

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

FERNANDA CAMPELLO

**NITRIFICAÇÃO E PRÉ-DESNITRIFICAÇÃO EM
SISTEMA DE TRATAMENTO DE ESGOTO
SANITÁRIO UTILIZANDO BIORREATOR À
MEMBRANA SUBMERSA VISANDO REÚSO.**

**Florianópolis (SC)
Junho, 2009.**

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

FERNANDA CAMPELLO

***NITRIFICAÇÃO E PRÉ-DESNITRIFICAÇÃO EM
SISTEMA DE TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO
UTILIZANDO BIORREATOR À MEMBRANA
SUBMERSA VISANDO REÚSO.***

DISSERTAÇÃO

Orientador: Flávio Rubens Lapolli, Dr.

*Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-graduação em
Engenharia Ambiental da
Universidade Federal de Santa
Catarina como requisito parcial
para a obtenção do título de
mestre em Engenharia Ambiental*

**Florianópolis (SC)
Junho, 2009.**

FICHA CATALOGRÁFICA

CAMPELLO, Fernanda

Nitrificação e pré-desnitrificação em sistema de tratamento de esgoto sanitário utilizando biorreator à membrana submersa visando reúso.

desnitrificação, recirculação, efluente doméstico, MBR,

Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – Florianópolis – SC – Junho, 2009.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

CAMPELLO, Fernanda. Nitrificação e pré-desnitrificação em sistema de tratamento de esgoto sanitário utilizando biorreator à membrana submersa visando reúso. 2009. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

FERNANDA CAMPELLO

NITRIFICAÇÃO E PRÉ-DESNITRIFICAÇÃO EM SISTEMA DE TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO UTILIZANDO BIORREATOR À MEMBRANA SUBMERSA VISANDO REÚSO.

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

Florianópolis, 26 de junho de 2009.

Profº Flávio Rubens Lapolli, Dr.

Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - UFSC

Profº Flávio Rubens Lapolli, Dr. (orientador) - UFSC

BANCA EXAMINADORA (membros)

Katt Regina Lapa, Dra.

Profº Maria Ángeles Lobo Recio, Dra. Profº Cátia Regina Silva de Carvalho Pinto, Dra.

Aos meus pais Denize e Flávio e ao Marcello.

AGRADECIMENTOS

Agora que completo mais um ciclo em minha vida, não poderia seguir adiante sem agradecer à algumas pessoas sem as quais tenho certeza que não conseguiria chegar até aqui:

Agradeço ao Conselho nacional de desenvolvimento científico e tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro, à UFSC na figura do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, que me acolheu e disponibilizou meios para que este projeto pudesse se concretizar, e ao meu orientador Flávio Rubens Lapolli pela oportunidade e voto de confiança.

Aos membros da banca pelas contribuições ao aprimoramento deste trabalho.

Agradeço ainda a todos os professores do departamento pelos ensinamentos, em especial à professora Rejane Helena Ribeiro da Costa que cedeu parte de seu laboratório para a instalação do experimento.

Sou muito grata aos amigos que fiz no LIMA e que me socorreram nas análises laboratoriais, principalmente à Arlete e à Dona Eliane que mantêm o bom humor sempre em alta.

Aos colegas do LaRA agradeço pela convivência, pelos momentos de descontração e conversas esclarecedoras, principalmente às amigas Jacqueline, Flávia e Iracema e ao colega Rodrigo Maestri pela ajuda e compreensão nos momentos de dificuldade.

Sou grata ainda aos amigos distantes que mesmo por telefone foram essenciais. À minha família - avós, tios, tias, primos, primas, à Flavia minha irmã e ao meu sobrinho Guilherme.

Aos colegas do mestrado e doutorado principalmente da turma de 2007 que estavam sempre por perto para compartilhar as preocupações.

Agradeço ainda aos amigos Andreas, Rodrigo Alvarenga, Rodrigo Mohedano e Vamilson que aguentavam a mulherada.

À Mariele, Maria Elisa, Seu Hélio e Tuti que me ajudaram a resolver os problemas logísticos que envolviam o experimento e pela amizade. E aos amigos do LAPOÁ Denise, Bianca, Bruno e Marcos.

Agradeço imensamente à todo o lado feminino da família Barbiani, à titia Mercedes que não mediu esforços para me ajudar em tudo. Em especial, agradeço aos meus pais Denize e Flávio que estiveram sempre presentes me apoiando em todos os momentos e me guiando. Tenho certeza que vocês sabem do amor infinito que sinto por vocês e que não é preciso dizer mais nada. E ao Alberto e Márcia, por os fazerem felizes e me tratarem com tanto carinho.

Ao Marcello, por me entender, me ajudar, me amar, por estar sempre presente mesmo que muito distante, e por me animar e mostrar como a vida pode ser feliz simplesmente por estarmos próximos das pessoas que nos amam.

Por fim, agradeço às amigas Ângela, Anigeli, Carla, Lucila, Paola e Vanessa, sem as quais eu jamais teria chegado até aqui! Não há como descrever em palavras a gratidão e consideração que tenho por vocês. Com certeza vocês foram os pilares que me mantiveram em pé até o fim. Obrigada pelas lições de amizade, companheirismo e dedicação que ultrapassaram os limites da universidade e nos transformaram em amigas para toda a vida.

Assim, deixo aqui a minha eterna gratidão à todos vocês por cada momento que vivi, e certa de que me tornei uma pessoa melhor, e, principalmente, mais paciente, depois desta jornada.

Muito Obrigada!

“Sucesso é uma jornada, não é o destino final”.

RESUMO

Os biorreatores à membrana submersa têm sido considerados como a alternativa do futuro no que se refere ao tratamento de efluentes, uma vez que atingem uma alta eficiência na remoção de sólidos e microrganismos patogênicos, além de requerer pouco espaço. Visando estudar a eficiência deste tipo de tratamento, utilizou-se um biorreator à membrana com módulo de fibras-ocais de polieterimida acoplado a um tanque anóxico, aplicando-se recirculação de 100% da vazão de alimentação a partir do reator. Como objetivos desejava-se avaliar o módulo de membranas utilizado no tratamento de efluentes sanitários, avaliar a eficiência do BRM em relação a desnitrificação, as respostas do módulo de membranas frente às características de esgoto e condições operacionais impostas, e analisar se os resultados relativos às características do efluente tratado eram compatíveis à prática de reúso. Como resultados deste estudo, verificou-se uma concentração média afluente de DQO antes do início da recirculação (etapa 1) igual a 66,16 mg/L e efluente de 17,37 mg/L. Após o início da recirculação (etapa 2) os valores foram de 167,4 mg/L e 13,8 mg/L, respectivamente, atingindo-se uma remoção de matéria orgânica de 70,4% na primeira etapa e 87,4% na segunda etapa. No que se refere ao parâmetro nitrogênio amoniacal obteve-se uma remoção de 92,9% na etapa 1 e 89% na etapa 2 com valores médios para o afluente de 17,88 mg/L e para o efluente de 1,33 mg/L na primeira etapa e 45,7 mg/L e 4,9 mg/L na segunda etapa. No que se refere aos coliformes termotolerantes e totais obteve-se uma redução de 4 unidades logarítmicas com residual na ordem de 10^2 . Atingiu-se para todos os parâmetros, concentrações compatíveis com os limites estabelecidos pelas normas de reúso. Em função dos resultados obtidos pode-se considerar que o módulo utilizado foi inapropriado para as condições operacionais adotadas. A taxa de desnitrificação no efluente foi da ordem de 80,4% (45,03 mg/L), superior aos valores encontrados em estudos realizados por outros autores com biorreatores à membrana em condições semelhantes.

PALAVRAS-CHAVE: esgoto sanitário, nitrificação, desnitrificação, biorreatores à membrana, BRM, recirculação.

ABSTRACT

Nitrification and pre-denitrification of wastewater in a submerged membrane bioreactor focusing reuse.

Submerged Membrane Bioreactors have been considered as the future alternative for the treatment of wastewater once they can achieve high removal of solids and pathogenic cells from the effluent, in addition to its low footprint. Intending to study this kind of treatment and permit denitrification, it was used a polyetherimid hollow fiber membrane bioreactor with recirculation of the mixed liquor to an anoxic tank (100% of the influent flow). The goals were to verify the tested membrane viability of use in the treatment of wastewaters, as well as its responses to the imposed conditions (load and operational aspects), obtain the nutrient removal, including denitrification, and compare the results found with the reuse parameters. The results showed that the influent concentration on the first phase (without recirculation) was 66,16 mg/L and the effluent concentration was 17,37 mg/L. After the start of recirculation (phase 2) the values for these parameters were 167,4 mg/L and 13,8 mg/L respectively. In this way, it has been accomplished a removal of 70,4% of organic matter on phase 1 and, 87,4% on phase 2. In what concerns the ammonical nitrogen it was removed 92,9% of ammonia on the first phase and 89% on the second. The medium influent value was 17,88 mg/L and to the effluent it was 1,33 mg/L, during phase 1. On the second phase the values were 45,7 mg/L and 4,9 mg/L, respectively. The removal of total and faecal coliforms was up to 4 logarithmic units with a residual of 10^2 . It was noticed that for all parameters the effluent values were inside of the established limits for reuse. The adopted module was considered inappropriate for the imposed conditions. The denitrification efficiency was up to 80,4% (45,03 mg/L) in the second phase, superior to the other authors achievements on studies using membrane bioreactors at related conditions.

KEYWORDS: wastewater, nitrification, denitrification, membrane bioreactors, MBR, reuse.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A/M – Taxa alimento-microrganismo
AOP - Organismos acumuladores de fosfato
CASAN – Companhia catarinense de águas e saneamento
CFU – Unidades formadoras de colônias
CONAMA – Conselho nacional do meio ambiente
CNRH – Conselho nacional de recursos hídricos
COT – Carbono orgânico total
Da - Daltons
DQO – Demanda química de oxigênio
DQOt – Demanda química de oxigênio total
DBO – Demanda bioquímica de oxigênio
eEPS – EPS extraídos quimicamente ou via aquecimento (EPS)
EMBR – Biorreator à membrana com módulo externo
EPS - Extracellular polymeric substances (Polímeros Gelatinosos Extracelulares)
EUA – Estados unidos da américa
IBGE - Instituto brasileiro de geografia e estatística
IWA – International water association
LaRA - Laboratório de reúso de águas
LETA - Laboratório de experimentação de tecnologias avançadas
MBR – Biorreator à membrana.
MF- Microfiltração
MST – Membrane sewage treatment
NF – Nanofiltração
NMP – Número mais provável
NO_x – Óxidos de nitrogênio
NTK - Nitrogênio total Kjeldahl
OD – Oxigênio dissolvido
OSW – Secretaria de águas salinas (EUA)
PDF – Portable document format (formato de arquivo – extensão)
PEI - Polietirimida
pH – Potencial hidrogeniônico
PNRH – Plano nacional de recursos hídricos

PPGEA – Programa de pós-graduação de engenharia ambiental

PTM – Pressão transmembrana

SMBR – Biorreator à membrana submerso

SMP - Soluble microbial product

SST – Sólidos suspensos totais

ST – Sólidos totais

θ_c - Tempo de detenção celular

UEM – Universidade estadual de maringá

UF – Ultrafiltração

UFRGS – Universidade federal do rio grande do sul

UFRJ – Universidade federal do rio de janeiro

UFSC – Universidade federal de santa catarina

U.S. EPA – United states environmental protection agency – Agência de proteção ambiental dos EUA.

USP – Universidade de são paulo

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Esquema de um biorreator com módulo de membrana externa (A) e com módulo de membrana submersa (B) (Adaptado de SCHNEIDER, TSUTIYA, 2001). | 19 |
| Figura 2. Membranas com porosidade idêntica, mas tamanho de poros e permeabilidade diferentes. | 28 |
| Figura 3. Comparação do tamanho de diversos organismos e moléculas com a porosidade nominal das membranas (Adaptado de HABERT et al., 1997). | 32 |
| Figura 4. (A) Módulo de membrana espiral (CZEKAJ, 2003); (B) Módulo de membrana de fibra oca (CZEKAJ, 2003); (C) Módulo de membrana em placas (CENTROPROJEKT DO BRASIL, 2004 APUD MAESTRI, 2007); (D) Módulo de membrana tubular (BERGHOF, 2008). | 36 |
| Figura 5. Diagrama representativo da Filtração Frontal e Tangencial (Adaptado de Koros et al., 1996). | 40 |
| Figura 6. Distribuição de biorreatores no mundo (à esquerda) e por ramo industrial de aplicação na União Européia (à direita) adaptado de Pearce (2008a). | 42 |
| Figura 7. Esquema do fluxo de filtração em função da pressão transmembrana. (Adaptado de Tardieu, 1997 apud Provenzi, 2005). | 51 |
| Figura 8. Esquema de sistema com regime de pré-desnitrificação. | 59 |
| Figura 9. Esquema de sistema mecanizado de nitrificação e desnitrificação simultânea (batelada). | 60 |
| Figura 10. Sistema em regime de pós-desnitrificação. | 61 |
| Figura 11. Tanque anóxico em forma de U confeccionado e utilizado nas instalações experimentais. | 65 |
| Figura 12. Representação esquemática do sistema de tratamento. | 66 |
| Figura 13. Instalação piloto: reator (1), tanque anóxico (2), painel de controle com vacuômetro acoplado (3) e bomba peristáltica de recirculação (4). | 66 |
| Figura 14. Evolução da pressão transmembrana ao longo do tempo. | 76 |
| Figura 15. Evolução da pressão transmembrana ao longo do tempo após a primeira limpeza química. | 77 |
| Figura 16. Evolução da pressão transmembrana ao longo do tempo após a segunda limpeza química. | 78 |
| Figura 17. Evolução da pressão transmembrana ao longo do tempo após a terceira limpeza química. | 78 |
| Figura 18. Resultados da variação da temperatura ambiente e nos reatores nas duas etapas de operação. | 80 |
| Figura 19. Variação da temperatura durante os dias de operação. | 81 |
| Figura 20. Gráficos do tipo Box plot representando a variação dos dados de pH obtidos na primeira e segunda etapas de operação. | 82 |
| Figura 21. Amostras do afluente, do lodo do reator e do efluente (esquerda para a direita). .. | 83 |
| Figura 22. Média, desvio padrão e erro padrão da turbidez (uT) do afluente e efluente durante as duas etapas de operação. | 83 |
| Figura 23. Variação da alcalinidade no afluente e efluente na primeira e segunda etapas de operação. | 85 |
| Figura 24. Variação dos valores de oxigênio dissolvido no tanque anóxico e no Biorreator à membrana nas etapas de operação. | 85 |
| Figura 25. Variação da concentração do oxigênio dissolvido durante os dias operados. | 86 |
| Figura 26. Concentração de sólidos totais e suspensos no reator ao longo do período de operação do BRM. | 88 |

| | |
|--|-----|
| Figura 27. Variação da concentração de sólidos totais e sólidos suspensos totais no reator durante as duas etapas de operação..... | 89 |
| Figura 28. Representação esquemática da variação de sólidos suspensos no afluente e efluente..... | 90 |
| Figura 29. Variação da pressão transmembrana a longo dos dias de operação..... | 90 |
| Figura 30. Aparência do módulo de membranas novo, após colmatação e após limpeza química (da esquerda para a direita)..... | 92 |
| Figura 31. Fotomicrografias realizadas em microscópio eletrônico de varredura apontando a estrutura da superfície da membranas (a), em corte (b) e o detalhe dos poros em corte (c)..... | 93 |
| Figura 32. Variação da concentração de COT (a e b) e DQO (c e d) no afluente e efluente nas etapas de operação..... | 95 |
| Figura 33. Gráfico da variação de DQO durante os dias de operação..... | 95 |
| Figura 34. Variação dos valores de COT no afluente e efluente durante a operação..... | 96 |
| Figura 35. Gráfico demonstrativo das concentrações de fosfato no afluente e efluente durante os dias de operação..... | 97 |
| Figura 36. Variação dos valores de ortofosfato para o afluente e efluente nas duas etapas de operação..... | 97 |
| Figura 37. Variação dos valores de nitrogênio amoniacal observados nas amostras durante as duas etapas de operação..... | 98 |
| Figura 38. Gráfico da variação de amônia (NH ₃) durante os dias de operação..... | 98 |
| Figura 39. Variação dos valores de nitrogênio nítrico na afluente e efluente duranda as duas etapas de operação..... | 99 |
| Figura 40. Variação dos valores de NO ₂ ⁻ no afluente e efluente durante a operação..... | 99 |
| Figura 41. Variação dos valores de nitrogênio na forma de nitrato nas duas etapas de operação..... | 100 |
| Figura 42. Variação dos valores de NO ₃ ⁻ no afluente e efluente durante a operação..... | 100 |
| Figura 43. Gráfico demonstrativo da porcentagem de remoção de nitrogênio obtida durante os dias de operação..... | 101 |
| Figura 44. Organismos presentes no Biorreator à membrana. <i>Vorticella</i> sp. (a), <i>Chillodonella</i> sp. (b) e ciliado pedunculado (c) (desconhecido)..... | 103 |
| Figura 45. Dinâmica de sucessão microbiana de acordo com a concentração de DBO..... | 104 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1. Matriz de Relevância respectiva às teses e dissertações publicadas pelo PPGEA no intervalo de 2004 a 2007. | 22 |
| Tabela 2. Estudo de relevância partindo das palavras-chave em diversos bancos de dados a nível local, federal e internacional. | 23 |
| Tabela 3. Parâmetros operacionais do afluente e dos efluentes de sistemas convencionais e do sistema BRM..... | 47 |
| Tabela 4. Valores típicos das formas de nitrogênio em efluentes domésticos. | 57 |
| Tabela 5. Potenciais de redução das reações envolvidas no tratamento de efluentes..... | 60 |
| Tabela 6. Contribuições e concentrações de fósforo. | 63 |
| Tabela 7. Especificações do módulo de membranas utilizado. | 64 |
| Tabela 8. Teor de sólidos presentes no inóculo, antes e após à diluição, utilizado na primeira tentativa de funcionamento do biorreator à membrana. | 68 |
| Tabela 9. Cronograma de Recirculação adotado. | 69 |
| Tabela 10. Condições adotadas para a operação do biorreator à membrana submersa. | 69 |
| Tabela 11. Valores médios e respectivos desvios-padrão para os parâmetros monitorados durante as duas etapas de operação do reator. | 79 |
| Tabela 12. Características químicas e biológicas de águas residuárias domésticas. | 84 |
| Tabela 13. Concentração de Oxigênio considerada ideal para a desnitrificação de acordo com diversos autores..... | 87 |
| Tabela 14. Valores da resistência total obtidos por meio dos testes de pressão realizados durante a operação..... | 91 |
| Tabela 15. Valores de resistência total de operação inicial e final. | 92 |
| Tabela 16. Valores de remoção de nitrogênio durante as etapas de operação. | 102 |
| Tabela 17. Padrões de qualidade do efluente visando reúso. | 106 |
| Tabela 18. Desempenho de remoção de nutrientes em sistemas com microfiltração..... | 107 |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|-----|
| 1. | INTRODUÇÃO | 17 |
| 2. | OBJETIVOS | 21 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL | 21 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 21 |
| 3. | ESTUDO DE RELEVÂNCIA | 22 |
| 4. | ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO | 25 |
| 5. | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 26 |
| 5.1 | MEMBRANAS | 26 |
| 5.1.1 | Porosidade e Permeabilidade | 27 |
| 5.1.2 | Características das Membranas | 32 |
| 5.1.3 | Simetria | 36 |
| 5.1.4 | Materiais | 37 |
| 5.1.5 | Tipos de Filtração | 40 |
| 5.2 | BIORREATORES À MEMBRANA (BRM) | 40 |
| 5.2.1 | Tipos de BRM | 45 |
| 5.2.2 | Aspectos Operacionais em BRM | 47 |
| 5.2.3 | Pressão Transmembrana (PTM) | 51 |
| 5.2.4 | Limpeza das Membranas | 52 |
| 5.2.5 | Sólidos | 53 |
| 5.2.6 | Anóxico X Anaeróbio | 54 |
| 5.2.7 | Nitrificação | 56 |
| 5.2.8 | Desnitrificação | 58 |
| 5.2.9 | Desfosfatação | 62 |
| 6. | METODOLOGIA | 64 |
| 6.1 | INSTALAÇÃO DO PILOTO UTILIZADO | 64 |
| 6.1.1 | Localização e origem do efluente | 64 |
| 6.1.2 | Descrição do sistema | 64 |
| 6.2 | PROTOCOLO EXPERIMENTAL | 65 |
| 6.2.1 | Inóculo | 67 |
| 6.2.2 | Características operacionais do Biorreator à membrana | 69 |
| 6.2.3 | Tanque Anóxico | 69 |
| 6.2.4 | Ensaio de Pressão com Água | 70 |
| 6.2.5 | Monitoramento do Sistema | 71 |
| 6.3 | LIMPEZA DAS MEMBRANAS | 73 |
| 6.4 | TRATAMENTO DOS DADOS | 75 |
| 7. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 76 |
| 7.1 | CONSIDERAÇÕES SOBRE A FASE OPERACIONAL | 76 |
| 7.2.1 | Resultados dos Parâmetros Físicos | 79 |
| 7.2.2 | Resultados dos Parâmetros Químicos | 94 |
| 7.2.3 | Resultados dos Parâmetros Biológicos | 102 |
| 7.2.4 | Viabilidade de Reúso | 105 |
| 8.1 | CONCLUSÕES | 108 |
| 8.2 | RECOMENDAÇÕES | 110 |
| 9. | BIBLIOGRAFIA | 111 |
| | APÊNDICE | 117 |

1. INTRODUÇÃO

Em tempos que o desenvolvimento sustentável é priorizado e incentivado pelos mais diversos setores da economia, o descaso com o saneamento ambiental, e principalmente com o esgotamento sanitário é um contra-senso.

Sabe-se que a cada real investido em saneamento básico, outros quatro são economizados na área da saúde, o que torna tal investimento imprescindível. A falta de condições mínimas de higiene, traz também diversas doenças de veiculação hídrica como cólera, dengue, tifo, hepatite e esquistossomose, além dos efeitos que o excesso de nutrientes causa aos recursos hídricos e ao meio ambiente como a eutrofização (BRASIL, 2007).

Entretanto, os números apresentados pela Pesquisa Nacional de Saneamento Básico divulgada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) no ano de 2000, revelam que pouco se fez, neste sentido, a nível nacional, nos últimos 20 anos. Pois desde o censo realizado em 1989 teve-se um aumento de 24% no número de municípios, enquanto que os investimentos em esgotamento sanitário foram da ordem de 10%. Em números mais palpáveis, em 1989 o Brasil contabilizava 47,3% dos municípios atendidos por rede de esgotamento sanitário, e onze anos mais tarde, 52,2%.

Considerando-se que o crescimento populacional girou em torno de 15% no mesmo período, de acordo com os censos de 1991 e 2000, pode-se concluir que este aumento é ilusório, pois devido ao crescimento populacional ser maior que os investimentos realizados neste setor, tem-se, na verdade, um maior número de pessoas, nos dias atuais, que não são atendidas pelo esgotamento sanitário do que se tinha no ano de 1989.

Nesse sentido, em seu segundo mandato, o governo do Presidente Luis Inácio Lula da Silva, lançou como uma das medidas do Plano de Aceleração do Crescimento (PAC), o investimento de mais de 115 bilhões de reais em obras de saneamento e habitação. Sendo que, deste montante, 71% se destinam a obras de saneamento em comunidades pobres e favelas. E segundo o boletim do ministério das cidades publicado no dia 03 de junho de 2009, em seu site, cerca de 15% das obras já encontram-se concluídas e 75% já foram iniciadas.

Assim, vê-se que apesar dos esforços recentes, por parte do governo, na área de saneamento, muito ainda precisa ser feito para se alcançar o objetivo de atender toda a população brasileira com as condições adequadas de saneamento. Pesquisas de tecnologias mais acessíveis e eficientes são necessárias para garantir que esta meta seja alcançada em um breve espaço de tempo.

Quando se fala em sistemas de tratamento de efluentes, a última palavra em tecnologia de tratamento é a utilização de membranas filtrantes, pois cada vez mais a legislação torna-se menos permissiva e a disponibilidade espacial mais restrita (GANDER et al., 2000).

Existem diversos tipos de aplicações da tecnologia de membranas, entretanto, uma que vem se destacando, são os biorreatores a membrana (MBR, do inglês, *membrane bioreactor*) que agregam a compacidade e facilidade dos reatores de lodos ativados, com a eficácia das membranas (VIANA, 2004; NG; KIM, 2008).

Nesses sistemas híbridos, ou seja, que agregam mais de um tipo de sistema de tratamento, os módulos de membrana, que geralmente são de micro e ultrafiltração, funcionam como uma barreira à saída da biomassa, o que possibilita um aumento do tempo de detenção celular (θ_c) do reator, otimizando ainda mais o processo de degradação, e garantindo um efluente final menos carregado em matéria orgânica, independentemente do tempo de retenção hidráulica (GANDER et al., 2000; VIANA, 2004).

O módulo de membranas, nesse tipo de reator, substitui o decantador secundário utilizado em sistemas de lodos ativados convencionais, com a vantagem de eliminar ainda patógenos e material sólido em suspensão (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001; PROVENZI, 2005).

Existem basicamente três tipos de biorreatores à membrana: biorreatores à membrana por fracionamento ou separação, de transferência de gás ou aeração e biorreatores para extração. No primeiro caso, que costuma ser o mais utilizado para o tratamento de efluentes, pois permite a retenção de culturas bacterianas e compostos de alta massa molar, o módulo de membranas pode estar localizado internamente ao reator mantendo-se submerso, ou externamente como mostra a Figura 1.

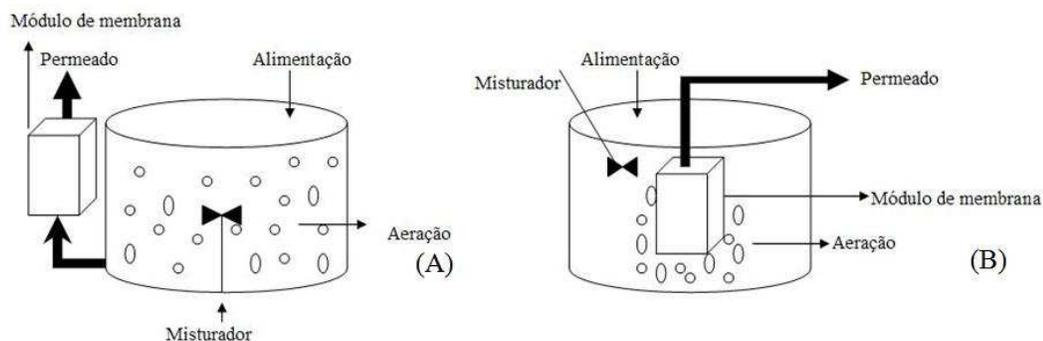


Figura 1. Esquema de um biorreator com módulo de membrana externa (A) e com módulo de membrana submersa (B) (Adaptado de SCHNEIDER, TSUTIYA, 2001).

Nos biorreatores de transferência de gás ou aeração, o processo foi desenvolvido utilizando culturas nitrificantes fixadas às membranas e permite que o oxigênio atravesse não só o biofilme como também a superfície filtrante. Por fim, os BRM para extração foram concebidos visando à remoção de componentes industriais tóxicos (ROTHERMUND et al., 1994; LIVINGSTON, 1994 apud PROVENZI, 2005).

A grande desvantagem da tecnologia de membranas, colocada pela literatura especializada, está no custo de instalação dessas unidades. Entretanto, estudos mais recentes revelam que devido a popularização da técnica seus custos para vazões superiores a 50.000 m³/dia já é competitivo com as demais tecnologias aplicadas em regiões em que se tem espaço reduzido ou necessidade de efluentes de boa qualidade (CHURCHOUSE; WILDGOOSE, 1999). No que se refere aos custos ligados à fase de operação, por exemplo, alguns estudos revelaram que estes podem ser inferiores aos valores referentes ao sistema de lodos ativados para a mesma vazão. Ainda, outros fatores que têm contribuído para a viabilização econômica desta tecnologia são a competição crescente entre as empresas fabricantes de membranas e o estudo cada vez mais intenso dos biorreatores (MAESTRI, 2007).

Neste contexto, este trabalho analisou o tratamento de efluentes domésticos visando verificar a potencialidade do efluente para reúso a partir do tratamento deste por um biorreator à membrana submersa em escala de bancada, acoplado a um tanque anóxico visando a pré-desnitrificação.

Esse estudo insere-se no esforço que vem sendo realizado pelo grupo de pesquisas do LaRA (Laboratório de Reúso de Águas) na busca de soluções eficazes que permitam o tratamento de efluentes, bem como a sua reutilização ou de seus subprodutos.

No que diz respeito a esfera legal, visa contribuir para que cada vez mais sejam garantidos os direitos de todo cidadão brasileiro de ter um “meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida”, como definido pelo artigo 225 da Constituição Brasileira.

Ainda, por tratar-se de um estudo que contempla a utilização dos recursos hídricos e visa contribuir para a preservação destes, vincula-se ao Plano Nacional dos Recursos Hídricos (PNRH) regulamentado pela lei 9433/97 e, apóia a iniciativa governamental no que diz respeito à promoção de melhorias contínuas para a proteção e uso racional deste recurso.

Esse trabalho é, ainda, assistido pela resolução 357/05 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) que dá diretrizes para a disposição final de efluentes nos corpos de água, pois contribui para que sejam garantidos os padrões de lançamento estabelecidos.

Do ponto de vista social, é de relevante significância, pois, possibilita que futuramente, por meio da aplicação desta técnica, contribua para uma melhoria da saúde da população como um todo. O uso dessa tecnologia pelas concessionárias e empresas responsáveis poderá viabilizar o alcance dos padrões estabelecidos pela legislação com maior eficiência e menor custo e área.

Assim, como objetivos deste trabalho, pretendeu-se avaliar a viabilidade da utilização da membrana testada para o tratamento de esgotos sanitários, obter a remoção de íons nitrito e nitrato residuais por meio da pré-desnitrificação e constatar se a remoção de nutrientes atingida atenderia os parâmetros de qualidade exigidos para a utilização do efluente tratado como água de reúso.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho foi avaliar a eficiência de um biorreator à membrana submersa em escala de bancada para o tratamento biológico de efluente sanitário, na remoção de carga orgânica e nutrientes visando a nitrificação e pré-desnitrificação do mesmo, além de verificar a potencialidade de aplicação do permeado para reúso.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Verificar o módulo de membranas de fibras-ocas utilizado no tratamento de efluente sanitário;
- ✓ Avaliar a eficiência do BRM em relação a desnitrificação;
- ✓ Avaliar as respostas do módulo de membranas frente às condições de esgoto e às condições operacionais estabelecidas;
- ✓ Avaliar os resultados obtidos em relação às características do efluente tratado comparando com a legislação ambiental e as normas de reúso.

3. ESTUDO DE RELEVÂNCIA

A fim de iniciar a revisão bibliográfica deste trabalho, foi realizado um estudo de relevância do tema visando identificar a quantidade de pesquisas já feitas sobre o assunto a ser estudado, bem como confirmar o ineditismo do projeto a ser executado.

Este foi realizado em abril de 2008 a partir da inserção em bancos de dados nacionais e internacionais das palavras-chave isoladas, e combinadas entre si obtendo o número de trabalhos previamente realizados na área de estudo.

Começou-se a pesquisa a partir das dissertações e teses elaboradas no próprio departamento da universidade (Tabela 1) expandindo-se a nível do campus, federal, latino-americano e mundial.

Três línguas foram contempladas nesta pesquisa, português, inglês e italiano, por serem estas, as línguas dominadas pela autora deste documento. As palavras-chave pesquisadas em português e seus correspondentes em cada uma das demais línguas, bem como os sites pesquisados, estão descritos na Tabela 2. As palavras-chave utilizadas em cada uma das línguas são apresentadas na legenda localizada na parte inferior da tabela.

Tabela 1. Matriz de Relevância respectiva às teses e dissertações publicadas pelo PPGEA no intervalo de 2004 a 2007.

| Palavra-Chave | Quantidade de trabalhos a respeito do assunto |
|-------------------------------|--|
| Desnitrificação | 0 |
| Recirculação | 0 |
| Esgoto Sanitário | 14 |
| BRM | 2 |
| Total | 16 |
| Esgoto Sanitário X BRM | 2 |

Tabela 2. Estudo de relevância partindo das palavras-chave em diversos bancos de dados a nível local, federal e internacional.

| Abrangência | Portal | Palavras-chave | | | | Cruzamentos | | | | | | |
|----------------------------|---|----------------|-------|-------|-------|-------------|------|-----|------|-----|-----|---------|
| | | A | B | C | D | A*B | A*C | A*D | B*C | B*D | C*D | A*B*C*D |
| Brasil | Banco de Teses da Capes | 74 | 388 | 653 | 30 | 0 | 0 | 0 | 24 | 0 | 0 | 0 |
| | Pergamum | 10 | 24 | 28 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| Brasil e Am. Latina | Scielo | 20 | 28 | 260 | 4 | 0 | 4 | 0 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| | Repidisca | 61 | 434 | 12962 | 15 | 6 | 211 | 2 | 211 | 0 | 14 | 0 |
| | Portal da Pesquisa | 1 | 57 | 2 | 5695 | 5056 | 66 | 66 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Internacional | Scopus (ingles) | 1228 | 17078 | 70132 | 1785 | 201 | 3137 | 105 | 577 | 23 | 604 | 5 |
| | Science Direct | 8 | 3081 | 3516 | 13710 | 619 | 58 | 697 | 44 | 157 | 14 | 236 |
| | Water Science and Technology | 464 | 34 | 1494 | 27 | 6 | 108 | 1 | 12 | 0 | 7 | 0 |
| | IWA – International Water Association | 486 | 35 | 1769 | 35 | 6 | 109 | 1 | 12 | 0 | 12 | 0 |
| | Libero* | 970 | 86500 | 12800 | 36100 | 361 | 571 | 33 | 3460 | 150 | 103 | 6 |
| | arianna.libero.it/ Virgilio* search.alice.it/ | 980 | 86500 | 12800 | 36100 | 361 | 571 | 33 | 3450 | 150 | 103 | 6 |

* Foram consideradas somente as páginas em italiano.
(PDF): Arquivos pesquisados somente para esta extensão.
A: Desnitrificação/ Denitrification/Denitrificazione
B: Recirculação/Recirculation/circolazione
C: Esgoto Sanitário/Wastewater/acque reflue
D: BRM/MBR/MBR

Analisando-se as matrizes de relevância, percebe-se que não há nenhum trabalho realizado a respeito desse assunto na Universidade Federal de Santa Catarina (Tabela 2), e que as palavras-chave isoladamente, são bastante citadas em todos os bancos de pesquisa. Entretanto, ao realizar-se os cruzamentos, observa-se que são poucos os trabalhos realizados no Brasil envolvendo esse assunto.

A nível mundial, os estudos são encontrados em maior quantidade, entretanto, ainda assim, são poucos os documentos localizados que apresentam todas as palavras-chave utilizadas, comprovando a relevância dessa pesquisa.

No que se refere ao histórico do departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC envolvendo o estudo da tecnologia de membranas para o tratamento de esgotos domésticos, quatro trabalhos são apontados. O trabalho de Andrade (2001) que foi pioneiro nesse departamento e utilizou membranas como pós-tratamento de efluentes sanitários, o de Pelegrin (2004) que estudou o processo de microfiltração tangencial após tratamento biológico (lodo ativado), o de Provenzi (2005) que avaliou a colmatação de membranas em reatores do tipo BRM, e por fim, o de Maestri (2007), que estudou essa tecnologia como uma alternativa para tratamento de esgotos domésticos. O presente trabalho tem como meta potencializar o tratamento de efluentes, adicionando a remoção de nitrogênio que, segundo diversos autores, é eliminado no permeado caso o efluente não seja submetido ao processo de desnitrificação.

4. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho está organizado em 9 capítulos. Em que o primeiro capítulo trata da apresentação e introdução dos princípios básicos do assunto que envolve a pesquisa e as justificativas para a realização deste. No capítulo 2 são apresentados os objetivos da pesquisa. O estudo da relevância do tema é abordado no capítulo 3. O presente capítulo trata da organização do trabalho e o quinto traz uma fundamentação teórica sobre os conceitos utilizados para a execução da pesquisa. No sexto capítulo apresenta-se a contextualização em que foi realizado o experimento, as peculiaridades técnicas do reator monitorado e a metodologia utilizada para a realização desse trabalho. O sétimo capítulo expõe os resultados encontrados e os discute à luz da literatura. Por fim, no oitavo capítulo, traz-se a conclusão e as recomendações para estudos futuros baseados nos erros e dificuldades encontradas. As referências bibliográficas são apresentadas no nono capítulo.

5. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A Fundamentação teórica inicia com uma breve exposição sobre a tecnologia de membranas e retrata os tipos, modelos e materiais em que são apresentadas. Em seguida, relata como surgiu a tecnologia dos Biorreatores à membrana, seu desenvolvimento por volta dos anos 70, bem como o seu modo de funcionamento, os arranjos e os principais fatores que influenciam na sua operação. Por fim, são elucidados os processos biológicos de nitrificação e desnitrificação, processos estes que fazem parte do tratamento de efluentes e os que compõem o objetivo central deste trabalho.

5.1 MEMBRANAS

As membranas consistem em uma interface fina e discreta através da qual tem-se a permeação de espécies químicas. Isso porque, certos tipos de substâncias, devido às suas propriedades físicas como tamanho, forma, etc., passam com maior facilidade que outras, permitindo a separação destas (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001;CZEKAJ, 2003).

As membranas distinguem-se dos filtros apenas por uma questão de nomenclatura. Convencionou-se chamar de membranas apenas estruturas cujo permeado são espécies coloidais ou dissolvidas, enquanto que filtros são estruturas que separam partículas em suspensão. Além disso, certos tipos de membrana não separam o permeado apenas por meio de seu tamanho físico, mas pelo seu peso molecular medido em Daltons (Da), como é o caso da ultrafiltração (STEPHENSON et al., 2000; CZEKAJ, 2003).

Existe uma grande variedade de materiais disponíveis para a composição das membranas, o que faz com que estas se diferenciem tanto na sua composição química como na sua estrutura física. Tudo depende do processo de fabricação utilizado e a finalidade de aplicação, como o tamanho dos poros e espessura da membrana, por exemplo. As membranas são disponibilizadas em módulos que agregam diversas membranas formando uma estrutura que possibilita a adição de pressão para gerar o fluxo de permeação, bem como o vácuo e a corrente elétrica (SCHNEIDER; TSUTYIA, 2001).

Essa interface (membrana) pode ser homogênea, ou seja, uniforme na composição e estrutura, ou pode se apresentar heterogênea química e fisicamente, sendo formada por mais de um material ou contendo poros de dimensões variáveis. Entretanto, segundo Stephenson et al. (2000), o mecanismo pelo qual a separação é atingida representa a propriedade de maior importância no processo de separação por membranas e não a sua estrutura.

Neste sentido, as membranas podem ser divididas pela densidade e porosidade. Na primeira, para efetuar a separação, são utilizadas interações físico-químicas entre os componentes da membrana e do permeado, como exemplo, a pressão, a concentração ou o gradiente elétrico. Alguns processos que utilizam este tipo de separação não porosa, ou densa, são: a osmose reversa, a ultrafiltração e a eletrodialise. Processos estes, que são capazes, por exemplo, de separar íons (CZEKAJ, 2003; SCHNEIDER; TSUTYIA, 2001; STEPHENSON et al., 2000).

Nos processos de separação por porosidade, as partículas são separadas apenas pelo tamanho das mesmas. Desta forma, se a partícula for maior que o maior poro da membrana, ela será retida, e, se esta for menor que os poros da mesma, será filtrada. As dimensões dos poros das membranas variam de 0,01 a 10 μm (CZEKAJ, 2003).

Adicionado a estes dois tipos de separação, tem-se a atribuição de cargas à superfície das membranas, em que se utilizam preferencialmente os processos de separação por porosidade. Isso se deve ao fato de que a característica que regula o processo de separação, neste caso, é basicamente a concentração dos íons presentes na solução. A carga aplicada na membrana, não se deve, portanto, à estrutura física da mesma (CZEKAJ, 2003).

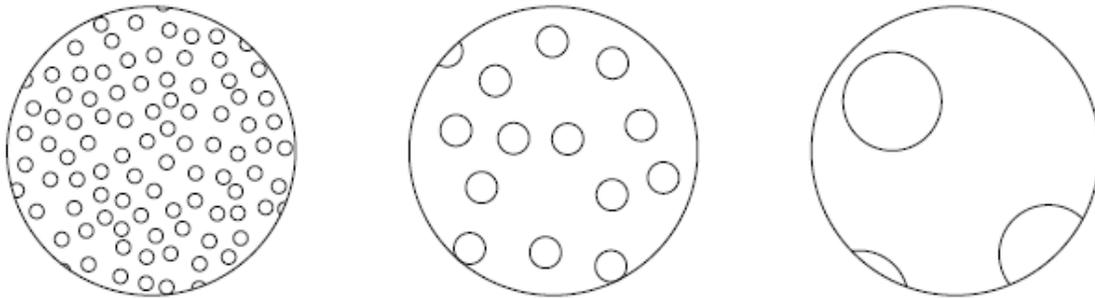
5.1.1 Porosidade e Permeabilidade

A porosidade das membranas comercializadas atualmente não é regular. Isso porque, para a produção em grande escala, o processo de fabricação de membranas com poros regulares não é economicamente viável. Assim, o diâmetro dos poros das membranas utilizadas para o tratamento de águas e efluentes é variável. Via de regra, cerca de 90% dos poros têm diâmetro igual ou inferior ao apontado pelo fabricante (CZEKAJ, 2003).

É interessante lembrar que a porosidade está relacionada à quantidade de espaços vazios na membrana. Por outro lado, a permeabilidade das membranas refere-se à facilidade com que o permeado consegue atravessar a camada filtrante. Portanto, o aumento da permeabilidade é

linearmente relacionado com a largura da camada filtrante, a distribuição dos poros e com o tamanho dos mesmos (SCHNEIDER; TSUTYIA, 2001; STEPHENSON et al., 2000).

A relação entre o tamanho dos poros e a porosidade é peculiar, pois quando se tem uma membrana com poucos poros de diâmetro grande e outra, ao contrário, com um número maior de poros de diâmetro reduzido, ter-se-á uma diferença na permeabilidade entre elas, entretanto as suas porosidades podem manter-se iguais. No exemplo abaixo, têm-se três superfícies de membrana com tamanho de poros variável, mas com igual porosidade (Figura 2).



Fonte: CZEKAJ, 2003.

Figura 2. Membranas com porosidade idêntica, mas tamanho de poros e permeabilidade diferentes.

Na prática, a permeabilidade da membrana é determinada pelo monitoramento da pressão transmembrana em função do tempo estabelecido um determinado fluxo de permeação constante (KIM et al., 2008). Matematicamente a equação mais comum para a descrição de fluxos em capilares ou meios porosos é dada pela lei de Henry Darcy (Equação 1):

$$J = Q/A_{memb} = PTM/v.R_{tot} \quad \text{Eq. 1}$$

Em que:

J = fluxo ($m^3/m^2.h$)

Q = volume do fluxo (m^3/h)

A_{memb} = área superficial da membrana (m^2)

PTM = Pressão Transmembrana (Pa)

v = Viscosidade Dinâmica (Pa/s)

R_{tot} = Resistência Total (m)

Em sistemas que utilizam membranas, deve-se alterar a equação para adicionar as três resistências que atuam sobre o sistema. Dessa forma, a resistência total é dividida em (Equação 2):

$$J = Q/A_{memb} = PTM/v.(R_{interna} + R_{torta} + R_{membrana}) \quad \text{Eq. 2}$$

A $R_{interna}$ diz respeito à adsorção e bloqueamento de partículas dentro dos poros da membrana, a R_{torta} refere-se à resistência promovida pela camada de microorganismos que se depositam na superfície e a formação de camada mucilaginosa; e, por fim, a $R_{membrana}$ está relacionada com a resistência criada pela própria membrana (MAESTRI, 2007).

Jiang et al. (2003) afirmaram que, em certos casos, a resistência da torta pode ser a principal responsável pelo mecanismo de *fouling*. Lee et al. (2000 apud JIANG et al., 2003) reportaram que as respectivas porcentagens das resistências da torta, da membrana e interna para a resistência total são 12%, 80% e 8%. Por fim, Livingston e Trivedi (2005) afirmaram que a resistência da torta, em alguns casos, pode ser responsável por cerca de 90% da resistência total de filtração.

Esses dados são importantes porque, a partir do cálculo das resistências totais antes e após a limpeza das membranas e durante a operação, pode-se calcular a perda de sua capacidade de filtração e, portanto, os efeitos da colmatação irreversível.

Sabendo-se que a permeabilidade da membrana está intrinsecamente relacionada ao tamanho dos poros tem-se a categorização destas em membranas de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa.

5.1.1.1 Microfiltração

As membranas de microfiltração são capazes de remover materiais suspensos com tamanho de 0,1 a 10 μm (100 a 10.000 nm). É um processo estabelecido e aplicado em estações no mundo inteiro desde os anos 80, assim como a ultrafiltração e a osmose reversa (CZEKAJ, 2003; STEPHENSON et al., 2000).

Um exemplo bem sucedido de aplicação de microfiltração em escala próxima a real foi o de Grelôt et al. (2009) que operaram um BRM com módulos de membrana plana, com

porosidade nominal de 0,2 μm e volume no tanque com membranas de 2,6 m^3 e obtiveram a remoção de 55% de nitrogênio e 96,6% de DQO.

O processo de fabricação mais aplicado na confecção deste tipo de membrana é através da utilização de solventes. Dado o fato dessas serem relativamente abertas, a pressão transmembrana utilizada geralmente é baixa não ultrapassando 3 bar (SCHNEIDER; TSUTUYIA, 2001; MERIN; DAUFIN, 1989 apud SOUTO et al., 2005).

5.1.1.2 Ultrafiltração

A ultrafiltração (UF) é um processo de separação por membranas, utilizado quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas (CZEKAJ, 2003). A primeira utilização do termo ultrafiltração data da década de 1920, quando foi empregado para descrever as membranas coloidais existentes naquele tempo. Em escala comercial, o uso deste tipo de membrana datam da década de 80, na Flórida – EUA, para a remoção de dureza e, na Noruega, na remoção de cor em zonas com presença de turfa.

As membranas para ultrafiltração são geralmente assimétricas e possuem diâmetro dos poros entre 2 e 100 nm sendo, portanto, mais fechadas do que as membranas de microfiltração (Tabela 3). Quando utilizadas para a separação de gases, deve-se utilizar membranas de UF com poros de diâmetro inferior a 1 nm (SOUTO et al., 2005).

A maior causa de entupimento nesse tipo de membranas é ocasionada pelo acúmulo de macromoléculas polarizadas com carga oposta àquela aplicada na superfície da mesma, o que gera uma deposição de material sobre esta (CZEKAJ, 2003).

5.1.1.3 Nanofiltração

Na nanofiltração a porosidade nominal pode variar de 0,5 e 5 nm retendo moléculas cujo peso varia de 200 a 1000 Daltons (Da), sendo possível a separação de íons divalentes, trivalentes e de moléculas orgânicas cujo tamanho seja superior ao tamanho médio dos poros da membrana (SEYMOUR; HAROLD; VENKATARAMAN, 1991 apud SOUTO et al., 2005, SCHNEIDER; TSUTUYIA, 2001; CZEKAJ, 2003).

5.1.1.4 Osmose Reversa

A osmose reversa é indicada quando se pretende reter solutos com baixo peso molecular, como íons monovalentes, tais como o sódio e o cloro. Dado ao tamanho reduzido de tais partículas, seus poros tem tamanho inferior a 1 nm sendo visível somente em microscópios especializados (JUDD, 2006).

Sua viabilização comercial só foi possível graças a incentivos às pesquisas na área, que foram concedidos pelo Departamento do Interior dos Estados Unidos da América por meio da Secretaria de Águas Salinas (OSW – *Office of saline water*), o que ainda potencializou o desenvolvimento da micro e ultrafiltração (CZEKAJ, 2003).

Foi o primeiro processo de separação por membranas vendido em uma escala comercial relevante, e sua principal aplicação no mercado atual é a dessalinização. Entretanto, vem sendo considerada para a produção de água ultrapura a partir de águas de abastecimento municipal. A pressão aplicada na osmose reversa reduziu conforme o avanço da tecnologia devido aos progressos em relação à permeabilidade e ao manejo de resíduos, o que permitiu também uma redução nos custos de operação (CZEKAJ, 2003).

5.1.1.5 Eletrodialise

A eletrodialise trata-se de um processo de separação por gradiente de potencial elétrico o qual separa os íons carregados através de membranas seletivas também carregadas. Estas são empilhadas e, em cada uma das pilhas, tem-se centenas de células formadas por um par de membranas em que ocorre a troca catiônica e aniônica. Assim, as membranas carregadas positivamente são permeáveis à passagem de cátions e impermeáveis à passagem de ânions. Já as membranas carregadas negativamente, permitem a passagem de ânions e impedem a passagem de cátions.

O desenvolvimento desta técnica foi financiado pela OSW, sendo o módulo apresentado na maioria das vezes com configurações de membrana em placas (planas) (SCHNEIDER; TSUTYIA, 2001;CZEKAJ, 2003).

Sua aplicação é vista nas mais diversas áreas de atuação e, assim como a osmose reversa, na dessalinização. Ainda, no Japão, utiliza-se para concentrar o sal da água do mar a fim de utilizá-lo na indústria. Sua limpeza é feita por meio da troca de polarização dos eletrodos e geralmente deve ser realizada a cada 15 a 20 minutos (CZEKAJ, 2003).

Na Figura 3, compara-se o tamanho das membranas e sua capacidade de separação de solutos.

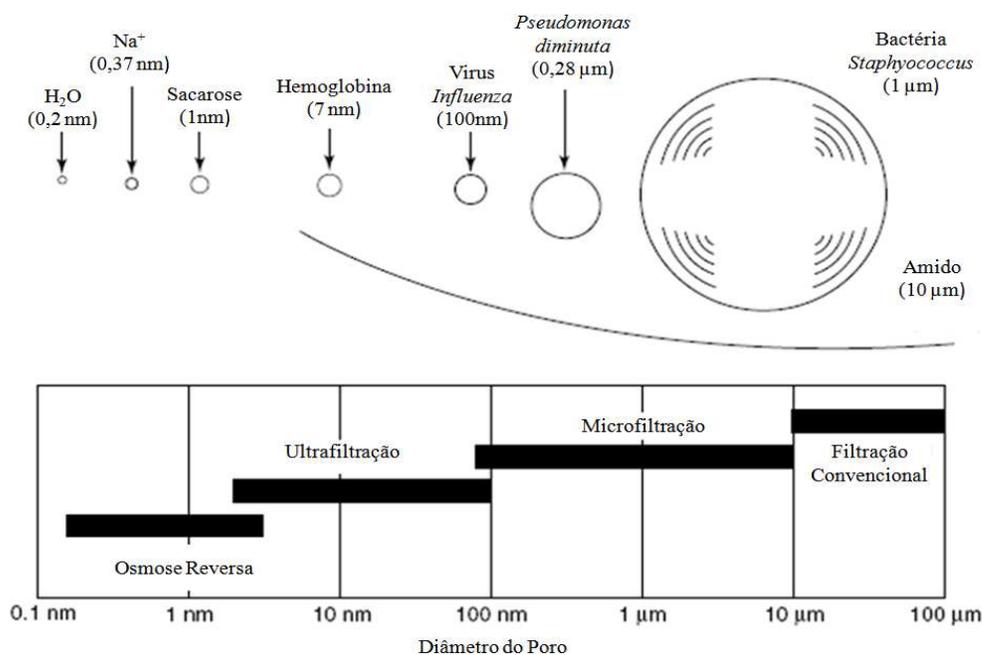


Figura 3. Comparação do tamanho de diversos organismos e moléculas com a porosidade nominal das membranas (Adaptado de HABERT et al., 1997).

5.1.2 Características das Membranas

5.1.2.1 Forma

Atualmente, como já exposto, as membranas são comercializadas em larga escala na forma de módulos que agrupam diversas membranas, aumentando a eficiência por meio da maximização da área filtrante. O módulo é considerado o elemento básico de um sistema, pois agrupa todas as estruturas necessárias para garantir a separação por membranas. Neste, deve-se priorizar a mínima acumulação de resíduos e maximizar a superfície filtrante em relação ao volume do módulo (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

Czejak (2003) afirma que, no início, tinham-se duas configurações de módulos utilizadas: as folhas planas e os cilindros, mas devido ao seu alto custo de produção foram substituídos, e, hoje os módulos mais comercializados são os de fibra-oca e os espirais.

5.1.2.1.1 Módulo com placas

O módulo com placas foi uma das primeiras configurações a ser elaborada baseada nos modelos de filtros. Consiste em um empilhamento de diversas membranas planas separadas por uma placa suporte através das quais o permeado flui (Figura 4C).

As placas que formam o módulo podem ser dispostas na vertical ou horizontal, e tem diversas aplicações no tratamento de água por ultrafiltração, osmose reversa, nanofiltração e no tratamento de esgotos em biorreatores à membrana com módulos submersos (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001; MAESTRI, 2007).

Os preços altos e inflexíveis aliados à falta de seu desenvolvimento tecnológico fizeram com que esta tecnologia praticamente sumisse do mercado entre os anos de 1989 a 1995. Entretanto, atualmente, tem-se novos *designs* de módulos com placas robustos e compactos capazes de tolerar até 100 bar de pressão, utilizados, por exemplo, para dessalinização de água em navios (WAGNER, 2001).

5.1.2.1.2 Módulos de Fibra Oca

A tecnologia de conformação de fibra oca foi desenvolvida na década de 1960 e agregada a sua posterior comercialização pelas empresas Dow, Monsanto e DuPont, pode ser considerado um dos eventos mais importantes na história da tecnologia de membranas (BAKER, 2004).

Wagner (2001) afirma que é um sistema bem similar aos tubulares (descrito no próximo item) diferenciando-se deste pelo fato de as fibras jamais possuírem sustentação. Uma das principais vantagens da utilização de membranas de fibra-oca é a sua alta área específica (m^2/m^3) o que possibilita, uma boa área de filtração em um pequeno espaço.

As fibras variam de 50 μm a 3000 μm de diâmetro e dependendo deste, recebem nomes e aplicações específicas. As fibras chamadas capilares possuem diâmetros superiores a 500 μm , as fibras entre 200 e 500 μm são preferencialmente utilizadas no processos de separação de gases e o sentido de filtração costuma ser de dentro para fora da fibra. As chamadas fibras ocas finas, por sua vez, compreendem diâmetros entre 50 a 200 μm e a filtração ocorre no sentido de fora para dentro da fibra (BAKER, 2004).

O módulo de fibra oca consiste em pequenos cilindros vedados em ambas as extremidades por uma resina epóxi ou outro material, que também tem a função de separar os compartimentos de água bruta e fluido permeado (Figura 4B). A quantidade de fibras pode variar de algumas centenas a dezenas de milhares dependendo do tamanho da unidade de tratamento e do fabricante (MAESTRI, 2007).

Esses módulos são considerados os mais acessíveis economicamente por unidade de área de membrana, e as desvantagens estão na necessidade de pré-filtração e no baixo fluxo que pode ser aplicado nestes dispositivos quando comparados àqueles aplicados em membranas planas, por exemplo (JUDD, 2006; CZEKAJ, 2003; WAGNER, 2001).

5.1.2.1.3 Módulos Tubulares

Os módulos tubulares consistem em tubos menores entre 0,5 e 1 cm de diâmetro que estão dispostos dentro de um tubo maior que abriga cerca de 6 a 7 dessas unidades (Figura 4D). Os poros da membrana têm diâmetro superior a 3 μm e seu custo operacional varia de acordo com o tipo de aplicação e as características do mesmo (CZEJAK, 2003).

É a conformação mais utilizada na comercialização de membranas inorgânicas devido ao seu *design* simples. Suas vantagens devem-se à sua ótima fluidez hidrodinâmica e tolerância a altas concentrações de sólidos suspensos. A principal desvantagem deve-se à sua baixa área de membrana em relação ao volume do módulo (MAESTRI, 2007; CZEKAJ, 2003; WAGNER, 2001).

5.1.2.1.4 Módulos Espirais

O módulo espiral foi a primeira configuração a ser executada focalizando sua utilização como rins artificiais. Mais tarde, passou a ser usado no processo de osmose reversa visando a dessalinização de água. Entretanto, seu processo de fabricação é custoso e tem sido reduzido ao longo dos anos (CZEKAJ, 2003; WAGNER, 2001).

Neste, o módulo espiral é situado dentro de um recipiente tubular pressurizado e há uma camada de gás que circula por entre as membranas ao longo da espiral. A solução escoou pela superfície da membrana fazendo um caminho espiral e depois de filtrada é coletada por um tubo interno central (Figura 4A).

Módulos em escala comercial têm aproximadamente de 1 a 1,5 m de comprimento e diâmetro de 10 a 30 cm (SCHNEIDER; TSUTYIA, 2001; CZEJAK, 2003; PROVENZI, 2005).

É o modelo mais utilizado em aplicações que utilizam pressões intermediárias e altas como é o caso da osmose reversa e da nanofiltração. Tolerância a temperaturas altas e pH extremos, no entanto, a comercialização de membranas espirais com estas características está limitada a poucas companhias (WAGNER, 2001; MAESTRI, 2007).

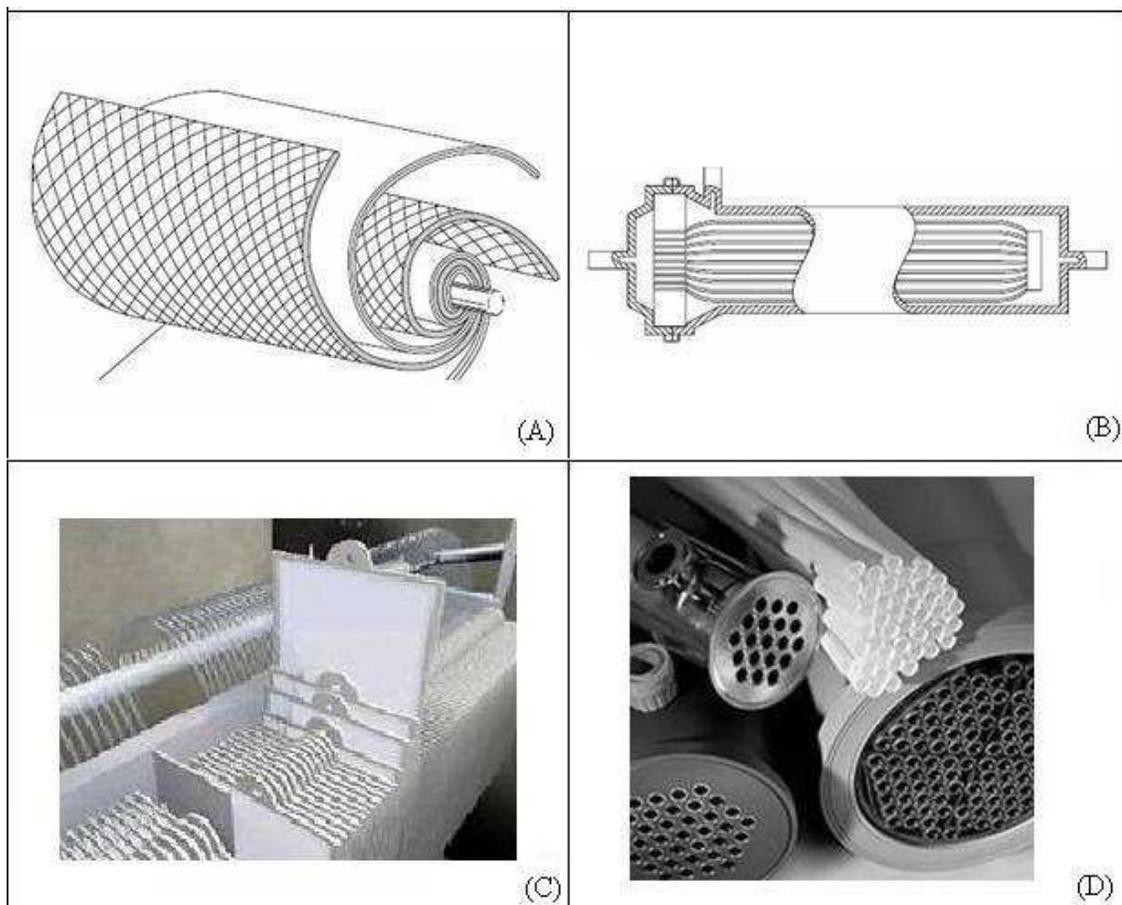


Figura 4. (A) Módulo de membrana espiral (CZEKAJ, 2003); (B) Módulo de membrana de fibra oca (CZEKAJ, 2003); (C) Módulo de membrana em placas (CENTROPROJEKT DO BRASIL, 2004 APUD MAESTRI, 2007); (D) Módulo de membrana tubular (BERGHOF, 2008).

Um exemplo de trabalho que compilou dados da utilização de membranas em biorreatores espalhados por toda a Europa é o de Lesjean (2008) que, constatou que a aplicação da tecnologia de membranas é crescente e que os biorreatores à membrana constituem a melhor tecnologia disponível para o tratamento de efluentes industriais.

5.1.3 Simetria

Na história da confecção de membranas orgânicas a chamada primeira geração de membranas era caracterizada pela simetria, com poros praticamente cilíndricos que perfuravam a membrana de um extremo ao outro. Entretanto, esse procedimento não apresentava viabilidade para ser utilizado em produção de escala industrial, e a sua produtividade era

reduzida, uma vez que o número de poros ficava limitado, visando evitar a danificação do material pela pressão aplicada (SCHNEIDER; TSUTYIA, 2001, CZEKAJ, 2003).

O desenvolvimento das técnicas de fabricação de membranas assimétricas, ou anisotrópicas (de segunda geração), foi um grande marco na história da tecnologia de membranas. Entretanto, não resistiam bem às altas temperaturas, valores extremos de pH e eram geralmente feitas de um único tipo de polímero (MAESTRI, 2007).

As membranas atuais, ou de terceira geração, são também assimétricas, mas diferenciam-se das anteriores por serem compostas. Ou seja, apresentam uma superfície fina (membrana filtrante) apoiada em uma subestrutura densa, porosa, mais espaçada e espessa (CZEKAJ, 2003; MAESTRI, 2007).

Estas duas partes podem ser confeccionadas conjuntamente ou separadas, e a permeabilidade da membrana é relacionada apenas com a superfície fina, sendo que a subestrutura serve apenas para apoio mecânico. As vantagens das membranas assimétricas tal como o custo e os altos fluxos possíveis de ser aplicados, possibilitam que estas sejam utilizadas na maioria dos processos com utilização de membranas (SCHNEIDER; TSUTYIA, 2001; CZEKAJ, 2003).

5.1.4 Materiais

As membranas podem ser confeccionadas de material orgânico (polimérica) ou inorgânico (metal ou cerâmica). De acordo com a natureza exata de sua composição ou mesmo da forma como este é processado, tem-se uma variação da estrutura física da superfície filtrante. Assim, duas membranas fabricadas pelo mesmo material podem ter características diversas (GANDER et al., 2000; STEPHENSON et al., 2000).

A maioria das membranas utilizadas comercialmente são poliméricas, devido ao seu custo mais acessível. Entretanto, nos últimos anos, membranas confeccionadas com materiais menos usuais (cerâmica e metal) estão sendo cada vez mais procuradas devido às peculiaridades do uso para que se destinam (SCHNEIDER; TSUTYIA, 2003; CZEKAJ, 2003).

No caso das membranas inorgânicas, estas são formadas por meio do pressionamento do material contra uma superfície porosa pré-confeccionada, o que costuma ser um processo oneroso. Assim, é basicamente este fator que faz com que membranas cerâmicas e metálicas sejam mais custosas (STEPHENSON et al., 2000).

Já as membranas poliméricas são produzidas pela técnica de inversão de fases a partir da precipitação imersa do polímero, o que se trata de um processo relativamente mais simples e, portanto, acessível. Entretanto, tais membranas são limitadas no que se refere à permeabilidade, à força mecânica e a isoporosidade (PEREIRA; NOBREGA; BORGES, 2001; STEPHENSON et al., 2000).

No que se refere ao custo das membranas, este não está só relacionado com o material que a compõe, mas também com a facilidade pela qual podem ser obtidos os poros desejados, e com a precisão referente ao tamanho dos mesmos (isoporosidade).

5.1.4.1 Cerâmica

Há diversas companhias que comercializam membranas cerâmicas para ultrafiltração e microfiltração, sendo que as membranas microporosas são geralmente produzidas a partir de óxidos de alumínio, titânio ou sílica (BAKER, 2004).

As membranas cerâmicas são consideradas resistentes ao acúmulo de materiais em sua superfície, pois podem manter fluxos altos sem que haja quase nenhuma deposição. Ainda dentre as vantagens, possuem boa resistência a solventes e são uma alternativa para aplicações em que se necessita de estabilidade térmica ou que a membrana seja quimicamente inerte (BAKER, 2004).

Casos mais comuns de sua aplicação são em indústrias de alimentos, biotecnologia e de produtos farmacêuticos, nas quais é necessária a limpeza e esterilização constante com a utilização de químicos fortes (BAKER, 2004).

Entretanto, atualmente, seu custo ainda encontra-se muito elevado comparado aos materiais poliméricos utilizados. Assim, é utilizada, em casos em que o produto a ser filtrado a exige. Como exemplo, tem-se a possibilidade de reação da substância com o material constituinte

das membranas, o que não acontece com a cerâmica, por ser inerte, ou a necessidade de aplicação de altas temperaturas. Acredita-se que a expansão dos processos utilizando este tipo de material só será viabilizada caso haja um decréscimo substancial nos custos deste tipo de membrana (CZEKAJ, 2003; WAGNER, 2001).

5.1.4.2 Metais

Assim como as membranas cerâmicas, as membranas metálicas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas e, segundo Baker (2004), há registros de sua utilização ainda na década de 50 e 60 para a separação de hidrogênio em uma refinaria. Entretanto, para conseguir a filtração era necessário operar-se a uma temperatura e pressão bastante elevadas (cerca de 370 °C e pressão de 450 psi). Dessa forma, as condições de operação e o custo elevado das membranas, que chega a ser 50 vezes maior àquele necessário para a utilização de membranas poliméricas para a mesma finalidade, continuam a ser empecilhos para o crescimento do uso de membranas metálicas (BAKER, 2004).

As membranas metálicas são confeccionadas com metais densos, principalmente o Paládio (Pd), e seu uso refere-se à separação de moléculas de hidrogênio de outras misturas gasosas e está em desenvolvimento o processo de transporte facilitado para filmes líquidos emulsificados, com aplicação comercial nas indústrias de alimentos e bebidas (CZEKAJ, 2003).

Como pode ser notado, as membranas metálicas têm usos bastante específicos como os relacionados acima. Entretanto, os usos de membranas metálicas não são compatíveis com aqueles indicados à aplicação de Biorreatores à membrana (JUDD, 2006).

5.1.4.3 Polimérica

Existe uma grande variedade de polímeros que são usados na confecção de membranas. Segundo estudos realizados, a variação do material pode alterar o seu desempenho principalmente no que se refere à permeação e a pressão transmembrana. Entre os materiais mais comuns utilizados na sua fabricação, segundo Stephenson et al. (2000) e Schneider e Tsutyia (2001), estão: Acetato de Celulose; Polietileno; Polipropileno; Polissulfona;

Polietersulfona; Polivinilpirrolidona; Poliacrilonitrila; Poliamida; Poliacrilamida; Polivinildenefluorido.

5.1.5 Tipos de Filtração

O processo de filtração com membranas pode ocorrer de forma frontal ou tangencial. Na filtração frontal, também chamada de *dead-end*, o fluxo do fluido a ser filtrado é perpendicular à superfície da membrana (Figura 5). Neste, geralmente acontece um acúmulo de material próximo a superfície da membrana ocasionando maior colmatação em menor espaço de tempo, o que dificulta a operação desses processos (PROVENZI, 2005).

Na filtração tangencial, também denominada *cross-flow* (Figura 5), o fluxo é paralelo à superfície da membrana. Portanto, o próprio fluxo auxilia no carreamento do material particulado evitando acúmulos e permitindo maior distanciamento entre as limpezas (VIANA, 2004).

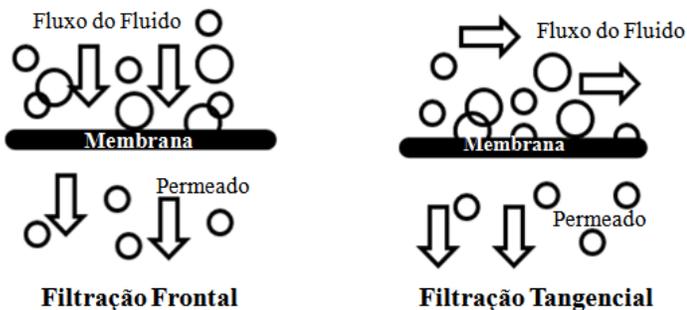


Figura 5. Diagrama representativo da Filtração Frontal e Tangencial (Adaptado de Koros et al., 1996).

5.2 BIORREATORES À MEMBRANA (BRM)

Para acatar os parâmetros estabelecidos por lei, que estão cada vez mais restritivos devido à escassez de água, e ainda, devido à cobrança pelo uso, cada vez mais as indústrias e concessionárias responsáveis pelo tratamento de águas residuárias buscam alternativas para o reaproveitamento visando evitar o desperdício e reduzir os custos de operação.

Neste sentido, a tecnologia de biorreatores à membrana (BRM) vem atender esta necessidade, pois confere ao efluente uma qualidade que não só acata a legislação, mas viabiliza a sua reutilização para diversos fins. Essa tecnologia desenvolve de forma eficaz a função de tratamento terciário com a vantagem de reter organismos patogênicos (TILL; MALLIA, 2001). Sendo considerada, por exemplo, por Churchouse e Wildgoose (1999), como uma boa alternativa para o tratamento de efluentes.

Apesar de ser uma tecnologia considerada recente, ela já vem sendo desenvolvida há alguns anos. O primeiro registro de utilização de membranas para o tratamento de águas residuárias data dos anos 1960, quando a companhia Dorr-Oliver desenvolveu o MST system (Membrane Sewage Treatment), o qual trabalhava com membrana plana de ultrafiltração (SMITH; DI GREGORIO; TALCOTT, 1969 apud LE-CLECH; CHEN; FANE, 2006; JUDD, 2006).

Em seguida, em 1969, a ultrafiltração foi testada como substituta ao decantador secundário em sistemas convencionais de lodos ativados por Smith et al. (1969 apud STEPHENSON et al., 2000). Em 1970, Hardt et al. (1970 apud STEPHENSON et al. 2000) usou um biorreator aeróbio de 10 litros para tratar esgoto sintético utilizando ultrafiltração como polimento final. Já a sua aplicação comercial, só foi viabilizada ao mercado japonês no ano de 1970, a partir de uma parceria entre a Dorr-Oliver e a Sanki Engineering Co. Ltd.

Na mesma década de 1970, a Thetford Systems, atualmente parte da Zenon Environmental, lançou a sua versão do sistema de separação com membrana externa, nomeado processo Cycle-Let e continuou a aprimorar a tecnologia desenvolvida pela Dorr-Oliver durante o fim da década de 1980 e início dos anos 90 (JUDD, 2006; STEPHENSON et al., 2000).

O governo japonês, por meio do programa Acqua Renaissance (1989), também desempenhou um importante papel no desenvolvimento de BRM apoiando algumas companhias participantes no aprimoramento de suas tecnologias. A Kubota, por exemplo, graças a este incentivo, conseguiu desenvolver um BRM com membrana plana submersa, e hoje é uma das maiores companhias no ramo de biorreatores à membrana (CHURCHOUSE; WILDGOOSE, 1999). Neste mesmo ano, Yamamoto et al. (1989 apud STEPHENSON et al., 2000) utilizaram pela primeira vez um biorreator com módulo de membrana submerso, que segundo Clech, Chen e Fane (2006) foi um marco no desenvolvimento da tecnologia de BRM.

O primeiro biorreator à membrana em escala real foi instalado na América do Norte no final dos anos 1970 e mais tarde, no Japão, já no início dos anos 1980. Na Europa, tal inclusão só ocorreu em meados dos anos 1990 (STEPHENSON et al., 2000). Cerca de 23 anos depois, Aya (1994 apud STEPHENSON et al, 2000) reportou a existência de 39 destes módulos já instalados e em operação para o tratamento, tanto de efluentes sanitários como industriais.

Atualmente, os biorreatores à membrana estão dispersos pelo mundo inteiro, contabilizando mais de 2200 unidades em operação ou construção no ano de 2006 (YANG; CICEK; JOHN, 2006). Segundo o Global Water Awards (2008) o maior biorreator à membrana existente no mundo localiza-se na Ilha de Jumeirah, na cidade de Dubai, Emirados Árabes Unidos que tem uma capacidade de 220.000 m³/dia. As maiores unidades distribuem-se entre o Canadá, Reino Unido, Estados Unidos da América e Egito. Estes tratam todo o tipo de efluentes com destaque para sua utilização inclusive em indústrias de alimentos e bebidas que possuem uma alta Demanda Química de Oxigênio (DQO) (KEMPEN; JONGE; GERAATS, 2001; PEARCE, 2008a).

A Figura 6 ilustra a distribuição de BRM no mundo e por setores industriais de aplicação na União Européia, corporações estas que encontram-se principalmente na Alemanha, Reino Unido e Holanda, países que respondem pela maior parte dos BRM em operação deste grupo (KEMPEN; JONGE; GERAATS, 2001).

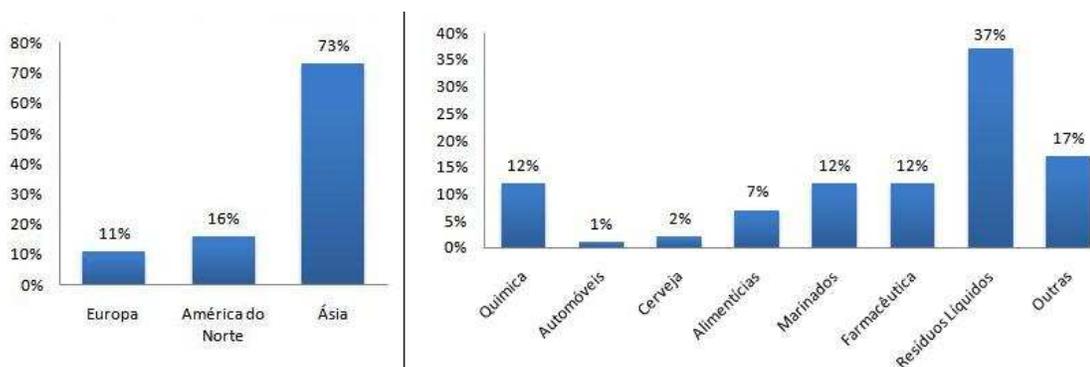


Figura 6. Distribuição de biorreatores no mundo (à esquerda) e por ramo industrial de aplicação na União Européia (à direita) adaptado de Pearce (2008a).

No Brasil, não existem reatores em escala real operantes, mas diversos estudos vêm sendo realizados nas universidades em escalas menores. Entre estas estão a Universidade de São Paulo (USP) em São Paulo, a Universidade Estadual de Maringá (UEM) no Paraná, a

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), que conta inclusive com uma empresa de confecção de membranas.

Segundo Stephenson et al. (2000) cerca de 98% dos processos de separação por membranas combinam esta tecnologia com processos aeróbios de tratamento ao invés de anaeróbios, e Le-Clech, Chen e Fane (2006) afirmam que a maioria dos sistemas tem o módulo de membrana submerso devido a redução dos custos com energia que essa tecnologia possibilita.

Apesar de possuir diversas vantagens em relação aos tratamentos convencionais como o sistema de lodos ativados, e ter sido mencionado como uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes domésticos (KEMPEN; JONGE; GERAATS, 2001), os biorreatores à membrana também possuem algumas desvantagens, como mostra o Quadro 1.

| Vantagens | Desvantagens |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Pouca necessidade de espaço; • Completa remoção dos sólidos suspensos; • Desinfecção do efluente; • Remoção combinada de DQO, sólidos e nutrientes; • Capacidade de operação com alta carga; • Baixa produção de lodo; • Rápida aclimação; • Eliminação de bactérias no efluente em caso de microfiltração; • Eliminação de vírus em ultrafiltração; • Superação dos problemas de bulking de organismos filamentosos; • Modularidade do sistema. | <ul style="list-style-type: none"> • Limitação a respeito da transferência de oxigênio; • Colmatação das membranas; • Custo elevado para a aquisição de membranas; • Processo relativamente complexo; • Necessidade de aplicação de um alto capital inicial |

Fonte: VISVANATHAN et al., 2000; KEMPEN; JONGE; GERAATS, 2001.

Quadro 1. Vantagens e desvantagens dos biorreatores à membrana.

A aplicação deste sistema também cresce devido ao seu elevado tempo de detenção celular que é independente do tempo de retenção hidráulico, e a sua baixa taxa A/M

(alimento/microrganismo), que favorece o crescimento de organismos que são sensíveis às condições ambientais, ou cujo desenvolvimento é mais lento, como é o caso das bactérias nitrificantes (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001; ROSENBERGER et al., 2002; KRAUME et al., 2005). Ainda, como o decantador gravitacional secundário é dispensável, a operação torna-se independente dos parâmetros do lodo (KRAUME et al., 2005).

Como qualquer tipo de reator aeróbio, observa-se a formação de flocos em reatores do tipo BRM. Entretanto, devido ao estresse hidrodinâmico sofrido pelo efluente, os flocos costumam ter um tamanho menor se comparados àqueles observados em sistemas de lodos ativados convencionais. Todavia, tal estresse pode ser correlacionado com um aumento da taxa de reação aparente (KRAUME et al., 2005).

Quanto à disposição do módulo de membranas, este pode ser posicionado interna ou externamente ao reator aeróbio. Atualmente, o tipo de reator mais estudado é o que possui o módulo de membrana submersa, principalmente por motivo de economia de energia, mas também por questões operacionais (YANG; CICEK; JOHN et al., 2006). As principais diferenças entre estes dois tipos de arranjos estão expostas no Quadro 2:

| BRM com membrana submersa | BRM com membrana externa |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Custos altos com aeração (~90%) • Baixo custo com bombeamento de líquidos • (mais altos se usadas bombas de sucção - ~28%) • Fluxo baixo (maior necessidade de área) • Necessidade de limpeza menos frequente • Baixos custos de operação • Custos de capital mais altos | <ul style="list-style-type: none"> • Baixo custo de aeração (~20%) • Altos custos com bombeamento (60-80%) • Fluxo alto (baixa necessidade de área) • Maior requerimento de limpeza • Altos custos de operação • Baixos custos de capital • Maior controle hidrodinâmico |

Fonte: TILL; MALIA (2001); COPPEN (2004).

Quadro 2. Diferenças entre reatores do Tipo BRM com membrana submersa e com membrana externa.

5.2.1 Tipos de BRM

5.2.1.1 Biorreator com módulo de membrana externo (EBRM)

Diversos estudos demonstraram que o fluxo tangencial à membrana tem grande influência no desempenho do biorreator com módulo de membrana externo (EBRM) fazendo com que a pressão transmembrana diminua com o aumento do fluxo do líquido (STEPHENSON et al., 2000).

O EBRM tem como característica a alta concentração de biomassa floculada, o que em certos casos, impõe que sejam aplicadas velocidades altas para o bombeamento do fluido uma vez que há concentração de partículas na superfície da membrana (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

Além disso, conseguem acumular de maneira razoável uma densidade bastante alta de membranas. Tais requisitos levam a excluir módulos tubulares, fibras ocas e módulos espirais, em reatores que utilizam essa configuração, sendo mais apropriado o uso de módulos de placas (FANE; CHANG, 2002).

Os gastos com energia para bombeamento, retirada do fluido e com aeração podem ser minimizados com a combinação de injeção de ar e bombeamento concomitantes, e em quantidades variáveis. Entretanto, a aplicação deste tipo de sistema ainda encontra-se restrita a pequenos e médios empreendimentos, devido ao consumo elevado de energia, que chega a ser duas vezes maior do que o observado em reatores com módulos submersos. Alguns autores afirmam que a sua substituição por biorreatores à membrana submersa é uma questão de tempo (GANDER et al. 2000; SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

5.2.1.2 Biorreator com módulo de membrana submersa (SBRM)

Segundo Judd (2005), devido às dificuldades encontradas ao longo do tempo causadas pelo processo de colmatção do módulo submerso de membrana, sua viabilização, em nível comercial, só foi possível nos últimos 14 anos. O seu desenvolvimento comercial foi alavancado pela instalação no mercado da planta 1000th Kubota BRM, em maio de 2003, e com o estabelecimento do líder de mercado em termos de capacidade global, a Zenon. A

partir destes acontecimentos é que se observou uma maximização da capacidade de tratamento de efluentes emergindo dos 1000 m³/d iniciais para os atuais 1.5 Mm³/d.

Apesar de atualmente existirem diversos proprietários da tecnologia BRM, no que se refere ao mercado de escala comercial, segundo Fane, Chang e Chardon (2002), pode-se dividir as configurações dos módulos de membrana submersa em dois tipos: 1) Indústrias que trabalham com membrana plana (placas) alinhadas na vertical e, 2) Aqueles que trabalham com membrana de fibra oca, alinhados na vertical ou na horizontal. Idealizados respectivamente pelas empresas Kubota e Zenon.

A membrana plana é mais vantajosa quando se pretende trabalhar com permeabilidades maiores e é mais simples do ponto de vista operacional. Por outro lado, não pode ser retrolavada e, portanto, fica restrita a manutenção de um fluxo sustentável até que seja necessária uma limpeza química da membrana (JUDD, 2005).

As membranas de fibra-oca, em BRM, têm a vantagem de atingir uma alta capacidade de empacotamento. A capacidade de empacotamento das membranas Zenon, empresa líder neste mercado, é de 300m²/m³, fazendo com que o sistema seja compacto e com que diminua a necessidade de espaço e se tenha maior eficiência no uso da aeração. Características estas que são componentes importantes no cálculo dos custos operacionais (PEARCE, 2008b).

Para o tratamento de efluentes domésticos municipais, há a preferência pelo uso de biorreatores à membrana com membranas do tipo poliméricas cuja variação de porosidade mantém-se entre 0,1 e 0,4 µm. A pressão aplicada é geralmente baixa, e não ultrapassa, na maioria dos casos, 0,4 bar (KEMPEN; JONGE; GERAATS, 2001).

Quanto ao arranjo do módulo de membrana, o SBRM é considerado mais vantajoso que a configuração com módulo de membrana externo, no que se refere ao fluxo, pois é possível mantê-lo estável por longos períodos de tempo sem que haja a necessidade de limpeza química, uma vez que, a pressão transmembrana é pequena, e o fluxo dificilmente excede o seu nível crítico.

Quanto aos parâmetros operacionais Kempen, Jonge e Geraats (2001) sugerem que o tamanho médio dos flocos fique entre 50 e 200 µm e que o crescimento de bactérias filamentosas deve

ser evitado. A Tabela 3, retirada da mesma fonte supracitada, mostra alguns valores comparativos de parâmetros operacionais para BRM e outros sistemas de tratamentos de esgotos.

Tabela 3. Parâmetros operacionais do afluente e dos efluentes de sistemas convencionais e do sistema BRM.

| Parâmetro | Afluente | Efluente | |
|---------------------------|----------|----------------------|-------------|
| | | Sistema convencional | Sistema BRM |
| Sólidos totais (g/L) | 200-300 | 2-20 | < 1 |
| DQO (mgO ₂ /L) | 400-600 | 30-60 | 10-30 |
| DBO(mgO ₂ /L) | 200-250 | 2-20 | < 4 |
| N total (mg/L) | 50-80 | 5-15 | < 2-5 |
| P total (mg/L) | 10-30 | 0,2-2 | 0,1-2 |

Fonte: KEMPEN; JONGE, GERAATS (2001).

5.2.2 Aspectos Operacionais em BRM

Sabe-se que existem diversos fatores que podem afetar o desempenho de reatores biológicos, entretanto, cada tipo de tratamento tem peculiaridades que devem ser observadas a fim de garantir maior eficácia ao tratamento.

No caso de reatores à membranas, o controle da aeração, da quantidade de sólidos e da pressão transmembrana são características relevantes que ajudam a controlar a colmatação das membranas e identificar o momento correto de limpá-la. A seguir, estas variáveis são trazidas em maior detalhe.

5.2.2.1 Aeração

Em BRM a aeração tem o papel fundamental de evitar a deposição de matéria orgânica sobre a membrana. A introdução de gás, segundo Chang e Judd (2002), em sistemas com utilização de membranas, foi considerada como uma técnica efetiva e simples para melhorar a separação física nesses processos. Entretanto, há pouca informação a respeito desse assunto especificamente para biorreatores à membrana submersa, sendo necessário mais estudos.

Cooper et al. (2006), mostraram em seu trabalho, a disposição dos tanques em um sistema de tratamento de esgotos. Os autores concluíram que a maneira como as bombas de aeração são posicionadas e o planejamento do regime de operação, influenciam na redução dos gastos de energia, em sistemas do tipo BRM, em até 40%. Assim, é preciso que anteriormente a introdução de um sistema desse tipo, se tenha um estudo detalhado do processo e da necessidade de aeração.

5.2.2.2 *Fouling* ou Colmatação

Fouling ou colmatação é o nome dado ao processo de acumulação de matéria, seja ela composta por materiais coloidais, particulados ou solúveis, que podem ou não ser de origem microbiana, na superfície da membrana (JUDD, 2005).

Existem basicamente dois tipos de *fouling*: os chamados SMP (*Soluble microbial product*) que constituem a biomassa clarificada e que englobam os EPS (*extracelular polymeric substances*) que são as substâncias extracelulares coloidais ou dissolvidas, e os eEPS, que constituem os materiais extraídos quimicamente ou via aquecimento (JUDD, 2005).

É importante ressaltar que apesar de as bactérias serem as principais responsáveis pelo *fouling*, esse também é causado pela presença de fungos e algas. Assim, a colmatação causada por organismos vivos é chamada de *biofouling* (LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2005).

Desses dois tipos de *fouling*, aquele que mais contribui para a colmatação é a fração coloidal (EPS), uma vez que multiplica a viscosidade e se acumula sobre a membrana. No entanto, a diferença entre as substâncias coloidais finas e a fração dos solutos macromoleculares é bastante difícil (JUDD, 2005; LIM et al., 2007).

O *fouling* é basicamente causado pela formação de biofilmes ao redor das membranas e é composto por microcolônias e agregados densos de microrganismos embebidos em uma matriz de polímeros gelatinosos extracelulares (EPS). Estes biofilmes podem assumir a forma de diversas colônias ou formar camadas, o que é mais comum com o passar do tempo.

A matriz gelatinosa extracelular é considerada a principal causadora de *fouling* e apesar de não se conhecer a dinâmica deste processo, sabe-se que quanto maior for a taxa de EPS na composição do lodo maior a intensidade do *fouling* (KEMPEN; JONGE; GERAATS, 2001).

Assim, o principal problema causado pela deposição do *fouling* é a redução do fluxo através da membrana e o aumento da pressão, uma vez que a água deve passar a matriz polimérica extracelular para só então atingir os poros filtrantes da membrana (LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2005).

De acordo com o tipo de dano causado à membrana por esta deposição de materiais tem-se sua diferenciação em *fouling* reversível, que é susceptível de remoção por meio de limpezas físicas e é causado basicamente pelos compostos coloidais, e em *fouling* irreversível, que é mais severo. Este último é formado basicamente pela fração orgânica dissolvida do esgoto e passível de limpeza somente através do uso de químicos (YAMATO et al., 2006).

Algumas características da membrana que afetam diretamente no *fouling* são o material, a hidrofobicidade, o tamanho do poro e até mesmo o material utilizado para a limpeza das mesmas (CHOI; NG, 2008).

No que diz respeito à hidrofobicidade dos materiais componentes da membrana, é já consolidado que estes exercem papel importante na acumulação de *fouling*, isso porque solutos, colóides e microrganismos interagem preferencialmente com membranas mais hidrofóbicas resultando em uma deposição mais severa (FANE; CHANG, 2002; CHOI; NG, 2008). Shen et al. (2003), comprovaram que membranas constituídas de materiais mais hidrofóbicos têm maior tendência à formação de *fouling*. Assim, diversas técnicas estão sendo estudadas para hidrofilar a superfície da membrana, ou seja, aumentar a afinidade de tais compostos com a água e os tornarem menos susceptíveis a este problema.

Todavia, pelo fato da área que trata do estudo das interações dos materiais com o efluente e formação de *fouling* ser ainda nova, poucos são os trabalhos existentes e muito ainda precisa ser pesquisado para tirar-se conclusões mais consistentes sobre essas interações. Mas, segundo Yamato et al. (2006) é possível que as características dos materiais componentes do *fouling* variem de acordo com o material polimérico da membrana.

Em biorreatores à membrana, a colmatação é inevitável. E, em processos em que a membrana encontra-se submersa, a solução é utilizar como aliadas três estratégias para retardar o processo: reduzir o fluxo afluyente, aumentar a aeração na membrana ou empregar limpezas físicas e químicas periódicas (JUDD, 2005).

Em reatores operando com fibra oca, o aumento da aeração além de impedir que a matéria orgânica fique aderida à superfície da membrana, permite ainda a movimentação destas. Esta operação ajuda assim, a diminuir o número de limpezas periódicas (JUDD, 2005). Um exemplo disso foram os experimentos realizados por Fane, Chang e Chardon (2002), que mostraram que a aeração promoveu melhoras no fluxo e que as bolhas de ar permitiram a redução dos *fouling*s reversível e irreversível.

Sabe-se que as três possibilidades trazem desvantagens operacionais e aumentam o custo com energia e na compra de produtos para a limpeza dos módulos. Assim, as condições ideais de operação encontram-se no balanço apropriado entre o fluxo operacional, a aeração e os gastos com a limpeza dos módulos (JUDD, 2005).

- Clogging

É importante ressaltar que o chamado *clogging* na literatura especializada, trata-se de um processo de colmatação mais severo em que ocorre o bloqueio dos interstícios da membrana e dos poros dos aeradores por matéria sólida (JUDD, 2005).

Geralmente, o *clogging* de aeração acontece em aeradores de bolhas maiores devido à queda de pressão através dos aeradores causada pelo tamanho dos poros que estão geralmente entre 6 e 12 milímetros. Assim, é inevitável a introdução de sólidos nos poros o que pode ser minimizado por meio de lavagens periódicas do aerador com água. No que se refere ao *clogging* de membrana, este pode ser evitado por meio da distribuição do ar e posicionamento do módulo (JUDD, 2005).

- Fluxo Crítico

Antigamente falava-se muito em fluxo crítico que seria o fluxo abaixo do qual não se observaria a formação de *fouling*. Entretanto, hoje se sabe que esta terminologia não é

apropriada, pois mesmo em condições de fluxos mínimos observa-se processos de acúmulo não sendo possível evitar tal deposição (LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2005; JUDD, 2005).

Atualmente alguns autores como Le-Clech et al. (2003), consideram que o fluxo crítico corresponderia à fase em que no gráfico de permeabilidade atinge-se um *plateau*, deste modo, deveria-se operar em fluxos que permitissem uma distribuição linear da pressão transmembrana durante a operação (Figura 7).

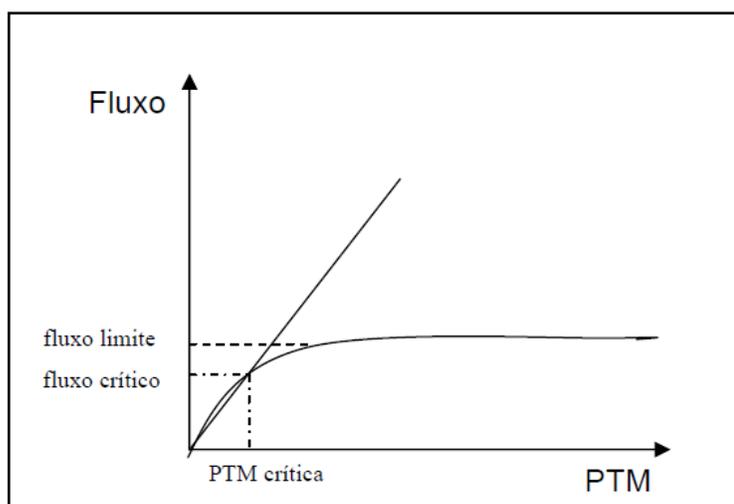


Figura 7. Esquema do fluxo de filtração em função da pressão transmembrana. (Adaptado de Tardieu, 1997 apud Provenzi, 2005).

Outros, por outro lado entendem que é mais apropriado falar-se em fluxo sustentável, ou seja, um fluxo que permite condições de operação aceitáveis por certo período de tempo sem que haja a necessidade de limpeza. No entanto, pode-se considerar que o fluxo sustentável aumentará de acordo com a taxa de aeração (FANE; CHANG, 2002).

De maneira geral, o que se espera, em ambos os casos, são condições razoáveis de fluxo que viabilizem a operação do reator por um a dois meses sem a necessidade de limpeza química.

5.2.3 Pressão Transmembrana (PTM)

Define-se como a combinação da pressão negativa no interior da membrana (lado do permeado) promovida pela bomba, com a pressão gerada pela coluna d'água sobre o módulo

submerso (VIANA, 2004). Esta medida pode ser indicada nas unidades tor, bar, psi e Pascal (Pa), entre outras, sendo as mais utilizadas, no entanto, as unidades bar e o Pascal.

Em condições de pressões mais baixas, quanto maior for a pressão da membrana maior será o fluxo do permeado. Entretanto, há um limiar para este aumento, e ao se atingir um ponto máximo, a pressão causará um aumento da polarização de concentração e o fluxo reduzirá (VIANA, 2004). Ainda, devido a maior deposição de partículas, após, atingir-se o máximo da capacidade de filtração das membranas o fluxo tenderá a estabilizar-se e até reduzir devido ao acúmulo de *fouling* (PROVENZI, 2005)

Sugere-se, portanto, manter-se uma pressão intermediária visando retardar o processo de colmatação. Ainda, pressões exageradamente altas além de causarem maior consumo de energia e dos custos de operação sem melhorias no tratamento, podem causar lesões devido à formação de *fouling* irreversível na superfície da membrana o que compromete o seu funcionamento (PROVENZI, 2005).

A pressão sugerida pelos produtores de membranas poliméricas como limite para a limpeza do módulo varia geralmente entre 15 e 30 kPa (PROVENZI, 2005; TAO et al., 2005; ERSU et al., 2008).

5.2.4 Limpeza das Membranas

Há basicamente dois tipos de procedimentos destinados ao controle da colmatação de membrana: a limpeza química e a retrolavagem periódica.

A retrolavagem tem sido considerada como um dos métodos mais efetivos para o controle do *fouling* em membranas do tipo fibra-oca, e tem como objetivo a limpeza da superfície da membrana, sendo capaz de remover quase todo *fouling* reversível (biofilme) e desalojar o lodo que está fracamente aderido à torta. Ainda, promove a diluição do esgoto nos tubos do sistema e é usualmente aplicado utilizando um fluxo de 1,25 a 2 vezes maior que o fluxo operacional (MALLEVAILLE; ODENDAAL; WIESNER, 1996; KEMPEM; JONGE; GERAATS, 2001; YIGIT et al., 2009).

A água utilizada para retrolavar, pode ser pura, constituir-se do próprio permeado ou tratar-se de água adicionada de cloro. Usualmente, uma bomba é requisitada para reverter o fluxo de permeação do lado do permeado para o lado de produção da membrana. As pressões utilizadas variam de 0,3 a 3,5 bar dependendo do tipo de membrana empregada (MALLEVAILLE; ODENDAAL; WIESNER, 1996).

A limpeza química da membrana consiste em uma reação físico-química básica entre o produto químico de limpeza e o *fouling*. Dependendo do fabricante, o protocolo de limpeza pode sofrer variações, entretanto, distinguem-se basicamente dois protocolos de limpeza química segundo Kempen, Jonge e Geraats (2001): limpeza intensiva e limpeza de manutenção.

A limpeza intensiva, segundo os autores citados, é feita uma ou duas vezes ao ano em sistemas reais com altas concentrações de químicos e longos períodos de imersão, e pode ser realizada com as membranas imersas no químico ou *in situ*, sem a retirada do esgoto. Já a limpeza de manutenção é realizada freqüentemente, cerca de 2 a 4 vezes a cada mês com baixas concentrações de químicos e pequenos períodos de imersão, sendo menos abrasiva às membranas que o primeiro.

Na limpeza química, segundo Kempen, Jonge e Geraats (2001), são usados diversos reagentes entre os quais cada um desempenha um papel específico:

Oxidantes – Fazem a desinfecção e oxidação da matéria orgânica (ex:Hipoclorito de Sódio);

Alcalinos – Remoção de partes orgânicas como proteínas (ex: Soda Cáustica);

Ácidos - Têm a função de dissolver as incrustações inorgânicas como sais de ferro (ex: Ácido Cítrico, Ácido Oxálico, Ácido Clorídrico);

Detergentes - Remoção da parte orgânica e biológica do *fouling*.

5.2.5 Sólidos

Este parâmetro é considerado essencial no monitoramento de biorreatores à membrana, pois tem uma relação direta com a quantidade de biomassa presente. Uma das características principais destes reatores é o alto tempo de detenção celular. Kim et al. (2008), afirmam que a categoria de sólidos suspensos é um dos responsáveis diretos pela colmatação de membrana e

Maestri (2007) destaca que com o aumento de sólidos dissolvidos, coloidais ou em suspensão, espera-se que haja uma redução do fluxo de permeação no reator graças ao acúmulo de partículas na membrana.

Viana (2004) acrescenta que, em biorreatores à membrana submersa, uma concentração muito elevada de sólidos é prejudicial ao funcionamento do reator, pois torna o líquido viscoso e impede a turbulência, que quando insuficiente, acentua a deposição de *fouling* sobre as membranas.

Entretanto essa relação entre a concentração de sólidos e o aumento do *fouling* é ainda muito controversa existindo diversos estudos que defendem tanto uma correlação positiva como negativa (CHOI; NG, 2008).

Assim, apesar de uma concentração alta de sólidos, a presença de flocos menores e a viscosidade maior serem características peculiares de biorreatores à membrana (KEMPEN; JONGE; GERAATS, 2001), Viana (2004) recomenda que a concentração de sólidos mantenha-se entre 15.000 e 30.000 mg/L. Não é interessante, entretanto, que esta concentração supere a faixa de 40.000 e 50.000 mg/L, pois isso levaria a uma queda acentuada do fluxo de permeação e aceleraria o processo de colmatação (VISVANATHAN et al., 2000 apud MAESTRI, 2007).

5.2.6 Anóxico X Anaeróbio

A denominação de um organismo atuando em condições aeróbias, anóxicas ou anaeróbias deve-se ao processo respiratório que ele executa. Todo processo respiratório demanda uma substância a ser reduzida que é chamada de doador de elétrons e uma a ser oxidada, a qual receberá um elétron doado pela substância oxidante, o acceptor de elétrons.

Dependendo do acceptor de elétrons utilizado pelo microrganismo no processo respiratório, tem-se a classificação da microbiota envolvida no tratamento de efluentes a partir da condição em que o ambiente se encontra.

Um organismo é considerado aeróbio quando tem como seu doador e acceptor de elétrons a água e o oxigênio respectivamente. Anóxica é a condição em que se encontra o organismo

cujo acceptor de elétrons principal é o oxigênio, mas que devido a escassez deste no meio, é capaz de utilizar um óxido de nitrogênio (NO_x), como o nitrato (NO_3^-), como acceptor de elétrons (MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2003).

Anaeróbios são organismos que não utilizam o oxigênio livre na respiração, e sim, moléculas oxigenadas e outras moléculas orgânicas. A diferença entre estes e os que atuam em condições anóxicas está no fato de que, para os anaeróbios, a presença de oxigênio molecular é prejudicial, e, às vezes, até mortal, como acontece com os anaeróbios estritos. Isso porque os organismos anaeróbios possuem um sistema simplificado ou ainda, inexistente de reparo contra os radicais livres formados nas reações com oxigênio, assim, morrem pela oxidação de componentes vitais da sua célula (MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2003; METCALF; EDDY, 2005).

A escolha de um organismo por seu acceptor de elétrons deve-se às suas características morfológicas e ao potencial de oxirredução do par redox, pois sempre se dará preferência às reações cujo processo de oxidação é mais facilitado. No caso do par $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, o oxigênio é um potente oxidante e, assim, recebe elétrons facilmente, possuindo um potencial de oxirredução alto, já a utilização de NO_x como agente oxidante, acarreta em um potencial de oxirredução menor o que indica maior dificuldade de receber elétrons.

Assim, enquanto a concentração de oxigênio no meio for superior, este será priorizado nas reações respiratórias, e somente a partir do momento em que este passar a ficar escasso, é que se torna mais freqüente o uso de NO_x . O Quadro 3, retirado de Von Sperling (1996) traz um resumo dos tipos de organismos ou condições operadas e seus aceptores.

| Tipo de organismo e condição | Aceptor de Elétrons | Forma do acceptor após a reação |
|-------------------------------------|--------------------------------------|--|
| Aeróbio | Oxigênio (O_2) | H_2O |
| Anóxico | Nitrato (NO_3^-) | Nitrogênio Gasoso (N_2) |
| Anaeróbio | Sulfato (SO_4^{2-}) | Sulfeto (H_2S) |
| | Dióxido de Carbono (CO_2) | Metano (CH_4) |

Fonte: VON SPERLING (1996).

Quadro 3. Condições e tipos de organismos envolvidos no tratamento de esgotos e seus respectivos aceptores de elétrons.

Segundo Von Sperling (1996), os organismos que têm maior importância no tratamento de esgotos são aqueles cuja fonte carbonácea é a matéria orgânica (quimioheterótrofos e quimioautótrofos) em detrimento daqueles que utilizam a luz para tal função (fotoautótrofos e fotoheterotróficos). Dentre estes, a biomassa ativa heterotrófica é responsável pela maior parte da degradação do carbono em esgotos sanitários, enquanto que a biomassa autotrófica, cuja fonte de carbono é o dióxido de carbono, em condições aeróbias, por exemplo, é responsável pelas reações de desnitrificação.

5.2.7 Nitrificação

O processo de remoção de nitrogênio é considerado como uma das maiores preocupações nos processos de tratamento de águas residuárias modernos, uma vez que o nitrogênio se apresenta em diversos estados de oxidação e sua presença em determinadas formas em alta quantidade pode acarretar em um potencial tóxico (KRAUME et al.; 2005). Por esse motivo, a nitrificação é considerada como uma etapa limitante do processo de remoção de nitrogênio em águas residuárias (WANG et al., 2005; TAN; NG, 2008).

A forma mais comum em que o nitrogênio se apresenta em esgotos domésticos brutos é a de amônia (NH_3), e sua eliminação começa através da aeração e da atividade de bactérias nitrificantes, promovendo transformações desse composto até a forma de nitrito (NO_2^-) e deste a nitrato (NO_3^-) (VON SPERLING, 2002).

Em seguida, em condições de anoxia, esse nitrato sofre outras transformações com auxílio das bactérias desnitrificantes, e é convertido a nitrogênio molecular (N_2), processo esse que será tratado com maiores detalhes no próximo item (VON SPERLING, 2002).

Em decorrência das diferentes condições requeridas para os processos de nitrificação e desnitrificação, é mais comum que tal reação seja realizada em sistemas de dois estágios nas estações de tratamento de esgotos (WANG et al., 2005).

A nitrificação trata-se de um processo oxidativo no qual o oxigênio é utilizado comoceptor final de elétrons e, em que se tem a transformação dos compostos desejados e a produção de energia. Todavia, a energia produzida tanto na reação de nitrificação quanto de nitratação,

explicadas a seguir, é baixa, o que intitula as bactérias nitrificantes como organismos de crescimento lento (FERRARIS; INNELLA; SPAGNI, 2009).

Assim, para se garantir a nitrificação completa, é preciso que se tenha, segundo Stephenson et al. (2000), uma idade do lodo entre cinco e setenta e dois dias, o que é facilmente atingido por sistemas do tipo BRM, uma vez que estes são planejados com, no mínimo, de oito a dez dias de tempo de detenção celular (θ_c), para uma temperatura de 10 °C (KRAUME et al., 2005).

Na nitrificação, que é a primeira das fases da nitrificação, tem-se a transformação de amônia a nitrogênio na forma de nitrito (NO_2^-), e se dá com o auxílio de bactérias do gênero *Nitrosomonas*, que são responsáveis pela reação descrita a seguir (Equação 3):



Em seguida as bactérias dos gêneros *Nitrobacter* e *Nitrospira* convertem o nitrito a nitrato em um processo chamado de nitratação, descrito por meio da reação apresentada pela Equação 4:



Experimentalmente, as formas de nitrogênio (nitrogênio total) podem ser determinadas pela combinação dos métodos chamados: Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) nitrito e nitrato (APHA, 2001). A Tabela 4, mostra os valores estabelecidos como típicos para efluentes domésticos.

Tabela 4. Valores típicos das formas de nitrogênio em efluentes domésticos.

| Parâmetros | Concentração | |
|---|--------------|-------------|
| | Faixa | Típico |
| Nitrogênio Total (mgN.L^{-1}) | 35-70 | 50 |
| Nitrogênio orgânico (mgN.L^{-1}) | 15-30 | 20 |
| Amônia ($\text{mgNH}_4^+\text{-N.L}^{-1}$) | 20-40 | 30 |
| Nitrito ($\text{mgNO}_2^-\text{-N.L}^{-1}$) | ≈ 0 | ≈ 0 |
| Nitrato ($\text{mgNO}_3^-\text{-N.L}^{-1}$) | 0-2 | ≈ 0 |

Fonte: Von Sperling, 2002.

Segundo Luxmy et al. e Stamper et al. (2000; 2003 apud LI et al., 2005) os biorreatores com módulo de membrana submersa têm se mostrado vantajosos em relação ao sistema convencional de lodos ativados no que se refere a nitrificação. Entretanto, para se garantir que esta ocorra da melhor maneira em ambos os sistemas de tratamento, considerando-se que este é um processo que se realiza em aerobiose, é necessário controlar a taxa de oxigênio dissolvido, o pH e a temperatura (VON SPERLING, 2002).

5.2.8 Desnitrificação

Define-se desnitrificação como uma redução desassimilativa do nitrato a nitrogênio molecular. Esta é possível de ser realizada por diversos organismos, em sua maioria heterotróficos, e se dá por meio de várias etapas, variando de organismo para organismo, sendo que, os principais subprodutos são (Equação 5):



Entre os benefícios-chave proporcionados pela adição da desnitrificação aos processos convencionais de tratamento de esgoto, além do acato à legislação quanto aos parâmetros legais para descarte de efluentes, estão a redução da DBO e a recuperação da alcalinidade (ACHARYA; NAKHLA; BASSI, 2006).

Existem diversos tipos de configurações em sistemas de tratamento que utilizam biorreatores à membrana visando garantir a desnitrificação. Nestes tem-se a combinação de tanques aeróbios, anóxicos e anaeróbios nos mais diversos arranjos. Entretanto, os mais comuns são a pré-desnitrificação, a nitrificação e desnitrificação simultânea (Bardenpho) e a pós-desnitrificação (HAANDEL; LUBBE, 2007).

A) PRÉ-DESNITRIFICAÇÃO

Neste tipo de arranjo, em contraposição a ordem biológica natural de utilização da matéria orgânica, o tanque anóxico antecede o tanque aeróbio e procede-se uma recirculação do conteúdo da câmara aerada, incluindo o nitrato produzido, para a zona anóxica (Figura 8) (KRAUME et al., 2005).

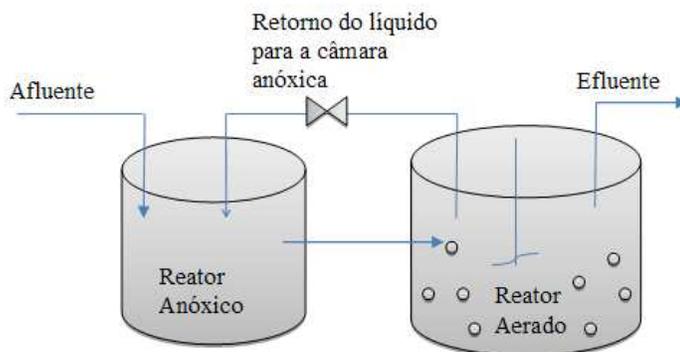


Figura 8. Esquema de sistema com regime de pré-desnitrificação.

Tal configuração é justificada, pois, juntamente com a recirculação, adiciona-se a entrada do esgoto afluente. Assim, garante-se matéria orgânica biodegradável no ambiente anóxico, assegurando, e até otimizando o processo de desnitrificação, uma vez que a maioria destes organismos, como dito anteriormente é heterotrófica (LIU et al., 2008; KRAUME et al., 2005).

Outro motivo é que como a redução do nitrato a nitrogênio molecular requer o consumo de matéria orgânica, tem-se uma redução da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), permitindo que se economize energia com aeração (LIU et al., 2008; KRAUME et al., 2005).

As vantagens também se encontram na economia de equipamentos, que se mostra mais vantajosa em relação ao modelo de pós-desnitrificação, e na distribuição homogênea da biomassa, resultante da recirculação.

Por outro lado, o reciclo garante apenas que cerca de 75 a 90% do nitrato seja recirculado para a câmara anóxica, o que limita o potencial de desnitrificação. Ainda, possibilita que parte do oxigênio se transfira para a zona anóxica, e reduza a eficiência de remoção de nitrogênio dos organismos desnitrificantes, uma vez que o potencial de oxirredução para o gás oxigênio é superior ao requerido para a utilização de nitrato (Tabela 5) (LIU et al., 2008; KRAUME et al., 2005; TAN; NG, 2008).

Tabela 5. Potenciais de redução das reações envolvidas no tratamento de efluentes.

| Par Redox | Potencial de Redução (V) |
|--|--------------------------|
| Nitrato / Nitrito ($\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$) | +0,42 |
| Nitrito/ Nitrogênio molecular ($\text{NO}_2^- / \frac{1}{2} \text{N}_2$) | +0,74 |
| Nitrato/Nitrogênio Molecular ($\text{NO}_3^- / \frac{1}{2} \text{N}_2$) | +0,61 |
| Oxigênio/ Água ($\frac{1}{2} \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$) | +0,82 |

Fonte: MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2003.

Apesar disso, o modelo de pré-desnitrificação é considerado como o mais popular e mundialmente mais estudado principalmente para o tratamento de efluentes com alta carga e carbono orgânico, apesar da falta de publicações freqüentes de novos *designs* de processo para otimizar e melhorar a sua eficiência (ACHARYA; NAKHLA; BASSI, 2006; LIU et al., 2008).

B) NITRIFICAÇÃO-DESNITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEA

Uma segunda alternativa é controlar períodos de aeração e não-aeração ao longo do tempo, funcionando em um mesmo tanque por meio do regime de batelada seqüencial, o que diminui ainda mais a necessidade de espaço (Figura 9).

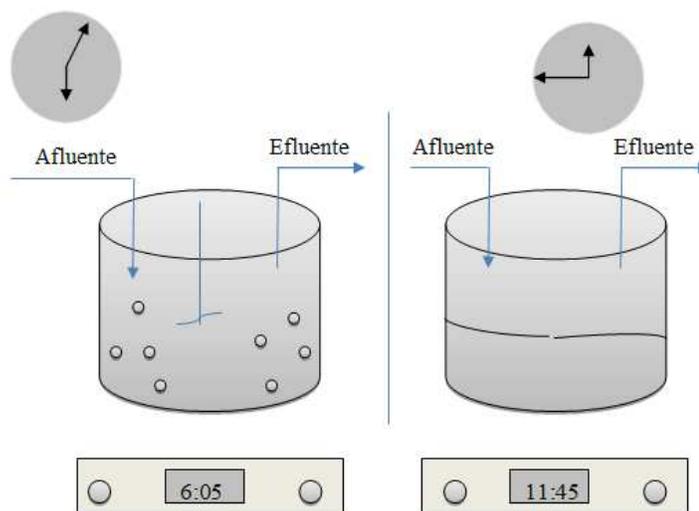


Figura 9. Esquema de sistema mecanizado de nitrificação e desnitrificação simultânea (batelada).

Diversos estudos citados por Wang et al. (2005), concluíram que uma série de fatores podem influenciar no desempenho da nitrificação e desnitrificação simultânea, tais como: a estrutura,

o tamanho, a concentração e a densidade dos flocos, a taxa de oxigênio dissolvido (OD), a taxa A/M (alimento/microrganismo), a razão entre carbono e nitrogênio, o pH, entre outros. Liu et al. (2008), consideram que os mecanismos básicos que norteiam o funcionamento desta configuração são: o gradiente de concentração de OD ao longo da dimensão dos flocos e a aeração intermitente.

Entretanto, Boes (1991 apud KRAUME et al., 2005) afirma que, executando-se um controle rigoroso deste regime, pode-se obter uma remoção de nitrogênio de cerca de 90%. Isto pode ser comprovado pelas diversas unidades em operação na França utilizadas tanto para tratamento de efluentes domésticos como industriais (TAZI-PAIN et al., 2002 apud KRAUME et al., 2005).

Entre as vantagens dessa configuração está o fato de ser dispensável maior espaço para a reação de desnitrificação, a economia de energia e a recuperação da alcalinidade (LIU et al., 2008). Segundo, Acharya, Nakhla e Bassi (2006), esta é a configuração preferida para aplicações industriais em que se encontram alta carga e variações constantes das condições do afluente.

C) PÓS-DESNITRIFICAÇÃO

Neste esquema, a ordem natural do processo de remoção de nitrogênio é respeitada, posicionando-se a câmara anóxica posteriormente ao tanque aeróbio. De tal modo, a taxa de eliminação de nitrogênio não mais depende da recirculação (Figura 10).

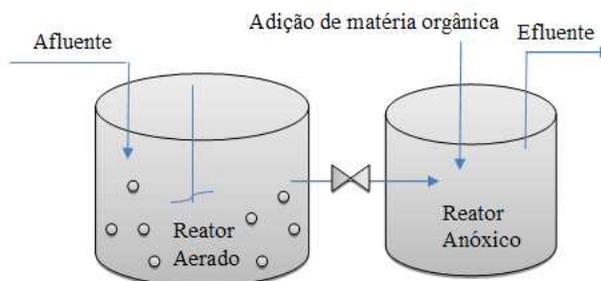


Figura 10. Sistema em regime de pós-desnitrificação.

Entretanto, como grande parte da matéria orgânica é degradada no tanque aeróbio, pouco resta para a utilização dos organismos desnitrificantes. Assim, há o risco das taxas de desnitrificação ficarem condicionadas pela quantidade de matéria orgânica disponível. Uma solução, a fim de evitar tal problema, e bastante utilizada, é introduzir uma dose extra de carbono no tanque anóxico. Entretanto, tal medida pode acarretar em um excesso de carga orgânica no efluente final no caso de superdosagem ou variações na carga de nitrogênio (ACHARYA; NAKHLA; BASSI, 2006; LIU et al., 2008).

Apesar desse inconveniente, algumas vantagens contribuem para que esta configuração se torne atrativa para aplicação, entre estas, a garantia de que todo o nitrato e matéria orgânica entrarão em contato com os organismos desnitrificantes e que não haverá introdução constante de oxigênio (KRAUME et al., 2005).

5.2.9 Desfosfatação

A remoção de fósforo pode ser obtida por meio de dois tipos de processos - químico ou biológico - sendo este último dividido em: 1) remoção por assimilação ou 2) consumo de luxo (ROSENBERGER et al., 2002). A remoção química é atingida pela transformação do fosfato em sais insolúveis e precipitáveis como o de ferro, alumínio e de cálcio, que são retirados do esgoto juntamente com o lodo excedente.

A remoção biológica, por assimilação, sempre acontece parcialmente no reator por meio da assimilação deste composto pelas bactérias, uma vez que este mineral é um componente essencial para o seu crescimento (ROSENBERGER et al., 2002). Entretanto, tal taxa de remoção pode ser maximizada se forem utilizados organismos acumuladores de fosfato (OAP) que podem estocar polifosfatos em condições de aerobiose ou em regime anaeróbico, como é o caso do gênero bacteriano *Acinetobacter* que usam tal componente para crescimento e produção de energia.

O consumo de luxo acontece quando os microrganismos em fase de crescimento passam por uma zona aeróbia seguida de uma anaeróbia alternadamente. Assim, os organismos tendem a acumular em suas células mais fósforo do que o necessário para assegurar o seu suprimento para o crescimento, uma vez que as condições do meio se mostram instáveis. Entretanto,

ambos os tipos de remoção biológica cessam depois de atingido o completo crescimento ou quando esses estão saturados (ROSENBERGER et al., 2002).

Em águas residuárias, a forma mais comum em que o fósforo se apresenta é a de fosfato (ortofosfato e polifosfato) e de fósforo orgânico, que tem menor importância em esgotos domésticos (VON SPERLING, 2002). Os ortofosfatos já são prontamente utilizados pelos microrganismos. No entanto, para a utilização dos polifosfatos, são necessárias algumas conversões para quebrá-lo em moléculas menores. A Tabela 6 mostra as concentrações observadas em esgotos sanitários para as diversas formas de fósforo encontradas.

Tabela 6. Contribuições e concentrações de fósforo.

| Parâmetro | Concentração | |
|--|--------------|--------|
| | Faixa | Típico |
| Fósforo Total (mgP.L⁻¹) | 5 - 25 | 14 |
| Fósforo Orgânico (mgP.L⁻¹) | 2 - 8 | 4 |
| Fósforo Inorgânico (mgP.L⁻¹) | 4 - 17 | 10 |

Fonte: VON SPERLING, 2002.

Como o fósforo é eliminado com o excesso de lodo, por muito tempo a eliminação de fósforos em BRM era feita via processos químicos, entretanto, estudos recentes segundo Adam et al. (2002 apud KRAUME et al., 2005), revelam que a eliminação biológica já é possível em reatores cuja idade do lodo é superior a 26 dias.

Com base nas informações mencionadas, apresenta-se nos capítulos a seguir o experimento realizado utilizando um biorreator à membrana submersa. Neste estudo objetivou-se verificar a potencialidade do uso de BRM para o tratamento de efluentes em termos de remoção de nutrientes, a viabilidade da membrana utilizada para o tratamento de esgotos sanitários, a obtenção de boas taxas de desnitrificação e a constatação de que a remoção de nutrientes atingida atende os parâmetros de águas de reúso.

6. METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritas as etapas e atividades realizadas no período de estudo. Serão apontados os procedimentos de instalação do sistema, bem como os procedimentos experimentais adotados.

6.1 INSTALAÇÃO DO PILOTO UTILIZADO

6.1.1 Localização e origem do efluente

O reator piloto foi instalado no campus universitário da UFSC, no Laboratório de Experimentação de Tecnologias Avançadas – LETA. O efluente utilizado para a alimentação do sistema era proveniente da rede de esgotos do sistema público que atende a região da universidade e imediações.

6.1.2 Descrição do sistema

O sistema era composto por: uma caixa de recepção de quinze litros no qual era depositado o afluente, por três bombas peristálticas que regulavam o transporte do líquido entre os compartimentos, por um Biorreator à membrana de trinta litros que possuía mecanismos de mistura e aeração, e, no qual a membrana submersa foi instalada, e um tanque anóxico com capacidade de quatro litros. Na Tabela 7 são apresentadas as especificações do módulo de membranas utilizado.

Tabela 7. Especificações do módulo de membranas utilizado.

| | |
|--|---------------------|
| Material da membrana | Polieterimida (PEI) |
| Diâmetro dos poros (μm) | 0,5 |
| Superfície filtrante (m^2) | 0,045 |
| Número de fibras no módulo | 72 |
| Conformação | Fibra Oca |
| Comprimento das fibras (cm) | 20 |
| Diâmetro externo das fibras (mm) | 1 |
| Espaçamento entre as fibras (mm) | 2 |
| Permeabilidade ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$) | 360 |

No que se refere ao tanque anóxico este foi confeccionado utilizando-se um recipiente plástico cilíndrico com capacidade de sete litros no qual foi instalada uma torneira a uma altura que correspondia ao volume de quatro litros. A torneira tinha a função de escoar o líquido que entrava no reator até o biorreator à membrana posicionado abaixo desse.

Após a constatação de alguns problemas operacionais, descritos no protocolo experimental, este foi substituído por um tanque anóxico confeccionado a partir de tubos de PVC de cem milímetros de diâmetro, e em forma de U (Figura 11) com capacidade de quatro litros.



Figura 11. Tanque anóxico em forma de U confeccionado e utilizado nas instalações experimentais.

6.2 PROTOCOLO EXPERIMENTAL

O esgoto era obtido por meio do bombeamento desse por uma bomba submersa posicionada em um poço de visitas da Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN) próximo ao local de instalação do experimento. Esse era, então, armazenado em uma caixa de fibra de vidro de mil litros com sistema de renovação diária.

Dessa caixa eram retirados, manualmente, e a cada dois dias, quatorze litros de esgoto sanitário para a alimentação do piloto, os quais eram depositados em uma caixa de recepção do sistema BRM.

Da caixa de recepção do BRM o afluente era bombeado, por uma bomba peristáltica para um tanque anóxico suspenso (Figura 13.2) e, desse, descia por gravidade até o reator à membrana submersa (Figura 13.1). Parte do efluente misturado no reator era recirculado a partir da utilização de uma outra bomba peristáltica, e, parte era retirado, através da membrana, para uma caixa de armazenamento com contato direto com rede de esgoto. A Figura 12 representa esquematicamente a sistema de tratamento estudado.

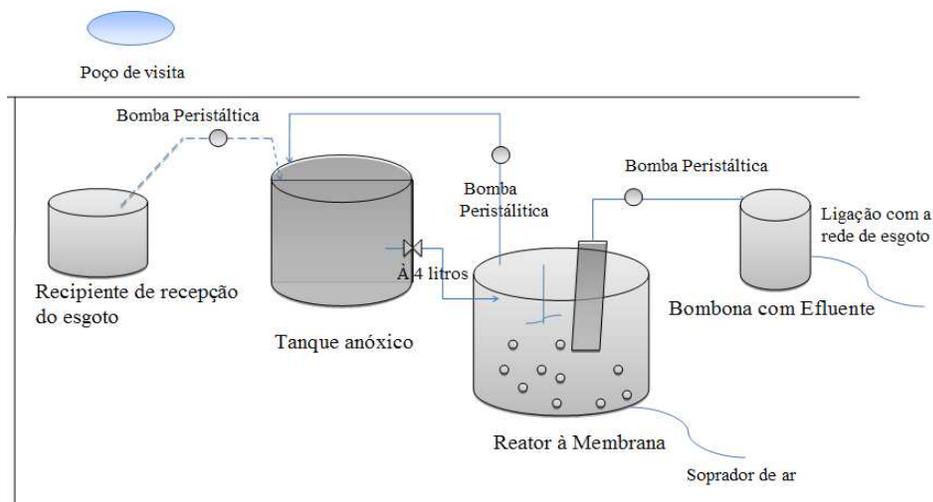


Figura 12. Representação esquemática do sistema de tratamento.



Figura 13. Instalação piloto: reator (1), tanque anóxico (2), painel de controle com vacuômetro acoplado (3) e bomba peristáltica de recirculação (4).

No desenho esquemático apresentado na Figura 12, a configuração do sistema consiste em um reator BRM com aeração contínua e um tanque anóxico (anterior ao reator). Uma bomba peristáltica regula a vazão de recirculação do BRM para o tanque anóxico. Tal arranjo é conhecido na literatura como Processo *Luzack-Ettinger* modificado ou MLE-type MBR, e é bastante utilizado para o tratamento de efluentes domésticos (YUAN et al., 2008).

A fase experimental foi realizada de novembro de 2008 a janeiro de 2009. Entretanto, foram executados diversos ensaios preliminares no período de julho a novembro de 2008, necessários para a adaptação das condições de trabalho.

Inicialmente, no período de julho a novembro, utilizou-se um módulo de membranas de fibra-oca já existente e utilizado em trabalhos anteriores (PROVENZI, 2005; MAESTRI, 2007). Entretanto, devido ao fato do módulo ter permanecido em condições inadequadas de armazenamento (ou seja, à seco ao invés de imerso em solução de preservação de Bissulfito de sódio à 1%) por um longo período, houve a debilitação do mesmo o que promoveu o ressecamento das membranas, e a inviabilização do uso deste módulo.

Em função do ocorrido e aproveitando a estrutura do módulo existente, foi montado um novo módulo de membranas de fibras-ocas que foram cedidas por uma empresa nacional. A partir de então, foram procedidos testes preliminares para adequação do piloto às características do mesmo.

6.2.1 Inóculo

Inicialmente, o reator foi preenchido com 15 L de esgoto bruto e 15 L de lodo, sendo esse proveniente de uma estação de tratamento de lodos ativados localizada no bairro Santo Antônio de Lisboa no município de Florianópolis e operada pela empresa Rotária do Brasil – SA.

Antes de proceder a partida do sistema foi realizada uma avaliação da carga de sólidos da mistura de acordo com trabalhos anteriores (PROVENZI, 2005; MAESTRI, 2007), em que se concluiu que a carga de sólidos estava elevada para iniciar-se a operação (4388 mg/L). Em função disso, o inóculo foi diluído (4 vezes) afim de que não se sobrecarregasse o

desempenho do módulo de membranas. Outras análises (DQO, amônia, etc.) foram realizadas, todavia, não foram consideradas relevantes para essa decisão uma vez que o teor de sólidos é considerado um dos principais parâmetros para o monitoramento de biorreatores à membrana. Na Tabela 8 são indicados os valores de sólidos verificados no reator, antes e após a diluição.

Tabela 8. Teor de sólidos presentes no inóculo, antes e após à diluição, utilizado na primeira tentativa de funcionamento do biorreator à membrana.

| Parâmetros | Antes da diluição | | | Após diluição | |
|-----------------------------|-------------------|--------------|---------------------|---------------|---------------------|
| | Lodo | Esgoto Bruto | Lodo + Esgoto Bruto | Esgoto Bruto | Lodo + Esgoto Bruto |
| Sólidos Totais (mg/L) | 9834 | 1508 | 4388 | 1336 | 1972 |
| Sólidos Totais fixos (mg/L) | 3296 | 1174 | 1652 | 882 | 1254 |
| Sólidos em Suspensão (mg/L) | 10070 | 168 | 3930 | 126 | 595 |
| DQO (mgO ₂ /L) | 1023,5 | 339,4 | 3330 | 578,5 | 1166 |

Após um dia de operação, detectou-se uma queda vertiginosa da pressão o que ocasionou a completa colmatação da membrana, verificando-se valores de pressão na membrana (PM) (0,07 bar), muito inferiores ao considerado crítico para a limpeza do módulo (0,3 bar). Procedeu-se então a limpeza química segundo o protocolo descrito por Provenzi (2005) e explicitado no item 6.3, a fim de se realizar uma nova tentativa de inicialização.

A segunda inoculação do reator foi realizada no dia quatro de novembro por meio da adição de esgoto proveniente do decanto-digestor integrante de outro experimento próximo. O objetivo dessa medida foi reduzir a quantidade de sólidos a fim de verificar se o problema de colmatação encontrava-se na carga de lodo aplicada, ou na capacidade das membranas em filtrar o efluente. Ainda, o fluxo aplicado que antes era de cerca de 14,4 L/dia foi reduzido a 8,64 L/dia também focalizando a não sobrecarga da capacidade de filtração das membranas. O reator operou sem regime de recirculação por 32 dias a fim de estabilizá-lo e proporcionar o crescimento da microbiota, fase esta que foi denominada como Etapa 1.

Depois de constatada a estabilidade do sistema, ou seja, quando foram medidas três concentrações de DQO e nutrientes (nitrogênio e fósforo) consecutivas com valores similares no efluente, iniciou-se a segunda etapa do experimento na qual incluiu-se a recirculação (1X)

do líquido do reator (ERSU et al., 2008). A estabilidade foi registrada no dia cinco de dezembro (Tabela 9).

Tabela 9. Cronograma de Recirculação adotado.

| Litros Recirculados/Dia | Vazão de Recirculação (L/d) | Recirculação + entrada (L/d) | Início da Recirculação | Término da Etapa |
|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Partida/aclimatação | 8,64 | 8,64 | 04/11/08 | 04/12/08 |
| 1X | 8,64 | 17,28 | 05/12/08 | 17/01/09 |

6.2.2 Características operacionais do Biorreator à membrana

No que se refere à operação do biorreator à membrana, este operou em fluxo contínuo e os parâmetros de operação aplicados estão apresentados na Tabela 10. Tais valores foram adotados com base nos estudos realizados por Maestri (2007) utilizando o mesmo piloto, ajustando-se as vazões à área de filtração disponível.

Tabela 10. Condições adotadas para a operação do biorreator à membrana submersa.

| Parâmetros | Condições Adotadas |
|---|---------------------------|
| Volume do BRM (L) | 30,0 |
| Fluxo de Permeação (L/h.m²) | 3,6 |
| Vazão de alimentação (L/d) | 8,64 |
| Pressão na Membrana para a realização de limpeza (bar) | 0,3 |
| Concentração de oxigênio no BRM (mgO₂/L) | 5,0-9,0 |
| Tempo de Retenção Hidráulica no BRM (h) | 30 |
| Tempo de retenção hidráulica do tanque anóxico (h) | 4 |
| Volume do tanque anóxico(L) | 4 |
| Tempo de retenção hidráulica total (h) | 34 |

6.2.3 Tanque Anóxico

Logo que foi iniciada a operação do sistema, foi observada a presença de elevadas taxas de oxigênio dissolvido (OD) no tanque anóxico (~5 mg/L), o que acreditou-se que se devia a

dificuldade de geração de uma trajetória adequada do líquido devido ao tamanho diminuto do reator cilíndrico utilizado, impossibilitando o consumo do OD pelos microrganismos.

Assim, como medida para estabelecer um fluxo programado dentro do reator, introduziu-se um anteparo no interior do tanque que permitia a passagem do líquido somente por baixo, visando aumentar a taxa de contato do efluente com as bactérias desnitrificantes. Esperava-se que com tal medida houvesse também uma redução da concentração de OD no tanque, potencializando a desnitrificação, o que não foi verificado.

Dessa forma, optou-se por confeccionar um novo tanque anóxico, em forma de U, para aumentar a altura da coluna d'água e contato com os microrganismos. Tal troca foi realizada no 63º dia de operação e apresentou bons resultados na redução de OD.

6.2.4 Ensaios de Pressão com Água

A avaliação prévia da variação da pressão da membrana para as condições aplicadas foi realizada com o objetivo de verificar a resistência das membranas. Tal procedimento permite que ao fim do experimento ou quando da necessidade de limpeza destas, se possa constatar a perda de capacidade de filtração devido à colmatação. Este ensaio foi realizado anteriormente à inoculação de esgoto no sistema e após cada uma das limpezas da membrana.

Para tal, o reator foi preenchido com água destilada e operado normalmente anotando-se a cada minuto a pressão registrada pelo vacuômetro até que se verificasse uma maior constância da pressão em um fluxo de permeação estável. Constatada a estabilização, passou-se a controlar a variação da pressão a cada cinco minutos até que se obtivesse mais de cinco medições semelhantes, quando era dado como finalizado o teste. Caso esta estabilização ocorresse em menos de uma hora, prosseguia-se o teste até a finalização da primeira hora para que a confiabilidade dos dados fosse garantida.

A partir dos dados obtidos procedeu-se o cálculo das resistências por meio da equação 1 descrita na fundamentação teórica. Os dados de resistência obtidos para cada ensaio de pressão foram comparados com os ensaios de pressão anteriores a fim de verificar se houveram diferenças, o que poderia indicar a redução da capacidade de filtração do módulo de membranas.

6.2.5 Monitoramento do Sistema

A qualidade do tratamento do sistema foi analisada a partir do seu monitoramento por 73 dias avaliando-se os seguintes parâmetros: DQO, COT, sólidos totais, sólidos suspensos totais, temperatura, pH, oxigênio dissolvido (OD), pressão transmembrana (PTM), alcalinidade, Nitrogênio Total de Kjeldahl (NTK), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), N-amoniacal e ortofosfato. Os parâmetros analíticos descritos foram analisados duas vezes por semana e em duplicatas.

Os parâmetros pH, OD, PTM e temperatura foram obtidos por meio de sondas e aparelhos digitais, e foram medidos diretamente *in situ*.

Nos quadros 4, 5 e 6 tem-se a descrição das análises químicas, físicas e biológicas realizadas seguindo o protocolo descrito por APHA(2005) e dos aparelhos utilizados.

| Variáveis | Metodologia | Frequência |
|---|---|--------------------|
| Demanda Química de Oxigênio total (DQOt) | Método colorimétrico de refluxo fechado. Leitura procedida utilizando o espectrofotômetro da marca Hach® modelo DR/2010 | 2 vezes por semana |
| Carbono Orgânico Total (COT) | A oxidação do carbono orgânico para CO_2 e H_2O foi feita pela injeção direta da amostra pré-filtrada em membrana de acetato ($0,45\mu\text{m}$), em uma câmara de combustão de alta temperatura (680 a 950°C), utilizando-se o aparelho de leitura instrumental TOC-5000A da SHIMADZU. | 2 vezes por semana |
| Série de sólidos | Método gravimétrico | 2 vezes por semana |
| Temperatura do ar | Termômetro de mercúrio instalado no local do experimento | 2 vezes por semana |
| Nitrogênio Amoniacal | Método de Nessler e amostras lidas em espectrofotômetro da Hach® modelo DR/2010. | 2 vezes por semana |

| | | |
|-----------------------------------|---|--|
| Nitrogênio Nitrato | Método da Alfa-naftilamina e amostras lidas em espectrofotômetro da Hach® modelo DR/2010. | 2 vezes por semana |
| Nitrogênio Nitrato | Método da Brucina e amostras lidas em espectrofotômetro da Hach® modelo DR/2010. | 2 vezes por semana |
| NTK | Digestão em digestor VELP®, modelo DK-20, em meio ácido com oxidação forçada (H ₂ SO ₄), e posterior destilação no aparelho VELP®, modelo UDK 130D com titulação com H ₂ SO ₄ 0,02N. | Amostras eram congeladas e o teste realizado sempre que se acumulavam 20 amostras. |
| Fosfato Dissolvido Reativo | Método colorimétrico do Ácido Vanadomolibdofosfórico e amostras lidas em espectrofotômetro Hach® modelo DR/2010 | 2 vezes por semana |

Quadro 4. Métodos analíticos químicos.

| Variáveis | Metodologia | Frequência |
|--------------------|--|--------------------|
| Temperatura | Temperatura do líquido medida através do oxímetro portátil YSI® modelo 55; faixa de leitura -5 a 45°C; exatidão ± 0,2°C; resolução 0,1°C | 2 vezes por semana |
| pH | pHmetro Hach® modelo Sens Ion 1; faixa de leitura -2 a 19,99; resolução 0,001/0,01/0,1 | 2 vezes por semana |

| | | |
|---------------------------------|---|--------------------|
| Oxigênio Dissolvido (OD) | Oxímetro portátil YSI® modelo 55; faixa de leitura -5 a 45°C; exatidão $\pm 0,2^\circ\text{C}$; resolução $0,1^\circ\text{C}$ posicionando-se a sonda no meio da coluna d'água dos reatores (anóxico e BRM). | 2 vezes por semana |
| Alcalinidade | Medido pela modificação de pH pela adição de ácido sulfúrico 0,02 N até valores pré-definidos. | 2 vezes por semana |
| Turbidez | Método nefelométrico através do turbidímetro portátil Hach® modelo 2100P | 2 vezes por semana |
| Pressão Transmembrana | Calculada pela subtração da pressão aplicada (1 bar) pela pressão observada sobre a membrana, dada por um vacuômetro digital VDR/920 acoplado ao aparelho | 2 vezes por semana |

Quadro 5. Métodos analíticos físicos.

| Variáveis | Metodologia | Frequência |
|-----------------------------------|--|------------|
| Coliformes Totais | Meios de cultura do tipo COLILERT e cartelas Quanti-Tray/2000 | semanal |
| Coliformes Termotolerantes | Observação ao microscópio óptico modelo BX-40 da marca Olympus | semanal |

Quadro 6. Métodos analíticos biológicos.

6.3 LIMPEZA DAS MEMBRANAS

Neste experimento, optou-se por utilizar como procedimento de limpeza de membranas a retrolavagem e a limpeza química intensiva. A retrolavagem semanal foi adotada utilizando-se água destilada e deveu-se a verificação de quedas bruscas na pressão transmembrana em

períodos curtos de tempo. Definiu-se o tempo de retrolavagem de uma hora e fluxo de permeação igual ao fluxo utilizado na filtração, ou seja, 8,64 L/d.

A limpeza química intensiva foi realizada conforme descrito em trabalhos anteriores desenvolvidos no laboratório (PROVENZI, 2005; MAESTRI, 2007), que definiram um protocolo de limpeza baseado nas instruções dadas pelo fabricante das membranas por eles utilizadas e descrito abaixo.

Quando a pressão na membrana alcançava 0,3 bar, sendo essa estabelecida como a pressão limite para limpeza das membranas neste experimento, era procedida a retrolavagem, caso não fosse possível recuperar a capacidade de filtração por meio desse procedimento, o sistema era paralisado, o esgoto retirado e reservado em um recipiente à parte com aeração constante.

O módulo de membranas era retirado e reservado em recipiente com água. O reator era limpo com água e em seguida era iniciada a limpeza do módulo.

Com exceção da primeira limpeza, pesou-se o módulo de membranas com a biomassa aderida, retirou-se o excesso de biomassa com um pincel e retornou-se a biomassa para junto do lodo retirado do reator.

Para o início da limpeza, o módulo de membranas era novamente instalado no biorreator e procedia-se a filtração e retrolavagem das membranas com água da torneira e água destilada, respectivamente, por uma hora cada. Em seguida, esgotava-se o reator e este era preenchido com uma solução de NaOH a 4 g/L (120 g para 30 L) e iniciava-se novamente a lavagem e retrolavagem em solução por 3 horas cada etapa.

Após este procedimento esgotava-se o reator, fazia-se uma limpeza rápida do tanque para eliminar os resíduos do reagente e procedia-se a lavagem e retrolavagem com água da torneira e destilada (1 hora cada) como anteriormente. Em seguida, esgotava-se novamente o reator e acrescentava-se uma solução de hipoclorito de sódio (a 200 ppm, ou seja, 6 ml para 30 L) que, à exemplo do reagente anterior, também era utilizado para lavagem e retrolavagem das membranas com duração de três horas para cada ciclo.

Uma nova limpeza para a retirada de resíduos era realizada com água, seguida de lavagem e retrolavagem das membranas com água e água destilada. Por fim, repetia-se o processo com o terceiro reagente, Ácido Cítrico 2% (600 g para 30 L) e a lavagem e retrolavagem com água para finalizar o processo de limpeza. O procedimento de limpeza durava cerca de três a quatro dias.

Terminada esta etapa o módulo de membranas limpo era pesado com o objetivo de quantificar o peso da biomassa aderida ao módulo. Em seguida, procedia-se um novo teste de pressão para verificar a colmatação irreversível presente na membrana.

Durante todo o tempo de experimento o procedimento de limpeza química foi realizado 4 vezes.

6.4 TRATAMENTO DOS DADOS

Como forma de tratamento de dados foi utilizado o *software Statistica 6.0*, o qual possibilitou o cálculo das médias, desvios-padrão, erros-padrão e a confecção dos gráficos do tipo *box plot*. Ainda, utilizou-se o *software Microsoft Excel 2007* para listar os dados e organizá-los em gráficos de linhas comparativos.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados por meio de gráficos e análise estatística descritiva os resultados obtidos a partir dos procedimentos adotados. Também, será realizada uma discussão à luz da literatura dos dados encontrados, visando tirar-se conclusões a respeito dos fatos ocorridos e valores observados.

7.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE A FASE OPERACIONAL

A partir da confecção do módulo de membranas foi realizado um teste para verificar a variação da pressão transmembrana para a vazão adotada no experimento com as membranas cedidas. Tal ensaio objetivava uma avaliação do comportamento das membranas operando com água visando obter um valor de referência de pressão para que, quando da limpeza das membranas, se pudesse comparar a eficiência das limpezas e a colmatação irreversível. Como pode ser observado na Figura 14, a partir da terceira hora de filtração observou-se uma tendência de estabilização da pressão próxima a 0,18 bar.

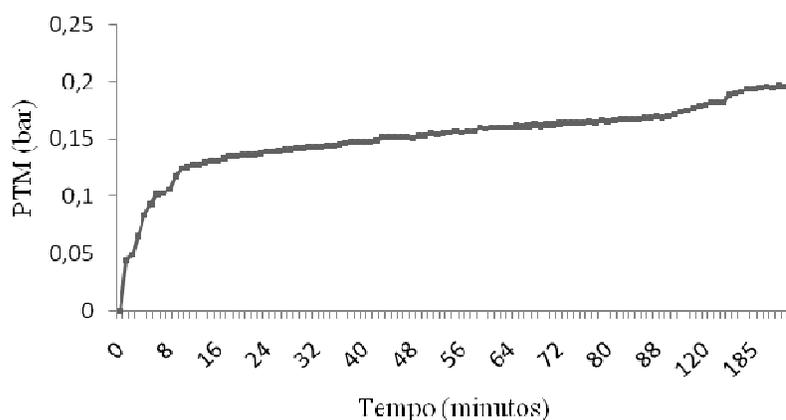


Figura 14. Evolução da pressão transmembrana ao longo do tempo.

Após a colmatação observada, devido a sobrecarga de sólidos, já descrita na metodologia, foi realizada a limpeza química e um novo teste de pressão foi procedido.

Assim como no teste anterior, observou-se uma progressão da pressão transmembrana até atingir-se uma estabilidade da PTM em valores próximos a 0,12 bar (0,88 de PM). O valor inferior obtido nesse ensaio em relação ao anterior mostra uma possível ocorrência de

obstrução dos poros das membranas indicando uma tendência a redução na eficiência das membranas (Figura 15).

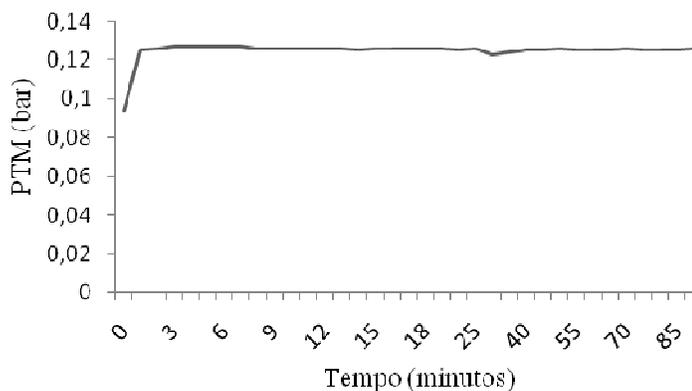


Figura 15. Evolução da pressão transmembrana ao longo do tempo após a primeira limpeza química.

Após o teste de pressão, o reator foi novamente inoculado. Após a inoculação, a pressão registrada sobre a membrana continuou a decair de forma bastante rápida o que levou a inclusão de retrolavagens semanais permitindo a manutenção de uma pressão viável de trabalho.

O reator foi operado normalmente até o dia quinze de janeiro de 2009 (73^o dia) quando foi observada uma pressão transmembrana igual a 0,182 bar, ou seja, bem abaixo da pressão crítica de limpeza (0,3 bar). Por esta razão, o módulo foi retirado e pesado, sendo realizada a limpeza deste e novo teste de pressão (Figura 16). Entretanto, ao se retomar a operação, observou-se a colmatação do módulo de membranas no dia posterior ao reinício, indicando a necessidade de uma nova limpeza do módulo.

Procedeu-se novamente a limpeza química e teste de pressão (Figura 17) e observou-se a colmatação em menos de dois dias pela segunda vez consecutiva. Visto que a carga de sólidos totais era igual a 314 mg/L, resultado abaixo do esperado para o tratamento ideal do esgoto, e que a vazão adotada era a mínima aceitável para o funcionamento da bomba peristáltica disponível, tornou-se impossível continuar a operação e o experimento foi dado por finalizado.

Como pode ser observado na Figura 16 ao comparar-se com os dados obtidos na primeira limpeza (Figura 15) houve novamente uma redução da pressão transmembrana para 0,077 bar indicando uma redução ainda mais elevada da capacidade de filtração das membranas. O mesmo foi observado para a limpeza seguinte (Figura 17) obtendo-se valores de pressão um pouco menores (0,070 bar).

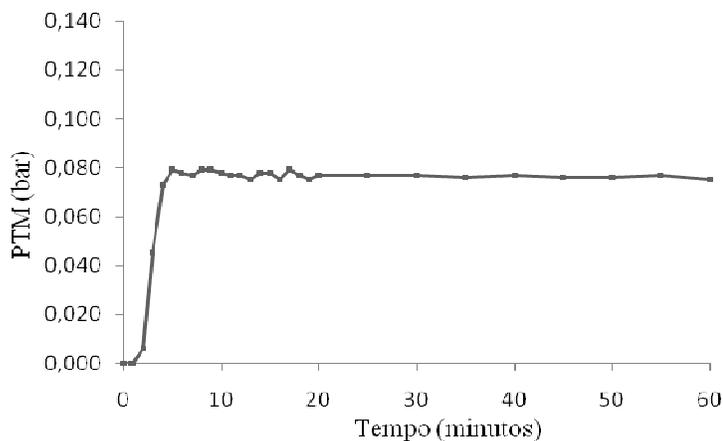


Figura 16. Evolução da pressão transmembrana ao longo do tempo após a segunda limpeza química.

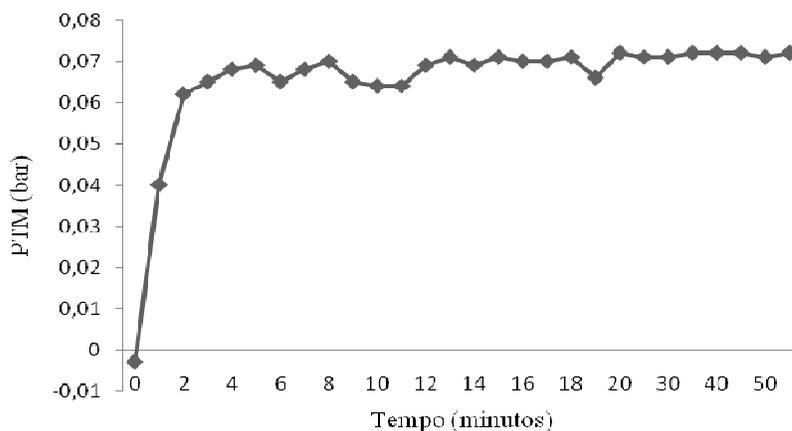


Figura 17. Evolução da pressão transmembrana ao longo do tempo após a terceira limpeza química.

Portanto, tal comportamento sugere que novas limpezas não seriam capazes de promover melhorias no desempenho das membranas uma vez que a colmatação ocorrida mostrou-se irreversível. Tais informações ratificam o motivo pelo qual seria inviável dar prosseguimento ao experimento, uma vez que a tendência seria o agravamento do *fouling* e a redução da eficiência do processo.

7.2 CARACTERIZAÇÃO DO AFLUENTE E EFLUENTE

O momento da estabilização do reator foi atingido por volta do trigésimo dia de operação. Tal fato está em concordância com os resultados alcançados por Maestri (2007) e ratifica a hipótese apresentada por Stephenson et al. (2000), de que o período de aclimatação em reatores do tipo BRM costuma ser menor em relação aos sistemas de lodos ativados convencionais, uma vez que todo o conteúdo de sólidos é retido dentro do reator, o que acelera a formação de biomassa.

As médias apresentadas na Tabela 11 mostram, por meio dos desvios-padrão elevados, principalmente no afluente, que a característica do mesmo era bastante heterogênea no que se refere à carga, o que, aliado ao reduzido número de dados apresentou médias pouco precisas. Entretanto, vê-se que a eficiência do tratamento foi elevada tanto antes (Etapa 1) como após o início da recirculação (Etapa 2).

Tabela 11. Valores médios e respectivos desvios-padrão para os parâmetros monitorados durante as duas etapas de operação do reator.

| | Etapa 1 | | | Etapa 2 | | |
|---|--|-------------|-------|--|-------------|-------|
| | Afluente | Efluente | % | Afluente | Efluente | % |
| DQO (mg/L) | 66,16±56,37 | 17,37±11,27 | 70,46 | 167,39±125,21 | 13,78±10,53 | 87,4 |
| COT (mg/L) | 21,45±6,89 | 9,49±4,13 | 54,23 | 26,24±13,75 | 8,06±2,19 | 61,56 |
| Nitrogênio Amoniacal (mg/L) | 17,88±11,28 | 1,33±2,11 | 92,88 | 45,71±10,60 | 4,9±3,86 | 88,96 |
| Nitrogênio Nitrito (mg/L) | 1,13±1,34 | 1,00±0,46 | - | 0,39±0,90 | 1,07±1,31 | - |
| Nitrogênio Nitrato (mg/L) | 1,57±1,63 | 13,14±11,30 | - | 0,41±0,48 | 7,92±3,92 | - |
| Fosfato Dissolvido (mg/L) | 6,36±2,45 | 4,11±0,49 | 17,72 | 11,59±3,41 | 4,26±0,99 | 60,16 |
| Turbidez (NTU) | 29,30±32,53 | 1,01±0,45 | 81,74 | 64,42±62,84 | 0,68±0,18 | 97,08 |
| pH | 7,54±0,54 | 7,14±0,20 | - | 7,68±0,22 | 6,42±0,76 | - |
| Alcalinidade (mg CaCO₃/L) | 141,91±47,02 | 43,82±21,03 | - | 233,55±42,05 | 16,52±10,79 | - |
| Coliformes Fecais (NMP/100 mL) | 6,42x10 ⁶ ±1,19x10 ⁷ | 26±24 | - | 2,33x10 ⁶ ±5,23x10 ⁶ | 429±789 | - |
| Coliformes Totais (NMP/100mL) | 6,86x10 ⁶ ±1,16x10 ⁶ | 196±183 | - | 5,3x10 ⁶ ±9,3x10 ⁶ | 950±1153 | - |

7.2.1 Resultados dos Parâmetros Físicos

7.2.1.1 Temperatura

Considerando-se que o experimento foi realizado entre os meses de novembro de 2008 e janeiro de 2009, portanto, nas estações de primavera e verão, obtiveram-se valores de temperatura próximos e característicos de estações quentes de regiões subtropicais. A média

da temperatura ambiente na etapa 1 foi igual a $20,35 \pm 1,38$ °C e na etapa 2 foi $24,31 \pm 1,60$ °C. Assim, observa-se pelos valores maiores da etapa 2 que, como esperado, devido ao início do verão, houve um incremento da temperatura.

Os gráficos do tipo Box plot mostrados na Figura 18 demonstram a variação da temperatura nas duas etapas de operação. A caixa engloba os valores que localizam-se entre os quartis de 25 e 75% em torno da média (representada pelo quadrado no interior da caixa), os círculos representam os pontos fora da curva (*outliers*) e, os asteriscos, os pontos extremos.

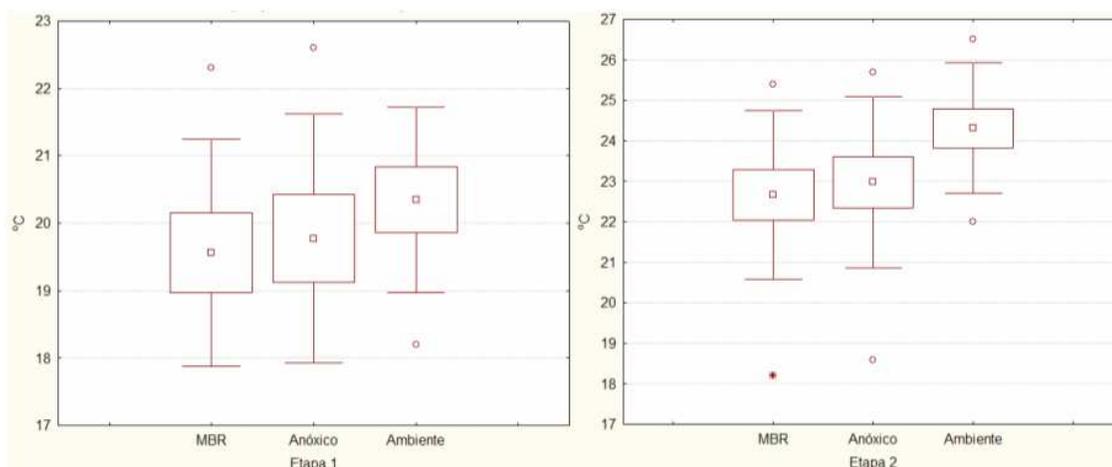


Figura 18. Resultados da variação da temperatura ambiente e nos reatores nas duas etapas de operação.

No que se refere às médias de temperatura dos reatores, a média para o BRM na primeira etapa de operação foi igual a $19,56 \pm 1,68$ °C e na segunda etapa, $22,66 \pm 2,08$ °C. No tanque anóxico, a média da primeira etapa foi igual a $19,77 \pm 1,85$ °C e na segunda etapa $22,98 \pm 2,11$ °C. A Figura 19 traz um gráfico demonstrativo com o desempenho da temperatura durante os dias de operação. A linha pontilhada separa as duas etapas de operação.

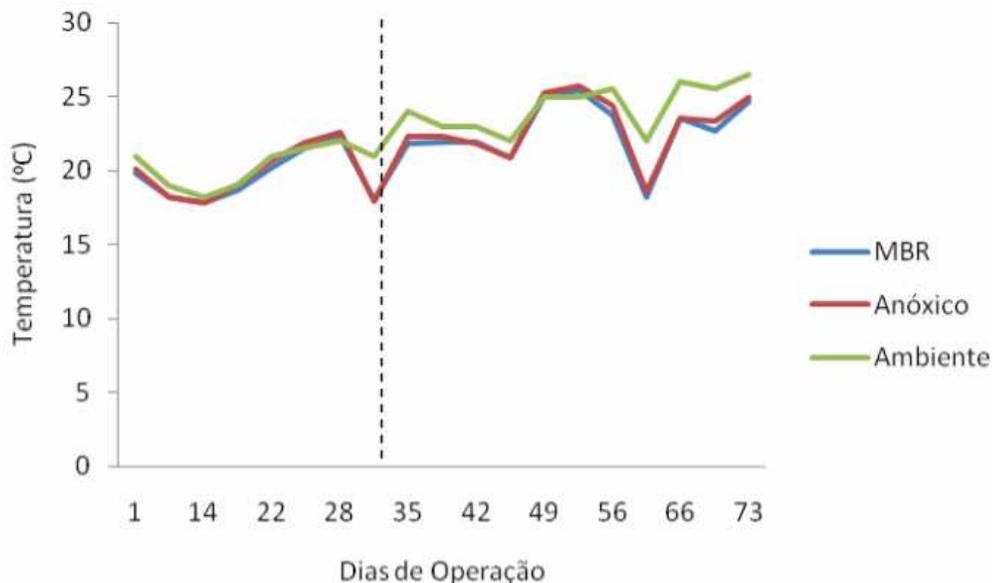


Figura 19. Variação da temperatura durante os dias de operação.

Santiago et al. (1997), afirmam que o processo de nitrificação ocorre na faixa de 4 a 45 °C, sendo que, para o gênero *Nitrosomonas* a temperatura ótima é de 35 °C. Valores conservativos estimados, segundo os mesmos autores, indicam uma faixa ótima de crescimento para este gênero entre 10 e 30 °C.

Para as bactérias desnitrificantes, Halling-Sorensen e Jorgensen (1993), afirmam que a faixa de temperatura para o melhor desempenho destes microrganismos encontra-se entre 5 e 35 °C. Esses mesmos autores ressaltam ainda que essa faixa é maleável, uma vez que diversas espécies de bactérias desnitrificantes possuem a capacidade de se adaptar às mudanças de temperatura. Assim, a temperatura apresentada nos resultados condiz com aquela descrita na literatura para o crescimento desses organismos.

7.2.1.2 pH

O pH das amostras do afluente manteve-se próximo a $7,54 \pm 0,54$ na primeira etapa de operação e na segunda etapa a $7,68 \pm 0,22$. Já a pH registrado para o efluente na etapa 1 foi em média de $7,14 \pm 0,2$ e na etapa 2 foi $6,42 \pm 0,76$. Assim, vê-se que as medidas de pH obtidas estão próximas da neutralidade e que o efluente poderia ser despejado em corpos de água sem quaisquer problemas em relação a esse parâmetro. Percebe-se que apesar da

variação do afluente em relação a outras variáveis, a acidez da amostra manteve-se praticamente constante durante todo o período (Figura 20).

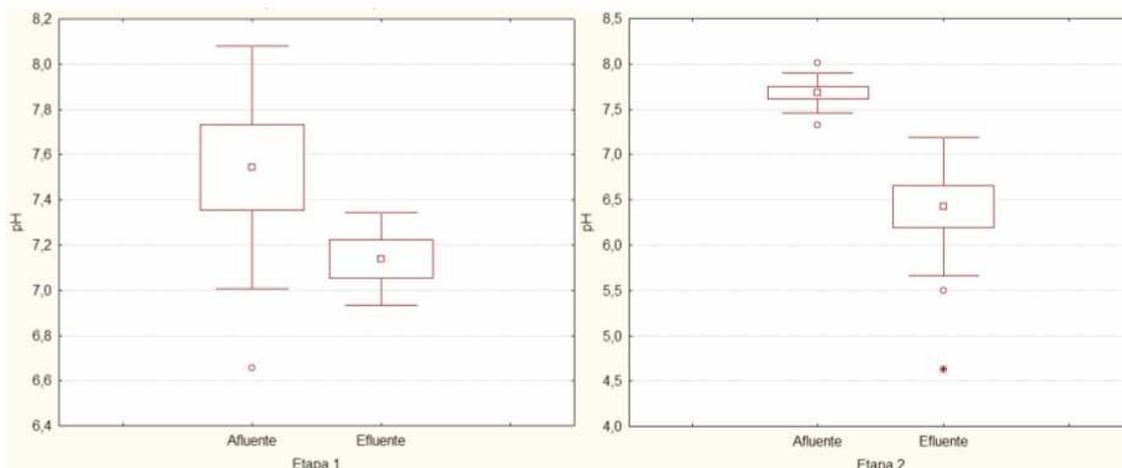


Figura 20. Gráficos do tipo Box plot representando a variação dos dados de pH obtidos na primeira e segunda etapas de operação.

7.2.1.3 Turbidez

A turbidez na água é resultante da matéria orgânica (células microbianas) e inorgânica (silte, argila, óxido de ferro, etc.) e é determinada pela luz que passa entre os particulados presentes na água (BITTON, 2005). Portanto, a remoção da turbidez significa também a redução de organismos patogênicos e coliformes.

Nesse experimento, a turbidez no afluente teve grande variação (Tabela 11) devido à diluição causada pela infiltração de águas pluviais. No que se refere ao efluente este apresentou aparência límpida (Figura 21) com valores próximos a zero, atingindo a média de 1,01 uT na etapa 1 e 0,68 uT na etapa 2 (Figura 22). A elevada eficiência de remoção da turbidez condiz com a definição dada por Bitton (2005) de que os meios porosos têm a capacidade de remover os sólidos suspensos, como argila, partículas de silte, células microbianas e partículas floculadas.



Figura 21. Amostras do afluente, do lodo do reator e do efluente (esquerda para a direita).

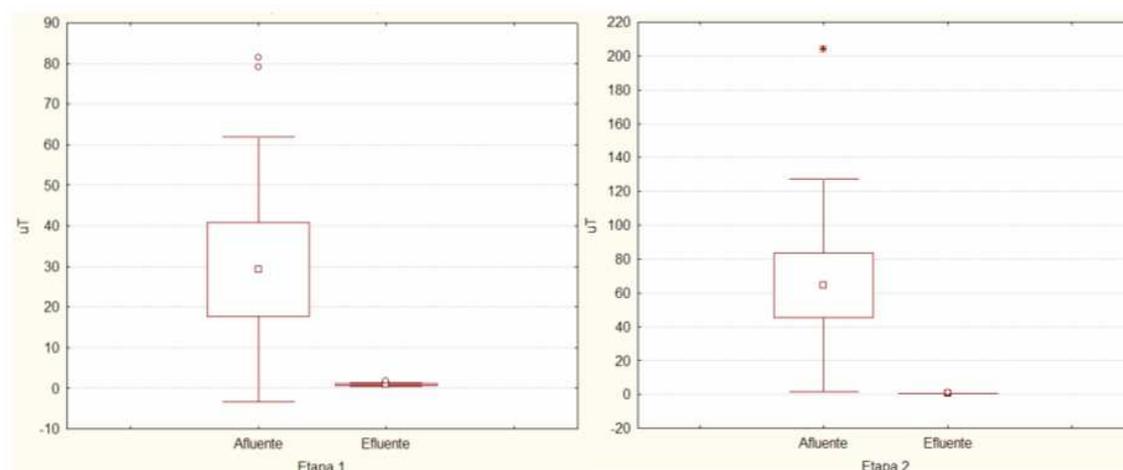


Figura 22. Média, desvio padrão e erro padrão da turbidez (uT) do afluente e efluente durante as duas etapas de operação.

7.2.1.4 Alcalinidade

A alcalinidade, que consiste na capacidade da água de neutralizar um ácido ou medir quanto de ácido pode ser adicionado em um líquido sem causar uma mudança significativa de pH (NBR 9896/1993), foi medida nesse experimento. O afluente e efluente apresentaram valores médios na primeira etapa de $141,91 \pm 47,02$ e $43,82 \pm 21,03$ mg de CaCO_3/L , respectivamente. Na segunda etapa os valores encontrados para estes foram $233,55 \pm 42,05$ e $16,52 \pm 0,79$ mg de CaCO_3/L . O valor encontrado para o afluente em ambas as etapas, segundo os valores usuais indicados para águas residuárias domésticas, apresentados por Von Sperling (1996) (Tabela 12), mostrou-se superior a faixa média afluente que varia de 110 a 106 mg de CaCO_3/L .

Tabela 12. Características químicas e biológicas de águas residuárias domésticas.

| Parâmetro | Valores afluentes |
|-------------------------------------|-----------------------------------|
| pH | 6,7-7,5 |
| DQO (mg/LO₂) | 450-800 |
| Alcalinidade (mg/L) | 110-170 |
| Sólidos Totais (mg/L) | 700-1300 |
| Sólidos Suspensos (mg/L) | 200-450 |
| Sólidos Sedimentáveis (mg/L) | 10-20 |
| Nitrato (mg/L) | 0-2 |
| Nitrogênio Total (mg/L) | 35-70 |
| Fósforo Total (mg/L) | 5-25 |
| Coliformes Fecais NMP/100ml | 10 ⁵ - 10 ⁸ |

Fonte: VON SPERLING, 1996.

Segundo Bento (2005), a existência de alcalinidade é válida no ponto de vista de sistemas que acoplam nitrificação e desnitrificação, pois essa permite um equilíbrio natural do pH no processo. Justifica-se, assim, os valores de pH próximos encontrados para o afluente e efluente. Entretanto, observa-se que na segunda etapa houve um consumo maior da alcalinidade o que provavelmente se deve a produção dos intermediários ácidos do processo de nitrificação (Figura 23).

Maia (2008) lembra que o monitoramento da alcalinidade é considerado mais relevante que o monitoramento do pH, pois o primeiro possui uma escala linear e o segundo uma escala logarítmica. Assim, pequenas quedas nos valores de pH indicam uma variação maior da capacidade de tamponamento da amostra.

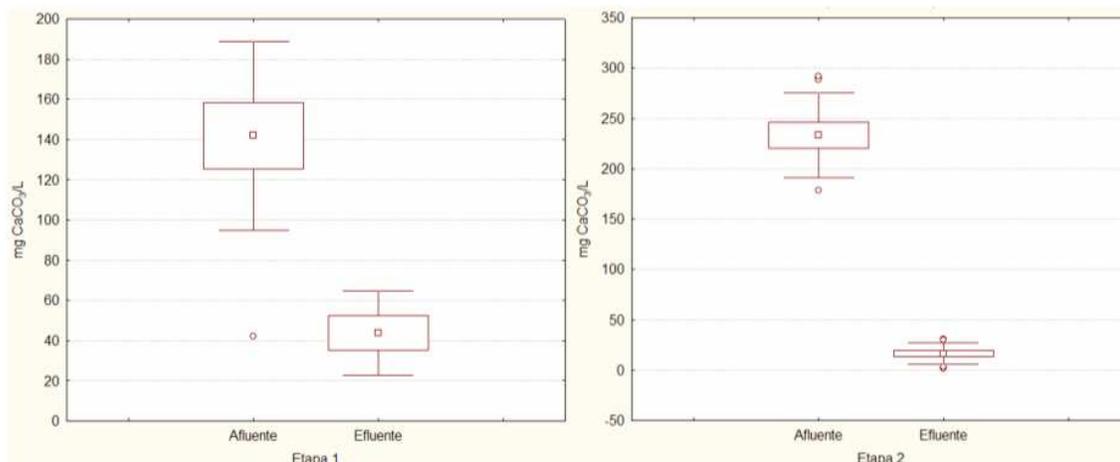


Figura 23. Variação da alcalinidade no afluente e efluente na primeira e segunda etapas de operação.

7.2.1.5 Oxigênio Dissolvido

O oxigênio dissolvido durante o experimento apresentou média de 8,48 mg/L no biorreator à membrana e 8,04 mg/L no tanque anóxico durante a primeira etapa de operação. Na segunda etapa de operação, os valores encontrados foram 6,89 mg/L para o BRM e 4,64 mg/L para o tanque anóxico (Figura 24). Após a instalação do tanque com formato em U a média para esse parâmetro manteve-se em torno de 1,125 mg/L (Figura 25).

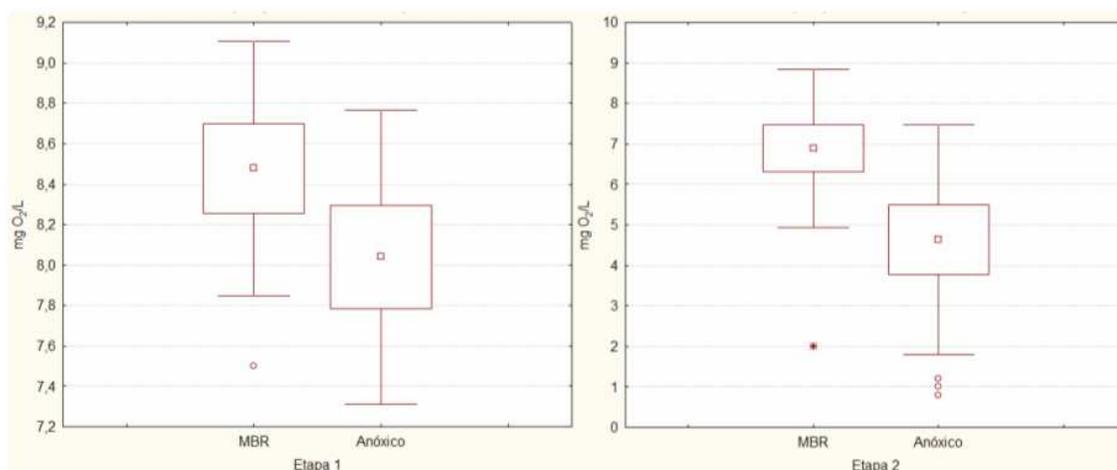


Figura 24. Variação dos valores de oxigênio dissolvido no tanque anóxico e no Biorreator à membrana nas etapas de operação.

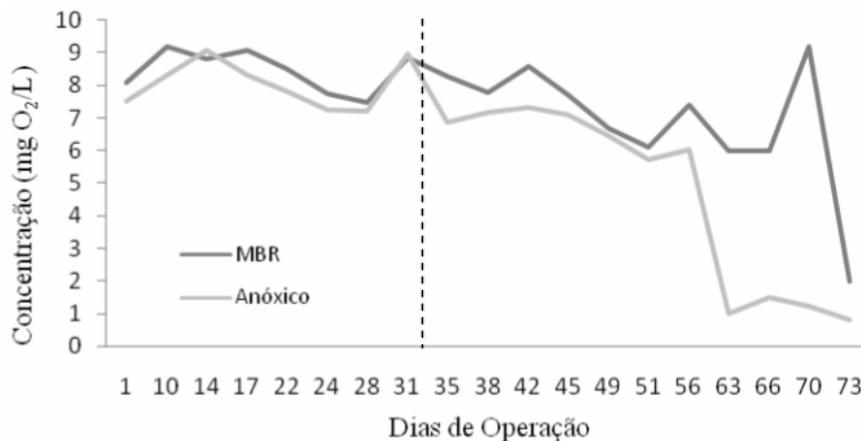


Figura 25. Variação da concentração do oxigênio dissolvido durante os dias operados.

Trabalhos anteriores citados por Halling-Sorensen e Jorgensen (1993), reportaram diversas influências sobre o processo de desnitrificação em relação à concentração de oxigênio presente na solução. Entre elas está a inibição da redução desassimilatória de nitrato (desnitrificação). Halling-Sorensen e Jorgensen (1993) afirmam ainda que, concentrações de O₂ entre 1-2 mg/L não influenciam na desnitrificação em filtros, entretanto, quando em suspensão, a concentração de oxigênio deveria ser inferior a 0,5 mg O₂/L. A Tabela 13 traz algumas faixas de concentração de O₂ descritas pela literatura como ideais para o processo de desnitrificação.

Tabela 13. Concentração de Oxigênio considerada ideal para a desnitrificação de acordo com diversos autores.

| Concentração de Experimentos | Referência |
|------------------------------|---------------------------|
| Menor que 0,5 | Ludzack e Ettinger (1962) |
| 0,5 a 10,0 | Ruffer (1964) |
| Menor que 0,5 | Pasveer (1965) |
| 0,5 | Schuster (1970) |
| 0,2 e 0,5 | Dholakia et al. (1970) |
| 0,0 a 0,2 | Carlson (1971) |
| 0,0 a 1,5 | Matschê (1971) |
| 1,5 a 1,8 | Smith et al. (1972) |
| 0,0 a 2,5 | Jones (1972) |
| 0,0 a 2,0 | Haltrich (1972) |
| 0,15 a 0,72 | Toit e Davies (1973) |
| Menor que 0,2 | Chrustensen (1973) |
| 0,0 a 0,3 | Drews and Greef (1973) |
| Menor que 1,5 | Parker et al. (1975) |

Fonte: HENZE; CHRISTENSEN; HARREMOES (1977) apud HALLING-SORENSEN; JORGENSEN (1993).

Assim, conclui-se que a redução da concentração de O_2 no tanque anóxico favoreceria o processo de desnitrificação. Entretanto, a melhora no desempenho do processo na segunda etapa foi limitada pela alta concentração desse elemento.

7.2.1.6 Sólidos Totais e Suspensos

A variação das concentrações de sólidos totais e suspensos no BRM durante os dias de operação é mostrada na Figura 26. Como foi comentado na metodologia, não foi possível operar o piloto com a carga considerada ideal para biorreatores à membrana devido às particularidades do módulo utilizado, como o tamanho avantajado do poro e a baixa área de filtração do mesmo.

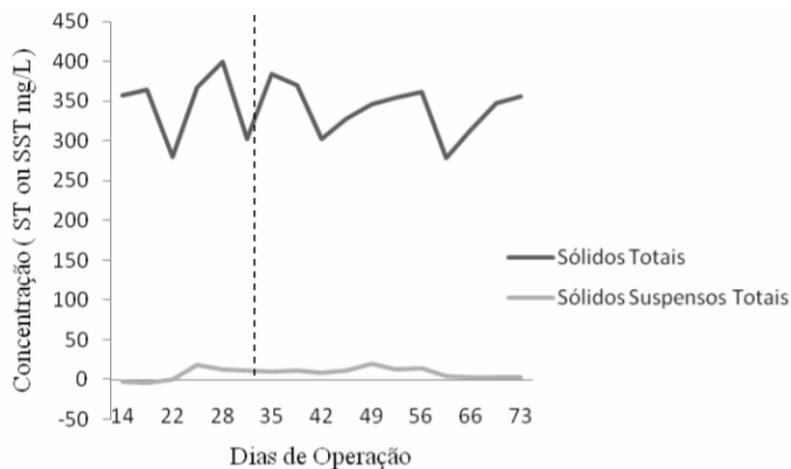


Figura 26. Concentração de sólidos totais e suspensos no reator ao longo do período de operação do BRM.

Devido à não ocorrência de formação de flocos (somente de pequenos aglomerados), notou-se que em relação à carga total de sólidos, os sólidos suspensos totais representaram uma parte pouco significativa em relação à concentração total. O aspecto límpido da mistura do reator apresentado na Figura 21, ratifica tal resultado. Entretanto, é relevante ressaltar que a não formação de flocos deveu-se a medidas tomadas durante a operação visando evitar o aumento da carga de sólidos em vista da rápida colmatação da membrana nestas condições.

Uma das medidas que foram procedidas para evitar o aumento de sólidos, por exemplo, foi a instalação de um chuveiro na ponta da mangueira de captação do afluente com objetivo de evitar-se a penetração de sólidos grosseiros no BRM. Aliado ao reduzido tempo de operação, este procedimento preveniu o aumento da concentração de sólidos no reator durante o período de operação, ocorrência esta, comum, em biorreatores à membrana, pois, como discutido na fundamentação teórica, a filtração pelas membranas evita a saída de biomassa do reator. Assim, a concentração de sólidos manteve-se praticamente constante durante o experimento (Figura 27).

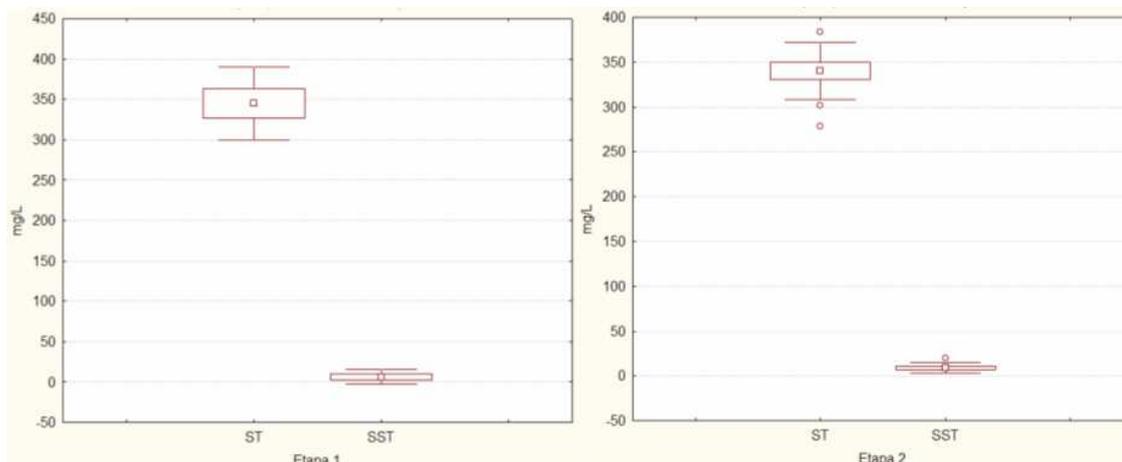


Figura 27. Variação da concentração de sólidos totais e sólidos suspensos totais no reator durante as duas etapas de operação.

Entretanto, apesar destas restrições, observou-se, de maneira geral, que não houve prejuízo substancial na remoção de nutrientes. Todavia, acredita-se que haveria melhora no tratamento caso tivesse ocorrido a formação de flocos, uma vez que esses possibilitam a criação de microambientes com características anóxicas potencializando a desnitrificação e a desfosfatação (BITTON, 2005).

Quanto à qualidade de remoção de sólidos no efluente, a Figura 28 indica a completa remoção destes, inclusive observando-se valores negativos o que se deve à perdas de massa da membrana utilizada na filtração, por aquecimento. Em relação ao biofilme formado na superfície da membrana, acredita-se que o desprendimento de biomassa não influenciou no acréscimo da quantidade de sólidos totais e suspensos no reator. No que concerne ao afluente, devido aos efeitos de diluição causados pela chuva, houve grande variação dos valores de concentração.

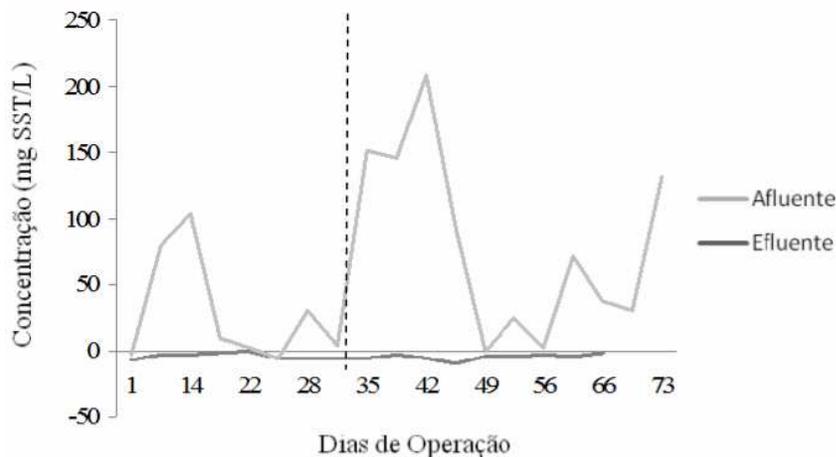


Figura 28. Representação esquemática da variação de sólidos suspensos no afluente e efluente.

7.2.1.7 Pressão Transmembrana

A pressão transmembrana apresentou oscilações grandes de um dia para o outro, o que não é comum nos sistemas de biorreatores à membrana. Acredita-se que a causa dessa variação deveu-se ao desprendimento de biofilme aderido às membranas, às retrolavagens semanais e até mesmo à maneira artesanal como o módulo foi montado, o que aparentemente causou diferenças de tensão sobre as fibras ocas componentes. A Figura 29 apresenta as variações de pressão observadas ao longo dos dias de operação e a linha pontilhada divide a primeira da segunda etapa.



Figura 29. Variação da pressão transmembrana a longo dos dias de operação.

7.2.1.8 Resistência Total

Como é esperado, durante a fase de operação ocorreu acúmulo de biomassa nas fibras, e essa foi retirada com a realização das limpezas químicas intensivas.

A quantificação da biomassa aderida foi obtida por meio da diferença do peso do módulo de membrana antes e depois do procedimento de limpeza e teve valor igual a 16,6 g. As resistências totais das membranas, foram calculadas a partir da equação 1 descrita na fundamentação teórica. Foi adotado um valor de viscosidade igual a 10^{-3} Pa/s, valor esse assumido baseando-se nos trabalhos de Provenzi (2005) e Maestri (2007). A partir dessas variáveis e utilizando-se dos dados de pressão obtidos durante o primeiro, segundo e o terceiro testes de pressão obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Valores da resistência total obtidos por meio dos testes de pressão realizados durante a operação.

| Fluxo (L.h/m²) | | Tempo de operação (d) | Sólidos Totais (mg/L) | Resistência Total (10⁹.m⁻¹) |
|--------------------------------------|---------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|
| 3,6 | Módulo Novo | 0 | 0 | 0,00425 |
| 3,6 | Primeiro teste de pressão | 1 | 1972 | 3,47 |
| 3,6 | Segundo teste de pressão | 72 | 340,44 | 1,89 |
| 3,6 | Terceiro teste de pressão | 1 | 314 | 1,88 |

Analisando-se os valores obtidos para o primeiro teste de pressão, nota-se que houve um aumento na resistência da membrana que provavelmente deveu-se a elevada carga de sólidos a que o módulo foi submetido.

Com a finalização do experimento observou-se que houve incremento na resistência e estabilidade desse parâmetro nos testes posteriores, o que pode relacionar-se com a redução da capacidade de filtração observada após a introdução elevada de sólidos e recuperação gradual desta, demonstrada através dos testes posteriores (redução da resistência).

Outra explicação plausível, para um valor maior de resistência encontrado no primeiro teste, deve-se a eficiência da limpeza química efetuada. Uma vez que a colmatação foi mais severa nesta etapa (primeiro teste), a limpeza química pode ter sido menos eficaz na remoção do

fouling, enquanto que, após uma colmatação menos brusca a limpeza foi mais efetiva (segundo e terceiro testes). Entretanto, a manutenção do valor no segundo e terceiro testes sugere uma colmatação irreversível em relação a resistência do módulo novo e reforça a inviabilização da sua utilização.

Segundo Maestri (2005), a resistência total relaciona-se diretamente com a concentração de biomassa no BRM, o tempo de operação e com o fluxo de permeação. Em relação ao tempo de operação é imprudente tirar-se quaisquer conclusões, uma vez que a colmatação na primeira tentativa de operação ocorreu em apenas um dia.

A Figura 30 mostra ilustrações do módulo de membrana novo, sujo, e após a segunda limpeza química. A Tabela 15 apresenta os valores de resistência inicial e final de operação. No Apêndice A encontram-se todos os valores de resistência registrados durante a operação.

Tabela 15. Valores de resistência total de operação inicial e final.

| Resistência Inicial (m^{-1}) | Resistência Final (m^{-1}) |
|----------------------------------|--------------------------------|
| $1,61 \times 10^9$ | $22,7 \times 10^9$ |

Os valores de resistência inicial e final demonstram claramente a colmatação das membranas, atingindo, no último dia de operação, um valor de resistência mais de dez vezes superior ao registrado no primeiro dia.

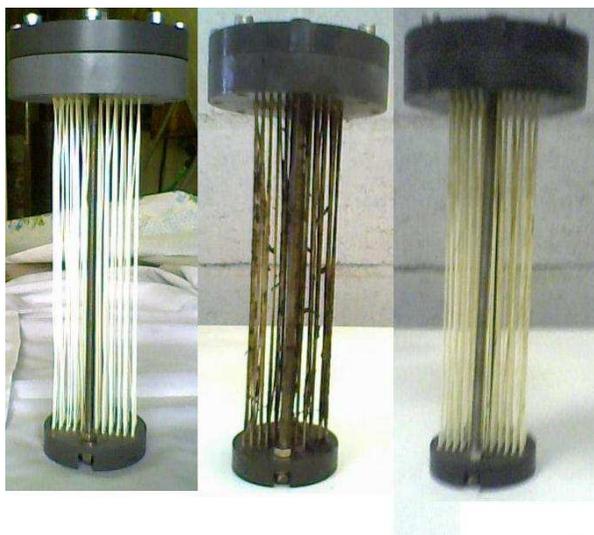


Figura 30. Aparência do módulo de membranas novo, após colmatação e após limpeza química (da esquerda para a direita).

Visando caracterizar a estrutura da membrana realizou-se uma análise da superfície e do corte das fibras com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura. Para obterem-se valores demonstrativos do tamanho dos poros das membranas, procedeu-se a medição dos mesmos (Figura 31-c) obtendo-se valores de poro de 0,5 μm na região do corte. As fotomicrografias apresentadas na Figura 31 a e b apresentam uma visão geral da superfície e do corte de um exemplar das membranas, o que auxilia na verificação da existência de poros com tamanhos próximos àqueles medidos, estando em conformidade com os dados cedidos pelo fabricante.

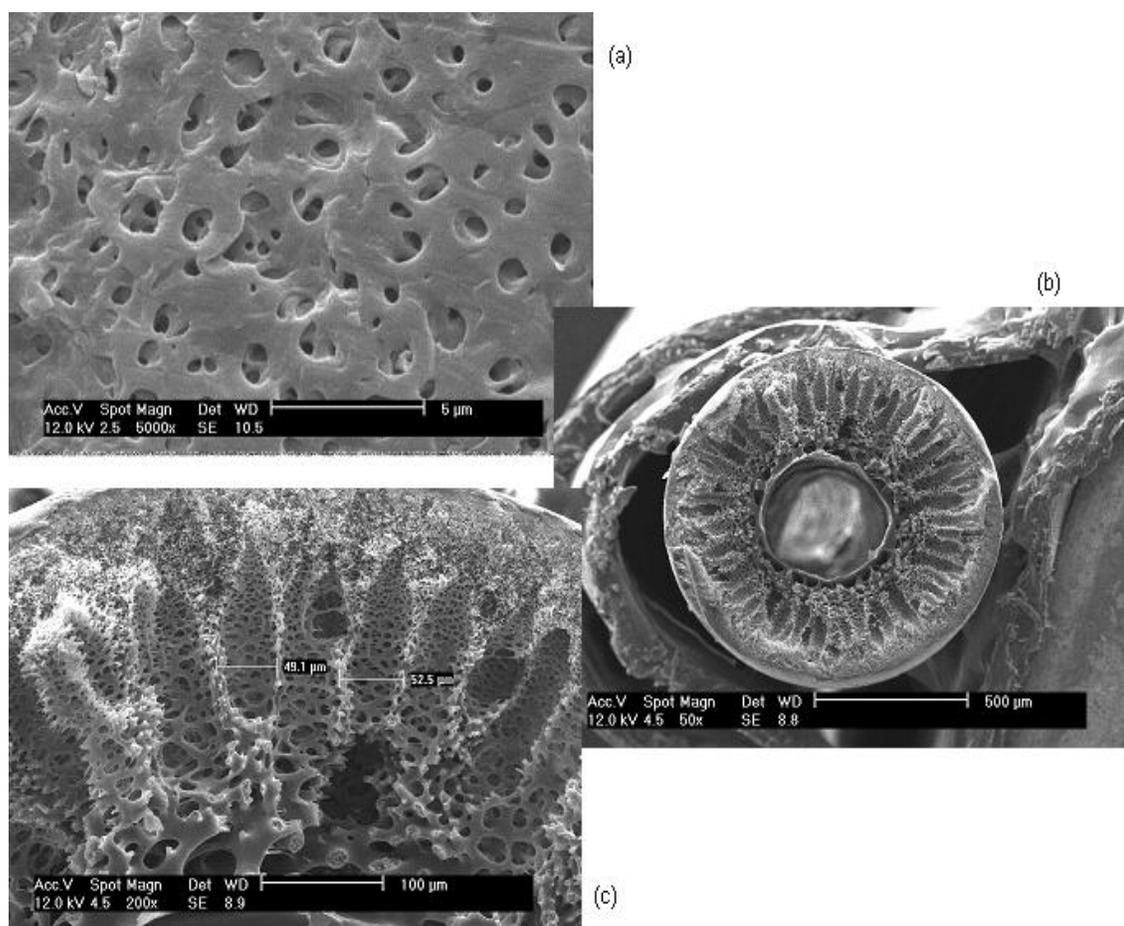


Figura 31. Fotomicrografias realizadas em microscópio eletrônico de varredura apontando a estrutura da superfície da membranas (a), em corte (b) e o detalhe dos poros em corte (c).

7.2.2 Resultados dos Parâmetros Químicos

Nesse item serão apresentados os resultados obtidos para os parâmetros DQO, COT, NH_3 , NO_2^- e NO_3^- e PO_4^- . Será ainda apresentado o valor de desnitrificação obtido a partir dos dados alcançados com a análise da série nitrogenada.

7.2.2.1 DQO e COT

Para medir a concentração de matéria orgânica disponível, procederam-se as medidas de DQO e COT que têm praticamente a mesma finalidade, apenas com princípios de medição diferentes. Na DQO a medida do oxigênio necessário para degradar a matéria orgânica disponível é realizada a partir da digestão da amostra por reagentes químicos e leitura em espectrofotômetro, e o COT mede a concentração de carbono presente na amostra a partir da conversão desse em dióxido de carbono através da sua combustão e volatilização.

O parâmetro DQO é mais indicado para amostras cuja concentração de matéria orgânica é mais elevada, portanto, para efluentes domésticos, esse seria o método mais indicado. Entretanto, devido à alta qualidade do efluente, em que se verificou baixas concentrações de matéria orgânica, a utilização desse método seria inadequada. Sabe-se que a DQO torna-se imprecisa quando se tem baixa concentração de matéria orgânica e, por outro lado, o COT é especialmente aplicado na mensuração de concentrações baixas de matéria orgânica (METCALF; EDDY, 2005). Assim, decidiu-se fazer ambas as medições a fim de obterem-se valores comparativos para as duas análises.

Os dados de DQO e COT mostram que as concentrações de matéria orgânica observadas em ambas as análises são condizentes (Figura 32). Apesar da variação do afluente, que em grande parte deveu-se ao período de chuvas anormais sucedido no estado de Santa Catarina em 2008, durante o fim do mês de novembro e início de dezembro (dias de operação de 14 a 31), obteve-se boa eficiência de remoção com valores de saída regulares. Assim, comprova-se que mesmo nos dias em que se tinham cargas mais elevadas, o reator foi capaz de remover efetivamente a carga existente (Figuras 33 e 34).

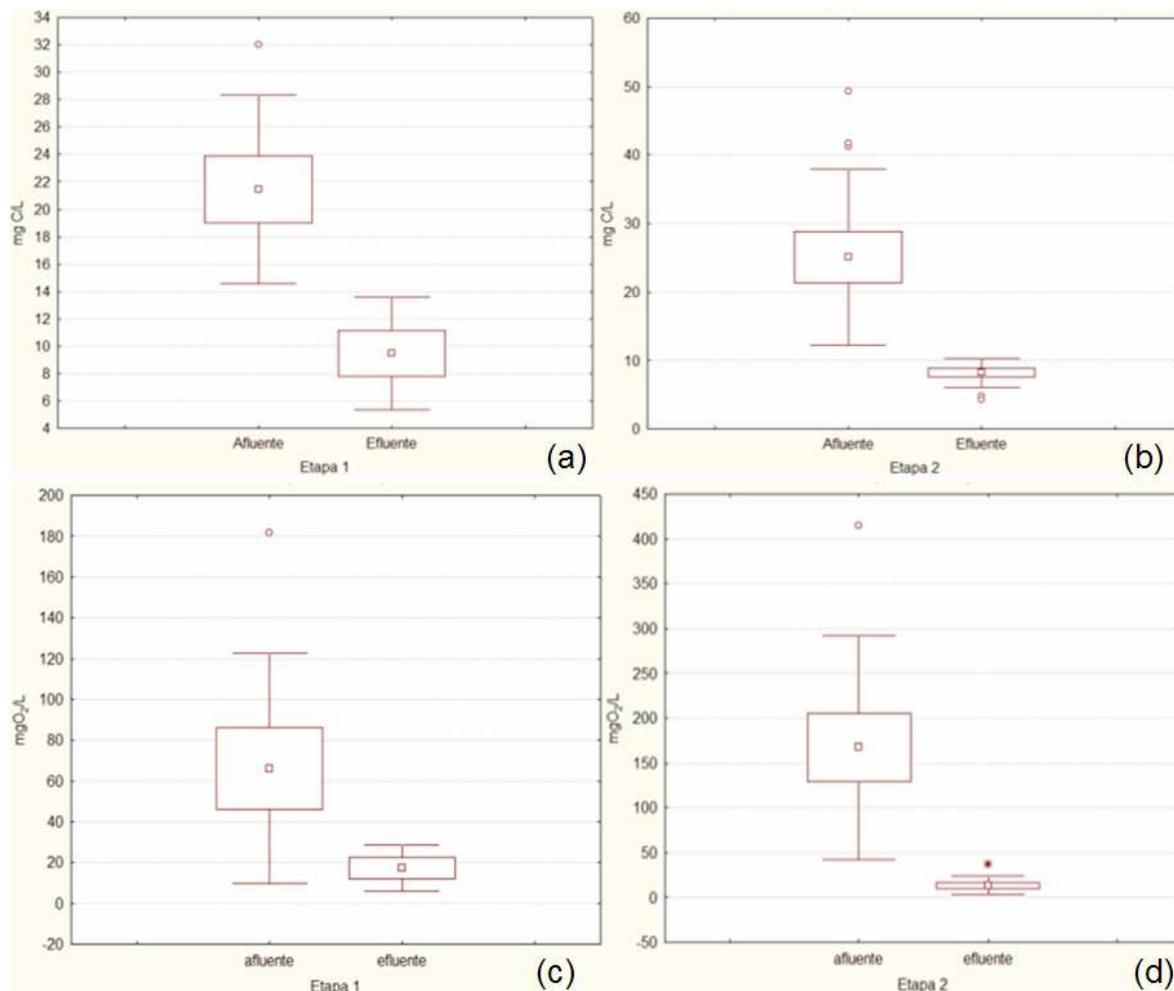


Figura 32. Variação da concentração de COT (a e b) e DQO (c e d) no afluente e efluente nas etapas de operação.

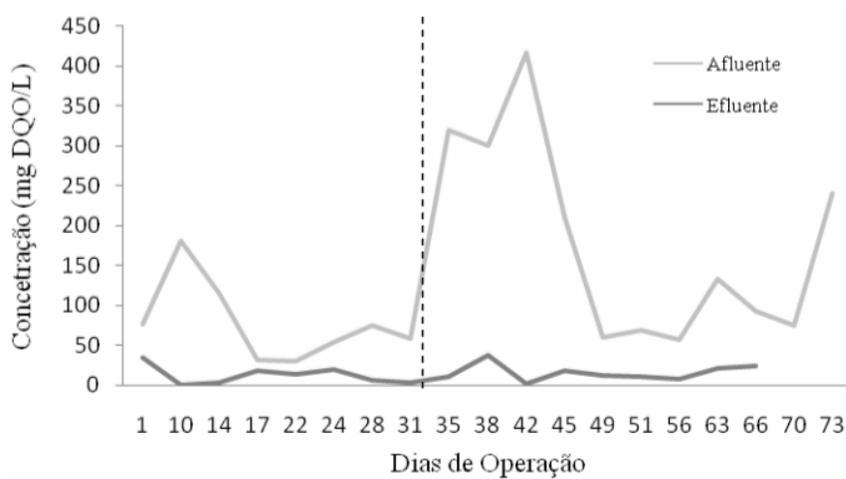


Figura 33. Gráfico da variação de DQO durante os dias de operação.

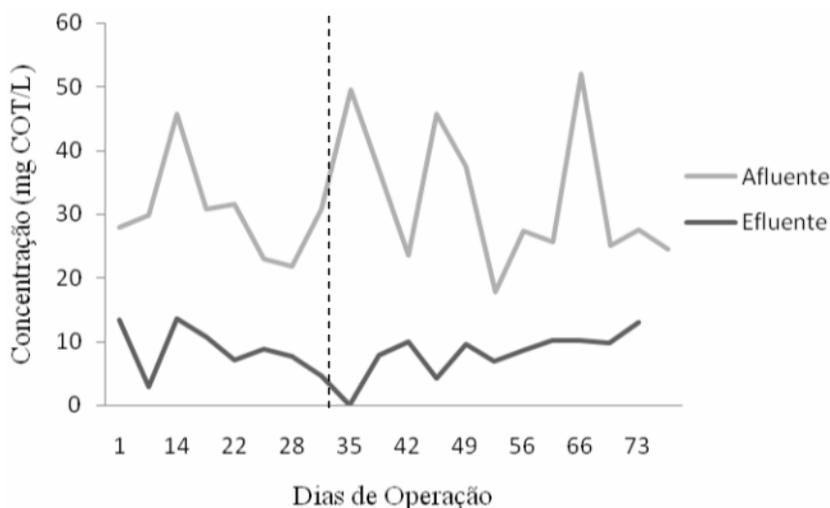


Figura 34. Variação dos valores de COT no afluente e efluente durante a operação.

Observa-se ainda que os valores obtidos pela análise de COT foram inferiores aos dados alcançados através da análise de DQO. Isso se deve, basicamente, ao procedimento adotado para a realização das análises. Para a análise de COT as amostras devem ser filtradas em uma membrana de porosidade 0,45 μm , enquanto que a DQO foi realizada sem qualquer filtração, por isso, espera-se que os valores encontrados pela DQO sejam superiores.

7.2.2.2 Ortofosfato

Outra medição realizada nessa pesquisa foi a do Ortofosfato Dissolvido (PO_4^-), que é um importante indicador de poluição da água, uma vez que é facilmente capturado pela biota e é raro de ser encontrado em altas concentrações em águas não poluídas (WEINER; METTHEWS, 2003).

Os valores de ortofosfato obtidos mostram que a instalação da recirculação foi benéfica para a remoção desse nutriente, uma vez que se obteve média de remoção igual a 17,72% na etapa 1 e de 60,16% na etapa 2. Além disso, após a instalação do tanque anóxico em forma de U, a remoção foi ainda maior alcançando 64,73% de remoção (Figura 35). Esses resultados demonstraram um avanço no estudo da tecnologia de biorreatores à membrana em relação aos valores obtidos por Maestri (2005), que operou em condições similares sem a instalação de reator anóxico e obteve eficiência de 4,44%. As médias de ortofosfato calculadas para o afluente e efluente foram respectivamente 6,36 mg/L e 4,11 mg/L na etapa 1 e 11,59 mg/L e

4,26 mg/L na etapa 2 (Figura 36). No que se refere somente aos dados obtidos após a instalação do tanque anóxico em U, os valores foram 13,26 mg/L para o afluente e 4,68 mg/L para o efluente.

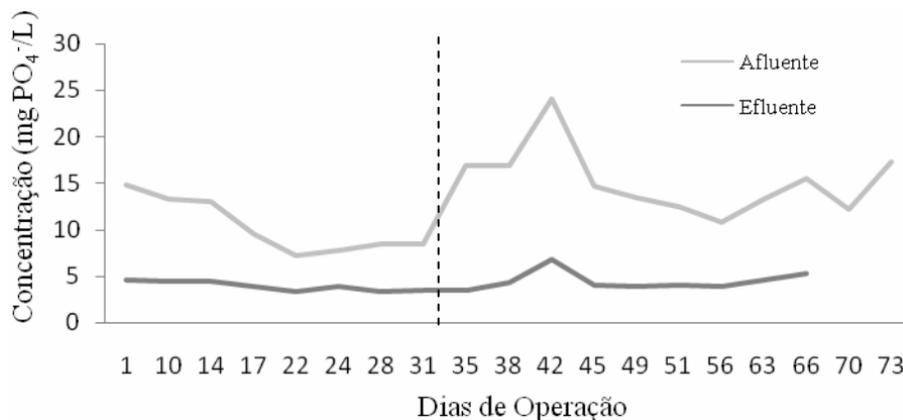


Figura 35. Gráfico demonstrativo das concentrações de fosfato no afluente e efluente durante os dias de operação.

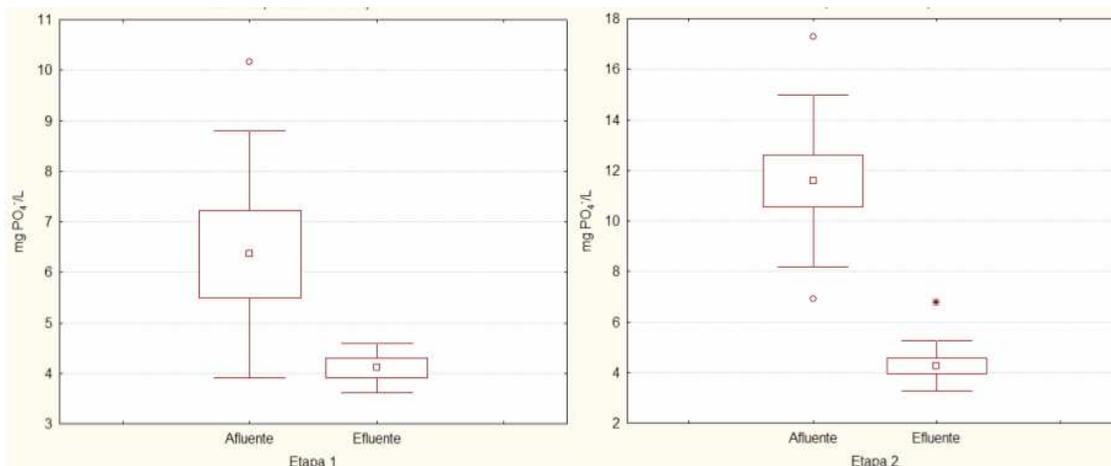


Figura 36. Variação dos valores de ortofosfato para o afluente e efluente nas duas etapas de operação.

7.2.2.3 Nitrogênio (NH_3 , NO_2^- , NO_3^-)

A concentração de nitrogênio afluente (NTK) ficou em torno de $28,2 \pm 10,95$ mg/L na primeira etapa e $14,35 \pm 11,02$ mg/L na segunda etapa. E, esse foi em grande parte transformado em ânions de nitrogênio cujos resultados são apresentados na sequência em termos das concentrações de nitrito e nitrato. A média de remoção de nitrogênio amoniacal foi de 92,88% e 88,96% na primeira e segunda etapas, respectivamente (Figura 37). Como

esperado para esgotos domésticos, a concentração de amônia na entrada do sistema de tratamento manteve-se alta o tempo todo (média de 17,88 mg/L na etapa 1 e 45,71 mg/L na etapa 2), excetuando-se no período de chuvas, o qual ocorreu durante a primeira etapa, reduzindo a média desse período (Figura 38). No efluente, as médias foram sempre baixas atingindo-se 1,33 mg/L (etapa 1) e 4,9 mg/L (etapa 2) de NH_3 .

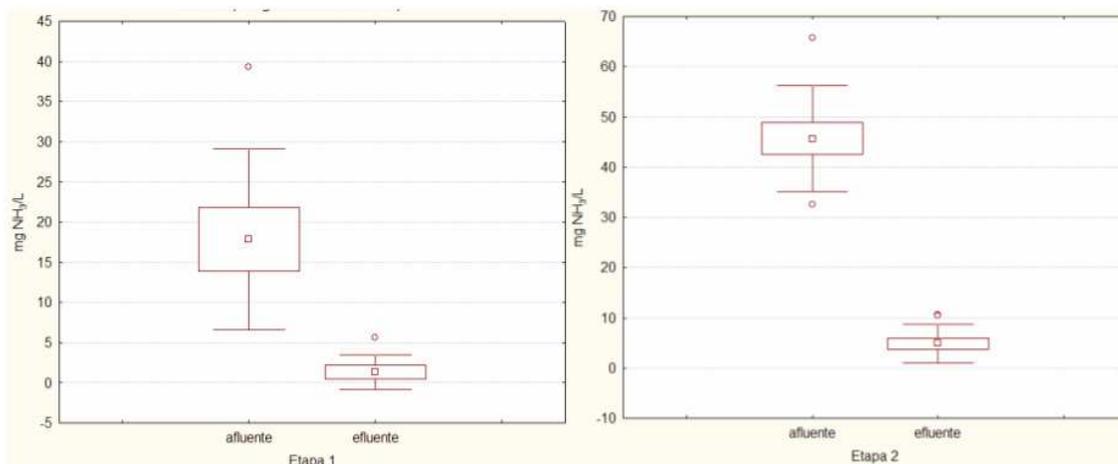


Figura 37. Variação dos valores de nitrogênio amoniacal observados nas amostras durante as duas etapas de operação.

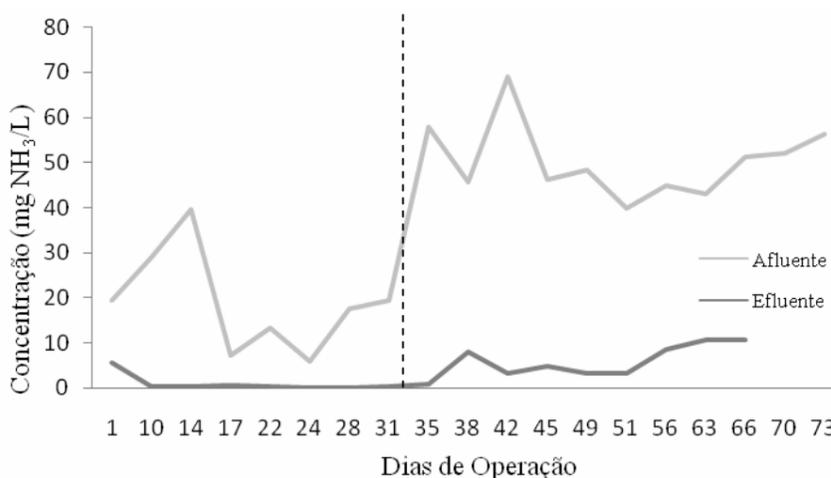


Figura 38. Gráfico da variação de amônia (NH_3) durante os dias de operação.

As Figuras 39 e 41 trazem a variação dos parâmetros nitrito e nitrato durante as etapas do experimento. Em termos de média, para o afluente e efluente registrou-se, respectivamente, valores do NO_2^- iguais a 1,1 mg/L e 1,0 mg/L na etapa 1 e 0,4 mg/L e 1,1 mg/L na etapa 2. Para o NO_3^- os valores médios dessas amostras foram 1,6 mg/L e 13,1 mg/L na etapa 1 e, 0,41 mg/L e 7,92 mg/L na etapa 2. Os picos observados entre os dias 17 e 24 nas curvas de NO_3^- e

NO_2^- (Figuras 40 e 42) devem-se a inclusão de aeração na caixa de recepção uma vez que foi observada alta sedimentação de sólidos. Entretanto, constatada a interferência desse procedimento nos resultados das análises laboratoriais, essa medida foi suspensa.

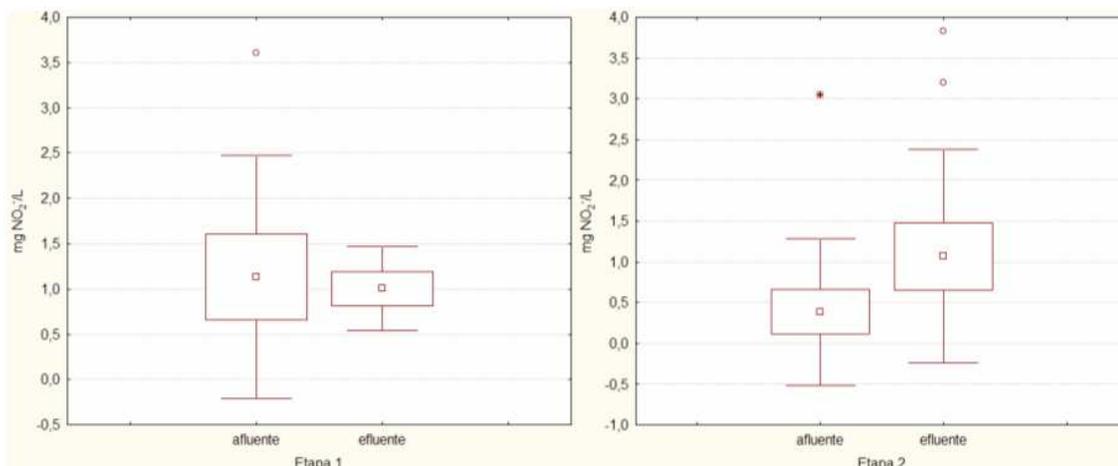


Figura 39. Variação dos valores de nitrogênio nítrico na afluente e efluente duranda as duas etapas de operação.

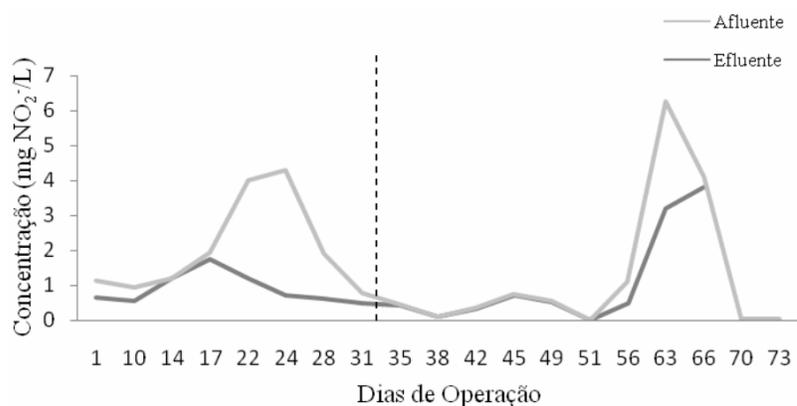


Figura 40. Variação dos valores de NO_2^- no afluente e efluente durante a operação.

O segundo pico observado nas curvas de NO_3^- e NO_2^- (dias 49 a 63 das Figuras 40 e 42), provavelmente deveu-se ao aumento da temperatura e ao início da estação verão, a partir da qual observou-se um efluente mais viscoso. Esse acréscimo da temperatura influencia diretamente na atividade metabólica microbiana. Entretanto, não se observou uma queda nos valores de nitrogênio amoniacal (Figura 38), como seria o esperado, uma vez que esse é transformado à forma de ânions de nitrogênio (NO_3^- e NO_2^-). Pelo contrário, observou-se um aumento, o que pode ser explicado pelo concomitante aumento das concentrações do afluente,

tanto de nitrogênio como de compostos orgânicos, devido à crescente carga orgânica observada nesse período.

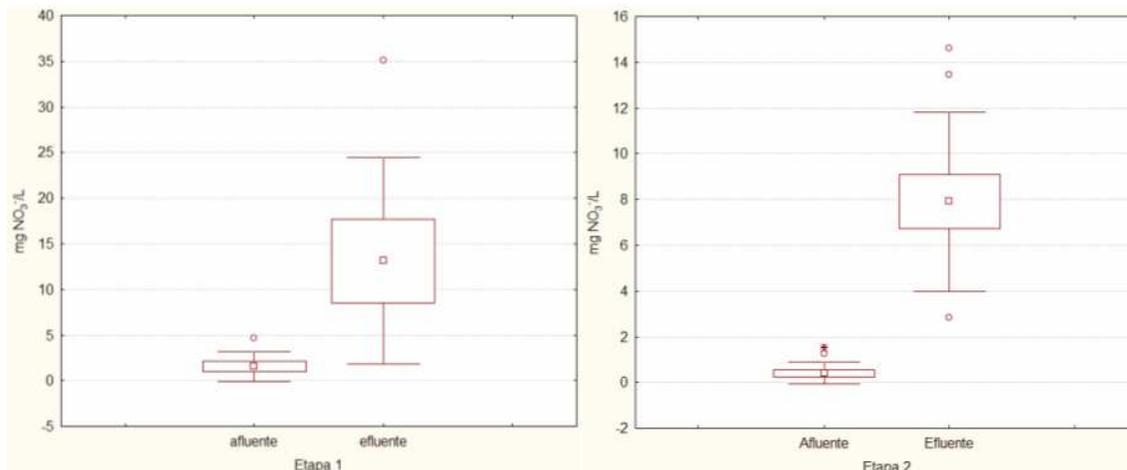


Figura 41. Variação dos valores de nitrogênio na forma de nitrato nas duas etapas de operação.

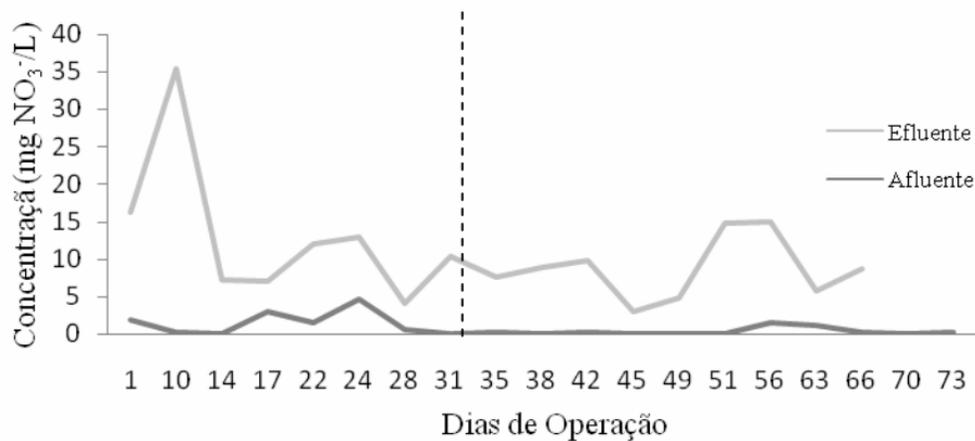


Figura 42. Variação dos valores de NO₃⁻ no afluente e efluente durante a operação.

7.2.2.4 Nitrificação e Desnitrificação

Observou-se a ocorrência do processo de nitrificação, o que pode ser comprovado pelo aumento dos valores de nitrato efluente observados em relação aos valores afluentes. Após o início da recirculação ocorrida no 32º dia de operação, houve um acréscimo na capacidade de remoção de nitrogênio total (desnitrificação) como pode ser observado na Figura 43.

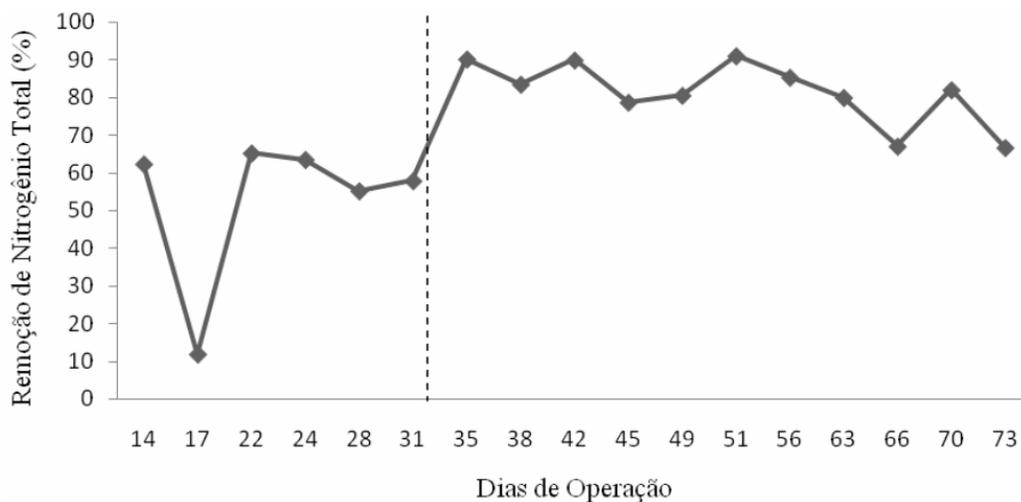


Figura 43. Gráfico demonstrativo da porcentagem de remoção de nitrogênio obtida durante os dias de operação.

Segundo Fu et al. (2009), o nitrogênio pode ser removido por meio da sua assimilação pela biomassa ou pelo processo de nitrificação seguido de desnitrificação. Stephenson et al. (2000) afirmam que em sistemas de BRM, o crescimento de biomassa no lodo é baixo para sistemas onde o tempo de detenção celular é maior que 20 dias. Assim, a contribuição da biomassa na remoção de nitrogênio total pode ser considerada como secundária, sendo o processo nitrificação-desnitrificação mais relevante para a remoção de nitrogênio do efluente.

Manser et al. (2005) afirmam que apesar do módulo de membranas possuir uma grande área para um potencial crescimento de biofilmes, a sua contribuição como um todo para o processo de nitrificação, pode ser negligenciada. Portanto, não influi de forma relevante para a redução desse nutriente.

Considerando-se a etapa 1, ou seja, anterior à introdução da recirculação, foi observada remoção média de nitrogênio de 58%. Esse comportamento não era esperado, visto que o sistema trabalhava em condições aeróbias inviabilizando a desnitrificação. Acredita-se que tal remoção deva-se a ocorrência de zonas mortas dentro do biorreator que promoviam uma menor concentração de OD nessas áreas e permitiam a ocorrência de processos em condições anóxicas. Depois de instaurada a recirculação (etapa 2), houve uma potencialização na remoção deste nutriente atingindo média igual a 80,44% (Tabela 16).

Tabela 16. Valores de remoção de nitrogênio durante as etapas de operação.

| | Remoção de Nitrogênio total | | |
|--------------------|-----------------------------|---------|-------------|
| | Etapa 1 | Etapa 2 | Tanque em U |
| mg/L | 17,11 | 45,03 | 41,908 |
| porcentagem | 58% | 80,44% | 74,312% |

Tal valor mostra que houve um acréscimo de 22% de remoção total de nitrogênio após a introdução da recirculação, o que comprova a efetividade do sistema no seu objetivo de potencializar a remoção desse nutriente. Ainda, a remoção atingida se enquadra e até supera os resultados encontrados nos trabalhos de Tan e Ng (2008), de Ersu et al. (2008) e de Yuan et al. (2008), que operaram biorreatores à membrana em escala piloto com regime de recirculação e cujos resultados de remoção foram de 61 a 72%, 75,6% e 67,4% respectivamente.

7.2.3 Resultados dos Parâmetros Biológicos

Os parâmetros biológicos avaliados referem-se à caracterização da microfauna e à quantificação dos organismos do grupo coliformes. A caracterização da microfauna teve como intuito avaliar a qualidade do lodo a partir dos microrganismos presentes, tendo como base a classificação desenvolvida por Vazollér et al. (2000) e apresentada no Quadro 7.

Observou-se a presença de ciliados livre natantes, com predominância de *Chillodonella* sp., ciliados pedunculados como *Vorticella* sp. e poucas amebas tecadas do gênero *Arcella* sp. (Figura 44). Como pode ser observado no Quadro 7, a presença conjunta dos organismos ora mencionados, indica boas condições de depuração e, segundo Iconomu e Redinciuc (2004), aponta melhora na efetividade do processo de purificação, o que confirma os resultados obtidos por meio das análises físico-químicas.

| Microrganismos | Características do processo |
|--|--|
| Predominância de flagelados e rizópodes | Lodo jovem, característico de início de operação ou θ_c baixa |
| Predominância de flagelados | Deficiência de aeração, má depuração e sobrecarga orgânica |
| Predominância de ciliados pedunculados e livres | Boas condições de depuração |
| Presença de <i>Arcella</i> (rizópode com teça) | Boa depuração |
| Presença de <i>Aspidisca costata</i> (ciliado livre) | Nitrificação |
| Presença de <i>Trachelophyllum</i> (ciliado livre) | θ_c alta |
| Presença de <i>Vorticella microstoma</i> (ciliado pedunculado) e baixa concentração de ciliados livres | Efluente de má qualidade |
| Predominância de anelídeos do gênero <i>Aelosoma</i> | Excesso de oxigênio dissolvido |
| Predominância de filamentos | Intumescimento do lodo ou <i>bulking</i> filamentoso * |

(*) Para caracterizar o intumescimento do lodo é necessário avaliar os flocos.

θ_c : Tempo de detenção celular.

Fonte: VAZOLLÉR et al, 1989.

Quadro 7. Microorganismos bioindicadores das condições de depuração em sistemas de Lodos Ativados.

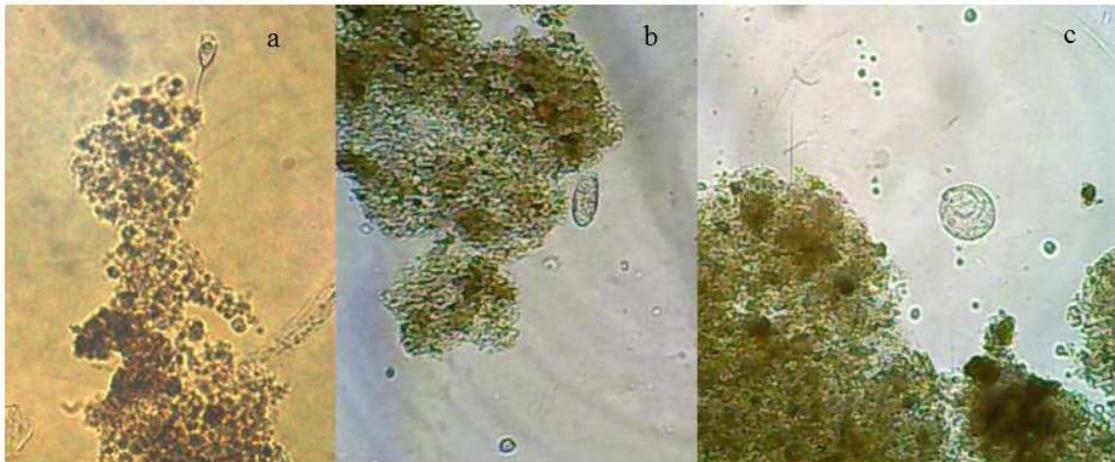
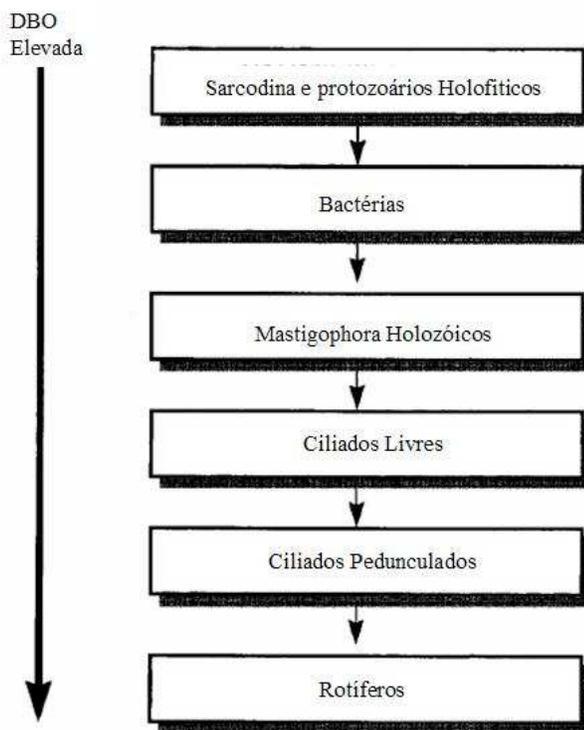


Figura 44. Organismos presentes no Biorreator à membrana. *Vorticella* sp. (a), *Chillodonella* sp. (b) e ciliado pedunculado (c) (desconhecido).

Como se pode notar, de acordo com o diagrama mostrado na Figura 45, os microrganismos encontrados condizem com a condição de baixa carga orgânica observada nas amostras, apresentando ciliados livres e pedunculados.



Fonte: BITTON, (2005).

Figura 45. Dinâmica de sucessão microbiana de acordo com a concentração de DBO.

Em relação às análises procedidas para a quantificação de coliformes, a membrana mostrou alta eficiência uma vez que se obteve remoções médias para coliformes termotolerantes e totais de 10^4 unidades por 100 mL. O estudo conduzido por Gomez et al. (2006) com membranas de ultrafiltração e microfiltração demonstrou que as membranas são a única maneira de se garantir a remoção total de ovos de nematóides e de reter a maior parte dos coliformes.

Apesar de o poro da membrana de microfiltração ser superior ao tamanho dos coliformes termotolerantes, acredita-se que a presença do *fouling* e principalmente dos EPS contribuem para dificultar a passagem desses organismos através da membrana, podendo-se alegar inclusive, que a qualidade do efluente de membranas novas é inferior ao daquelas já utilizadas há algumas semanas (SANO et al. 2003 apud OOTA et al. 2005).

Entretanto é inevitável que parte dos coliformes permeie através da membrana de microfiltração, o que não acontece no caso das membranas de ultrafiltração cujo poro é

menor. Ambas, segundo Gomez et al. (2006), garantem uma elevada qualidade microbiológica do efluente sendo sua principal diferença os indicadores virais, uma vez que esses também permeiam através da membrana de microfiltração.

Acredita-se que os resultados poderiam ser ainda melhores se o tanque de armazenamento do permeado fosse fechado e o sistema fosse alocado em ambiente mais adequado, pois o local onde o sistema foi instalado era desprovido de forro. Assim, a entrada de aves no local era facilitada, as quais faziam seus ninhos, contaminando e sujando o ambiente e possivelmente alterando a qualidade do permeado uma vez que o tanque de armazenamento era aberto.

7.2.4 Viabilidade de Reúso

Atualmente, no Brasil, não há nenhuma legislação específica relativa ao reúso de água. Entretanto existem diversas menções a respeito dos usos múltiplos da água, incluindo o reúso. Alguns exemplos são a lei 9433/97, que instituiu o Programa Nacional de Recursos Hídricos, a Resolução 54/05 do Conselho Nacional dos Recursos Hídricos (CNRH), que estabelece as modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água, e a resolução 357/05 do CONAMA, que prevê alguns valores referentes ao despejo de águas residuárias em corpos de água.

Entretanto, existem apenas dois documentos que trazem valores estabelecidos para os parâmetros de qualidade visando o reúso: a NBR 13.696/97 que divide as águas de reúso em classes de acordo com os padrões de qualidade do efluente e o Manual de Conservação e Reúso em Edificações (2005).

Assim, objetivando-se comparar os dados obtidos com os valores das legislações vigentes, optou-se por também acrescentar dados trazidos por instituições internacionais que estabelecem valores mínimos tais como a USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos EUA) e a legislação alemã. Na Tabela 17 são apresentados os dados encontrados.

Tabela 17. Padrões de qualidade do efluente visando reúso.

| Parâmetros | Dados Obtidos | | Alemanha ⁽¹⁾ | USEPA (Reúso potável indireto) | Manual de Conservação e Reúso em Edificações (2005) | NBR 13.696/97 |
|--|---------------|------------|-------------------------|---|---|---|
| | Etapa 1 | Etapa 2 | | | | |
| pH | 7,1 | 6,4 | 6-9 | 6,5-8,5 | 6-9 | 6-8 |
| Turbidez (NTU) | 1,0 | 0,7 | 1-2 | ≤2 | ≤2 | 5 |
| Coliformes Totais (NMP**) | 196 | 950 | 500* | - | - | - |
| Coliformes termotolerantes (NMP** /100mL) | 26 | 429 | 100* | Não detectável | Não detectável | Classe 1: <200 Classe 2 e 3 : <500 Classe 4: <5.000 |
| SST | 0 | 0 | 30 | - | ≤5 | <200 |
| Nitrato | 13,1 | 7,9 | - | - | ≤10 | - |
| Nitrito | 1,0 | 1,1 | - | - | ≤1 | - |
| N-amoniaco | 1,3 | 4,9 | - | - | ≤20 | - |

⁽¹⁾ Fonte: USEPA, 2004.

*CFU – Unidades Formadoras de Colônia

**NMP – Número Mais Provável

Observa-se que para os parâmetros cujas legislações apresentaram valores passíveis de comparação, com exceção das bactérias do grupo coliformes, todos os demais parâmetros encaixam-se nas diretrizes impostas pelas normas citadas na Tabela 17.

Ainda, segundo os dados usuais descritos na literatura para afluentes e efluentes oriundos de sistemas de microfiltração (Tabela 18), nota-se que, na maioria dos parâmetros, as características obtidas neste experimento ratificam tais valores.

No que se refere aos coliformes, segundo a NBR 13.969/97, as amostras da etapa 1 são compatíveis com usos de classe 1, ou seja, a lavagem de carros e outros usos que requerem o contato direto do usuário com a água de reúso, inclusive com aspiração de aerossóis pelo operador, como chafarizes.

Já o efluente da etapa 2 seria compatível, segundo tal norma, com reúso de classe 2 e 3 que inclui a lavagem de pisos e calçadas, a irrigação de jardins, a manutenção de lagos e canais para fins paisagísticos, excetuando-se os chafarizes, e para o uso nas descargas de vasos sanitários. É importante ressaltar, no entanto, que tal norma exige que para todos os tipos de uso seja feita desinfecção prévia da água de reúso.

Como já mencionado na discussão dos parâmetros biológicos, o residual observado do grupo coliformes que o tornou incompatível com as demais normas, provavelmente se deveu à

contaminação externa após a filtração devido às condições de armazenamento da amostra. Caso essas condições fossem melhoradas, acredita-se que se teriam valores de coliformes consideravelmente menores viabilizando o uso da água em outras alternativas de reúso.

De acordo com a Tabela 18 o parâmetro ortofosfato apresentou valores superiores aos encontrados para sistemas de microfiltração, e, portanto, superou as expectativas médias desse tipo de tratamento.

Tabela 18. Desempenho de remoção de nutrientes em sistemas com microfiltração.

| Parâmetro | *Afluente (mg/L) | Afluente (dados obtidos) | | *Efluente (mg/L) | Efluente (dados obtidos) | |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------------|---------|-----------------------|-----------------------------|---------|
| | | Etapa 1 | Etapa 2 | | Etapa 1 | Etapa 2 |
| COT | 10-31 | 21,4 | 26,2 | 9-16 | 9,5 | 8,1 |
| DQO | 24-150 | 66,2 | 167,4 | 16-53 | 17,4 | 13,8 |
| SST | 8-46 | 31,7 | 84,7 | <0,5 | 0 | 0 |
| NH ₃ -N | 21-42 | 17,9 | 45,7 | 20-35 | 1,3 | 4,9 |
| NO ₃ -N | <1-5 | 1,6 | 0,4 | <1-5 | 13,1 | 7,9 |
| PO ₄ ³⁻ | 6-8 | 6,4 | 11,6 | 6-8 | 4,1 | 4,3 |
| Turbidez (uT) | 2-50 | 29,3 | 64,4 | 0,03-0,08 | 1,0 | 0,7 |
| | *Redução Média (%) | Redução atingida (%) | | *Redução descrita (%) | | |
| | | Etapa 1 | Etapa 2 | (literatura) | | |
| COT | 57 | 54,2 | 61,6 | 45-65 | | |
| DQO | 86 | 70,5 | 87,4 | 70-85 | | |
| SST | 76 | 100 | 100 | 95-98 | | |
| NH ₃ -N | 7 | 92,9 | 89,0 | 5-15 | | |
| NO ₃ -N | 0 | - | - | 0-2 | | |
| PO ₄ ³⁻ | 0 | 17,7 | 60,2 | 0-2 | | |
| Turbidez (uT) | >99 | 81,7 | 97,1 | - | | |

Fonte: Adaptado de METCALF; EDDY (2005).

* Dados da literatura

De maneira geral, considera-se que os valores de remoção obtidos foram expressivos e condizem com os esperados para sistemas de tratamento como este.

Entretanto, acredita-se que poderiam ser atingidos resultados ainda melhores se as condições operacionais do sistema fossem potencializadas pela instalação de uma caixa de equalização para padronizar os valores de entrada.

8. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

8.1 CONCLUSÕES

- O controle da aeração e mistura é essencial para se garantir taxas de OD suficientes para evitar a rápida colmatação da membrana, mas ao mesmo tempo não saturar o sistema, o que é prejudicial a desnitrificação;
- Apesar das dificuldades encontradas para a viabilização da utilização do módulo, e o requerimento de redução de carga e de vazão, obtiveram-se resultados satisfatórios de remoção dos nutrientes;
- Os valores obtidos condizem com àqueles descritos pela literatura como usuais nos sistemas de tratamento que utilizam membranas de microfiltração (Tabela 18);
- A estação experimental alcançou 70,5% na etapa 1 e 87,4% na etapa 2 de remoção de matéria orgânica em termos de DQO;
- O piloto removeu 54,2% de matéria orgânica em termos de COT na etapa 1 e 61,6% na etapa 2;
- Obteve-se uma boa eficiência de remoção de nitrogênio e fósforo após o início das recirculações (80,4% e 60,2% respectivamente) apesar das altas concentrações de oxigênio observadas no tanque anóxico;
- A remoção de ortofosfato foi significativa, o que infere uma influência da introdução do tanque anóxico para a eficiência de remoção desse composto;
- Atingiu-se valores de remoção de coliformes fecais e totais da ordem de quatro unidades logarítmicas. Portanto, é viável para o reúso em algumas atividades, desde que sujeito a desinfecção prévia segundo a NBR 13.969/97;

- A porosidade do módulo de membranas utilizado não se mostrou adequada para o tratamento de efluentes nas condições estabelecidas apresentando uma colmatação rápida e dificuldades na operação;
- A formação de flocos no BRM foi reduzida devido à baixa carga de sólidos aplicada;
- A biomassa desenvolveu-se de forma satisfatória levando em consideração as condições estabelecidas;
- O tanque anóxico melhorou a qualidade do efluente, promovendo desnitrificação e desfosfatação.

8.2 RECOMENDAÇÕES

- Comparar módulos de membrana constituídos de materiais poliméricos diferentes para verificar a influência do material sobre a colmatação (hidrofilia e hidrofobia do material);
- Utilizar um módulo de membranas com porosidade nominal menor e utilizar uma maior carga a fim de se verificar se a formação de flocos acarretaria em uma maior eficiência de remoção de nitrogênio;
- Variar as taxas de recirculação para observar o efeito dessas sobre a eficiência de remoção de nutrientes e sobre a transferência de oxigênio entre os compartimentos do sistema;
- Estudar o efeito das retrolavagens sobre a carreira de filtração;
- Avaliar os custos de operação e instalação de BRM no Brasil visto a dificuldade ainda existente para a obtenção de membranas;
- Aperfeiçoar o design do tanque anóxico.

9. BIBLIOGRAFIA

ACHARYA, C.; NAKHLA, G.; BASSI, A. A novel two-stage MBR denitrification process for the treatment of high strength pet food wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. B129, p. 194-203, 2006.

ANDRADE, J. F. Pós-tratamento de efluentes sanitários através de membranas. 2001. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2001.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington: APHA, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS- Glossário de poluição das águas Terminologia: NBR 9896. 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS- Tanques Sépticos – Unidades de tratamento complementar e disposição final de efluentes líquidos – Projeto, construção e operação Unidade: NBR 13.969. 1997. 60 p.

BAKER, R.W. **Membrane Technology and applications**. 2 ed. John Wiley & Sons LTDA: 2004. 545 p.

BENTO, A.P. **Tratamento de Esgoto Doméstico em Lagoas de Estabilização com suportes para desenvolvimento de perifiton – biofilme**. 2005. 197 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005.

BERGHOF HOMEPAGE. Disponível em:
<<http://www.berghof-filtration.de/en/Products+and+Solutions/Tubular+Modules.html>>.
Acesso em: 12 agosto 2008.

BITTON, G. **Wastewater Microbiology**. 3. ed. Estados Unidos: Wiley and sons, 2005. 765 p.

BRASIL, Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde – FUNASA. Manual de Saneamento. 3 ed. rev. 1ª reimpressão - Brasília. 2007. 408 p.

CHURCHOUSE, S.; WILDGOOSE, D. Membrane bioreactors progress from the laboratory to full-scale use. **Membrane Technology**, v. 111. p. 4-8, 1999.

CHOI, J-H.; NG, H. Y. Effect of membrane type and material on performance of a submerged membrane bioreactor. **Chemosphere**, v. 71, 853-859 p, 2008.

COOPER, N. B. et al. Energy Usage and control at a membrane bioreactor facility. **Water Environment Foundation**, p.2518-2526, 2006.

COPPEN, J. *Advanced Wastewater Treatment Systems*. 2004. TCC (Bacharelado em Engenharia Civil) - University of Southern Queensland, Australia, 2004.

CZEKAJ, C. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. Volume 3. 3 ed. John Wiley & Sons, 2003. 184-249 p.

ERSU, C. B. et al. Comparison of recirculation configurations for nutrient removal in a membrane bioreactor. **Water Research**, v. 42, p. 1651-1663, 2008.

FANE, A. G.; CHANG, S.; CHARDON, E. Submerged hollow fibre membrane module – design options and operational considerations. **Desalination**, v. 146, 231-236 p, 2002.

FANE, A. G.; CHANG, S. Membrane bioreactors: Design & operational options. **Filtration and Separation**, v. 39, nº. 5, 26-29 p., 2002.

FERRARIS, M.; INNELLA, C.; SPAGNI, A. Start-up of a pilot-scale membrane bioreactor to treat municipal wastewater. **Desalination**, v. 146, n. 1-3, 190-200p., 2009.

FU, Z. et al. Simultaneous nitrification and denitrification coupled with phosphorus removal in an modified anoxic/oxic-membrane bioreactor (A/O-MBR). **Biochemical Engineering Journal**, v. 43, p.191–196, 2009.

GANDER, M. et al. Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations. **Separation and Purification Technology**, v. 18, 119–13 p, 2000.

GÓMEZ, M. et al. Urban wastewater disinfection by filtration technologies. **Desalination**, v. 190, 16–28p, 2006.

GRELOT, A. et al. Evaluation of a novel flat sheet MBR filtration system. **Desalination**, v. 236, p. 111–119, 2009.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processos de separação com membranas*. Rio de Janeiro: UFRJ, 1997.

HAANDEL, A. V.; LUBBE, J. V. D. **Handbook biological wastewater treatment: Design and optimization of activated sludge systems**. Leidschendam Quist, 2007.

HALLING-SORENSEN, B. JORGENSEN, S. E. **The removal of nitrogen from wastewater**. 5 ed. Amsterdam: Elsevier,1993.

ICONOMU, L., REDINCIUC, I. **The Use of biological indicators in the evaluation of iasi wastewater treatment plant performances**. *Analele Științifice ale Universității “Al.I.Cuza”*. Iași, România: 2004. Disponivel em: http://www.bio.uaic.ro/publicatii/anale_zoologie/issue/2004/01_Iconomu_L.pdf>. Acesso em: 27janeiro 2009.

JIANG T. et al. The role of blocking and cake filtration in MBR fouling. **Desalination**, v. 157, p. 335-343, 2003.

JUDD, S. The MBR Book: **Principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment**. 1 ed. Inglaterra: Elsevier, 2006. 342 p.

JUDD, S. Fouling control in submerged membrane bioreactors. **Water Science Technology**, v. 51, nº 6-7, p. 127-134, 2005.

KEMPEN, R. Van J.; JONGE, J.; GERAATS, B. Membrane Bioreactors for large scale municipal wastewater treatment. In: Encontro Nacional de entidades Gestoras de Água e Saneamento, 3., 2001, Lisboa. Anais III Encontro Nacional de Entidades Gestoras de Água e Saneamento. Lisboa: APDA, 2001.

KIM et al. New Configuration of a membrane bioreactor for effective control of membrane fouling and nutrients removal in wastewater treatment. **Desalination**, v. 230, p. 153-161, 2008.

KOROS, W.J.; MA, Y.H.; SHIMIDZU, T. Terminology for membranes and membrane processes. **Journal of Membrane Science**. Vol. 20, pp149-159, 1996.

KRAUME, M. et al. Nutrients removal in MBRs for municipal wastewater treatment. **Water Science & Technology**, v. 51, nº 6-7, p.391-402, 2005.

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

LESJEAN, B.; HUISJES, E.H. Survey of the European MBR market: trends and perspectives. **Desalination**, v. 231, p. 71-81, 2008.

LEWANDOWSKI, Z.; BEYENAL, H. Biofilms: their structure, activity, and effect on membrane filtration. **Water Science & Technology**, v. 51, nº 6-7, p. 181-192, 2005.

LI, H.; YANG, M.; ZHANG, Y.; LIU, X.; GAO, M.; KAMAGATA, Y. Comparison of nitrification performance and microbial community between submerged membrane bioreactor and conventional activated sludge system. **Water Science & Technology**, v. 51, nº 6-7, p. 193-200, 2005.

LIU, H., et al., Removal of nitrogen from wastewater for reusing to boiler feed-water by anaerobic/aerobic/ membrane bioreactor. **Chem. Eng. J.**, v. 140, nº 1-3, 122-129 p., 2008.

LIM, B. S.; CHOI, B. C.; YU, S. W.; LEE, C. G. Effects of operational parameters on aeration on/off time in an intermittent aeration membrane bioreactor. **Desalination**, v. 202, p. 77-82, 2007.

LIVINGSTON, D; TRIVEDI, H. **Understanding Membrane Performance in MBR Applications Through Biohydraulics**. 2005. Disponível em:
<http://www.treatmentequipment.com/files/mbr/mbr_biohydra.pdf> Acesso em: 29 jan 2009.

MAESTRI, R. S. **Biorreator à membrana como alternativa para o tratamento de esgotos sanitários e reúso da água**. 2007. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2007.

MAIA, I. S. **Avaliação de Lagoas de Maturação Modificadas com a Presença de Suportes e Macrófitas da Família Lemnaceae no Tratamento de Esgotos Domésticos**. 2008. 183 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2008.

MALLEVILLE, J.; ODENDAAL, P.E.; WIESNER, M.R. **Water Treatment- Membrane Process**. EUA: McGraw-Hill, 1996.

MANSER, R.; GUJER, W.; SIEGRIST, H. Membrane bioreactor versus convencional activated sludge system: population dynamics of nitrifiers. **Water Science & Technology**, v. 52, nº 10-11, p. 417-425, 2005.

MADIGAN, T. M.; MARTINKO, M. M.; PARKER, J. **Brock Biology of Microorganisms**. 10 Ed. Carbondale: Southern Illinois University, 2003. 1019 p.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and reuse**. 5 Ed. New York: Mc Graw-Hill, 2005.

NG, A. N. L.; KIM A. S. A mini-review of modeling studies on membrane bioreactor (MBR) treatment for municipal wastewaters. **Desalination**, v. 212, p. 261-281, 2007.

OOTA, S. et al. Evaluation of MBR effluent characteristics for reuse purposes. **Water Science & Technology**, v. 51, nº 6-7, p. 441-446, 2005.

PEREIRA, C. C.; NOBREGA R.; BORGES, C. P. Membranes obtained by simultaneous casting of two polymer solutions. **Journal of Membrane Science**. v. 192, nº. 1-2, p. 11-26, 2001.

PEARCE, G. Introduction to Membranes: An introduction to membrane bioreactors. **Filtration & Separation**, v. 45, nº. 1-2(jan e fev), 32-35 p, 2008 (a).

PEARCE, G. Introduction to membranes — MBRs: Manufacturers' comparison: part 2 — supplier review. **Filtration & Separation**, v. 45, nº. 3, 30-32 p, 2008 (b).

PELEGRIN, D. C. **Microfiltração tangencial de efluente sanitário após tratamento biológico**. 2004. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2004.

PROVENZI, G. T. Biorreator a membrana submersa para tratamento biológico de efluentes: estudos hidrodinâmicos e físico-químicos no controle da colmatação. 2005. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005.

ROSENBERGER, S. et al. Performance of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal waste water. **Water Research**, v. 36, p. 413-420, 2002.

SANTIAGO, V. M. J. et al. **Nitrificação em biodisco**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 19.,1997, Foz do Iguaçu. Anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Foz do Iguaçu: ABES, 1997. p. 958-970 .

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. São Paulo: ABES, 2001. 234 p.

SHEN, L-Q et al. Ultrafiltration hollow fiber membranes of sulfonated polyetherimide/polyetherimide blends: preparation, morphologies and anti-fouling properties. **Journal of Membrane Science**, v. 218, 279-293 p., 2003.

STEPHENSON, T. et al. **Membrane Bioreactors for wastewater treatment**. Londres: IWA publishing, 2000. 179 p.

SOUTO, K. M. et al. Classificação de Membranas Cerâmicas e Poliméricas quanto à faixa de porosidade utilizando um sistema de separação óleo/água em escala de laboratório. **Revista Matéria**, v. 10, nº. 3, 437 – 446 p., 2005. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufjf.br/sarra/artigos/artigo10680>>. Acesso em: 25 julho 2008.

TAO, G. et al. Membrane bioreactors for water reclamation. **Water Science & Technology**, v. 51, nº 6-7, p. 431-440, 2005.

TAN, T. W.; NG, H. Y. Influence of mixed liquor recycle ratio and dissolved oxygen on performance of pre-denitrification submerged membrane bioreactors. **Water Research**, v. 42, p. 1122-1132, 2008.

TILL, S.; MALIA, H. **Membrane Bioreactors :Wastewater Treatment Applications To Achieve High Quality Effluent**. In: Annual Water Industry Engineers and Operators' Conference. 2001. Bendigo. 64th Annual Water Industry Engineers and Operators' Conference. Bendigo. 2001. 57-65 p. Disponível em: <http://www.wioa.org.au/conference_papers/2001/pdf/paper8.pdf> Acesso em: 31 janeiro 2009.

U.S.Environmental Protection Agency (USEPA). **Guidelines for water reuse**. Washington. 450 p. 2004.

VAZOLLÈR, R. F.; GARCIA, A. D.; CONCEIÇÃO NETO, J. **Microbiologia de Lodos Ativos** - Série Manuais. CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. São Paulo: CETESB, 23 p. 1989.

VIANA, P. Z. **Biorreator com membrana aplicado ao tratamento de esgotos domésticos: avaliação do desempenho de módulos de membranas com circulação externa**. 2004. 175 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

VON SPERLING, M. **Lodos ativos**. v. 4. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2002. 428 p.

VON SPERLING, M. **Princípios Básicos do Tratamento de Esgotos**. v. 2. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. 211 p.

WAGNER, J., **Membrane filtration handbook practical tips and hints**. 2 ed. Minnetonka: Osmonics Inc., 2001. 127 p.

WANG, B. et al. Simultaneous nitrification and de-nitrification in MBR. **Water Science & Technology**, v. 52, nº 10-11, p. 435–442, 2005.

WEINER, R. F.; MATTHEWS, R. **Environmental engineering**. 4 ed. USA: Elsevier Science, 2003. 510 p.

YANG, W; CICEK, N.; JOHN, I. State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America. **Journal of Membrane Science**, v. 270, p. 201-211, 2006.

YAMATO, N. et al. Difference in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) caused by membrane polymer materials. **Journal of membrane science**, v. 280, p. 911-919, 2006.

YIGIT, N. O. et al. Effects of various backwash scenarios on membrane fouling in a membrane bioreactor. **Desalination**, v. 237, p. 346–356, 2009.

YUAN, L. et al. Biological nutrient removal using an alternating of anoxic and anaerobic membrane bioreactor (AAAM) process. **Desalination**, v. 221, p. 566-575, 2008.

THE GLOBAL WATER AWARDS 2008 – The best of the best in the International water & desalination industries. Disponível em:

<http://www.globalwaterawards.com/supplements/2008.pdf> Acesso em: 29 junho 2009.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Dados de Resistência Total durante a operação.

Tabela 1. Valores de Resistência total de acordo com os dias de operação.

| Tempo (Dias) | PM (Bar) | PTM (Bar) | PTM (Pa) | Fluxo de Permeação (L/h/m ²) | Fluxo de Permeação (m/s) | R _{total} (m ⁻¹) |
|--------------|----------|-----------|----------|--|--------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 0,942 | 0,058 | 5800 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 1,61E+09 |
| 10 | 0,89 | 0,11 | 11000 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 3,06E+09 |
| 14 | 0,514 | 0,486 | 48600 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 1,35E+10 |
| 17 | 0,585 | 0,415 | 41500 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 1,15E+10 |
| 22 | 0,3 | 0,7 | 70000 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 1,94E+10 |
| 23 | 0,87 | 0,13 | 13000 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 3,61E+09 |
| 23 | 0,71 | 0,29 | 29000 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 8,06E+09 |
| 24 | 0,523 | 0,477 | 47700 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 1,33E+10 |
| 25 | 0,465 | 0,535 | 53500 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 1,49E+10 |
| 26 | 0,534 | 0,466 | 46600 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 1,29E+10 |
| 28 | 0,534 | 0,466 | 46600 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 1,29E+10 |
| 29 | 0,512 | 0,488 | 48800 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 1,36E+10 |
| 30 | 0,516 | 0,484 | 48400 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 1,34E+10 |
| 31 | 0,472 | 0,528 | 52800 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 1,47E+10 |
| 32 | 0,646 | 0,354 | 35400 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 9,83E+09 |
| 32 | 0,723 | 0,277 | 27700 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 7,69E+09 |
| 35 | 0,679 | 0,321 | 32100 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 8,92E+09 |
| 37 | 0,874 | 0,126 | 12600 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 3,50E+09 |
| 38 | 0,537 | 0,463 | 46300 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 1,29E+10 |
| 38 | 0,78 | 0,22 | 22000 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 6,11E+09 |
| 42 | 0,88 | 0,12 | 12000 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 3,33E+09 |
| 43 | 0,964 | 0,036 | 3600 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 1,00E+09 |
| 44 | 0,971 | 0,029 | 2900 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 8,06E+08 |
| 45 | 0,99 | 0,01 | 1000 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 2,78E+08 |
| 46 | 0,986 | 0,014 | 1400 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 3,89E+08 |
| 47 | 0,921 | 0,079 | 7900 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 2,19E+09 |
| 48 | 0,872 | 0,128 | 12800 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 3,56E+09 |
| 49 | 0,674 | 0,326 | 32600 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 9,06E+09 |
| 50 | 0,54 | 0,46 | 46000 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 1,28E+10 |
| 56 | 0,905 | 0,095 | 9500 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 2,64E+09 |
| 63 | 0,91 | 0,09 | 9000 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 2,50E+09 |
| 66 | 0,66 | 0,34 | 34000 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 9,44E+09 |
| 66 | 0,96 | 0,04 | 4000 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 1,11E+09 |
| 70 | 0,796 | 0,204 | 20400 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 5,67E+09 |
| 71 | 0,512 | 0,488 | 48800 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 1,36E+10 |
| 73 | 0,282 | 0,718 | 71800 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 1,99E+10 |
| 73 | 0,41 | 0,59 | 59000 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 1,64E+10 |
| 74 | 0,248 | 0,752 | 75200 | 3,6 | 3,6x10 ⁻⁶ | 2,09E+10 |