;
- d) Investigar a influência da fração inorgânica de sólidos no processo de colmatação das membranas
- e) Estudar o desempenho do sistema EBRM associado a células microbianas de combustível (MFC) buscando a melhoria da eficiência e redução do consumo energético.

# **6 REFERÊNCIAS**

AKAMATSU, K. et al. Development of a novel fouling suppression system in membrane bioreactors using an intermittent electric field. **Water Research**, v. 44, n. 3, p. 825–830, 2010.

AKBAL, F.; CAMCI, S. Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation for heavy metal removal. **Chemical Engineering and Technology**, v. 33, n. 10, p. 1655–1664, 2010.

AL-QODAH, Z.; AL-QUDAH, Y.; OMAR, W. On the performance of electrocoagulation-assisted biological treatment processes: a review on the state of the art. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 28, p. 28689–28713, 2019.

ALI, H. Biodegradation of synthetic dyes - A review. Water, Air, and Soil Pollution, v. 213, n. 1–4, p. 251–273, 2010.

ALINSAFI, A. et al. Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 44, n. 4, p. 461–470, 2005.

AMIRI, S. et al. EFFECT OF HEAVY METALS ON FOULING BEHAVIOR IN MEMBRANE BIOREACTORS. Journal of Environmental Health and Science Engineering, v. 7, n. 5, p. 377–384, 2010.

ANDRADE, J. F. DE. Pós-Tratamento De Efluentes Sanitários Através De Membranas. p. 95, 2001.

ANDRADE, M. V. F. et al. Dynamics and response of microbial diversity to nutritional conditions in denitrifying bioreactor for linear alkylbenzene sulfonate removal. **Journal of Environmental Management**, v. 263, n. February, 2020.

APHA. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association. American Public Health Association, Washington, 2005.

ASIF, M. B. et al. Understanding the role of in-situ ozonation in Fe(II)-dosed membrane bioreactor (MBR) for membrane fouling mitigation. Journal of Membrane Science, v. 633, n. April, p. 1–11, 2021.

BANI-MELHEM, K.; ELEKTOROWICZ, M. Development of a novel submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR): Performance for fouling reduction. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 9, p. 3298–3304, 2010.

BANI-MELHEM, K.; ELEKTOROWICZ, M. Performance of the submerged

membrane electro-bioreactor (SMEBR) with iron electrodes for wastewater treatment and fouling reduction. Journal of Membrane Science, v. 379, n. 1–2, p. 434–439, 2011.

BANI-MELHEM, K.; SMITH, E. Grey water treatment by a continuous process of an electrocoagulation unit and a submerged membrane bioreactor system. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 201–210, 2012.

BARRAGÁN, B. E.; COSTA, C.; CARMEN MÁRQUEZ, M. Biodegradation of azo dyes by bacteria inoculated on solid media. **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 1, p. 73–81, 2007.

BARWAL, A.; CHAUDHARY, R. To study the performance of biocarriers in moving bed biofilm reactor (MBBR) technology and kinetics of biofilm for retrofitting the existing aerobic treatment systems: A review. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 13, n. 3, p. 285–299, 2014.

BATTISTELLI, A. Eletrobiorreator a membrana aplicado ao tratamento de efluentes sanitários objetivando a remoção de nutrientes e o controle da colmatação. 2018.

BATTISTELLI, A. A. et al. Effect of Hydraulic Retention Time on Treatment Performance in an Anoxic/Oxic Electro-Membrane Bioreactor. Journal of Environmental Engineering (United States), v. 144, n. 11, p. 1–9, 2018.

BELLI, T. J. Biorreator à membrana em batelada sequencial aplicado ao tratamento de esgoto visando a remoção de nitrogênio total. [s.l: s.n.].

BELLI, T. J. Biorreator À Membrana Em Batelada Sequencial Para a Remoção De Nutrientes De Esgoto Sanitário: Desempenho Do Tratamento, Colmatação Das Membranas E Estratégias De Otimização. p. 275, 2015.

BELLI, T. J. et al. Evaluating the performance and membrane fouling of an electromembrane bioreactor treating textile industrial wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 11, p. 6817–6826, 2019.

BELLO, I. A. et al. Challenges in textile wastewater and current palliative methods: An overview. **IIUM Engineering Journal**, v. 18, n. 2, p. 71–78, 2017.

BENER, S. et al. Electrocoagulation process for the treatment of real textile wastewater: Effect of operative conditions on the organic carbon removal and kinetic study. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 129, p. 47–54, 2019.

BERKESSA, Y. W. et al. Treatment of anthraquinone dye textile wastewater using anaerobic dynamic membrane bioreactor: Performance and microbial dynamics. **Chemosphere**, v. 238, p. 124539, 2020.

BERNARDELLI, J. K. B. Biodegradação de estrona, 17B-Estradiol e 17A-

Etinilestradiol em sistemas aeróbios de tratamento. [s.l: s.n.].

BERNARDES, F. S. et al. Relationship between microbial community and environmental conditions in a constructed wetland system treating greywater. **Ecological Engineering**, v. 139, n. September 2018, p. 105581, 2019.

BOERLAGE, S. F. E. et al. The MFI-UF as a water quality test and monitor. Journal of Membrane Science, v. 211, n. 2, p. 271–289, 2003.

BOLYEN, E. et al. Reproducible, interactive, scalable and extensible microbiome data science using QIIME 2. **Nature Biotechnology**, v. 37, n. 8, p. 852–857, ago. 2019.

BOREA, L.; NADDEO, V.; BELGIORNO, V. Application of electrochemical processes to membrane bioreactors for improving nutrient removal and fouling control. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 1, p. 321–333, 2017.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. Statistics for Experillenters. 2005.
BRÁS, R. et al. Monoazo and diazo dye decolourisation studies in a methanogenic
UASB reactor. Journal of Biotechnology, v. 115, n. 1, p. 57–66, 2005.

BRATBY, J. Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment. [s.l: s.n.].

BRIK, M. et al. Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 8, p. 1751–1757, 2006.

CAMPELLO, F. Nitrificação E Pré-Desnitrificação Em Sistema De Tratamento De Esgoto Utilizando Biorreator À Membrana Submersa Visando Reúso. p. 117, 2009.

CAMPO, R. et al. The role of EPS in the foaming and fouling for a MBR operated in intermittent aeration conditions. **Biochemical Engineering Journal**, v. 118, p. 41–52, 2017.

CAÑIZARES, P. et al. Electrodissolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 12, p. 4178–4185, 2005.

CAÑIZARES, P. et al. Coagulation and electrocoagulation of wastes polluted with colloids. **Separation Science and Technology**, v. 42, n. 10, p. 2157–2175, 2007.

CAPORASO, J. G. et al. Global patterns of 16S rRNA diversity at a depth of millions of sequences per sample. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 108, n. SUPPL. 1, p. 4516–4522, 2011.

CHAFI, M. et al. Comparison of electrocoagulation using iron and aluminium electrodes with chemical coagulation for the removal of a highly soluble acid dye. **Desalination**, v. 281, n. 1, p. 285–292, 2011.

CHAUDHARY, D. S. et al. Biofilms in Water and Wastewater Treatment. Korean Journal of chemical engineering, v. 20, n. 6, p. 1054–1065, 2003.

CHEN, H. et al. Performance and microbial community variations of a upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor for treating monosodium glutamate wastewater: Effects of organic loading rate. **Journal of Environmental Management**, v. 253, n. March 2019, p. 109691, 2020.

CHEN, M. et al. Development of a moving-bed electrochemical membrane bioreactor to enhance removal of low-concentration antibiotic from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 293, n. August, p. 122022, 2019.

CHEN, W.; LIU, J.; XIE, F. Identification of the moderate SRT for reliable operation in MBR. **Desalination**, v. 286, p. 263–267, 2012.

CHENG, K. C.; DEMIRCI, A.; CATCHMARK, J. M. Advances in biofilm reactors for production of value-added products. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 87, n. 2, p. 445–456, 2010.

CHIEMCHAISRI, C.; YAMAMOTO, K.; VIGNESWARAN, S. Bioreactor in Domestic Wastewater Treatment. v. 27, n. 1, p. 171–178, 1993.

CHOI, J.; KIM, E. S.; AHN, Y. Microbial community analysis of bulk sludge/cake layers and biofouling-causing microbial consortia in a full-scale aerobic membrane bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 227, p. 133–141, 2017.

ÇINAR, Ö. et al. Effect of cycle time on biodegradation of azo dye in sequencing batch reactor. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 86, n. 6, p. 455–460, 2008.

COSENZA, A. et al. The role of EPS in fouling and foaming phenomena for a membrane bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 184–192, 2013.

DA COSTA, R. E. Estudo comparativo das tecnologias de biorreator à membrana de leito móvel e biorreator à membrana convencional no tratamento de esgoto sanitário: Avaliação do desempenho na remoção de nutrientes e da colmatação das membranas operando os reatores em batel. 2018.

DALRI-CECATO, L. et al. Estimativa dos custos de operação de um biorreator a membrana. **Revista DAE**, v. 67, n. 217, p. 90–102, 2019.

DE FREITAS, K. R. Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil. p. 151, 2002.

DE TEMMERMAN, L. et al. Salt stress in a membrane bioreactor: Dynamics of sludge properties, membrane fouling and remediation through powdered activated carbon dosing.

Water Research, v. 63, p. 112–124, 2014.

DELÉE, W. et al. Anaerobic treatment of textile effluents: A review. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 73, n. 4, p. 323–335, 1998.

DEOWAN, S. A. et al. Submerged Membrane Bioreactor (SMBR) for Treatment of Textile Dye Wastewatertowards Developing Novel MBR Process. **APCBEE Procedia**, v. 5, p. 259–264, 2013.

DESANTIS, T. Z. et al. Greengenes, a chimera-checked 16S rRNA gene database and workbench compatible with ARB. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 72, n. 7, p. 5069–5072, 2006.

DI BIASE, A. et al. Moving bed biofilm reactor technology in municipal wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 247, n. May, p. 849–866, 2019.

DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2369–2385, 2007.

DREWS, A. Membrane fouling in membrane bioreactors-Characterisation, contradictions, cause and cures. Journal of Membrane Science, v. 363, n. 1–2, p. 1–28, 2010.

DUAN, L. et al. Comparison between moving bed-membrane bioreactor and conventional membrane bioreactor systems. Part II: bacterial community. Environmental Earth Sciences, v. 73, n. 9, p. 4891–4902, 2015.

DUAN, X. et al. Application of modified electrocoagulation for efficient color removal from synthetic methylene blue wastewater. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, n. 6, p. 5575–5588, 2018.

DUBOIS, M. et al. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. Journal of Analytical Chemistry, v. 28, p. 350–356, 1956.

DURANGO-USUGA, P. et al. Experimental design approach applied to the elimination of crystal violet in water by electrocoagulation with Fe or Al electrodes. Journal of Hazardous Materials, v. 179, n. 1–3, p. 120–126, 2010.

EL-ASHTOUKHY, E. S. Z.; AMIN, N. K. Removal of acid green dye 50 from wastewater by anodic oxidation and electrocoagulation-A comparative study. Journal of Hazardous Materials, v. 179, n. 1–3, p. 113–119, 2010.

ELAZZOUZI, M.; HABOUBI, K.; ELYOUBI, M. S. Electrocoagulation flocculation as a low-cost process for pollutants removal from urban wastewater. **Chemical Engineering**  Research and Design, v. 117, p. 614–626, 2017.

ENSANO, B. M. B. et al. Combination of Electrochemical Processes with Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment and Fouling Control: A Review. **Frontiers in Environmental Science**, v. 4, n. August, 2016.

ERLACHER, A. et al. Rhizobiales as functional and endosymbiontic members in the lichen symbiosis of Lobaria pulmonaria L. **Frontiers in Microbiology**, v. 6, n. FEB, p. 1–10, 2015.

FENG, Q. et al. Effects of packing rates of cubic-shaped polyurethane foam carriers on the microbial community and the removal of organics and nitrogen in moving bed biofilm reactors. **Bioresource Technology**, v. 117, p. 201–207, 2012.

FUDALA-KSIAZEK, S.; PIERPAOLI, M.; LUCZKIEWICZ, A. Efficiency of landfill leachate treatment in a MBR/UF system combined with NF, with a special focus on phthalates and bisphenol A removal. **Waste Management**, v. 78, p. 94–103, 2018.

GHALY, A. E. et al. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. Journal of Chemical Engineering & Process Technology, v. 05, n. 01, p. 1–18, 2013.

GIWA, A.; AHMED, I.; HASAN, S. W. Enhanced sludge properties and distribution study of sludge components in electrically-enhanced membrane bioreactor. Journal of Environmental Management, v. 159, p. 78–85, 2015.

GIWA, A.; HASAN, S. W. Theoretical investigation of the influence of operating conditions on the treatment performance of an electrically-induced membrane bioreactor. **Journal of Water Process Engineering**, v. 6, p. 72–82, 2015.

GRAZIELLA PROVENZI. Biorreator À Membrana Submersa Para Tratamento Biológico De Efluentes : Estudos Hidrodinâmicos E Físico-Químicos No. 2005.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Revisão: corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GUO, W.; NGO, H. H.; LI, J. A mini-review on membrane fouling. Bioresource Technology, v. 122, p. 27–34, 2012.

GUPTA, N.; JANA, N.; MAJUMDER, C. B. Submerged membrane bioreactor system for municipal wastewater treatment process: An overview. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 15, n. 6, p. 604–612, 2008.

HAI, F. I.; YAMAMOTO, K.; LEE, C.-H. **Membrane Biological Reaktors**. [s.l: s.n.]. HAKIZIMANA, J. N. et al. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. Desalination, v. 404, p. 1–21, 2017.

HASAN, S. W.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Correlations between trans-membrane pressure (TMP) and sludge properties in submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) and conventional membrane bioreactor (MBR). **Bioresource Technology**, v. 120, p. 199–205, 2012.

HASAN, S. W.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Start-up period investigation of pilot-scale submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) treating raw municipal wastewater. **Chemosphere**, v. 97, p. 71–77, 2014.

HASSEMER, M. E. N. Oxidação fotoquímica - UV/H2O2 - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. p. 162, 2006.

HEIDER, J.; FUCHS, G. Anaerobic metabolism of aromatic compounds. **Biochemistry**, v. 243, p. 577–596, 1997.

HO, K. C. et al. An overview of electrically-enhanced membrane bioreactor (EMBR) for fouling suppression. Journal of Engineering Science and Technology Review, v. 10, n. 3, p. 128–138, 2017.

HUA, L. C. et al. Effects of electro-coagulation on fouling mitigation and sludge characteristics in a coagulation-assisted membrane bioreactor. **Journal of Membrane Science**, v. 495, p. 29–36, 2015.

HUSSEIN, F. H. Chemical properties of treated textile dyeing wastewater. Asian Journal of Chemistry, v. 25, n. 16, p. 9393–9400, 2013.

IBEID, S.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Modification of activated sludge properties caused by application of continuous and intermittent current. **Water Research**, v. 47, n. 2, p. 903–910, 2013a.

IBEID, S.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Novel electrokinetic approach reduces membrane fouling. **Water Research**, v. 47, n. 16, p. 6358–6366, 2013b.

IBEID, S.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Electro-conditioning of activated sludge in a membrane electro-bioreactor for improved dewatering and reduced membrane fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 494, p. 136–142, 2015.

IBEID, S.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Impact of electrocoagulation of soluble microbial products on membrane fouling at different volatile suspended solids' concentrations. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 38, n. 4, p. 385–393, 2017.

INDUSTRIEVEREINIGUNG CHEMIEFASER E.V. Die Chemiefaserindustrie in der

Bundesrepublik Deutschland Die Chemiefaserindustrie in der Bundesrepublik Deutschland. 2020.

IORHEMEN, O. T.; HAMZA, R. A.; TAY, J. H. Membrane fouling control in membrane bioreactors (MBRs) using granular materials. **Bioresource Technology**, v. 240, p. 9–24, 2017.

IŞIK, M.; SPONZA, D. T. Anaerobic/aerobic treatment of a simulated textile wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 60, n. 1, p. 64–72, 2008.

IVANOVIC, I.; LEIKNES, T. Membrane reactor design as a tool for better membrane performance in a biofilm MBR (BF-MBR). **Desalination and Water Treatment**, v. 25, n. 1–3, p. 259–267, 2011.

IVERSEN, V. et al. Impacts of membrane flux enhancers on activated sludge respiration and nutrient removal in MBRs. **Water Research**, v. 43, n. 3, p. 822–830, 2009.

JAGANNADH, S. N.; MURALIDHARA, H. S. Electrokinetics Methods to Control Membrane Fouling. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 4, p. 1133– 1140, 1996.

JANGA, N. et al. Characteristics of soluble microbial products and extracellular polymeric substances in the membrane bioreactor for water reuse. **Desalination**, v. 202, n. 1–3, p. 90–98, 2007.

JANNAT, M. A. H. et al. Long-term enrichment of anaerobic propionate-oxidizing consortia: Syntrophic culture development and growth optimization. [s.l.] Elsevier B.V., 2021. v. 401

JARUSUTTHIRAK, C.; AMY, G. Role of soluble microbial products (SMP) in membrane fouling and flux decline. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 3, p. 969–974, 2006.

JEGATHEESAN, V. et al. Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 204, p. 202–212, 2016.

JENKINS, D.; RICHARD, M. G.; DAIGGER, G. T. on the SEPARATION SEPARATION PROBLEMS. [s.l: s.n.].

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. Tratamento de esgotos domesticos - Eduardo Pacheco Jordão, Constantino Arruda Pessoa - 6ª edição.pdf, 2011.

JUANG, L. C. et al. The effect soluble microbial products (SMP) on the quality and fouling potential of MBR effluent. **Desalination**, v. 326, p. 96–102, 2013.

JUDD, S. J. Membrane technology costs and me. Water Research, v. 122, p. 1-9,

2017.

JUDD, S.; JUDD, C. The MBR Book. [s.l: s.n.].

KEHINDE, F.; AZIZ, H. A. Textile Waste Water and the advanced Oxidative Treatment Process, an Overview. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, v. 03, n. 08, p. 15310–15317, 2014.

KELLNER, R. L. Biorreator à membrana de leito móvel em bateladas sequenciais para a remoção de nutrientes e matéria orgânica de efluentes sanitários. p. 146, 2014.

KERMANI, M. et al. Application of moving bed biofilm process for biological organics and nutrients removal from municipal wastewater. American Journal of Environmental Sciences, v. 4, n. 6, p. 675–682, 2008.

KHAN, R.; BHAWANA, P.; FULEKAR, M. H. Microbial decolorization and degradation of synthetic dyes: A review. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 12, n. 1, p. 75–97, 2013.

KHAN, S. J.; VISVANATHAN, C.; JEGATHEESAN, V. Effect of powdered activated carbon (PAC) and cationic polymer on biofouling mitigation in hybrid MBRs. **Bioresource Technology**, v. 113, p. 165–168, 2012.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. Journal of Environmental Management, v. 128, p. 949–963, 2013.

KHEMILA, B. et al. Removal of a textile dye using photovoltaic electrocoagulation. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 7, n. November 2017, p. 27–35, 2018.

KRZEMINSKI, P. et al. Membrane bioreactors – A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects. **Journal of Membrane Science**, v. 527, n. September 2016, p. 207–227, 2017.

LAZAROVA, V.; MANEM, J. Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 29, n. 10, p. 2227–2245, 1995.

LE-CLECH, P. Membrane bioreactors and their uses in wastewater treatments. Applied Microbiology and Biotechnology, v. 88, n. 6, p. 1253–1260, 2010.

LE-CLECH, P.; CHEN, V.; FANE, T. A. G. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. Journal of Membrane Science, v. 284, n. 1–2, p. 17–53, 2006.

LEE, W. N.; KANG, I. J.; LEE, C. H. Factors affecting filtration characteristics in membrane-coupled moving bed biofilm reactor. **Water Research**, v. 40, n. 9, p. 1827–1835, 2006.

LEYVA-DÍAZ, J. C. et al. Comparative kinetic study between moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor and membrane bioreactor systems and their influence on organic matter and nutrients removal. **Biochemical Engineering Journal**, v. 77, p. 28–40, 2013.

LI, C. et al. Characterization of bacterial community dynamics in a full-scale drinking water treatment plant. Journal of Environmental Sciences (China), v. 51, p. 21–30, 2017.

LI, L. et al. Performance and microbial community analysis of bio-electrocoagulation on simultaneous nitrification and denitrification in submerged membrane bioreactor at limited dissolved oxygen. **Bioresource Technology**, v. 258, n. January, p. 168–176, 2018.

LI, X. Y.; YANG, S. F. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge. **Water Research**, v. 41, n. 5, p. 1022–1030, 2007.

LIN, H. et al. Membrane bioreactors for industrial wastewater treatment: A critical review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 7, p. 677–740, 2012.

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**, v. 460, p. 110–125, 2014.

LIU, L. et al. Minute electric field reduced membrane fouling and improved performance of membrane bioreactor. Separation and Purification Technology, v. 86, p. 106–112, 2012.

LIU, Q. et al. Performance of a hybrid membrane bioreactor in municipal wastewater treatment. **Desalination**, v. 258, n. 1–3, p. 143–147, 2010.

LOWRY, O. H. et al. Protein measurement with the folin phenol reagent. Journal of biological chemistry, v. 193, n. 1, p. 265–275, 1951.

LUONG, T. V. et al. Membrane Bioreactor and Promising Application for Textile Industry in Vietnam. **Procedia CIRP**, v. 40, p. 419–424, 2016.

MA, S. S.; ZHANG, Y. GANG. Electrolytic removal of alizarin red S by Fe/Al composite hydrogel electrode for electrocoagulation toward a new wastewater treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 22, p. 22771–22782, 2016.

MAESTRI, R. S. Biorreator a membrana como alternativa para o tratamento de esgotos sanitários e reuso da água. p. 117, 2007.

MALAMIS, S. et al. Investigation of Cr(III) removal from wastewater with the use of MBR combined with low-cost additives. **Journal of Membrane Science**, v. 333, n. 1–2, p. 12–

19, 2009.

MANENTI, D. R. et al. Biodegradability and toxicity assessment of a real textile wastewater effluent treated by an optimized electrocoagulation process. Environmental Technology (United Kingdom), v. 36, n. 4, p. 496–506, 2015.

MEHRNIA, M. R.; AZAMI, H.; SARRAFZADEH, M. H. Fouling mitigation in membrane bioreactors using multivalent cations. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 109, p. 90–96, 2013.

MENG, F. et al. Effect of hydraulic retention time on membrane fouling and biomass characteristics in submerged membrane bioreactors. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 30, n. 5, p. 359–367, 2007.

MENG, F. et al. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. **Water Research**, v. 43, n. 6, p. 1489–1512, 2009.

MENG, F. et al. Fouling in membrane bioreactors: An updated review. Water Research, v. 114, p. 151–180, 2017.

MERZOUK, B. et al. Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1–3, p. 207–214, 2009.

METCALF; EDDY. Wastewater Engineering - Treatment and resource recovery, 2014.

MOLLAH, M. Y. A. et al. Electrocoagulation (EC)- Science and applications. Journal of Hazardous Materials, v. 84, n. 1, p. 29–41, 2001.

MOLLAH, M. Y. A. et al. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. Journal of Hazardous Materials, v. 114, n. 1–3, p. 199–210, 2004.

MORAES, C. M. Estudo da difusão de corantes reativos em tecido de algodão. p. 105, 2010.

MORES, R. et al. Electro-oxidation as an alternative in the removal of ammonia form swine wastewater pretreated by electrocoagulation. V Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroinsdustriais, p. 344–348, 2011.

MORI, K. et al. Caldisericum exile gen. nov., sp. nov., an anaerobic, thermophilic, filamentous bacterium of a novel bacterial phylum, Caldiserica phyl. nov., originally called the candidate phylum OP5, and description of Caldisericaceae fam. nov., Caldisericales ord. no. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v. 59, n. 11, p. 2894–2898, 2009.

MORI, K. et al. Aceticlastic and NaCl-requiring methanogen "Methanosaeta pelagica" sp. Nov., isolated from marine tidal flat sediment. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 78, n. 9, p. 3416–3423, 2012.

MORI, K. C aldisericum . Bergey's Manual of Systematics of Archaea and Bacteria, v. 8, p. 1–4, 2018.

NAJE, A. S. et al. Electrocoagulation using a rotated anode: A novel reactor design for textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 176, p. 34–44, 2016.

NGUYEN, T. T. et al. Effects of sponge size and type on the performance of an upflow sponge bioreactor in primary treated sewage effluent treatment. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 5, p. 1416–1420, 2010.

NI, B. J.; RITTMANN, B. E.; YU, H. Q. Soluble microbial products and their implications in mixed culture biotechnology. **Trends in Biotechnology**, v. 29, n. 9, p. 454–463, 2011.

NICOLELLA, C.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HEIJNEN, J. J. Wastewater treatment with particulate biofilm reactors. **Journal of Biotechnology**, v. 80, n. 1, p. 1–33, 2000.

NOUHA, K. et al. Critical review of EPS production, synthesis and composition for sludge flocculation. Journal of Environmental Sciences (China), v. 66, p. 225–245, 2018.

OCHOA, J. C. et al. Active heterotrophic and autotrophic biomass distribution between fixed and suspended systems in a hybrid biological reactor. Water Science and Technology, v. 46, n. 1–2, p. 397–404, 2002.

ØDEGAARD, H. Advanced compact wastewater treatment based on coagulation and moving bed biofilm processes. **Water Science and Technology**, v. 42, n. 12, p. 33–48, 2000.

ØDEGAARD, H. Innovations in wastewater treatment: The moving bed biofilm process. Water Science and Technology, v. 53, n. 9, p. 17–33, 2006.

ØDEGAARD, H.; RUSTEN, B.; WESTRUM, T. A New Moving Bed Biofilm Reactor - Applications and results. **Water Science & Technology**, v. 29, n. 10–11, p. 157–165, 1994.

OH, Y. K. et al. Color removal of real textile wastewater by sequential anaerobic and aerobic reactors. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 9, n. 5, p. 419–422, 2004.

ONG, Y. K. et al. Nanofiltration hollow fiber membranes for textile wastewater treatment: Lab-scale and pilot-scale studies. **Chemical Engineering Science**, v. 114, p. 51–57, 2014.

OZBEY UNAL, B. et al. Combined electrocoagulation and electrooxidation process in electro membrane bioreactor to improve membrane filtration effectiveness. **Bioresource Technology Reports**, v. 7, n. May, p. 100237, 2019.

PAINTER, H. A. A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganisms. Water Research, v. 4, n. 6, p. 393–450, 1970.

PAJOOTAN, E.; ARAMI, M.; MAHMOODI, N. M. Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 43, n. 2, p. 282–290, 2012.

PANDEY, A.; SINGH, P.; IYENGAR, L. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. International Biodeterioration and Biodegradation, v. 59, n. 2, p. 73–84, 2007.

PARK, H.-D. D.; CHANG, I.-S.; LEE, K.-J. Principles of Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. [s.l: s.n.].

PEIXOTO, F. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes Têxteis: Uma Revisão. Holos, v. 5, p. 98, 2013.

PELEGRIN, D. Microfiltração tangencial de efluente sanitário após tratamento biológico. p. 115, 2004.

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: Status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 2, p. 121–139, 2004.

PIZATO, E. et al. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo Lasiodiplodia theobromae MMPI. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 5, p. 1027–1035, 2017.

POPLI, S.; PATEL, U. D. Destruction of azo dyes by anaerobic-aerobic sequential biological treatment: a review. International Journal of Environmental Science and Technology, v. 12, n. 1, p. 405–420, 2015.

PUSKAS, A. et al. A quorum-sensing system in the free-living photosynthetic bacterium Rhodobacter sphaeroides. **Journal of Bacteriology**, v. 179, n. 23, p. 7530–7537, 1997.

QIU, G. et al. Characterization of bacterial communities in hybrid upflow anaerobic sludge blanket (UASB)-membrane bioreactor (MBR) process for berberine antibiotic wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 142, n. 4, p. 52–62, 2013.

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, v. 186, n. 2–3, p. 1097–1102, 2011.

RAVADELLI, M. et al. Anoxic/oxic membrane bioreactor assisted by electrocoagulation for the treatment of azo-dye containing wastewater. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, n. 4, 2021.

RAVADELLI, M. APLICAÇÃO DE ELETROCOAGULAÇÃO EM UM BIORREATOR A MEMBRANA PRECEDIDO DE TANQUE ANÓXICO PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL. [s.l: s.n.].

ROSENBERGER, S. et al. Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. **Water Research**, v. 40, n. 4, p. 710–720, 2006.

RUSTEN, B. et al. Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors. Aquacultural Engineering, v. 34, n. 3, p. 322–331, 2006.

SAHINKAYA, E.; YURTSEVER, A.; ÇINAR, Ö. Treatment of textile industry wastewater using dynamic membrane bioreactor: Impact of intermittent aeration on process performance. **Separation and Purification Technology**, v. 174, p. 445–454, 2017.

SAHU, O.; MAZUMDAR, B.; CHAUDHARI, P. K. Treatment of wastewater by electrocoagulation: A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 4, p. 2397–2413, 2014.

SARASA, J. et al. Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. **Water Research**, v. 32, n. 9, p. 2721–2727, 1998.

SCHIPPERS, J. C.; VERDOUW, J. The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water. **Desalination**, v. 32, n. C, p. 137–148, 1980.

SEDLAK, R. Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater -Principles and Practice. 2nd. ed. [s.l: s.n.].

SENTHILKUMAR, S. et al. Electrochemical oxidation and aerobic biodegradation with isolated bacterial strains for dye wastewater: Combined and integrated approach. **Electrochimica Acta**, v. 77, p. 171–178, 2012.

SESHADRI, S.; BISHOP, P. L.; AGHA, A. M. Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater. **Waste Management**, v. 14, n. 2, p. 127–137, 1994.

SHI, Y. et al. Exploiting extracellular polymeric substances (EPS) controlling strategies for performance enhancement of biological wastewater treatments: An overview. **Chemosphere**, v. 180, p. 396–411, 2017.

SHI, Y. et al. Threshold effects of soil pH on microbial co-occurrence structure in

acidic and alkaline arable lands. Science of the Total Environment, v. 800, p. 149592, 2021.

SHOUKAT, R.; KHAN, S. J.; JAMAL, Y. Hybrid anaerobic-aerobic biological treatment for real textile wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 29, n. July 2018, p. 100804, 2019.

SOLÍS, M. et al. Microbial decolouration of azo dyes: A review. Process Biochemistry, v. 47, n. 12, p. 1723–1748, 2012.

SOMASIRI, W. et al. Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3692–3699, 2008.

SOMBATSOMPOP, K.; VISVANATHAN, C.; BEN AIM, R. Evaluation of biofouling phenomenon in suspended and attached growth membrane bioreactor systems. **Desalination**, v. 201, n. 1–3, p. 138–149, 2006.

SOUZA, E. Eletro-biorreator a membrana em batelada sequencial aplicado ao tratamento de efluente. [s.l: s.n.].

SPAGNI, A. et al. Treatment of a simulated textile wastewater containing the azo-dye reactive orange 16 in an anaerobic-biofilm anoxic-aerobic membrane bioreactor. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 64, n. 7, p. 676–681, 2010.

SPÉRANDIO, M. et al. Characterization of sludge structure and activity in submerged membrane bioreactor. **Water Science and Technology**, v. 52, n. 10–11, p. 401–408, 2005.

SRINIVASAN, S.; SADASIVAM, S. K. Exploring docking and aerobicmicroaerophilic biodegradation of textile azo dye by bacterial systems. **Journal of Water Process Engineering**, v. 22, n. January, p. 180–191, 2018.

STOLZ, A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 56, n. 1–2, p. 69–80, 2001.

SU, F. et al. Enhancement of anti-fouling and contaminant removal in an electromembrane bioreactor: Significance of electrocoagulation and electric field. **Separation and Purification Technology**, v. 248, n. December 2019, p. 117077, 2020.

SUN, F. Y. et al. Hybrid biofilm-membrane bioreactor (Bf-MBR) for minimization of bulk liquid-phase organic substances and its positive effect on membrane permeability. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 772–780, 2015.

SUN, Y.; WANG, Y.; HUANG, X. Relationship between sludge settleability and membrane fouling in a membrane bioreactor. Frontiers of Environmental Science and Engineering in China, v. 1, n. 2, p. 221–225, 2007.

TAFTI, A. D. et al. Optimized coupling of an intermittent DC electric field with a membrane bioreactor for enhanced effluent quality and hindered membrane fouling. **Separation and Purification Technology**, v. 152, p. 7–13, 2015.

TAGHIPOUR, N. et al. Optimized coupling of a submerged membrane electrobioreactor with pre-anaerobic reactors containing anode electrodes for wastewater treatment and fouling reduction. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 7, n. 3, p. 353–364, 2016.

TAN, X. et al. A critical review on saline wastewater treatment by membrane bioreactor (MBR) from a microbial perspective. **Chemosphere**, v. 220, p. 1150–1162, 2019.

THELUSMOND, J. R.; STRATHMANN, T. J.; CUPPLES, A. M. The identification of carbamazepine biodegrading phylotypes and phylotypes sensitive to carbamazepine exposure in two soil microbial communities. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 1241–1252, 2016.

THRASH, J. C. et al. Critical Review Review : Direct and Indirect Electrical Stimulation of Microbial Metabolism. **Critical Review**, v. 42, n. 11, p. 3921–3931, 2008.

UPADHYE, V. B.; JOSHI, S. S. Advances in Wastewater Treatment-a Review. International Journal of Chemical Sciences and Applications, v. 3, n. 2, p. 2278–6015, 2012.

VAN DEN BROECK, R. et al. The impact of deflocculation-reflocculation on fouling in membrane bioreactors. **Separation and Purification Technology**, v. 71, n. 3, p. 279–284, 2010.

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 Membrane Science, v. 401–402, p. 48–55, 2012.

VAN DER ZEE, F. P.; VILLAVERDE, S. Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes - A short review of bioreactor studies. **Water Research**, v. 39, n. 8, p. 1425–1440, 2005.

VON SPERLING, M. Wastewater characteristics, treatment and disposal. [s.l: s.n.]. v. 45

VON SPERLING, M. Basic Principles of Wastewater Treatment. [s.l: s.n.]. v. 6 VON SPERLING, M. Activated Sludge and Aerobic Biofilm Reactors. [s.l: s.n.]. v.

6

VON SPERLING, M.; CHERNICHARO, C. A. D. L. Biological Wastewater Treatment in Warm Climate Regions. **IWA Publishing**, p. 1–856, 2005.
WANG, X. C.; HU, Y. S.; LIU, Q. Influence of activated sludge characteristics on membrane fouling in a hybrid membrane bioreactor. **Desalination and Water Treatment**, v. 42, n. 1–3, p. 30–36, 2012.

WANG, X. J. et al. Nutrients removal from municipal wastewater by chemical precipitation in a moving bed biofilm reactor. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 4, p. 824–828, 2006.

WANG, Y. K. et al. Development of a novel bioelectrochemical membrane reactor for wastewater treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 21, p. 9256–9261, 2011.

WANG, Y.; QIAN, P. Y. Conservative fragments in bacterial 16S rRNA genes and primer design for 16S ribosomal DNA amplicons in metagenomic studies. **PLoS ONE**, v. 4, n. 10, 2009.

WATANABE, Y.; KIMURA, K.; ITONAGA, T. Influence of dissolved organic carbon and suspension viscosity on membrane fouling in submerged membrane bioreactor. **Separation Science and Technology**, v. 41, n. 7, p. 1371–1382, 2006.

WEI, V.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Influence of electric current on bacterial viability in wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, n. 16, p. 5058–5062, 2011.

WEI, V.; OLESZKIEWICZ, J. A.; ELEKTOROWICZ, M. Nutrient removal in an electrically enhanced membrane bioreactor. **Water Science and Technology**, v. 60, n. 12, p. 3159–3163, 2009.

WELLNER, D. B.; COUPERTHWAITE, S. J.; MILLAR, G. J. Influence of operating parameters during electrocoagulation of sodium chloride and sodium bicarbonate solutions using aluminium electrodes. Journal of Water Process Engineering, v. 22, n. November 2017, p. 13–26, 2018.

WIJETUNGA, S.; LI, X. F.; JIAN, C. Effect of organic load on decolourization of textile wastewater containing acid dyes in upflow anaerobic sludge blanket reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 792–798, 2010.

WUHRMANN, K.; MECHSNER, K.; KAPPELER, T. Investigation on rate -Determining factors in the microbial reduction of azo dyes. **European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 9, n. 4, p. 325–338, 1980.

XIAO, X. et al. Mycelial pellets for alleviation of membrane fouling in membrane bioreactor. **Journal of Membrane Science**, v. 635, n. May, p. 119545, 2021.

XIONG, X. et al. The stimulation of microbial activity by microplastic contributes to membrane fouling in ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 635, n. May, p. 119477, 2021.

XU, H. et al. Recent advances in anaerobic biological processes for textile printing and dyeing wastewater treatment: a mini-review. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 34, n. 11, p. 1–9, 2018.

XUE, J. et al. Treatment of oil sands process-affected water (OSPW) using a membrane bioreactor with a submerged flat-sheet ceramic microfiltration membrane. Water **Research**, v. 88, p. 1–11, 2016.

YAN, X. et al. Hydraulic optimization of membrane bioreactor via baffle modification using computational fluid dynamics. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 633–637, 2015.

YANG, W.; SYED, W.; ZHOU, H. Comparative study on membrane fouling between membrane-coupled moving bed biofilm reactor and conventional membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v. 69, n. 5, p. 1021–1027, 2014.

YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2019. v. 16

YASIR ALJABERI, F.; MOHAMMED, W. T. Evaluation the effect of wastewater conductivity on the final stable voltage applied to electrocoagulation reactor Removal of heavy metals from simulated wastewater by Electro-coagulation method View project PETROLEUM REFINING View project Evaluation the . **Researchgate.Net**, n. December, 2018.

YEOMAN, S. et al. The removal of phosphorus during wastewater treatment: A review. Environmental Pollution, v. 49, n. 3, p. 183–233, 1988.

YIGIT, N. O. et al. Treatment of a denim producing textile industry wastewater using pilot-scale membrane bioreactor. **Desalination**, v. 240, n. 1–3, p. 143–150, 2009.

YOU, S. J.; DAMODAR, R. A.; HOU, S. C. Degradation of Reactive Black 5 dye using anaerobic/aerobic membrane bioreactor (MBR) and photochemical membrane reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 1112–1118, 2010.

YU, T. et al. Nitrifier characteristics in submerged membrane bioreactors under different sludge retention times. **Water Research**, v. 44, n. 9, p. 2823–2830, 2010.

YURTSEVER, A. et al. Performances of anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of synthetic textile wastewater. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 564–573,

2015.

YURTSEVER, A. et al. Effect of NaCl concentration on the performance of sequential anaerobic and aerobic membrane bioreactors treating textile wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 456–465, 2016.

YURTSEVER, A.; CALIMLIOGLU, B.; SAHINKAYA, E. Impact of SRT on the efficiency and microbial community of sequential anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of textile industry wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 378–387, 2017.

YURTSEVER, A.; SAHINKAYA, E.; ÇINAR, Ö. Performance and foulant characteristics of an anaerobic membrane bioreactor treating real textile wastewater. **Journal** of Water Process Engineering, v. 33, n. August 2019, 2020.

ZEYOUDI, M. et al. Impact of continuous and intermittent supply of electric field on the function and microbial community of wastewater treatment electro-bioreactors. **Electrochimica Acta**, v. 181, p. 271–279, 2015.

ZHANG, J. et al. Low-voltage electric field applied into MBR for fouling suppression: Performance and mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 223–230, 2015.

ZHANG, L. et al. Calcium phosphate granules formation: Key to high rate of mesophilic UASB treatment of toilet wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 773, p. 144972, 2021.

ZHANG, W. et al. Linking heterotrophic bacterioplankton community composition to the optical dynamics of dissolved organic matter in a large eutrophic Chinese lake. Science of the Total Environment, v. 679, p. 136–147, 2019.

ZHENG, X. et al. Inhibitory factors affecting the process of enhanced biological phosphorus removal (EBPR) - A mini-review. **Process Biochemistry**, v. 49, n. 12, p. 2207–2213, 2014.

ZHOU, L. et al. Assessing effects of Ca2+ addition on membrane bioreactor performance and macro-floc sludge characteristics. **Science of the Total Environment**, v. 798, p. 149223, 2021.

ZHU, B.; CLIFFORD, D. A.; CHELLAM, S. Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation pretreatment for enhanced virus removal using microfiltration membranes. **Water Research**, v. 39, n. 13, p. 3098–3108, 2005.