

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

**GERAÇÃO DE EPS NO TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE REFINARIA
DE PETRÓLEO EM MBR E SUA INFLUÊNCIA EM MICRO E ULTRAFILTRAÇÃO**

ANDRÉ ALBERTO LOVATEL

Caxias do Sul

2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS – BICE – Processamento Técnico

L896g Lovatel, André Alberto
Geração de EPS no tratamento de água residuária de refinaria de petróleo em MBR e sua influência em micro e ultrafiltração / André Alberto Lovatel, 2011.
128 f. : il. : Il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2011.
“Orientação: Prof^a. Dr^a. Mara Zeni Andrade e Prof. Dr. Lademir Luiz Beal”

1. Poluição causada por efluentes de refino de petróleo. 2. Águas residuais – Tratamento. 3. Efluentes líquidos industriais. 4. Tratamento de resíduos. 5. Filtração por membranas. 6. Água – Poluição. I. Título.

CDU : 504.5:665.6

Índice para catálogo sistemático:

- | | |
|---|--------------|
| 1. Poluição causada por efluentes de refino de petróleo | 504.5:665.66 |
| 2. Águas residuais – Tratamento | 628.5 |
| 3. Efluentes líquidos industriais | 628.4.038 |
| 4. Tratamento de resíduos | 658.567 |
| 5. Filtração por membranas | 628.354 |
| 6. Água – Poluição | 628.515 |

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Kátia Stefani – CRB 10/1683

ANDRÉ ALBERTO LOVATEL

**GERAÇÃO DE EPS NO TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE REFINARIA
DE PETRÓLEO EM MBR E SUA INFLUÊNCIA EM MICRO E ULTRAFILTRAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado em Materiais da Universidade de
Caxias do Sul visando à obtenção do grau de
Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora Prof.^a Dr.^a Mara Zeni Andrade

Coorientador Prof. Dr. Lademir Luiz Beal

Caxias do Sul

2011

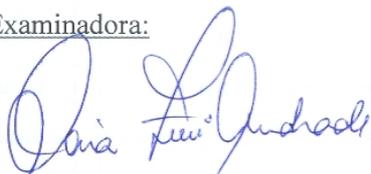
"Geração de EPS no tratamento de água residuária de refinaria de petróleo em MBR e sua influência em microfiltração."

André Alberto Lovatel

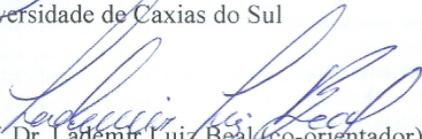
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 11 de novembro de 2011.

Banca Examinadora:



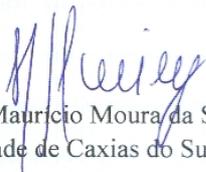
Profª. Dra. Mára Zeni Andrade (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul



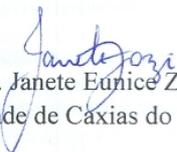
Prof. Dr. Lademir Luiz Beal (co-orientador)
Universidade de Caxias do Sul



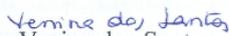
Prof. Dr. Luiz Olinto Monteggia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Prof. Dr. Mauricio Moura da Silveira
Universidade de Caxias do Sul



Profª. Dra. Janete Eunice Zorzi
Universidade de Caxias do Sul



Profª. Dra. Venina dos Santos
Universidade de Caxias do Sul

RESUMO

A geração de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) em biorreatores associados a membranas seletivas (MBR) destinados à remoção de matéria orgânica e nitrogenada presentes em águas residuárias de refinaria de petróleo, bem como eventual influência dessas EPS no desempenho hidráulico das membranas, foram estudadas em condições operacionais que simularam estados estacionários e transientes para as relações matéria orgânica/biomassa (A/M), carga orgânica volumétrica (COV), matéria nitrogenada/biomassa (N/M) e carga nitrogenada volumétrica (CNV) em uma unidade experimental de tratamento dessas águas que operou durante 2.387 horas e 14 minutos com módulos de membranas de fibras ocas submersas em PVDF, duas de ultrafiltração (W21 e 28) e uma de microfiltração (M0). Nesse período, o tempo de detenção hidráulico foi variado deliberadamente entre 7,8 e 20,1 horas, ainda que dois picos de 45,7 e 66,4 horas tenham sido observados em decorrência da redução do fluxo de permeado provocados por distúrbios não premeditados no sistema, durante os quais ficou clara a importância dos mecanismos de retrolavagem, relaxação e aeração das membranas para manutenção do fluxo de permeado e da pressão transmembrana em patamares estáveis, que foram de 17,5 L·m⁻²·h⁻¹ e entre 5.500 e 9.000 Pa para W21 e W28 e 14,0 L·m⁻²·h⁻¹ e 17.000 a 20.000 Pa para M0. O desempenho do MBR na remoção de matéria orgânica foi superior a 90% da DQO enquanto A/M e COV estiveram acima de 0,01 gDQO·gSSV⁻¹·h⁻¹ e 25,0 gDQO·m⁻³·h⁻¹, simultaneamente. A oxidação da matéria nitrogenada variou entre 60 e 98% sem tendência claramente definida. A concentração de sólidos suspensos totais variou entre 10.000,0 e 4.000,0 g·m⁻³ e em 53% das análises essa concentração foi superior a 7.000,0 g·m⁻³, com quedas marcantes com COV inferior a 30,0 gDQO·m⁻³·h⁻¹. A concentração de EPS variou entre 4,5 e 250,3 g·m⁻³ para a fração solúvel, entre 4,2 e 36,5 g·m⁻³ para fração fracamente ligada e entre 60,4 e 461,9 g·m⁻³ para fração fortemente ligada. Desses valores se conclui que a fração fracamente ligada é pouco representativa, não justificando sua extração em separado da fração fortemente ligada. A velocidade de centrifugação adotada na extração de EPS não promoveu adequada separação EPS/lodo. A análise de proteínas e ácidos húmicos pelo método de Lowry et al. (1951) modificado por Frolund et al (1995), com base nos resultados das curvas padrão concentração/absorbância, pareceu adequada. Não foi possível estabelecer com clareza relação de causa e efeito entre desempenho do MBR, EPS e desempenho hidráulico das membranas, provavelmente em função dos distúrbios observados durante a operação.

ABSTRACT

The production of extracellular polymeric substances (EPS) in membranes bioreactor (MBR) for the removal of organic matter and nitrogen compounds present in wastewater from oil refinery as well as a possible influence of EPS in the hydraulic performance of the membranes was studied under simulated transient and steady states conditions for organic matter/biomass (F/M), volumetric organic load (VOL), nitrogen compounds/biomass (N/M) and volumetric nitrogen load (VNL) in an experimental unit for treatment of these waters that was operated for 2,387 hours and 14 minutes with modules of submerged hollow fiber membranes in PVDF, two of ultrafiltration (W21 and 28) and one of microfiltration (M0). During this period, hydraulic detention time was deliberately varied between 7.8 and 20.1 hours, however, two peaks of 45.7 and 66.4 hours were observed due to the reduction of permeate flow caused by unpremeditated disturbances in the MBR during which it became clear the importance of the mechanisms of backwash, relaxation and membrane aeration to maintain the permeate flux and transmembrane pressure at stable levels that were $17,5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ and 5,500 to 9,000 Pa for W21 and W28, $14 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ and 17,000 to 20,000 Pa for M0. The performance of the MBR in removing organic matter was above 90% when F/M and VOL was higher than $0.01 \text{ gCOD}\cdot\text{gVSS}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ and $25.0 \text{ gCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$, respectively. The oxidation of nitrogenous matter varied between 60 and 98% without clearly defined trend. The concentration of total suspended solids ranged from 10,000 and $4,000 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ and 53% of the analysis this concentration was greater than $7,000 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, marked decreases were observed when the VOL was less than $30.0 \text{ gCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$. The concentration of soluble EPS ranged from 4.5 to $250.3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, from 4.2 to $36.5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ to the loosely bound EPS and from 60.4 to $461.9 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ to the tightly EPS. Based on these concentrations it is possible to conclude that the loosely bound fraction is not very representative, not justifying its separate extraction from the tightly bound EPS. The centrifugation speed adopted in the extraction of EPS did not provide adequate separation EPS/sludge. The analysis of proteins and humic acids by the method of Lowry et al. (1951) modified by Frolund et al. (1995), based on the results of the standard curve concentration/absorbance, seemed appropriate. It was not possible to establish a clear cause and effect relationship between performance of MBR, EPS and hydraulic performance of the membranes, probably due to disturbances during the operation of the MBR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Identificação das frações que compõem as EPS.....	24
Figura 2 – Representação esquemática das relações entre as diferentes frações de EPS e a biomassa.	25
Figura 3 – Topo da bancada, painel eletro eletrônico e unidades da UETAR.	35
Figura 4 – Tela principal do programa supervisor da UETAR.....	36
Figura 5 – Componentes do sistema de operação e controle de fluxo.	37
Figura 6 – Rotômetros (RT5, RT6) e válvulas (VC3, VC4, VC5, Var5) do controle de fluxo de ar comprimido.	40
Figura 7 – Imagens dos módulos de membranas utilizados na UETAR: módulo W21 (igual ao W28) (A); detalhe de membrana danificada com suporte exposto (B) e módulo M0 submerso em água limpa (C).	41
Figura 8 – Módulo M12 em construção, camada de silicone depositada na extremidade das membranas (A), detalhes do sistema de aeração do módulo (B e C) e sob teste de estanqueidade (D).	42
Figura 9 – Sistema para teste de estanqueidade (A), módulos com vazamentos na conexão de sucção e entrada de ar (B), e com membranas rompidas junto à base de fixação (C) e na faixa intermediária (D).	44
Figura 10 – Exemplos de módulos de membranas submetidos à retrolavagem durante limpeza química (A) e ensaio de filtração com água limpa para determinação da permeabilidade do módulo (B).....	45
Figura 11 – Procedimentos típicos da limpeza física: deslocamento parcial da torta acumulada pela ação da força peso (A), remoção da torta mediante raspagem manual (B) e aplicação de jatos d'água (C).	46
Figura 12 – Ilustração esquemática da UETAR com indicação dos pontos amostrais.	48
Figura 13 – Fluxograma simplificado dos procedimentos para extração de EPS.....	54
Figura 14 – Representação gráfica de COV, SST e SSV entre maio e setembro/2010 na UETAR.	60
Figura 15 – Representação gráfica das relações $\mu J20$ f(PTM) com dados dos ensaios de permeabilidade a água limpa a que foi submetido o módulo M12 dos quais resultaram os valores de R_m listados na Tabela 13.	65
Figura 16 – Representação gráfica das relações $\mu J20$ f(PTM) com dados dos ensaios de permeabilidade a água limpa a que foram submetidos os módulos W21 e W28 cujo resumo está na Tabela 13.	65
Figura 17 – Dados de $J20$, PTM e eventos de retrolavagem na operação do módulo W21 entre os dias 16 e 21/08/2010. Entre meados dos dias 17 e 20 interrupção da retrolavagem provocou elevação da PTM.	67
Figura 18 – Resumo dos dados de operação do módulo W21 apresentados na Figura 17.	67
Figura 19 – Desempenho de $J20$ e PTM do módulo W28 na corrida de 11/05 a 17/07/2010, com operação da UETAR programada para regime estacionário, e indicação de períodos sem aeração das membranas.	70
Figura 20 – Variações de R_t do módulo W28 resultantes do desempenho ilustrado na Figura 19 com indicação da R_m , dos eventos de retrolavagem com as PTM atingidas e dos períodos sem aeração.	70
Figura 21 – $J20$ e PTM do módulo W28 na corrida de 23/07 a 03/09/2010, com UETAR em regime transiente.	72
Figura 22 – Variações de R_t na corrida de 23/07 a 03/09/2010 do módulo W28 resultantes de PTM e $J20$ ilustrados na Figura 21, indicação da R_m e dos eventos de retrolavagem com as PTM atingidas.	72
Figura 23 – Resumo dos dados de fluxo e pressão transmembrana observados na corrida do módulo W21 no período entre 17/07 e 29/08/2010, com operação da UETAR em regime transiente.....	74
Figura 24 – Resumo dos valores de R_t resultantes de $J20$ e PTM apresentados na Figura 23, eventos de retrolavagem e indicação da R_m do módulo W21 para o período entre 17/07 a 29/08/2010.	74
Figura 25 – Resumo dos valores de $J20$ e PTM da corrida do módulo M0 entre 02 e 23/07/2010, com operação da UETAR prevista para estacionário até o ponto 329:00 e indicação de períodos sem aeração das membranas.	76

Figura 26 – Eventos de retrolavagem, indicação dos intervalos sem aeração das membranas e da Rm do módulo M0, além do resumo dos valores de Rt resultantes de J20 e PTM indicados na Figura 25.	76
Figura 27 – Representação gráfica do comportamento de SST, SSV e Rt/Rm durante operação da UETAR.	81
Figura 28 – Imagens de topo dos segmentos de membrana nova (A) e de M12 (B) obtidas com MEV em magnificação de 5000×, onde se observa poros com diâmetros variando entre 0,2 µm e 0,8µm.	82
Figura 29 – Detalhes das secções transversais da membrana M12 (A), obtida com MEV em magnificação de 150× com indicação da espessura aparente da camada filtrante e aumento da porosidade nas subcamadas em direção ao lúmen e da membrana W21 (B) obtida com MEV em magnificação de 600×.....	82
Figura 30 – Imagens da secção transversal da membrana W21, com detalhe para camada filtrante, obtida com magnificação de 10000× (A), e da microestrutura desse fragmento obtida com magnificação de 6000× (B).	83
Figura 31 – Imagem da secção transversal de fragmento de membrana M12 obtida com MEV em magnificação de 350× identificando a estrutura da subcamada (A) e detalhe da estrutura interna dessa subcamada em imagem obtida com magnificação de 3500× (B) onde se identificam cavidades com diâmetros entre 1,25 e 2,50 µm.....	83
Figura 32 – Curvas padrão de absorvância elaboradas com as concentrações da Tabela 16.....	88
Figura 33 – Curvas padrão de absorvância elaboradas com as concentrações da Tabela 19.....	88
Figura 34 – Curvas padrão de BSA com adição de AH e fenol.	90
Figura 35 – Concentrações de substâncias semelhantes a ácidos húmicos, proteínas e carboidratos em P0.....	95
Figura 36 – Soma das frações de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras do P2.....	95
Figura 37 – Concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSs do P2.....	96
Figura 38 – Concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSfr do P2.....	96
Figura 39 – Concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSfo do P2.....	96
Figura 40 – Soma das frações de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras do P4.....	97
Figura 41 – Concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSs do P4.....	97
Figura 42 – Concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSfr do P4.....	98
Figura 43 – Concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSfo do P4.....	98
Figura 44 – Soma das frações de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras do P5.....	99
Figura 45 – Concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSs do P5.....	99
Figura 46 – Concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSfr do P5.....	99
Figura 47 – Concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSfo do P5.....	100
Figura 48 – Concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSs no P6.....	100
Figura 49 – Soma de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras de P5 sobrepostas pelas variações de COV.....	101
Figura 50 – Soma de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras do P5 sobrepostas pelas variações de A/M.....	101
Figura 51 – Soma de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras do P5 sobrepostas pelas variações de CNV.....	101
Figura 52 – Soma de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras do P5 sobrepostas pelas variações de N/M.....	102
Figura 53 – Soma de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras do P5 sobrepostas pelas variações de TDH.....	102
Figura 54 – Soma de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras do P5 sobrepostas pelas variações de HO.	102
Figura 55 – Soma de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras do P5 sobrepostas pelas variações de SSV.....	103
Figura 56 – Soma de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras do P5 sobrepostas pelas variações de Rt/Rm.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos processos de separação por membrana.	15
Tabela 2 – Materiais usuais na fabricação de membranas seletivas.	16
Tabela 3 – Características genéricas da composição das EPS.	24
Tabela 4 – Aspectos construtivos dos módulos utilizados na operação da UETAR e em ensaios de filtração.	42
Tabela 5 – Características da água residuária disponibilizada pela REPAR para a operação da UETAR no período entre maio e setembro de 2010.	47
Tabela 6 – Ensaios analíticos relacionados ao objetivo do estudo realizados em amostras coletadas durante operação da UETAR.	48
Tabela 7 – Ensaios realizados e frequência por ponto amostral.	48
Tabela 8 – Resumo dos parâmetros e métodos analíticos para os extratos de EPS.	51
Tabela 9 – Resultados analíticos de caracterização da água residuária e do permeado, eficiência de remoção de DQO e oxidação de NOX e concentração de sólidos no MBR.	59
Tabela 10 – Resultados analíticos para fenol.	61
Tabela 11 – Resultados nas análises de hidrofobicidade (HO) e diâmetro de floco (dl).	61
Tabela 12 – Dados dos ensaios de filtração com água limpa realizados com os módulos M0, W21 e W28.	62
Tabela 13 – Resumo de ensaios para determinação da permeabilidade com água limpa a que foram submetidos os módulos W21, W28 e M12.	64
Tabela 14 – Corridas de filtração a que foram submetidos os módulos utilizados durante operação da UETAR.	68
Tabela 15 – Valores de R_t e da resistência intrínseca (R_m) e da razão entre R_t e R_m dos módulos de membranas nas datas onde foram efetuadas amostragens para análises de HO e EPS.	80
Tabela 16 – Concentrações ($g \cdot m^{-3}$) do primeiro conjunto de curvas padrão traçadas para análises de ácidos húmicos e proteínas em extratos de EPS.	85
Tabela 17 – Valores de absorvâncias para as concentrações padrão com BSA da Tabela 16.	85
Tabela 18 – Valores de absorvância para as concentrações padrão AH da Tabela 16.	86
Tabela 19 – Concentrações ($g \cdot m^{-3}$) para conjunto consolidado de curvas padrão traçadas para análises de ácidos húmicos e proteínas em extratos de EPS.	86
Tabela 20 – Valores de absorvância para as concentrações padrão com BSA da Tabela 19.	87
Tabela 21 – Valores de absorvância para as concentrações padrão AH da Tabela 19.	87
Tabela 22 – Concentrações de ácidos húmicos (ah), proteínas (p), carboidratos (c) e sólidos totais voláteis (STV) nos extratos de EPS solúvel e correlação (R) desses resultados com A/M, COV, N/M, CNV, SSV e TDH listados na Tabela 9, com HO e dl da Tabela 11 e R_t/R_m da Tabela 15.	92
Tabela 23 – Concentrações de ácidos húmicos (ah), proteínas (p), carboidratos (c) e sólidos totais voláteis (STV) nos extratos de EPS fracamente ligado e correlação (R) desses resultados com A/M, COV, N/M, CNV, SSV e TDH listados na Tabela 9, com HO e dl listados na Tabela 11 e R_t/R_m apresentados na Tabela 15.	93
Tabela 24 – Concentrações de ácidos húmicos (ah), proteínas (p), carboidratos (c) e sólidos totais voláteis (STV) nos extratos de EPS fortemente ligado e correlação (R) desses resultados com A/M, COV, N/M, CNV, SSV e TDH listados na Tabela 9, com HO e dl listados na Tabela 11 e R_t/R_m apresentados na Tabela 15.	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a	absorbância
A	área
A/M	razão entre a matéria orgânica (DQO) afluyente e concentração de biomassa nos reatores
ah	ácidos húmicos na amostra
AH	ácidos húmicos grau analítico
aR	absorbância relativa
Aw	permeabilidade da membrana com água limpa
BAP	produtos associados à biomassa
BSA	albumina de soro bovino
c	carboidratos na amostra
CER	resina catiônica
CNV	carga nitrogenada volumétrica
COV	carga orgânica volumétrica
D	coeficiente de difusividade mássica
DBO	demanda bioquímica de oxigênio
d	diâmetro
DQO	demanda química de oxigênio
EN	eficiência de oxidação da matéria nitrogenada
EO	eficiência de remoção da matéria orgânica
EPS	substância poliméricas extracelulares
EPSfo	substância poliméricas extracelulares fortemente ligadas à biomassa
EPSfr	substâncias poliméricas extracelulares fracamente ligadas à biomassa
EPSs	substâncias poliméricas extracelulares solúveis
FC	reagente Folin Ciocalteu
g	força centrífuga
HO	hidrofobicidade
J	fluxo de permeado
J20	fluxo de permeado normalizado à 20°C
J20e	fluxo de permeado normalizado à 20°C por unidade de pressão
LATAM	Laboratório de Tecnologia Ambiental

LCMAT I	Laboratório de Caracterização de Materiais I
MBR	associação biorreatores e membranas seletivas
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MF	microfiltração
N/M	razão entre matéria nitrogenada oxidável afluente e concentração de biomassa nos reatores
NH ₄ -N	nitrogênio amoniacal
NOX	matéria nitrogenada oxidável
NTK	nitrogênio total Kjeldahl
OD	oxigênio dissolvido
p	proteínas na amostra
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S. A.
P _(?)	pressão
PTM	pressão transmembrana aplicada
PVC	poli (cloreto de vinila)
PVDF	poli (fluoreto de vinilideno)
r	fator de retenção da torta
Rb	resistência à filtração decorrente de bloqueio dos poros
Rc	resistência da torta à filtração
REPAR	Refinaria Presidente Getúlio Vargas
Rf	resistência do 'fouling' à filtração
Rg	resistência da camada gel à filtração
Rm	resistência intrínseca da membrana à permeação de água limpa
rpm	rotações por minuto
Rt	soma de todas as resistências à filtração
SF	sólidos fixos
SMP	produtos microbianos solúveis
SSF	sólidos suspensos fixos
SST	sólidos suspensos totais
SSV	sólidos suspensos voláteis
ST	sólidos totais
t	tempo
T	temperatura
TDH	tempo de detenção hidráulica

TRS	tempo de retenção dos sólidos
TU	turbidez
UAP	produtos associados à utilização do substrato
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UETAR	Unidade Experimental de Tratamento de Águas Residuárias
UF	ultrafiltração
V	volume

LISTA DE SÍMBOLOS

α	resistência específica da torta
δ	espessura da camada limite além da qual forma-se gradiente de concentração
Δx	espessura da membrana
ε	porosidade
λ	comprimento de onda
μ	viscosidade dinâmica
ρ	massa específica
ϕ	fator de transferência de massa

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 MICRO E ULTRAFILTRAÇÃO	15
2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS EPS	23
2.3 ‘BIOFOULING’ E EPS	29
3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	32
3.1 UNIDADE EXPERIMENTAL DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS ...	32
3.1.1 Controle de fluxo.....	37
3.2 MEMBRANAS.....	41
3.2.1 Procedimentos de rotina aplicados aos módulos de membranas	43
3.3 ÁGUA RESIDUÁRIA E BIOMASSA.....	47
3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS	48
3.4.1 Hidrofobicidade	50
3.4.2 Ensaio de EPS	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1 DESEMPENHO GLOBAL DA UETAR	56
4.2 PERMEABILIDADE DAS MEMBRANAS.....	62
4.3 HIDRODINÂMICA DAS MEMBRANAS NA OPERAÇÃO DA UETAR	66
4.3.1 Desempenho hidrodinâmico das membranas	77
4.4 ANÁLISE DAS IMAGENS DAS MEMBRANAS AO MEV	81
4.5 DISCUSSÃO DO MÉTODO ANALÍTICO ADOTADO PARA DETERMINAÇÃO DE PROTEÍNAS E ÁCIDOS HÚMICOS.	84
4.6 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE EPS	91
5 CONCLUSÕES.....	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
APÊNDICE A – PROTOCOLO DE EXTRAÇÃO E ANÁLISES DE EPS	113
APÊNDICE B – MÉTODO ANALÍTICO: HIDROFOBICIDADE.....	126

1 INTRODUÇÃO

A geração de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) em biorreatores associados a membranas seletivas (MBR) destinados a remoção de matéria orgânica e nitrogenada presentes em águas residuárias de refinaria de petróleo, bem como eventual influência dessas EPS no desempenho hidráulico das membranas foram estudadas em condições operacionais que simularam estados estacionários e transientes para o tempo de detenção hidráulica (TDH), que repercutiram nas relações entre essas matérias, a concentração de biomassa nos biorreatores e o volume de reação.

Aparentemente adotada pela primeira vez por Geesey em 1982 (WINGENDER, et al., 1999), a expressão substâncias poliméricas extracelulares denomina um conjunto de materiais poliméricos biossintetizados em culturas microbianas compostos por polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos (BROWN, et al., 1979), lipídios, ácidos húmicos e urônicos (FROLUND, et al., 1996), secretados ou liberados após o rompimento das membranas celulares (*lise*) e que permitem a agregação desses microrganismos.

Embora inerentes e fundamentais ao metabolismo e à estruturação de biofilmes ou flocos microbianos, as EPS, associadas a outros compostos presentes no licor, que é o termo utilizado para identificar a mistura água residuária - biomassa, promovem interações físicas e químicas com a superfície das membranas seletivas nos MBRs que resultam em redução da capacidade de permeação.

O uso crescente de recursos hídricos como fonte de abastecimento de água ou como receptor de águas residuárias de diversos processos antrópicos tem alterado, principalmente em termos qualitativos, o ciclo biogeoquímico natural da água.

Em resposta a isso, cresce o rigor dos órgãos reguladores e fiscalizadores das condições ambientais, estimulando a sociedade a desenvolver e aperfeiçoar operações e processos destinados a minimizar a carga de contaminantes presentes nas águas residuárias e, principalmente, adequá-las aos requisitos mínimos de qualidade necessários a seu reuso.

Segundo Santos et al. (2011), entre os anos de 1999 e 2009, enquanto a taxa de crescimento anual nas instalações de MBRs foi de 13%, as pesquisas publicadas sobre o tema cresceram 20%, com 31% delas tendo a redução da capacidade de permeação como tema central e na sua maioria as EPS foram o tópico principal, de forma que apenas pesquisas relacionadas à micropoluentes alavancadas pela legislação cresceram mais rapidamente.

O refino de petróleo é um exemplo típico de atividade antrópica onde, tais os volumes envolvidos, os recursos hídricos têm especial importância. Segundo informações não publicadas disponibilizadas pela Petróleo Brasileiro S/A (PETROBRAS) em 2010, o consumo de água e a geração de águas residuárias típicos em refinaria são, respectivamente, da ordem de $0,78 \text{ m}^3$ e $0,30 \text{ m}^3$ por m^3 de óleo processado.

Esses valores não contabilizam os volumes abundantes que devem estar disponíveis para combates a eventuais incêndios. Já a diferença entre o consumo de água e a geração de águas residuárias em refinarias deve-se às perdas sob forma de vapor.

Dessalgação do petróleo, destilação, coque, tratamentos cáusticos de produtos caracterizados pela contaminação com sulfetos, mercaptídeos, cianetos e fenóis, bem como a drenagem de fundo dos tanques de armazenagem de petróleo ou produtos do refino são as principais correntes contribuintes das águas residuárias em refinarias.

Nesse contexto, o objetivo desta dissertação é avaliar as interações entre condições operacionais e geração de EPS em MBR destinado a remoção microbiológica de matéria orgânica e nitrogenada presentes em águas residuárias de refinaria de petróleo se justifica plenamente como produto do conhecimento já existente e, se possível, motivador de novos questionamentos que possam contribuir para melhor compreensão dos fenômenos envolvidos.

Os objetivos específicos estabelecidos para esse fim foram:

- Quantificar e qualificar as diferentes formas de EPS presentes;
- avaliar a geração das EPS em diferentes relações entre a carga de matéria orgânica e nitrogenada afluentes ao MBR, a concentração de biomassa nos biorreatores e o tempo de detenção hidráulica;
- avaliar relações entre o aumento da resistência à filtração e as concentrações das diferentes formas de EPS presentes.

As atividades desenvolvidas para atendimento dos objetivos da dissertação são abordadas de forma detalhada, enquanto outras atividades, cuja importância reside na contextualização e determinação das condições de contorno experimentais, são mencionadas de forma resumida.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em MBRs, as membranas seletivas propiciam eficiência tal na separação líquido-sólidos que permitem clarificação do efluente e retenção da biomassa, composta por microrganismos que metabolizam os compostos biodegradáveis presentes nas águas residuárias convertendo-os em compostos mais simples, superiores àquelas observadas em estações de tratamento de efluentes (ETEs) cuja separação lodo – efluente clarificado se dá mediante sedimentação dos sólidos (LIAO, et al., 2004).

Assim, segundo Rosenberger & Kraume (2002), desde que atendidos os fatores limitantes ao crescimento microbiano, como disponibilidade de substrato biodegradável ou, em processos aeróbios, suprimento de oxigênio dissolvido (OD), é possível obter maior concentração de biomassa, redução do tempo de detenção hidráulica (TDH) das águas residuárias e por consequência do volume dos biorreatores.

A constante evolução da tecnologia de membranas seletivas, que faz cair os custos de instalação e operação, aumenta a viabilidade econômica dos MBRs no tratamento de águas residuárias, produzindo efluentes com qualidade superior aos obtidos por outros sistemas convencionais de tratamento de águas residuárias, tornando real a perspectiva de reuso dessas águas em muitos processos (YIGIT, et al., 2009).

Por outro lado, a redução da capacidade de permeação das membranas inerente ao processo, e que quando definitiva decorre de incrustações ou fenômeno denominado ‘*fouling*’ (DREWS, et al., 2006), interfere negativamente no desempenho dos MBRs como um todo.

O ‘*biofouling*’, termo que segundo Liao et al. (2004) tem sido empregado de forma mais ampla do que ‘*fouling*’, pois abrange diversos fenômenos decorrentes do contato com os microrganismos, tem representado o Tendão de Aquiles (FLEMMING, et al., 1997) para a viabilidade econômica dos MBRs.

Para Rosenberger et al. (2006), em MBRs, contribuem para o ‘*biofouling*’: as propriedades e as características construtivas das membranas e dos módulos, as condições hidrodinâmicas, os parâmetros e variáveis operacionais e as características da biomassa.

Segundo Lesjean et al. (2005), grandes moléculas orgânicas presentes no licor e originadas da atividade microbiana conhecidas como substâncias poliméricas extracelulares (EPS), foram identificadas como maiores responsáveis pelo ‘*biofouling*’ observado em membranas de MBR tratando esgotos domésticos do que a concentração de sólidos suspensos.

2.1 MICRO E ULTRAFILTRAÇÃO

Conforme a Equação 1, nos processos de separação envolvendo membranas resumidos na Tabela 1, fluxo é o volume de solvente que permeia por unidade de área da superfície da membrana transversal a sua espessura em unidade de tempo (IUPAC , 1996). Sabendo que a viscosidade do permeado interfere no fluxo e esta é função da temperatura, é usual que se normalize o fluxo da temperatura de operação para 20°C com a Equação 2.

Tabela 1 – Características dos processos de separação por membrana.

Processos	Força motriz	Diâmetro de poros (nm)	Faixa de operação (nm)	Retentado	Permeado
Microfiltração (MF)	Diferença de pressão (PTM)	10000 – 100	80 – 2000	SST, turbidez, protozoários, oocistos, algumas bactérias e vírus	Água, solutos dissolvidos
Ultrafiltração (UF)	Diferença de pressão	100 – 10	0,005 – 0,2	Macromoléculas, coloides, maioria das bactérias, alguns vírus e proteínas	Água, moléculas de baixa massa molar, açúcares
Nanofiltração (NF)	Diferença de pressão	10 – 1	0,001 – 0,01	Açúcares, ácidos dissociados, íons divalentes	Água, ácidos não dissociados e íons monovalentes
Osmose inversa (OI)	Diferença de pressão	< 1	0,0001 – 0,001	Todos os solutos	Água
Osmose (Os)	Diferença de potencial químico	< 1	-	Todos os solutos	Água
Diálise (Da)	Diferença de concentração	< 50	0,005 – 0,2	Macromoléculas	Água, moléculas de baixa massa molar
Eletrodiálise (ED)	Diferença de potencial elétrico	< 2 nm	-	Solutos não iônicos	Água, íons
Permeação de gases (PG)	Diferença de pressão e de concentração	Densas	-	Gás menos permeável	Gás permeável
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Densas	-	Líquido menos permeável	Líquido permeável

Fonte: modificado de Cheryan (1998) e Metcalf & Eddy (2003).

$$J = \frac{V}{t \times A} \quad (1)$$

$$J_{20} = \left(\frac{\mu_T}{\mu_{20}} \right) \times \left(\frac{V}{t \times A} \right) \quad (2)$$

Onde:

J fluxo permeado em condições operacionais ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$);

V volume de permeado (m^3);

t tempo de operação (s),

A área filtrante (m^2);

J_{20} fluxo permeado normalizado à 20°C ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$);

μ_T viscosidade dinâmica do permeado na temperatura de operação ($\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$);

μ_{20} viscosidade dinâmica do permeado à 20°C ($\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$).

Além da classificação quanto à força motriz aplicada, da porosidade e do tamanho nominal das partículas e compostos retidos ou permeados descritos na Tabela 1, as membranas podem ser classificadas quanto ao material construtivo (Tabela 2) e quanto ao mecanismo de filtração e morfologia.

Tabela 2 – Materiais usuais na fabricação de membranas seletivas.

Materiais		Materiais	
Polímeros	Acetato de celulose (CA)	Cerâmicas	Alumina
	Triacetato de celulose (CTA)		Hematita
	Celulose regenerada (RC)		Sílica
	Nitrato de celulose		Titânia
	Poliamidas alifáticas		Zircônia
	Poliamidas aromáticas (PA)	Metais	Aço inoxidável sinterizado
	Policarbonatos (PC)		Alumínio anodizado
	Poli (etileno tereftalato) (PET)		Prata
	Polipropileno (PP)	Compósitos	Poliacrilato e zircônia
	Poli (tetrafluoretileno) (PTFE)		Poliacrilato e aço inoxidável
	Poli (cloreto de vinila) (PVC)		Poliamida e polissulfona
	Poli (acrilonitrila) (PAN)		Poli (éterureia) e polissulfona
	Poli (vinil álcool) (PVA)		Carbono e zircônia
	Polissulfona (PS)		
	Poli (étersulfona) (PES)		
	Poliimida (PI)		
	Poli (benzimidazol) (PBI)		
	Poli (éterimida) (PEI)		
	Poli (metilmetacrilato) (PMMA)		
Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF)			

Fonte: adaptado de Cheryan (1998).

Quanto ao mecanismo de filtração e morfologia, as membranas são classificadas em duas categorias: de canais (simétricas) ou de topo (assimétricas) (CHERYAN, 1998).

As simétricas apresentam as mesmas características construtivas ao longo de sua espessura. Podem ser densas ou formadas por fibras ou partículas em orientação randômica cujo arranjo resulta em um conjunto de canais tortuosos (poros) que se prolonga por toda a espessura da membrana. Parte do retentado permanece na superfície e outra parte pode se acumular nos poros bloqueando-os, às vezes definitivamente. Quando os poros apresentam dimensões uniformes, a membrana é denominada isotrópica, do contrário, a membrana é denominada anisotrópica (CHERYAN, 1998).

As membranas assimétricas são multicamadas, isto é, têm uma camada seletiva de topo pouco espessa e mais densa do que as subcamadas as quais recobre. A seletividade é determinada pela camada de topo, logo não há acúmulo de partículas nas subcamadas, apenas

os poros da superfície podem sofrer bloqueio por deposição (CHERYAN, 1998). Assim, fluxo no sentido inverso ao da filtração apresenta boa eficiência na remoção de deposições, que ao lado da concentração de polarização são os fenômenos responsáveis pela redução reversível do fluxo de permeado ao longo da corrida de filtração (YIGIT, et al., 2009).

Em termos estruturais as membranas são classificadas em integrais ou suportadas. As integrais são fabricadas em matriz única enquanto que as suportadas são compostas por, pelo menos duas matrizes: uma formada pela membrana seletiva propriamente dita e outra que lhe serve de suporte e lhe confere maior resistência mecânica (CHERYAN, 1998).

Em MBRs, os processos de separação mais utilizados são microfiltração e ultrafiltração (ROSENBERGER & KRAUME, 2002), processos esses cujos mecanismos operacionais e de separação, segundo Metcalf & Eddy (2003), são basicamente os mesmos.

Ainda segundo Metcalf & Eddy (2003), a diferença entre MF e UF é o tamanho dos poros, de forma que, do ponto de vista teórico, considerando iguais as demais características operacionais, a escolha por um ou outro processo depende apenas das dimensões dos sólidos que se pretende reter, de forma a minimizar que esses possam se acumular no interior dos poros, bloqueando-os.

Em MF e UF, as configurações de membranas mais utilizadas são as tubulares, espirais, de placas planas e fibras ocas. Quanto à direção do fluxo do licor, as configurações se dividem em tangencial (*cross-flow*), na qual o licor fluiu paralelamente à superfície da membrana, e frontal (*dead-end*), na qual o fluxo é perpendicular ela.

As membranas tubulares e espirais são instaladas em módulos no interior de tubos pressurizados externos aos biorreatores, de forma que o licor deverá ser bombeado pelo lúmen das membranas e pressionado de forma que o solvente permeará da superfície interna para a superfície externa das membranas e o rejeito recirculará para o biorreator.

Já as membranas de placas planas e de fibras ocas são instaladas em módulos no interior dos biorreatores de forma que o solvente permeará por sucção da superfície externa para a superfície interna das membranas, enquanto que o retentado permanecerá no interior do reator (CHERYAN, 1998).

Portanto, de forma geral e usual o fluxo de licor é tangencial, com PTM aplicada de compressão, para as membranas tubulares e espirais, e frontal, com PTM de sucção, para as placas planas e as fibras ocas. Em ambos os casos o soluto retentado eleva a concentração de sólidos no licor, sólidos esses que permanecem submetidos à biodegradação.

Dessas condições operacionais, resultam vantagens e desvantagens. Para um mesmo fluxo permeado, em condições usuais, o valor da PTM de compressão é superior ao de sucção e disso resultam vantagens econômicas, em termos de economia de energia, em favor das membranas de placas planas e de fibras ocas (ÜNLÜ, et al., 2005).

Ao contrário das membranas tubulares e espirais, as membranas de placas planas e fibras ocas admitem reversão de fluxo, seja ele de líquido (WU, et al., 2008) ou de ar comprimido (PLIANKAROM, 1996) para relaxação e remoção de sólidos depositados sobre os poros, porém têm maior tendência ao acúmulo de sólidos em sua superfície do que aquelas.

O emprego de ar comprimido é uma alternativa tecnológica que tem sido utilizada para minimizar os efeitos das respectivas desvantagens operacionais das configurações tubulares, de placas planas e de fibras ocas (YU, et al., 2003).

O mecanismo de ação é o mesmo, ar comprimido é insuflado na superfície das membranas que permanecem em contato com o licor, de forma que fases líquida e gasosa fluam intercaladamente junto a essa superfície, resultando em força de cisalhamento que reduza a taxa de acúmulo de sólidos e/ou remova parte dos já acumulados (YU, et al., 2003).

No caso das membranas tubulares o ar comprimido deve ser injetado juntamente com o licor (*air lift*), fluindo ao longo do lúmen da membrana (NORIT, 2008).

Já para as membranas de placas planas e fibras ocas o ar comprimido é insuflado no interior do biorreator, sob e o mais próximo possível das membranas (HENSHAW, et al., 1998). Neste caso, o posicionamento vertical das membranas contribui para a ação das bolhas, pois ao entrar em contato com a superfície dessas, há a tendência de que assim permaneçam ao longo de sua extensão em direção a superfície do biorreator.

Dessa prática resulta redução drástica da PTM aplicada, pela ação da bomba de recirculação, nas membranas tubulares e fluxo de licor semelhante ao tangencial nas membranas de placas planas ou de fibras ocas (LIU, et al., 2000), o que prolonga os intervalos entre limpezas físicas e/ou químicas das membranas.

Por outro lado, o fluxo de ar não age no interior dos poros. Também não é possível utilizá-lo em MBRs que envolvem processos anaeróbios e, neste caso, a opção é substituir o ar atmosférico pelo biogás gerado no processo (HUANG, et al., 2011).

O desempenho das membranas de MF e UF esperado em MBRs em termos de fluxo permeado pode ser estimado considerando-se alguns modelos matemáticos que envolvem

variáveis importantes nos processos de filtração. Dentre esses modelos, os mais usuais são o de fluxo na faixa de pressão controlada, das resistências em série e da transferência de massa.

O modelo da região de pressão controlada é descrito pela Equação 3. Considera a situação ideal na qual os poros das membranas são de diâmetros e distribuição uniforme, não há 'fouling', a concentração de polarização é desprezível, o número de Reynolds deve ser inferior a 2100, a densidade é constante, o fluxo é independente do tempo de operação e o fluido é Newtoniano (CHERYAN, 1998).

$$J = \frac{\varepsilon \times dp^2 \times PTM}{32 \times \Delta x \times \mu} \quad (3)$$

$$PTM = P_L - P_P \quad (4)$$

Onde:

- J fluxo de permeado ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$);
- ε porosidade da superfície da membrana;
- dp diâmetro de poro (m);
- PTM pressão transmembrana (Pa);
- Δx espessura da membrana (m);
- μ viscosidade dinâmica da solução ($N \cdot s \cdot m^{-2}$);
- P_L pressão aplicada do lado do licor (Pa);
- P_P pressão aplicada do lado do permeado (Pa).

As pressões das quais resultam a PTM são pressões diferenciais, isto é, tem como referência a pressão atmosférica local.

No caso das membranas tubulares e espirais a força motriz de compressão é aplicada do lado do licor (P_L) e a pressão do lado do permeado (P_P) é igual à pressão atmosférica, portanto na Equação 4 ela é nula.

Já para as membranas de placas planas e fibras ocas, a força motriz de sucção é aplicada do lado do permeado (P_P), enquanto que do lado do licor (P_L) há uma pressão decorrente da coluna d'água acima das membranas submersas no biorreator, sendo portanto, superior à pressão atmosférica.

Assim, tanto para compressão quanto para sucção o valor da PTM calculada com a Equação 4 será positiva.

Porém, quando as membranas estão sob condições normais de operação, as premissas do modelo da região de pressão controlada deixam de ser válidas (CHEN, et al., 1997).

O primeiro fenômeno observado é a formação de uma camada limite de concentração (camada gel), para a qual contribuem a espessura da camada limite de velocidade e a concentração de polarização, que, por sua vez, resulta do fato de que uma parcela do soluto retido na permeação mantém-se junto à superfície das membranas (CHEN, et al., 1997).

Quando um fluido escoar sobre uma superfície sólida, a fricção existente entre o fluido e essa superfície produz um gradiente de velocidades em que esta é mínima junto à superfície. A linha que separa a região de baixa velocidade daquela onde essa velocidade é suficiente para escoamento da massa fluida é conhecida como camada limite de velocidade, cuja espessura é inversamente proporcional à turbulência do meio (CHERYAN, 1998).

Dessa forma, quanto menos espessa for a camada limite de velocidade, maior será a dispersão da concentração de polarização e menor será a espessura da camada gel.

O cálculo da Rg a partir da Equação 5 (CHERYAN, 1998) não é usual, dadas as dificuldades para determinar todos os valores englobados pelo fator ϕ , tais como viscosidade, velocidade do licor na camada limite, dentre outros.

$$Rg = \phi \times PTM \quad (5)$$

Onde:

Rg resistência da camada gel à permeação (m^{-1});

ϕ fator de transferência de massa;

PTM pressão transmembrana aplicada (Pa).

Outro fenômeno observado é o bloqueio parcial ou total dos poros decorrente da deposição de partículas em suspensão sobre e/ou no interior dos poros (CHEN, et al., 1997).

O terceiro fenômeno decorre dos efeitos de compressão resultantes da PTM aplicada sobre a camada gel durante a filtração, tornando-a mais densa e compacta, e formando a torta que constitui uma barreira extra à filtração cuja resistência pode ser calculada incorporando a resistência específica da torta conforme as Equações 6 e 7 (GOMIDE, 1980).

$$\alpha = \frac{180 \times (1 - \varepsilon l)}{\rho l \times dc^2 \times \varepsilon l^3} \quad (6)$$

$$Rc = \frac{V \times r \times \alpha \times SST}{A} \quad (7)$$

Onde:

α resistência específica da torta (m^{-1});

εl porosidade do lodo;

ρ_l	massa específica do lodo ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$);
dc	diâmetro médio dos poros da torta ($c = \text{'cake'}$) (m);
R_c	resistência da torta ($c = \text{'cake'}$) à filtração (m^{-1});
V	volume permeado (m^{-3});
r	fator de retenção da torta (segundo Boerlage et al. (1998) r mínimo vale 1 quando não há compressão);
SST	concentração de sólidos suspensos totais no licor SST ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$);
A	área filtrante (m^2).

O quarto fenômeno observado é a formação de incrustações mais conhecidas por *'fouling'*. Essas incrustações promovem alterações irreversíveis nas propriedades das membranas e em decorrência disso, redução progressiva e definitiva no fluxo de permeado ao longo do tempo, tendendo a zero conforme modelo da Equação 8, ou a um valor constante mínimo calculado com a Equação 9 (CHERYAN, 1998).

$$J_t = J_0 \times t^{-b} \quad (8)$$

$$J_t = J_{SS} + (k \times e^{-bt}) \quad (9)$$

Onde:

J_t	fluxo de permeado no tempo 't' ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$);
J_0	fluxo de permeado inicial ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$);
t	tempo decorrido na operação (h);
J_{SS}	fluxo de permeado em estado estacionário ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$);
b e k	constantes características do processo de <i>'fouling'</i> .

Os fenômenos de concentração de polarização ou camada gel, bloqueio dos poros, filtração à torta e *'fouling'* são incorporados pelo modelo das resistências em série, definido pelas Equações 10 a 13 (CHERYAN, 1998).

$$J = \frac{PTM}{Rt \times \mu} \quad (10)$$

$$Rt = Rm + Rg + Rb + Rc + Rf + \dots \quad (11)$$

$$Rm = \frac{1}{Aw} \quad (12)$$

$$Aw = \frac{Jw \times \mu}{PTM} \quad (13)$$

Onde:

J	fluxo de permeado em condições operacionais ($\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$);
-----	---

PTM	pressão transmembrana aplicada (Pa);
μ	viscosidade dinâmica da solução permeada ($N \cdot s \cdot m^{-2}$);
R_t	soma de todas as resistências à filtração (m^{-1});
R_m	resistência intrínseca da membrana à permeação de água limpa (m^{-1});
R_g	resistência da camada gel à filtração (m^{-1});
R_b	resistência à permeação decorrente do bloqueio dos poros (m^{-1});
R_c	resistência da torta ($c = 'cake'$) à filtração (m^{-1});
R_f	resistência do <i>'fouling'</i> à filtração (m^{-1});
A_w	permeabilidade da membrana com água limpa ($w = 'water'$) (m).

Em determinadas circunstâncias o valor de R_t cresce de forma que elevações na PTM não se refletem em recuperação ou elevação proporcional do fluxo permeado descrito pelo modelo das resistências em série, de forma que esse modelo deixa de ser válido a partir do ponto onde se observa inflexão da tendência linear de J f(PTM) com origem no ponto (0,0).

Nessas circunstâncias o modelo adotado para prever o fluxo permeado é o da transferência de massa, que é independente da PTM e considera a transferência convectiva conforme descrito na Equação 14 (CHERYAN, 1998).

$$J = \frac{D}{\delta} \times \ln \left(\frac{C_C}{C_L} \right) \quad (14)$$

Onde:

J	fluxo de permeado ($L \cdot m^2 \cdot h^{-1}$);
D	coeficiente de difusividade mássica ($m^2 \cdot h^{-1}$);
δ	espessura da camada limite além da qual forma-se gradiente de concentração (m);
C_C	concentração de soluto na torta ($g \cdot L^{-1}$);
C_L	concentração de soluto no rejeito da filtração ($g \cdot L^{-1}$).

Para que se evite adentrar a faixa de permeação governada pela transferência convectiva, ensaios de curta duração têm sido sugeridos para determinar o fluxo estacionário máximo possível de ser alcançado a partir de elevações da PTM e manutenção da proporcionalidade do modelo das resistências em série. Esse fluxo é conhecido como crítico e a PTM necessária para sua obtenção será a PTM crítica (BACCHIN, et al., 2006) .

Segundo Bacchin et al. (2006), valores de J e PTM inferiores aos críticos são denominados sustentáveis e seriam os recomendáveis para prolongar as corridas de filtração.

No entanto, em condições normais de operação e em decorrência dos fenômenos agrupados pelas constantes b e k das Equações 8 e 9, dentre eles a concentração de polarização, e que promovem a redução da capacidade de permeação das membranas, por menor que seja o fluxo de permeado estabelecido, observa-se ao longo do tempo necessidade de aumento gradual da PTM para sua manutenção (BACCCHIN, et al., 2006). Se o fluxo for elevado, o gradiente crescente de PTM é acelerado ao ponto da PTM apresentar saltos.

Segundo Chang et al. (1998), Cheryan (1998), Cho & Fane (2003), Drews et al. (2006), Rosenberger et al. (2006) e Wang et al. (2009) os principais fatores envolvidos na redução da capacidade de permeação das membranas em MBRs são:

- propriedades das membranas: rugosidade, carga iônica, porosidade, morfologia, hidrofobicidade/hidrofilicidade;
- configuração dos módulos: sentido do fluxo, densidade de empacotamento, distribuição da aeração;
- características da água residuária;
- condições hidrodinâmicas: fluxo, PTM, velocidade tangencial, relaxação, retrolavagem, tensão de cisalhamento na superfície das membranas;
- condições operacionais: pH, temperatura, TDH, tempo de retenção dos sólidos (TRS), taxa de aeração e concentração de OD;
- propriedades do lodo: diâmetro e estabilidade do floco, hidrofobicidade, viscosidade, carga, concentração de sólidos suspensos totais (SST) e de sólidos suspensos voláteis (SSV), EPS.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS EPS

As EPS são adsorvidas do ambiente, secretadas, difundidas pela membrana ou liberadas após a lise celular e permanecem fora ou sobre a superfície das células exercendo funções indispensáveis às culturas de microrganismos. Promovem a adesão às superfícies, agregação das células microbianas em flocos, retenção de água, sorção de compostos orgânicos e concentração de exoenzimas envolvidas na digestão exógena de macromoléculas, conferem estabilidade aos flocos e formam uma barreira de proteção a substâncias nocivas, como, por exemplo, a biossorção de metais pesados (BROWN, et al., 1982).

Segundo Wingender et al. (1999) as EPS são macromoléculas orgânicas formadas pela polimerização de monômeros similares ou idênticos que podem se agrupar em unidades repetidas de moléculas poliméricas como por exemplo polissacarídeos. Essas macromoléculas podem conter substâncias não poliméricas de baixo peso molecular que podem alterar significativamente a estrutura e as propriedades físico-químicas das EPS. A Tabela 3 resume a composição geral das EPS.

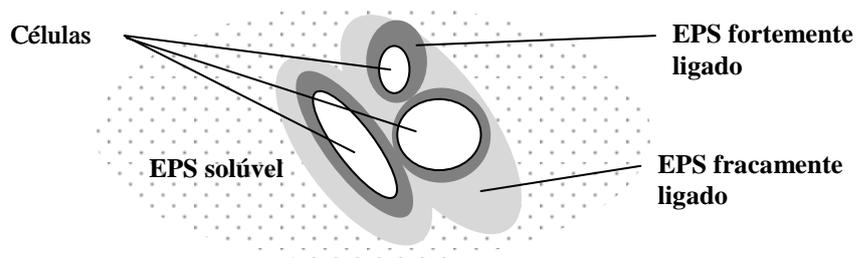
Tabela 3 – Características genéricas da composição das EPS.

EPS	Precursos principais	Ligações principais	Estrutura do polímero
Polissacarídeos	Monossacarídeos Ácidos urônicos Amino açúcares	Glicosídicas	Linear, ramificada
Proteínas	Amino ácidos	Peptídicas	Linear
Ácidos nucleicos	Nucleotídeos	Fosfodiéster	Linear
Fosfolipídios	Ácidos graxos Glicerol Fosfatos Etanolamina Serina Colina Açúcares	Éster	Cadeia lateral
Substâncias húmicas	Fenóis Açúcares simples Amino ácidos	Éter C – C Peptídicas	Reticular

Fonte: adaptado de Wingender et al. (1999).

A presença das EPS é universal onde há culturas microbianas. Como a própria denominação define, as EPS se localizam fora das células, porém podem estar ligadas a elas, formando as frações de EPS fortemente (EPSfo) e fracamente ligadas (EPSfr), ou difundir no meio como uma solução viscosa amorfa, a fração solúvel do EPS (EPSs) (Figura 1).

Figura 1 – Identificação das frações que compõem as EPS.



Fonte: adaptado de Wingender et al. (1999).

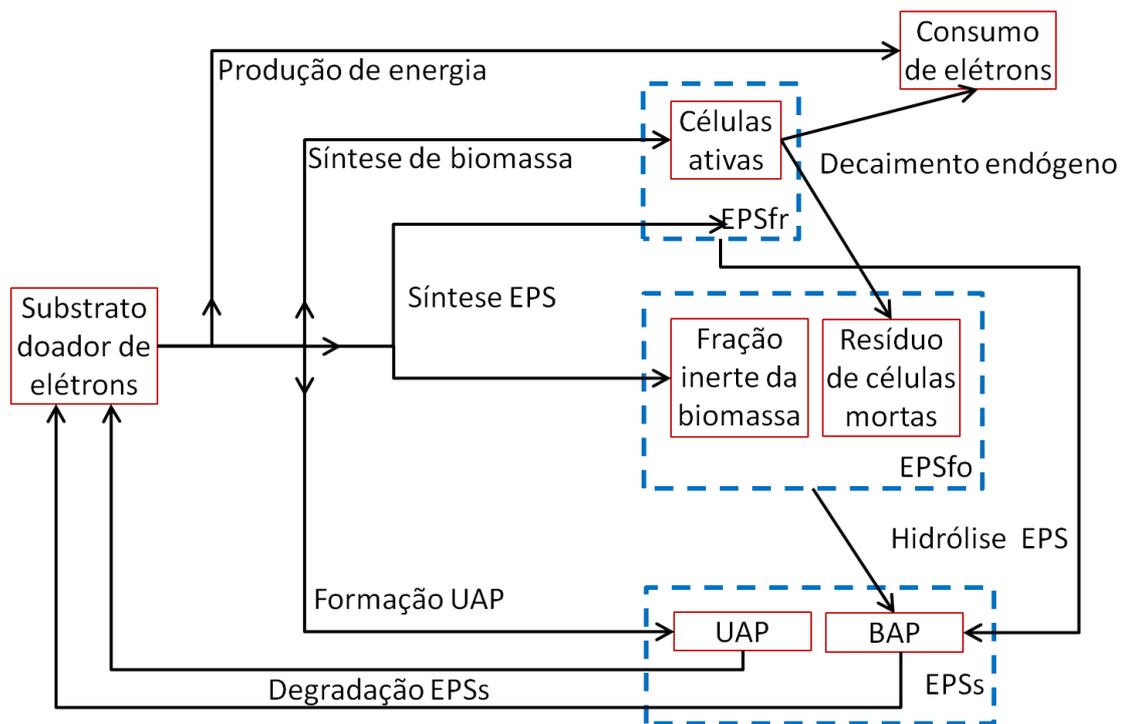
Segundo Laspidou & Rittmann (2002), sob o ponto de vista do metabolismo celular, a principal diferença entre EPSs, EPSfr e EPSfo é que as duas primeiras são passíveis de serem hidrolisadas por ação enzimática e servir de substrato à biomassa, enquanto que EPSfo permanece aderida à parcela inerte da biomassa mesmo após a lise celular.

Laspidou & Rittmann (2002), os produtos resultantes do metabolismo microbiano foram divididos originalmente em quatro classes: EPS, produtos microbianos solúveis (SMP), produtos associados à utilização do substrato (UAP) e produtos associados à biomassa (BAP).

Porém diversos estudos revelaram que essas classes eram constituídas pelos mesmos grupos funcionais orgânicos, diferindo apenas na forma como estavam relacionados com a biomassa. Assim Laspidou & Rittmann (2002), concluíram que EPS e SMP eram UAP e BAP, que EPS permaneciam aderidas às células e que, por permanecer em solução ao redor do floco, SMP constituiriam a fração solúvel das EPS (Figura 2).

De acordo com Brown et al. (1982) e Laspidou & Rittmann (2002), a geração de EPS em culturas aeróbias resulta em consumo de oxigênio e matéria orgânica, reduzindo a disponibilidade desses elementos para a geração de energia e produção de novas células. A relação entre taxa de crescimento celular e taxa de produção de EPS é controversa. Já a interferência de outros fatores, tais como, temperatura, pH e OD de operação, características do substrato e da biomassa, são significativos na taxa de produção de EPS.

Figura 2 – Representação esquemática das relações entre as diferentes frações de EPS e a biomassa.



Fonte: adaptado de Laspidou & Rittmann (2002).

Há diversos métodos analíticos empregadas para extração e caracterização das frações de EPS sem que uma normalização tenha sido estabelecida, porém alguns cuidados relativos à amostragem são recomendados.

Segundo Wingender et al. (1999) as amostras de biofilmes ou lodos coletadas deverão ser transportadas ao laboratório e preservadas em temperaturas variando entre 0 e 4°C até a extração, que recomendam não seja em prazo superior a dois dias. Esses cuidados são necessários para que a ação exoenzimática não promova mudanças significativas nas características do extratos de EPS.

O congelamento das amostras de biomassa não é recomendado, pois dessa prática poderá resultar lise celular e liberação do conteúdo intracelular, principalmente das proteínas periplásmicas. Apesar disso amostras de biofilme coletadas em sedimentos marinhos têm sido imediatamente liofilizadas para posterior extração e análise de polissacarídeos.

Comte et al. (2006) extraíram EPS de amostras de lodos ativadas de oito formas diferentes: apenas centrifugação e centrifugação após adição de EDTA, adição de formaldeído, adição de glutaraldeído, ultrassom, agitação com resina catiônica, ultrassom seguido de agitação com resina catiônica e aquecimento a 80°C.

Dominguez et al. (2010) efetuaram extração de EPS em amostras de lodo ativado utilizando quatro técnicas todas seguidas de centrifugação: agitação com resina catiônica, adição de formaldeído e NaOH, adição de formaldeído e NaOH seguido de ultrassom, e aquecimento a 70°C.

Liu & Fang (2002), por sua vez, obtiveram extratos de EPS em amostras de lodos ativadas, acidogênicos e metanogênicos de seis formas diferentes: centrifugação e centrifugação após adição de EDTA, agitação com resina catiônica, adição de formaldeído, adição de formaldeído e NaOH, adição de formaldeído e ultrassom.

Em todos esses trabalhos foram comparadas as concentrações de EPS e diferenças significativas foram observadas, sendo que os maiores valores foram obtidos nas extrações quimicamente assistidas. A escolha por um ou outro método depende basicamente do objetivo da extração e da especificidade dos componentes de interesse.

Inúmeras técnicas são utilizadas para caracterização das EPS. Em artigo de revisão sobre EPS em sistemas de tratamento de águas residuárias, Sheng et al. (2010) citam técnicas recentes, em sua maioria qualitativas, empregadas por diversos pesquisadores:

- Cromatografia gasosa (GC);
- cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC-MS);
- cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC);
- microscopia eletrônica de varredura (SEM ou MEV);
- microscopia eletrônica de transmissão (TEM ou MET);
- microscopia de força atômica (AFM ou MFA);
- microscopia laser cofocal de varredura (CLSM);
- microbalanço de cristal de quartzo (QCM);
- espectroscopia de raios X (XPS);
- espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- espectroscopia por excitação e emissão de fluorescência tridimensional (3DEEM);
- ressonância magnética nuclear (NMR);
- cromatografia de alto desempenho para exclusão por massa molecular (HPSEC).

Apesar dessas opções, para quantificação dos componentes das EPS as técnicas convencionais, especialmente as colorimétricas, ainda são as mais utilizadas.

Para determinação dos ácidos nucleicos, o método 4,6-diamidino-2-fenilindole descrito por Frolund et al. (1996) e o método difenilamina descrito por Liu & Fang (2002) são os mais utilizados. A importância da determinação desses compostos reside no fato de que, em condições normais, sua presença é insignificante, pois constituem componentes intracelulares liberados apenas depois da lise celular. Então, a quantificação desses ácidos pode indicar ruptura de células no processo de extração de EPS ou preservação da amostra.

A determinação dos lipídios pode ser efetuada pelos métodos gravimétricos ou de infravermelho descritos no Standard Methods (APHA, 2005) e colorimétrico da reação sulfo-fosfo-vanilina conforme proposto por Frings et al. (1972).

A concentração de ácidos urônicos é determinada pelo método m-hidroxidifenil - ácido sulfúrico proposto por Blumenkrantz & Asboe-Hansen (1973).

As concentrações de proteínas, ácidos húmicos e polissacarídeos, somadas representam mais de 90% da massa total de EPS observada nas culturas microbianas.

Os métodos mais utilizadas para determinação colorimétrica da concentração de polissacarídeos ou carboidratos são a reação de antrone e o método fenol – sulfúrico proposto por Dubois et al. (1956). Segundo Raunkjaer et al. (1994), os resultados obtidos por esses dois métodos são similares, já para Frolund et al. (1996) o coeficiente de variação das concentrações obtidas com o método de antrone é inferior ao obtido com o método de Dubois.

Embora Zaia et al. (1998) apontem cinco métodos normalmente empregadas para determinação espectrofotométrica de proteínas em diversas amostras, biureto, Lowry, Bradford, BCA e absorção no ultravioleta, para usos em amostras de águas residuárias os mais utilizados são o método de Bradford (1976) e o de Lowry et al. (1951).

Raunkjaer et al. (1994) apontam como alternativa a determinação da concentração de proteínas a partir da análise de Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), considerando que 16,5 % da massa das proteínas correspondem a nitrogênio, porém em águas residuárias em que há presença de outros compostos orgânicos nitrogenados, essa alternativa deixa de ser válida.

O método de Bradford (1976) apresenta boa sensibilidade, é menos suscetível a interferentes do que o método de Lowry et al. (1951), porém segundo diversos pesquisadores, dentre eles Raunkjaer et al. (1994), Frolund et al. (1996) e o próprio Bradford (1976), a cromatogênese da reação varia significativamente de acordo com as proteínas presentes, assim, para determinar o padrão de comparação, é recomendável que se conheça a composição das proteínas da amostra, o que de fato é pouco usual em águas residuárias.

Desde que respeitadas os interferentes para a cromatogênese da reação de Folin do método de Lowry et al. (1951), listados no longo estudo publicado por Peterson (1979), esse método, considerando as modificações propostas por Hartree (1972), Frolund et al. (1995) e Pomory (2008), mostra-se o mais adequado para análises de proteínas em processos envolvendo tratamento de águas residuárias, pois segundo Sheng et al. (2010), é um dos poucos métodos que, a partir da proposta de Frolund et al. (1995), permite determinar a concentração de ácidos húmicos.

A reação de Folin em pH básico, na presença de substâncias redutoras que transferem elétrons para os complexos hexavalentes dos ácidos fosfomolibdênico e fosfotungstênico que compõe o reagente Folin Ciocalteu (FC), produz compostos reduzidos pela perda de um, dois ou três átomos de oxigênio do tungstato ou molibdato que resultam em cromatogênese azul característica, cuja intensidade pode ser detectada com espectrofotômetro, em comprimentos de onda (λ) que variam entre 405 nm e 750 nm, e correlacionada com a

concentração das substâncias redutoras, dentre elas, proteínas, ácido húmicos e compostos fenólicos (PETERSON, 1979).

A cromatogênese das proteínas se dá na reação FC com os aminoácidos que às compõe, principalmente tirosina, triptofano, cisteína e histidina. Quando a reação FC ocorre na presença de cobre, este forma quelatos com os peptídeos da cadeia principal das proteínas o que facilita a transferência de elétrons para a mistura ácida, intensifica a cromatogênese e incrementa a sensibilidade do método para diversas formas de proteínas (PETERSON, 1979).

A partir dessa condição, Frolund et al. (1995) relataram que a reação FC com albumina de soro bovino (BSA) na ausência de sulfato de cobre gera 20% da cor produzida na presença desse sal, porém essa redução não foi observada com padrão de ácidos húmicos (AH). Propuseram então o conjunto de Equações 15 a 18 para cálculo das concentrações de proteínas e ácidos húmicos.

$$a_{c/CuSO4} = ap + aah \quad (15)$$

$$a_{s/CuSO4} = (0,2 \times ap) + aah \quad (16)$$

$$ap = 1,25 \times (a_{c/CuSO4} - a_{s/CuSO4}) \quad (17)$$

$$aah = a_{s/CuSO4} - (0,2 \times ap) \quad (18)$$

Onde:

$a_{c/CuSO4}$ absorvância resultante da cromatogênese da reação FC na presença de sulfato de cobre;

$a_{s/CuSO4}$ absorvância resultante da cromatogênese da reação de Folin na amostra sem a presença de sulfato de cobre;

ap absorvância resultante da cromatogênese das proteínas;

aah absorvância resultante da cromatogênese dos ácidos húmicos.

2.3 'BIOFOULING' E EPS

Apesar dos termos incrustações ou 'fouling' terem sido empregados originalmente para agrupar fenômenos que promovem a redução irreversível da permeabilidade das membranas, segundo Liao et al. (2004) o termo 'biofouling' tem aplicação mais abrangente relacionada à queda de fluxo de permeado ou elevação da PTM, em decorrência da adsorção

de EPS solúveis ou suspensas à superfície das membranas, bloqueio de poros por partículas coloidais, adesão e deposição de lodo sobre a superfície das membranas formando a torta.

Diversos estudos têm sido conduzidos na tentativa de apontar relação entre a concentração de EPS, ou de seus componentes isoladamente, e o '*biofouling*'.

Yuan et al. (2002) efetuaram ensaios de filtração em membranas de MF nos quais foram variadas as concentrações de ácidos húmicos em soluções aquosas, TMP e velocidade de agitação das soluções. Observaram que o declínio do fluxo de permeado esteve associado à deposição de agregados de ácidos húmicos sobre a superfície das membranas.

Evenblij et al. (2004) compararam concentrações de proteínas e carboidratos em sobrenadante de MBR separado do lodo por papel filtro e no permeado das membranas desse MBR ($d_p \approx 30$ nm) e observaram que as concentrações desses compostos no permeado foram, respectivamente, 15 e 40% inferiores aos observados no sobrenadante filtrado em papel.

Membranas de UF, configuração fibras ocas, construídas de poli (etersulfona) aditivada, foram submetidas a ensaios de filtração com solução aquosa contendo $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácidos húmicos por Qin et al. (2005) nos quais foram retidos de 85 a 97 % dos AH.

Rosenberger et al. (2006) operaram dois MBRs de $2,0 \text{ m}^3$ cada, com membranas submersas, um com desnitrificação pré-anóxica e outro pós-anóxica, durante dois anos, tratando esgoto doméstico e adotando parâmetros operacionais idênticos em termos de SST, TRS, A/M, ou razão entre DQO afluente e concentração de biomassa nos reatores, e fluxo permeado. Observaram que a taxa de aumento da resistência à filtração foi maior no MBR com desnitrificação pré-anóxica, que esteve associada a maior concentração de fração não sedimentável do lodo formada por materiais solúveis e coloidais, aos quais denominaram fração polissacarídea, que por sua vez sofreu influência inversa da temperatura.

Em MBR com membranas MF de placas planas submersas fabricadas em poli (étersulfona) tratando esgoto doméstico por mais de um ano, Wang et al. (2009) identificaram a presença de proteínas, carboidratos e substâncias semelhantes a ácidos húmicos e fúlvicos. Observaram correlação positiva entre a concentração de EPS ligado e o '*biofouling*', que a agitação intensa do meio promoveu força de cisalhamento que resultou no aumento da concentração de EPS solúvel e que a temperatura teve efeito inverso à concentração de EPS.

Wu & Lee (2011) avaliaram os efeitos de diversas relações A/M na produção de EPS solúvel e nas características da biomassa em MBR alimentado com solução sintética e verificaram que em longos períodos de dieta restrita, com $A/M = 0,05 \text{ d}^{-1}$, as EPS foram

consumidos como substrato doador de elétrons para a respiração endógena, a concentração de ácidos húmicos no EPS solúvel atingiu valores próximos a $65,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e nessa situação se observou rápido incremento na resistência total à filtração.

Huang et al. (2011) conduziram experimento em três reatores anaeróbios de bancada com membranas submersas de MF alimentados com solução sintética em diferentes TRSs e TDHs. Observaram que a redução do TDH promovia aumento na geração de SMP (EPSs) e aceleraram o '*biofouling*'. Para TDH entre oito e dez horas e TRS infinito houve aumento da concentração de SST e SMP e na velocidade de sedimentação do lodo. Com longos TRS, baixas concentrações de EPS reduziram a capacidade de floculação e o tamanho dos flocos, agravando o '*biofouling*'.

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

As atividades experimentais executadas tiveram por base a operação de uma unidade experimental para tratamento de águas residuárias, (UETAR) em escala de bancada para avaliação do desempenho de MBR na descontaminação de água residuária de refinaria de petróleo no período compreendido entre 11 de maio e 03 de setembro de 2010, doravante denominado ‘operação da UETAR’, sob dois regimes de operação em termos de TDH:

7. Estacionário: entre 11 de maio e 18 de julho o objetivo foi observar o desempenho global do sistema submetido à TDH de $18 \pm 10\%$ horas. Variações proeminentes decorreram de distúrbios não premeditados.
8. Transiente: entre 19 de julho de 03 de setembro o objetivo foi observar o desempenho do sistema submetido a variações programadas no TDH e obter parâmetros que descrevessem a cinética microbiológica de lodos ativados alimentado com água residuária de características específicas.

As variações de TDH repercutiram em diferentes valores de:

- COV, ou carga orgânica volumétrica, que é a razão entre matéria orgânica afluyente, em termos de demanda química de oxigênio (DQO), e volume de reação;
- A/M, ou razão entre a DQO afluyente e a concentração de biomassa nos reatores;
- CNV, ou carga nitrogenada volumétrica, definida como a razão entre a matéria nitrogenada oxidável (NOX) afluyente, em termos de nitrogênio total Kjeldahl (NTK) ou nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_4\text{-N}$), e o volume de reação; e,
- N/M, ou razão entre NOX afluyente e a concentração de biomassa nos reatores.

3.1 UNIDADE EXPERIMENTAL DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

A UETAR alocada no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM) na sala 101, Bloco V do Campus Central da Universidade de Caxias do Sul (UCS), foi concebida, instalada e aprimorada em ação conjunta dos pesquisadores do LATAM e dos técnicos da Trendtech Tecnologia Biomédica Ltda., com recursos provenientes de convênio técnico-científico firmado entre a UCS e a PETROBRAS.

Apesar de o período de operação objeto do estudo dessa dissertação ter se encerrado, a descrição da UETAR se dará em tempo presente, visto que as condições de operação descritas permanecem válidas.

A UETAR conta com cinco reatores em série, dois pré-anóxicos (R1 e R2), dois aerados (R3 e R4) e um tanque de membranas (R5) onde podem ser instalados, em paralelo, até dois conjuntos de módulos de membranas configuração fibras ocas submersas (Figura 3).

Os aspectos principais considerados no dimensionamento das unidades foram:

1. Limitações logísticas relativas à disponibilização da água residuária a ser tratada determinaram que a UETAR operasse com vazões inferiores a $2,0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$;
2. configuração de projeto do MBR da estação de tratamento de águas residuárias da Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR);
3. eficiência desejada para remoção da carga orgânica e nitrogenada presente na água residuária alcançada nos reatores R1, R2, R3 e R4, cujos volumes úteis poderiam ser variados entre o mínimo necessário a acomodação dos sensores e atuadores e o máximo de 2,0 L para os dois primeiros e 4,0 L para os demais;
4. volume útil de R5 necessário apenas para acomodar os módulos de membranas e os sensores nele instalados, que durante a operação da UETAR foi 3,0 L.

Mediante ação de uma bomba peristáltica (B0), a água residuária afluí ao sistema a partir de R1 onde é misturada ao lodo formando o licor que circula para R2, R3, R4 e R5.

Há duas recirculações internas de licor, uma de R4 para R1 e outra de R5 para R3, que resultam da ação de bombas peristálticas, B3 e B4, assim estabelecidas para que o licor saturado de OD em R5 não recircule para R1 impedindo ambiente anóxico neste reator.

Em todos os reatores são monitorados: concentração de oxigênio dissolvido (OD), potencial hidrogeniônico (pH), potencial de oxirredução (ORP), condutividade e temperatura.

R1, R2, R3 e R4 contam com aquecedores (Aq), para controle da temperatura, e válvulas solenóides (Vac e Val), pilotadas pneumáticamente, instaladas nas redes de suprimento de soluções ácida ou alcalina, para controle do pH, na faixa de processo desejada.

O potencial redox e a condutividade em todos os reatores, o OD em R1, R2 e R5, a temperatura e o pH em R5 não são controlados, porém os valores dessas variáveis são disponibilizados permitindo monitoramento para identificar anomalias no sistema.

A mistura completa do licor nos reatores, fundamental para o contato, circulação e recirculação, é promovida por agitadores (A1 a A4) formados por motores elétricos com eixos das hélices de material isolante elétrico, de forma que o campo elétrico gerado nesses motores não seja conduzido ao líquido dos reatores R1, R2, R3 e R4 e não gere ruídos à leitura dos sensores neles instalados. Já em R5, essa mistura se dá mediante turbulência gerada por fluxo de ar comprimido a partir de um difusor (pedra de aeração) instalado no fundo desse reator.

Além da mistura do licor em R5, o ar comprimido é necessário na UETAR para suprimento de OD em R3 e R4, acionamento das válvulas solenóides que permitem fluxo das soluções ácida e alcalina para controle do pH nos reatores e aeração das membranas para redução da formação de torta. Esse ar provém da rede de distribuição central para o Bloco V.

O monitoramento e controle operacional da UETAR são executados por um sistema eletrônico informatizado formado por quatro módulos eletrônicos (Figura 3), comandados individualmente por microcontroladores que se comunicam com um programa supervisorio (Figura 4), instalado em uma CPU externa que gerencia a operação e possibilita aquisição das informações dela resultantes para um banco de dados sob forma de arquivos 'txt'. Esse comando individual permite manter o controle sobre o processo, mesmo que a comunicação com o supervisorio seja interrompida, apesar da descontinuidade na aquisição dos dados.

A linguagem de programação, tanto do supervisorio quanto dos microcontroladores é a 'C', porém, enquanto o supervisorio foi construído em compilador 'Visual Basic', o programa dos microcontroladores foi construído em compilador 'IAR'.

O sistema informatizado permite controle da UETAR em malha aberta ou em malha fechada, exceto para agitação e recirculação cujo controle é exclusivamente em malha aberta e temperatura para o qual o controle é exclusivamente em malha fechada.

Em malha aberta a intensidade da ação do atuador é estabelecida pelo operador e permanece constante até nova intervenção deste. Já em malha fechada, o operador define o resultado, ou valor alvo (*set point*), desejado para determinada ação e o sistema promove as intervenções necessárias sobre os atuadores para obtenção desse resultado.

Os módulos de controle, os sensores e os atuadores se comunicam mediante sinais em corrente elétrica ou por diferença de potencial, já módulos e programa supervisorio comunicam-se mediante linguagem binária convertida em valores parametrizados genéricos.

Os valores parametrizados obtidos, quando os sensores são submetidos a estímulos, ou informados, para que resultem em ação dos atuadores, devem ser correlacionados com as

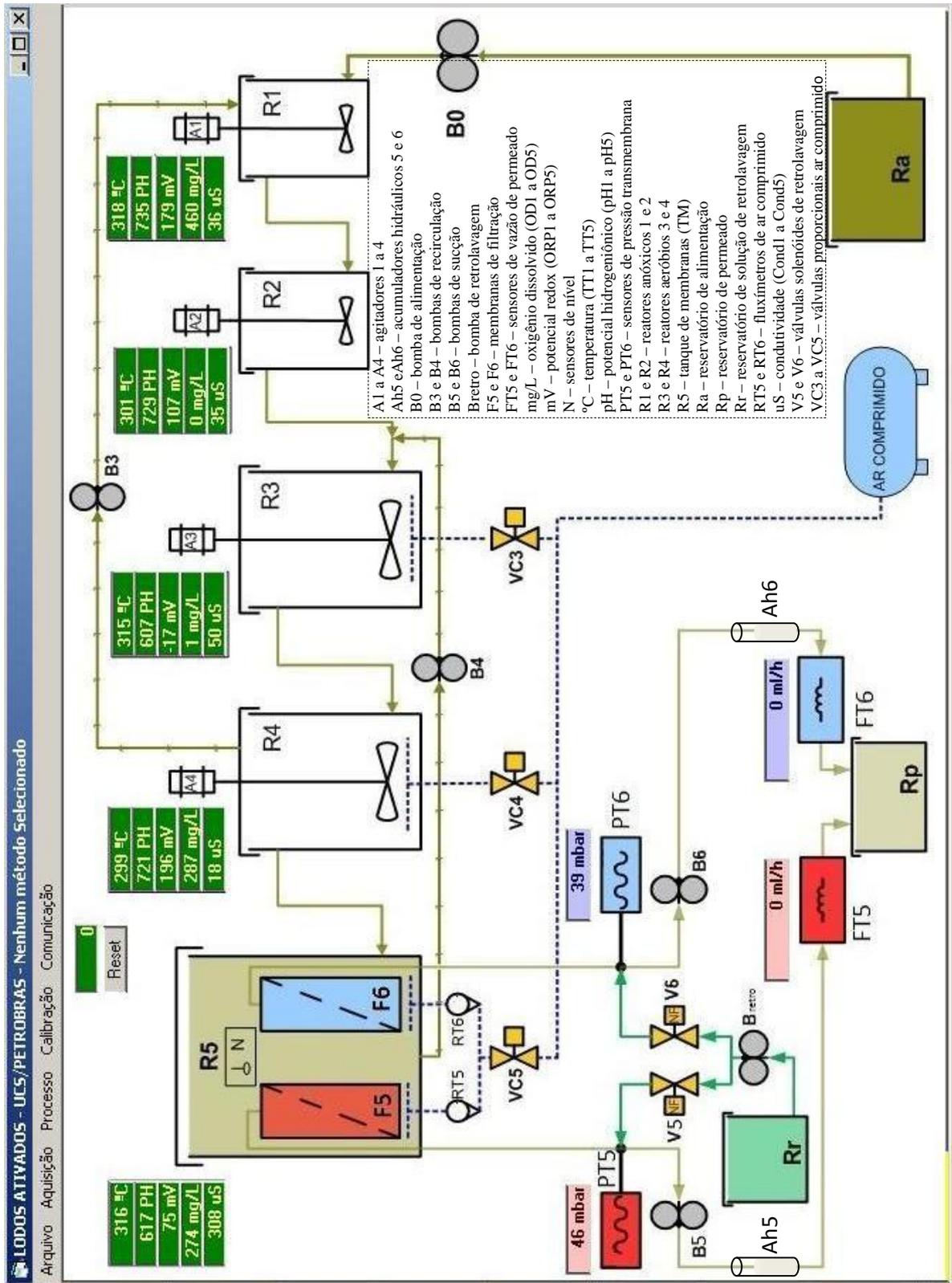
grandezas físicas de interesse, tais como vazão e pH, para que sejam gerados parâmetros de calibração que, informados ao sistema, permitem a conversão dos valores parametrizados em grandezas conhecidas, o que é fundamental para a interação do operador com o sistema.

Figura 3 – Topo da bancada, painel eletro eletrônico e unidades da UETAR.



Fonte: o autor

Figura 4 – Tela principal do programa supervisorio da UETAR.



Fonte: o autor.

Caso o suprimento de energia elétrica proveniente da rede de abastecimento seja interrompido, um 'no break' manterá a UETAR em funcionamento por até três horas.

3.1.1 Controle de fluxo

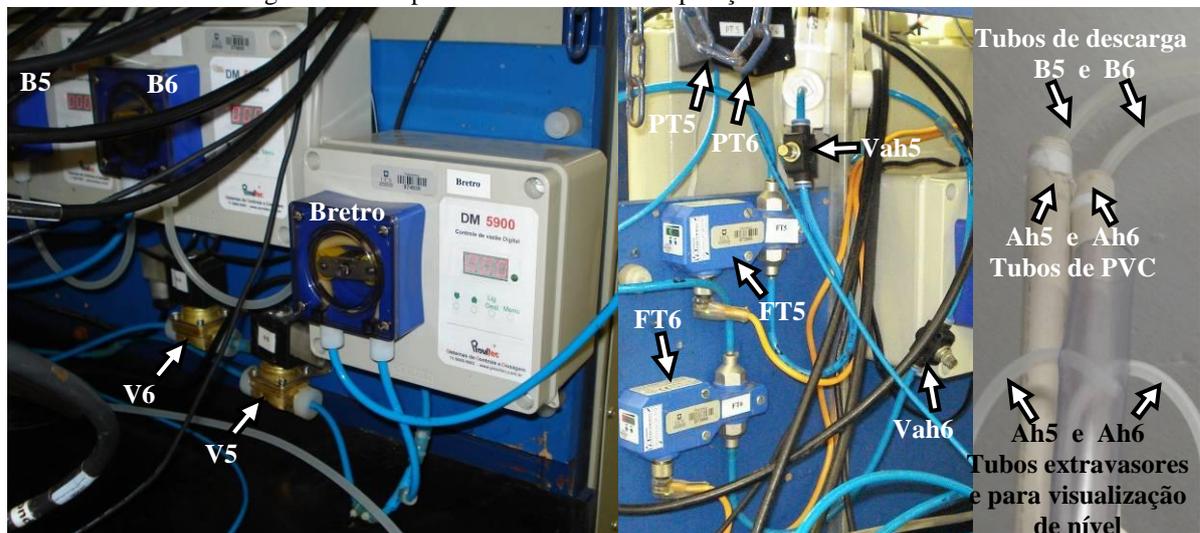
O controle de fluxo e de ação sobre as membranas tem relevância tal para a compreensão do desempenho da UETAR que recebe abordagem específica neste subcapítulo.

A separação efluente clarificado – lodo na UETAR se dá por permeação em dois módulos de membranas, F5 e F6, instalados em R5 com força motriz de sucção promovida pela ação das bombas peristálticas B5 e B6, uma para cada módulo, ilustradas na Figura 5.

Para a retrolavagem a bomba Bretro, também peristáltica, age sobre os dois módulos. O direcionamento para F5 ou F6 se dá pelas ações de duas válvulas solenóides normalmente fechadas (NF), V5 e V6, que abrem intercaladamente na frequência e pelo período programados para os eventos de retrolavagem.

As saídas de permeado de F5 e F6 estão conectadas em série, respectivamente com as extremidades de descarga de V5 e V6, com os sensores de pressão diferencial PT5 e PT6 e com as extremidades de sucção de B5 e B6.

Figura 5 – Componentes do sistema de operação e controle de fluxo.



B5 e B6 – bombas de sucção de permeado; Bretro – bomba retrolavagem; V5 e V6 – válvulas de retrolavagem; PT5 e PT6 – sensores de pressão; FT5 e FT6 – sensores de vazão de permeado; Vah5 e Vah6 – válvulas manuais dos acumuladores hidráulicos; Ah5 e Ah6 – acumuladores hidráulicos.

Fonte: o autor.

A alimentação do sistema se dá mediante ação de B0. Essa ação pode ocorrer tanto em malha aberta quanto em malha fechada. Em malha fechada a potência aplicada à bomba é aquela necessária para produzir vazão igual à de permeado menos à de retrolavagem. Durante a operação da UETAR a B0 somente operou em malha aberta quando foi necessário restabelecer o nível dos reatores depois de efetuadas coletas de amostras.

Os sensores de nível instalados no R5 (Figura 3) completam o controle de fluxo. Quando atingido o nível baixo, a ação de B5 e B6 é interrompida impedindo sucção com as membranas imersas. Já em nível alto, o sistema interrompe a ação de B0 e diminui o tempo das retrolavagens, impedindo que transbordamentos ocorram em função do superávit de entradas em relação às saídas que ocasionou esses eventos.

As funções alteradas em decorrência de eventos de nível baixo ou alto são restabelecidas quando o sensor de nível médio é acionado imediatamente após esses eventos.

No início da operação da UETAR, a estratégia de controle quando atingido o nível máximo interrompia às retrolavagens, porém foi alterada para a redução do período dessa ação, de forma que houvesse relaxação sem injeção de líquido no sistema.

O peristaltismo das bombas de sucção B5 e B6 produz oscilações de vazão e pressão. As pressões de sucção e de retrolavagem são baixas, no máximo ± 500 mbar, e suas oscilações são suportáveis pelo sistema, porém, em decorrência da sensibilidade e da faixa de ação de FT5 e FT6, as oscilações de vazão seriam sentidas por esses sensores o que limitaria a eficiência do controle dessa variável.

Para contornar essa limitação, foram instalados acumuladores hidráulicos Ah5 e Ah6 (Figura 5), constituídos por tubo de PVC em posição vertical, tubo de polietileno (PE) semitransparente, comunicante e em paralelo ao de PVC, que permite visualização da altura da coluna d'água nesses tubos e evita transbordamentos, pois age como extravasor para reservatório pulmão, e válvula de agulha para rede de ar comprimido de ajuste manual (Vah).

O permeado succionado por B5 e B6 é bombeado para os acumuladores hidráulicos, Ah5 e Ah6, e desses flui por ação da energia potencial gravitacional para os sensores de vazão, FT5 e FT6, respectivamente, desacoplando as extremidades de descarga dos tubos de saída de B5 e B6 dos sensores FT5 e FT6.

A operação desejável para os sistemas de membranas é a obtenção da vazão de permeado de interesse à menor PTM e pelo maior tempo possíveis, de forma que o principal parâmetro de controle em malha fechada seja sempre a vazão.

As ações do sistema sobre os módulos de membranas, suas funções principais e derivadas, para sucção ou retrolavagem, podem ser executadas em malha aberta ou fechada.

Quando em malha aberta, B5 e/ou B6 operam com potência fixa independente da vazão. Essa ação poderá elevar a PTM além do necessário e contribuir para compactação da

torta, aumentando a resistência à filtração e, em casos extremos, fazer a PTM ultrapassar o valor máximo de segurança, que para sucção é limitada em 455 mbar por PT5 e 409 mbar por PT6, situação essa que fará o sistema interromper a ação destas bombas.

A operação com B5 e B6 em malha aberta somente é recomendada, e foi executada no período de operação da UETAR entre maio e setembro de 2010, em curtos intervalos de tempo ou em circunstâncias especiais e sempre com acompanhamento do operador.

Dentre essas circunstâncias especiais estão observar comportamentos específicos do sistema e, principalmente, promover ação estável de sucção da(s) bomba(s) quando não há líquido no(s) acumulador(es) hidráulico(s) (Ah5 e/ou Ah6) ou quando o volume existente é pequeno e resulta em vazão(ões) lida(s) pelo(s) sensor(es) (FT5 e FT6) inferior(es) ao(s) parâmetro(s) de controle para operação em malha fechada.

Quando as vazões lidas são muito inferiores as dos parâmetros de controle, o sistema elevará bruscamente a potência da(s) bomba(s) B5 e/ou B6 na tentativa de igualar esses valores, o que pode resultar em PTM superior a de segurança e interrupção da sucção.

Em malha fechada o regime de controle desejável para a sucção será sempre pelo valor alvo de vazão, porém passará para o de pressão quando, em decorrência do aumento da resistência a filtração inerente ao processo ou de distúrbios que impeçam a estabilização do regime de controle, a PTM lida for superior à pressão máxima de sucção.

Mesmo que o sistema opere sob regime de controle de pressão, a vazão será monitorada e caso o valor detectado ultrapasse o valor alvo de vazão e se mantenha acima deste por dois minutos, o sistema de controle remeterá a ação das bombas B5 e B6 ao regime de controle por vazão, saindo do controle por pressão.

Em malha fechada, a ação do sistema se dá mediante lógica de controle PI (proporcional e integral) tanto para o valor alvo de vazão quanto de pressão.

Nessa lógica, a constante de proporcionalidade (kP) multiplica o erro instantâneo, ou seja, a diferença entre o valor alvo e o valor lido pelo sensor, enquanto que a constante do termo integral (kI) multiplica o erro relativo acumulado para a variável em questão.

Os termos integral e proporcional são complementares para a magnitude da ação a ser aplicada pelo atuador. O integral permite que a tendência de comportamento observada em determinado lapso de tempo seja incorporada a resposta pontual do termo proporcional, por

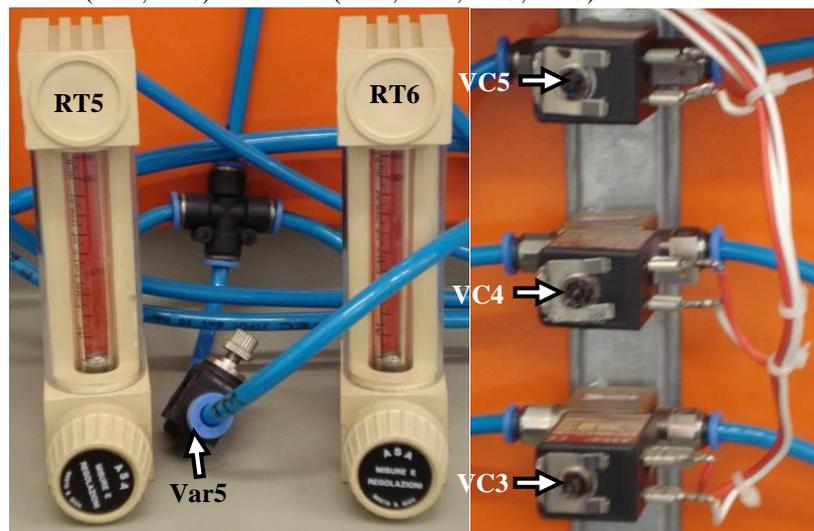
isso a sincronia adequada das constantes k_P e k_I é fundamental para minimizar a amplitude das oscilações e acelerar a estabilização da operação em torno do valor alvo.

Juntamente com a sucção em PTM subcrítica, aeração dos módulos de membranas e retrolavagem compõe a estratégia para redução da taxa de elevação da resistência à filtração.

A aeração forçada dos módulos de membranas deve promover fluxo ascendente de bolhas junto às membranas que resulta em força de cisalhamento tal que minimize o acúmulo de sólidos sobre essas membranas.

A vazão de ar necessária para esse fim é disponibilizada mediante abertura da válvula proporcional VC5 e ajuste manual das válvulas dos rotâmetros RT5 e RT6 (Figura 6). Durante o período do experimento a vazão de ar para esse fim foi ajustada para valores entre 400,0 e 500,0 $\text{nL}\cdot\text{h}^{-1}$, que atendem as recomendações de Henshaw et al (1998) e Mahendran et al (2002) e não expulsam licor de R5.

Figura 6 – Rotâmetros (RT5, RT6) e válvulas (VC3, VC4, VC5, Var5) do controle de fluxo de ar comprimido.



Fonte: o autor.

Da ação da bomba Bretro durante a retrolavagem resultam dois mecanismos para essa redução: o fluxo no sentido inverso ao da sucção (injeção) para remoção de partículas depositadas sobre os poros e relaxação das membranas e da torta.

A Bretro é alimentada por água destilada armazenada no reservatório Rr, embora nos primeiros segundos de cada evento de retrolavagem o fluido injetado seja o próprio permeado presente nas conexões dos módulos e na extensão da tubulação comum à sucção.

A operação de retrolavagem também pode se dar em malha aberta ou fechada e o critério de potência de ação da Bretro em malha aberta é o mesmo de B5 e B6, ou seja, a PTM

resultante dessa ação deverá ser inferior à pressão de segurança, que para injeção é 500 mbar tanto para PT5 quanto para PT6.

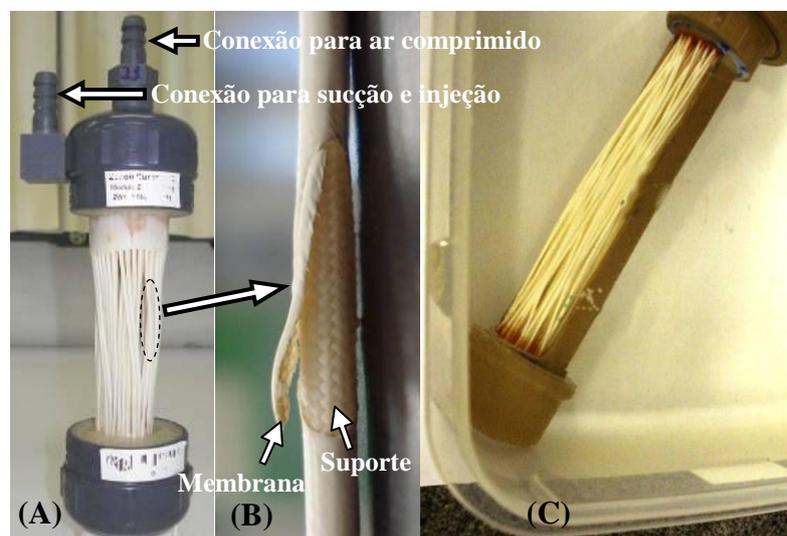
Durante a operação da UETAR entre maio e setembro de 2010 aconteceram poucos eventos de retrolavagem em malha aberta que se seguiram a situações nas quais a PTM se elevou em função de breves distúrbios do sistema.

Em malha fechada, os eventos de retrolavagem se sucederam a cada quinze minutos. Com o nível abaixo no máximo em R5, cada evento durava trinta segundos e o fluxo aplicado era $55,0 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, enquanto que com nível acima do máximo esses eventos duravam quinze segundos, de forma que apenas permeado na tubulação retornava ao R5.

3.2 MEMBRANAS

Durante o período de operação da UETAR, foram utilizados três módulos de membranas, ilustrados na Figura 7 e cujas características construtivas estão na Tabela 4.

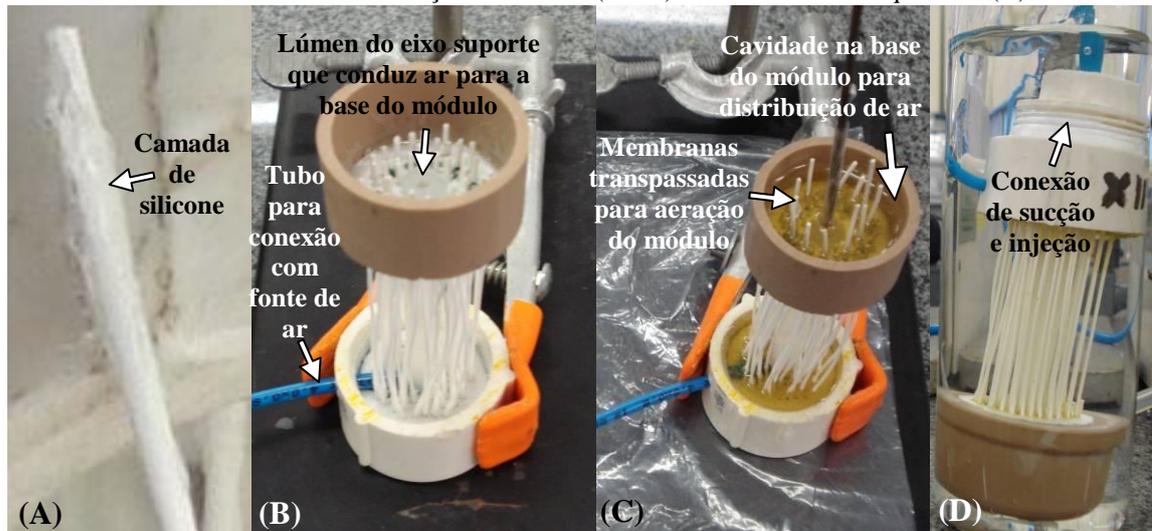
Figura 7 – Imagens dos módulos de membranas utilizados na UETAR: módulo W21 (igual ao W28) (A); detalhe de membrana danificada com suporte exposto (B) e módulo M0 submerso em água limpa (C).



Fonte: o autor.

O módulo M12 (Figura 8) foi construído com membranas iguais às do M0 e não utilizado na UETAR, porém será citado, pois informações relevantes quanto ao aumento da R_t foram obtidas a partir dos ensaios para determinação da permeabilidade com água limpa.

Figura 8 – Módulo M12 em construção, camada de silicone depositada na extremidade das membranas (A), detalhes do sistema de aeração do módulo (B e C) e sob teste de estanqueidade (D).



Fonte: o autor.

Tabela 4 – Aspectos construtivos dos módulos utilizados na operação da UETAR e em ensaios de filtração.

	W21 e W28 ⁽¹⁾	M0 ⁽¹⁾	M12	
Membranas	Material	PVDF	PVDF ⁽²⁾	
	Configuração	Fibra oca	Fibra oca ⁽²⁾	
	Morfologia	Assimétrica	Assimétrica	
	Característica estrutural	Suportada sobre material polimérico poroso	Integral extrusada	Integral extrusada ⁽²⁾
	Ângulo contato água / superfície ⁽³⁾	66° (hidrofobicidade moderada)	66° (hidrofobicidade moderada)	66° (hidrofobicidade moderada)
	Extensão	110 mm	120 mm	60 mm ⁽²⁾
	Diâmetro interno	0,80 mm	0,40 mm	0,40 mm ⁽²⁾
	Diâmetro externo	1,90 mm	1,00 mm	1,00 mm ⁽²⁾
	Diâmetro médio poro	0,04 µm	0,20 µm	0,20 µm ⁽²⁾
	Processo	Ultrafiltração (UF)	Microfiltração (MF)	Microfiltração (MF) ⁽²⁾
Módulos	Característica estrutural	Ambas as extremidades das membranas envoltas em camada de elastômero e fixadas com resina epóxi em conexões e eixo suporte central cilíndrico de PVC específicas para esse fim	Ambas as extremidades das membranas fixadas com resina epóxi em conexões e suporte externo de segmentos de tubos de PVC para água fria NBR5648.	Ambas as extremidades das membranas envoltas em camada de elastômero (silicone) e fixadas com resina epóxi em conexões de PVC para água fria NBR5648 e eixo suporte central em barra de nylon (d=8mm) com lúmen concêntrico perfurado. ⁽⁴⁾
	Sucção	Conexão superior lateral	Conexão superior central	Conexão superior central ⁽⁴⁾
	Suprimento de ar	Conexão superior central	Conexão inferior central	Conexão superior lateral ⁽⁴⁾
	Distribuição de ar	Conduzido à base do módulo pelo lúmen do eixo suporte e distribuído por orifícios perimetrais nesse eixo.	Pedra de aeração fixada na conexão da base do módulo.	Conduzido pelo lúmen do eixo à cavidade sob a camada de resina na base do módulo e distribuído por segmentos de membranas que transpassam essa resina ⁽⁴⁾
	Número de membranas	72	27	54 ⁽⁴⁾
	Empacotamento	não informado	não informado	0,09 mm ² membrana · mm ⁻² suporte ⁽⁴⁾
	Área de permeação	0,047 m ²	0,010 m ²	0,010 m ² ⁽⁴⁾

Fontes: ⁽¹⁾ Fabricantes dos módulos. ⁽²⁾ Fabricante das membranas. ⁽³⁾ Rolchigo(1995) apud Cheryan (1998). ⁽⁴⁾ Autor.

Com o objetivo de observar a morfologia das membranas dos módulos caracterizados na Tabela 4, fragmentos delas foram submetidos à microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento marca Shimadzu, modelo SSX-550 Superscan dotado de filamento de tungstênio, alocado no Laboratório de Caracterização de Materiais I (LCMAT I) da UCS.

Duas frações de cada segmento, fraturadas criogenicamente, foram fixadas em cada suporte metálico (*stub*), uma em posição horizontal no topo do suporte para obtenção de imagens da superfície filtrante e a outra em posição vertical na lateral do suporte para obtenção de imagens da secção transversal da membrana.

Depois de fixadas no suporte as amostras foram metalizadas com deposição de átomos de ouro evaporados (*sputtering*) a plasma em atmosfera de argônio e as imagens foram obtidas com detector de elétrons secundários (SE).

3.2.1 Procedimentos de rotina aplicados aos módulos de membranas

Sempre que necessário, os módulos, utilizados na operação da UETAR, W21, W28 e M0, ou em ensaios específicos, M12, foram submetidos aos procedimentos de verificação da integridade das membranas e estanqueidade das conexões, limpeza química, ensaios para determinação da permeabilidade e limpeza física.

Quando novos, antes de qualquer procedimento, os módulos foram submersos em água limpa por, no mínimo, trinta minutos para saturar dessa água os poros das membranas.

Por água limpa utilizada nos procedimentos considera-se destilada e deionizada.

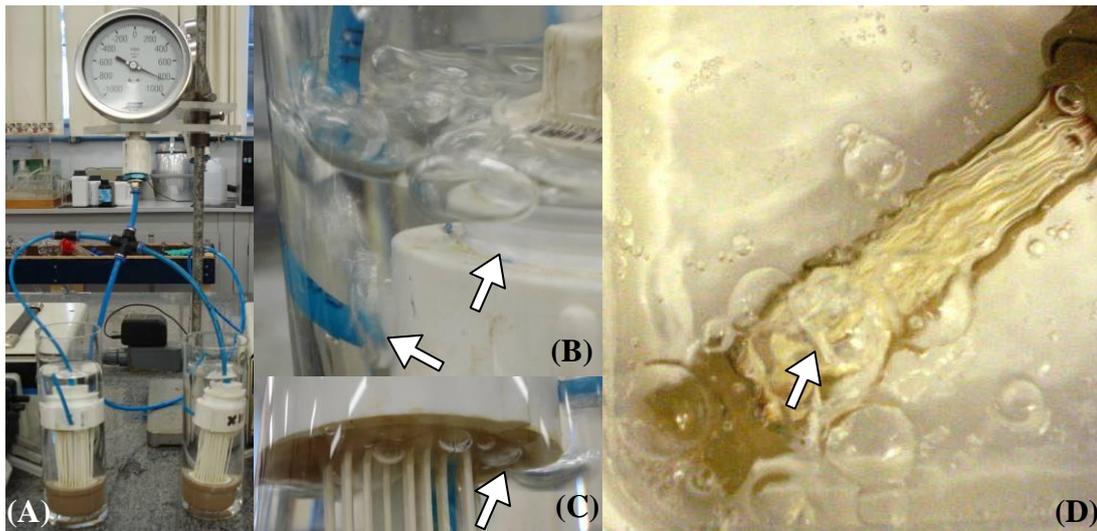
Para os procedimentos que demandaram bombeamento, as bombas utilizadas foram às peristálticas Masterflex L/S modelo 7519-05 que compõe o sistema ilustrado na Figura 10 e suportam até três cabeçotes peristálticos acoplados conforme a necessidade de pressão e vazão, tem chave inversora de ciclo e potenciômetro que permite variar a potência aplicada.

1. Verificação da integridade das membranas e estanqueidade das conexões:

Antes de serem utilizados em qualquer procedimento de filtração, os módulos foram submetidos ao ensaio de integridade das membranas e estanqueidade das conexões.

Os módulos, submersos em água limpa, tiveram o tubo de saída de permeado conectado em série a uma fonte de ar comprimido com válvula e a um manômetro (Figura 9A). A válvula foi aberta até o manômetro indicar 1,0 bar (100.000 Pa) e observou-se presença ou não de bolhas de ar grossas fluindo dos módulos para o meio líquido. A presença dessas bolhas, como nos exemplos da Figura 9 (B, C e D), indicou não haver estanqueidade.

Figura 9 – Sistema para teste de estanqueidade (A), módulos com vazamentos na conexão de sucção e entrada de ar (B), e com membranas rompidas junto à base de fixação (C) e na faixa intermediária (D).



Fonte: o autor.

Para membranas rompidas junto às bases de fixação, a correção se deu com aplicação de resina epóxi sobre os orifícios, porém para rompimentos na faixa intermediária entre as bases, a membrana foi removida e a resina aplicada sobre os orifícios resultantes da remoção.

Quando as bolhas foram originadas nas conexões, estas foram refeitas com aplicação de elementos de vedação tais como fita veda rosca à base de poli (tetrafluoretileno) (PTFE).

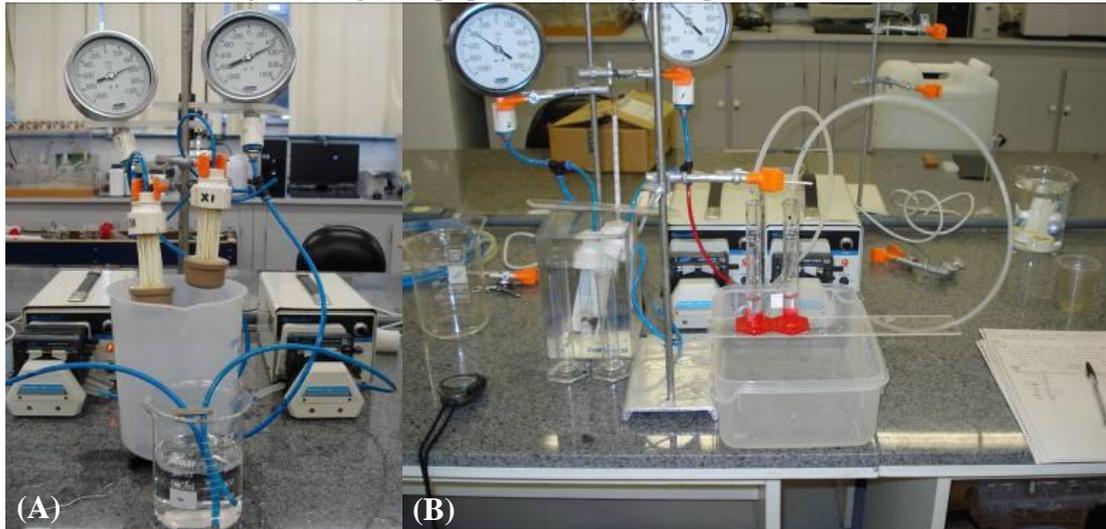
2. Limpeza química das membranas:

Os módulos de membranas passaram por limpeza química pré-uso, em atendimento às recomendações dos fabricantes, e pós-uso, conforme a necessidade, como segue:

- a) Submersão do módulo por duas horas em solução aquosa de hipoclorito de sódio com concentração inicial de 200 ppm de cloro livre;
- b) retirada do módulo da solução de hipoclorito e descarte dessa solução;
- c) conexão do módulo em série com vacuomanômetro e bomba (Figura 10A);

- d) promoção de retrolavagem por trinta minutos a pressões entre 400 e 500 mbar com nova solução de hipoclorito de sódio a 200 ppm de cloro livre e com módulo posicionado acima de recipiente que receberá essa solução;
- e) findo esse tempo, a retrolavagem foi mantida na mesma faixa de pressão por sessenta minutos com água limpa.

Figura 10 – Exemplos de módulos de membranas submetidos à retrolavagem durante limpeza química (A) e ensaio de filtração com água limpa para determinação da permeabilidade do módulo (B).



Fonte: o autor.

3. Ensaio de filtração para determinação da permeabilidade dos módulos:
 - a) Conexão do módulo em série com um vacuomanômetro e bomba peristáltica e submersão em água limpa (Figura 10B);
 - b) acionamento da bomba em sucção, elevando-se gradualmente a potência aplicada resultando em incrementos de 50 mbar a cada cinco minutos até que fosse atingida e mantida sucção em 450 mbar por trinta minutos;
 - c) tomadas sucessivas do volume permeado em proveta graduada em tempos cronometrados até que os valores se repetissem em três tomadas consecutivas indicando estabilidade de vazões, quando então os valores de pressão, volume, tempo e temperatura do permeado foram anotados;
 - d) redução da pressão de sucção até estabilização em patamar 50 mbar inferior ao anterior, tomadas sucessivas de volume permeado em tempos cronometrados até repetição de três valores consecutivos de vazão quando se anotaram valores de pressão, volume, tempo e temperatura;

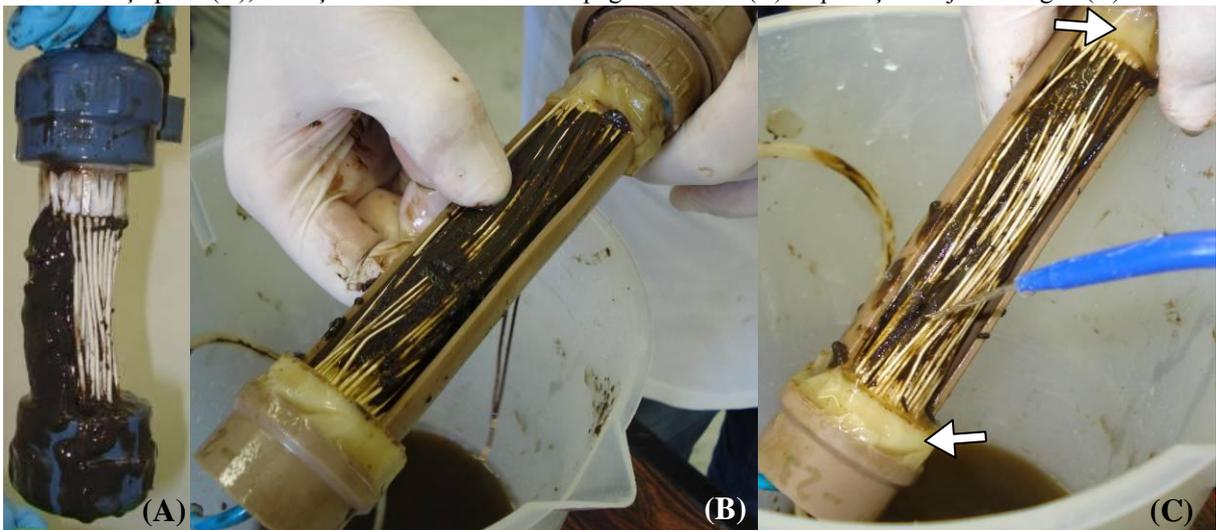
- e) os incrementos de redução de pressão de sucção se repetiram até que a pressão aplicada não resultasse mais em vazão de permeado;
- f) com os valores de volume, tempo e temperatura, em planilha eletrônica (MS Excel), calculou-se o fluxo normalizado a 20°C (J20) e traçou-se o gráfico J20 f(PTM), cujo coeficiente angular para a faixa de tendência linear com origem em (0,0) corresponde à permeabilidade do módulo à água limpa;
- g) ensaios com menos de 80% dos pontos na faixa linear foram repetidos.

4. Limpeza física das membranas:

Os módulos de membranas utilizados na operação da UETAR foram submetidos a eventos de limpeza física com frequência semanal ou sempre que aumentos da R_t indicassem espessura e compactação tais da torta sobre as membranas que o fluxo obtido deixasse de ser função da PTM aplicada e adentrasse a faixa de transferência de massa.

A limpeza física ilustrada na Figura 11 consistiu na remoção da torta depositada na superfície das membranas da periferia do feixe, por deslocamento ou raspagem manual, e da fração retida entre as membranas do módulo, mediante aplicação de jatos d'água.

Figura 11 – Procedimentos típicos da limpeza física: deslocamento parcial da torta acumulada pela ação da força peso (A), remoção da torta mediante raspagem manual (B) e aplicação de jatos d'água (C).



Fonte: o autor.

3.3 ÁGUA RESIDUÁRIA E BIOMASSA

A água residuária e a biomassa utilizadas na operação da UETAR foram disponibilizadas pela PETROBRAS, provenientes da REPAR localizada no município de Araucária no estado do Paraná.

A biomassa utilizada na operação da UETAR foi segregada em dezembro de 2009, a partir do tanque de aeração do sistema de lodos ativados da estação de tratamento de despejos industriais (ETDI) da REPAR, sedimentada e acondicionada em bombonas de 20 L que foram enviadas para a UCS onde foram recebidas no Campus Central dois dias depois.

Antes de ser inoculada na UETAR, a biomassa transferida para um tambor de 200 L onde permaneceu sob aeração e alimentada em batelada com lote de água residuária disponibilizada e enviada pela REPAR também em dezembro de 2009.

Para a operação da UETAR, novo lote de água residuária foi enviado pela REPAR no início do mês de maio de 2010, chegando a UCS dois dias depois da segregação.

Segundo informações da REPAR, antes de segregadas e acondicionadas em três contêineres para líquidos, com volume útil de 1,0 m³ cada, as águas residuárias de cada lote enviado a UCS passaram pelos tratamentos padrão pré-lodos ativados da ETDI e deveriam apresentar características similares às da Tabela 5, que constituem a média da série analítica histórica dos doze meses anteriores à data da segregação.

Tabela 5 – Características da água residuária disponibilizada pela REPAR para a operação da UETAR no período entre maio e setembro de 2010.

Parâmetro analítico	Abreviatura	Un.	Resultado
Demanda bioquímica de oxigênio	DBO	g·m ⁻³	200,0
Demanda química de oxigênio	DQO	g·m ⁻³	800,0
Nitrogênio amoniacal	NH ₄ -N	g·m ⁻³	40,0
Nitrogênio total Kjeldahl	NTK	g·m ⁻³	40,0
Fósforo total	P	g·m ⁻³	1,0
Alcalinidade em termos de CaCO ₃	Alcalinidade	g·m ⁻³	120,0
Cloretos em termos de Cl ⁻¹	Cloretos	g·m ⁻³	1.000,0
Fenóis	Fenóis	g·m ⁻³	20,0
Óleos e graxas	Óleos e graxas	g·m ⁻³	< 1,0
Sulfetos	Sulfetos	g·m ⁻³	< 1,0
Sólidos suspensos totais	SST	g·m ⁻³	< 5,0
Potencial Hidrogeniônico	pH	-	7,0 a 7,5
Temperatura	T	°C	20,0 a 32,0
Oxigênio dissolvido	OD	g·m ⁻³	< 1,0

Fonte: PETROBRAS, 2010.

3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

Os ensaios analíticos relacionados ao objetivo do estudo aplicados às amostras coletadas durante a operação da UETAR são descritos na Tabela 6. Os pontos identificados na Figura 12 foram submetidos à frequência amostral e aos ensaios da Tabela 7.

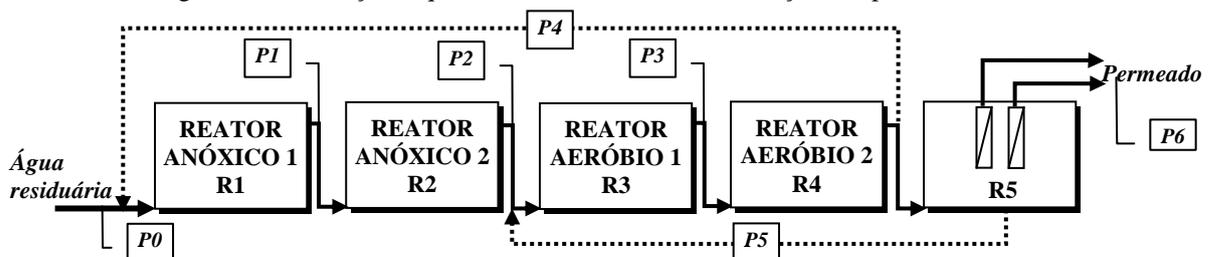
Tabela 6 – Ensaio analíticos relacionados ao objetivo do estudo realizados em amostras coletadas durante operação da UETAR.

Parâmetro analítico	Abreviatura	Métodos analíticos	Referência
Sólidos suspensos totais	SST	Gravimetria	2540.D (APHA, 2005)
Sólidos suspensos fixos	SSF	Gravimetria	2540.E (APHA, 2005)
Demanda química de oxigênio	DQO	Titulometria	5220.C (APHA, 2005)
Nitrogênio total Kjeldahl	NTK	Titulometria	4500N _{org} .C ((APHA, 2005)
Nitrogênio amoniacal	NH ₄ -N	Titulometria	4500.C (APHA, 2005)
Fenóis	Fenóis	Colorimetria	5530.C (APHA, 2005)
Substâncias poliméricas extracelulares	EPS	Tabela 8	Apêndice A, subtítulo 3.4.2
Hidrofobicidade relativa	HO	Colorimetria	Apêndice B, subtítulo 3.4.1
Diâmetro de floco	dl	Instrumental	Horiba (2007)
Turbidez	TU	Instrumental	Digimed (2009)

Fonte: o autor.

A frequência e os pontos amostrais para análises SST, SSF, DQO, NTK, NH₄-N e fenol executados durante a operação da UETAR foram em maior número do que os listados na Tabela 7, porém apenas estes se mostraram adequados ao objetivo dessa dissertação.

Figura 12 – Ilustração esquemática da UETAR com indicação dos pontos amostrais.



Fonte: o autor.

Tabela 7 – Ensaio realizados e frequência por ponto amostral.

Pontos	Ensaio	Frequência (amostragens por semana)	
		Estacionário	Transiente
P0	SST, SSF, DQO, NTK, NH ₄ -N, Fenóis, EPS, HO	1	1
P1	SST, SSF	1	1
P2	SST, SSF, fenóis, EPS	1	1
P3	SST, SSF	1	1
P4	SST, SSF, fenóis, EPS, dl	1	1
P5	SST, SSF, EPS, HO, dl	1	1
P6	DQO, NTK, NH ₄ -N,	2	5
	Fenóis, EPS	1	1
	TU	3	3

Fonte: o autor.

A centrífuga utilizada em todos os ensaios que fazem menção a ela foi da Marca FANEM, modelo 206-2, velocidade máxima 4.000 rpm, que equivalem a $\cong 2528$ g.

As amostras para DQO, NTK e $\text{NH}_4\text{-N}$ e fenol não foram analisadas no dia da coleta e sim preservadas seguindo recomendações dos métodos de referência.

As amostras de licor dos pontos P1, P2, P3 e P5 para ensaio de fenol foram coletadas diretamente do interior dos respectivos reatores em operação, centrifugadas e filtradas. O lodo remanescente da centrifugação foi devolvido a UETAR.

Os ensaios SST e SSF, dos quais resultou SSV, foram executados segundo o método indicado, porém em decorrência do volume útil dos reatores e da dificuldade na manutenção da concentração desejada de sólidos no licor, o volume de amostra foi reduzido para 5,0 mL

As amostragens dos pontos P1, P2, P3, P4 e P5 para os ensaios SST e SSF se deram com pipeta de ponta cortada diretamente no interior nos respectivos reatores sob agitação.

Todos os ensaios relacionados para o ponto P0 foram executados com o objetivo de caracterizar a água residuária na semana em que alimentava o MBR da UETAR. As amostras foram coletadas no ponto de descarga do tubo de saída de B0 em R1, ou diretamente do reservatório onde estava conectado o tubo de sucção dessa bomba, tendo-se, neste caso, o cuidado de agitar previamente o conteúdo do reservatório para homogeneizá-lo.

Os ensaios relacionados ao ponto P6 tiveram por objetivo determinar a eficiência global da UETAR em termos de remoção da matéria orgânica e oxidação da matéria nitrogenada e comparar as concentrações de EPSs permeadas com as do ponto P5.

As amostras de P6 foram coletas nos tubos de descarga de F5 e F6, depois de FT5 e FT6, e submetidas aos ensaios sem tratamento prévio, exceto os necessários à preservação.

Os ensaios de turbidez foram realizados com turbidímetro marca Digimed modelo DM-TU seguindo método descrito no manual de instruções do equipamento (DIGIMED, 2009) apenas no ponto P6, pois o objetivo foi o monitoramento da clarificação do permeado resultante da filtração em termos da ausência de partículas ou coloides em suspensão

Para determinação do diâmetro de floco fez-se uso de um analisador de tamanho de partículas para amostras sólidas (pós) e líquidas (partículas em suspensão) marca Horiba, modelo LA-950V2 observados os procedimentos analíticos contidos no manual de instruções do equipamento (HORIBA, 2007).

O Horiba LA-950V2 identifica as dimensões das partículas mediante leitura da refração de um feixe de laser, que faz incidir sobre a amostra, e informa a distribuição percentual das partículas em classes de dimensões para a faixa de 0,01 μm a 3000 μm , bem como os tamanhos mínimo, médio, máximo e mediano dessas partículas.

O ponto amostral P5 foi escolhido para que se obtivessem as dimensões dos flocos do lodo em contato com as membranas e, comparando-as com as dimensões dos flocos de P4, estimar os efeitos da aeração sobre as membranas na desagregação desses flocos.

Os ensaios de HO e EPS, descritos a seguir, não se justificam por si em águas residuárias industriais, pois são relacionados à biomassa, que em condições normais de geração, está presente em concentrações desprezíveis ou virtualmente ausente nessas águas.

Neste caso, esses ensaios foram executados para que se identificasse a presença de interferentes mediante obtenção de resultados marcadamente extremos quando confrontados com valores típicos de águas livres desses interferentes.

Um desses interferentes seriam os compostos fenólicos, presentes nas águas residuárias segundo informações da REPAR (Tabela 5), que interferem na reação de Folin das análises de proteínas e ácidos húmicos, conforme descrito na revisão bibliográfica e a ser demonstrado no Capítulo 4.

3.4.1 Hidrofobicidade

A análise de HO aplicada seguiu o método proposto por Kraemer (2002) apud Geng & Hall (2007), detalhadamente descrita no Apêndice B, cujo princípio é determinar a diferença da absorbância lida a 400 nm em espectrofotômetro UV visível na amostra manipulada antes (I_0) e depois (I) da adição de um solvente orgânico ao qual se liga à fração hidrofóbica dos sólidos em suspensão.

A justificativa para o ponto amostral P5 se deve ao fato de que esse é o ponto de contato das membranas com o licor, e por consequência com a biomassa.

As amostras de licor foram centrifugadas para separação sobrenadante – sólidos, o volume de sobrenadante medido e descartado, os sólidos ressuspensos, com água destilada em volume igual ao do sobrenadante descartado, e centrifugados por duas vezes. As soluções sobrenadantes destas centrifugações foram descartadas.

Os sólidos resultantes da terceira centrifugação foram ressuspensos com água destilada. Uma fração desta ressuspensão foi reservada e outra diluída a $500 \text{ mgSST} \cdot \text{L}^{-1}$ num volume de 10 mL, transferida para tubo de ensaio com tampa, agitada vigorosamente por trinta segundos e, antes que se observasse sedimentação dos sólidos, aspirados 4 mL com pipeta de ponta cortada, transferidos para cubeta de espectrofotômetro e submetido à leitura da absorbância a 400 nm (I_0)

O valor de I_0 deveria estar entre 1 e 1,6, quando não esteve, o procedimento foi repetido com a fração reservada da ressuspensão a partir da diluição reajustada.

Ao volume remanescente no tubo de ensaio, foi adicionado 1 mL de n-Hexadecano PA. Esse conteúdo foi vigorosamente agitado por dois minutos, mantido em repouso por dez minutos para separação das fases oleosa e aquosa, aspirados 4 mL da fase aquosa, com pipeta de ponta cortada, tendo o cuidado de não aspirar fase oleosa, transferidos para cubeta de espectrofotômetro e submetida à leitura da absorbância a 400 nm (I).

O valor da HO relativa é calculada com a Equação 19. Quanto maior a adesão dos sólidos ao solvente orgânico, menor o valor de I e maior a hidrofobicidade percentual relativa.

$$\%adesão = 100 \times \left(\frac{I_0 - I}{I_0} \right) \quad (19)$$

O espectrofotômetro UV visível utilizado foi da marca Thermo Spectronic modelo Genesys 2,5 and 2 PC.

3.4.2 Ensaios de EPS

Os ensaios de EPS principiam com a extração das soluções que as contém a partir das amostras de interesse e com a submissão dos extratos aos ensaios listados na Tabela 8. Os procedimentos analíticos, reagentes utilizados e soluções da curva padrão são apresentados em detalhes no Apêndice A.

Tabela 8 – Resumo dos parâmetros e métodos analíticos para os extratos de EPS.

Parâmetro analítico	Abreviatura	Métodos analíticos	Referência
Sólidos totais	ST	Gravimetria	2540.B (APHA, 2005)
Sólidos fixos	SF	Gravimetria	2540.C (APHA, 2005)
Proteínas	p	Colorimetria	Apêndice A
Ácidos húmicos	ah	Colorimetria	Apêndice A
Carboidratos	c	Colorimetria	Apêndice A

Fonte: o autor.

Os pontos amostrais P2 e P4 foram determinados para que se avaliasse a interferência dos ambientes anóxicos e aerados em um mesmo intervalo de TDH sobre a geração de EPS, enquanto que P5 foi escolhido por ser o ponto de contato licor – membranas.

Já em relação ao P6, o objetivo principal foi determinar a magnitude da carga de EPSs efluente do MBR e estabelecer parâmetro de comparação entre essa carga e a do P5.

O volume amostral para todos os pontos foi 50 mL. Em P2, P4 e P5 as amostras foram aspiradas de dentro dos reatores com o licor em mistura completa.

Para os ensaios colorimétricos de EPS foram utilizados dois espectrofotômetros UV visível, sendo que para cada um deles foram obtidas curvas de calibração distintas:

- Marca Thermo Spectronic, modelo Genesys 2,5 and 2 PC;
- marca Micronal, modelo 8582.

O método adotado para extração de EPS foi adaptado de Frolund et al (1996) pela qual o lodo é duplamente centrifugado e ressuspendido, agitado com resina catiônica (CER) e novamente centrifugado.

A opção por esse método se deu, pois é aquela cujos produtos da extração mais se assemelham aos observados em condições operacionais normais em MBRs, onde não há aquecimento, ultrassom ou produtos químicos sugeridos por autores já citados para remoção do EPS ligado, EPS_{fr} e EPS_{fo}.

A ação contundente que promove rompimento dos flocos não decorrentes da lise celular observada em MBRs é o atrito advindo da aeração, agitação e recirculação do licor típicos desses sistemas, semelhante ao promovido pela centrifugação e agitação com a CER.

A centrifugação promove separação das fases sólida - líquida semelhante àquela observada na sedimentação, porém de forma acelerada e seletiva, e sem interação dessas fases com outras superfícies ou compostos como ocorre com filtração ou separação química.

Todas as centrifugações se deram a 4.000 rpm (\cong 2528 g), por quinze minutos a temperatura ambiente.

A agitação com a CER, além de promover o cisalhamento dos flocos para disponibilização das EPS_{fo}, remove mediante troca iônica os cátions ferro e manganês que interferem na cromatogênese da reação Folin Ciocalteu utilizada para determinação de proteínas e ácidos húmicos.

A CER utilizada foi a Dowex Marathon Na⁺ 20-50 mesh 91973 Sigma Aldrich.

Antes de utilizada na extração, a CER foi submergida na solução salina tampão pH7 por, no mínimo, uma hora. Depois de utilizada na extração a CER foi separada, enxaguada com água destilada, desaguada em banho termostático à 50°C, seca em estufa a mesma temperatura e armazenada ao abrigo da luz até nova utilização.

As amostras de licor coletadas nos pontos de interesse foram centrifugadas, o volume sobrenadante desta centrifugação foi medido, reservado e constituiu o extrato de EPSs.

Os sólidos remanescentes dessa centrifugação foram ressuspensos em volume de solução salina tampão pH7 igual ao extrato de EPSs mediante agitação vigorosa, centrifugados e o sobrenadante desta segunda centrifugação constituiu o extrato de EPSfr.

Os sólidos resultantes desta segunda centrifugação foram ressuspensos pela segunda vez com volume de solução salina igual ao extrato de EPSs. A suspensão foi misturada com CER, na proporção de 70-75 gCER·gSST⁻¹, agitada a 600 rpm por duas horas, separada da CER e centrifugada. O sobrenadante desta terceira centrifugação constituiu o extrato de EPSfo.

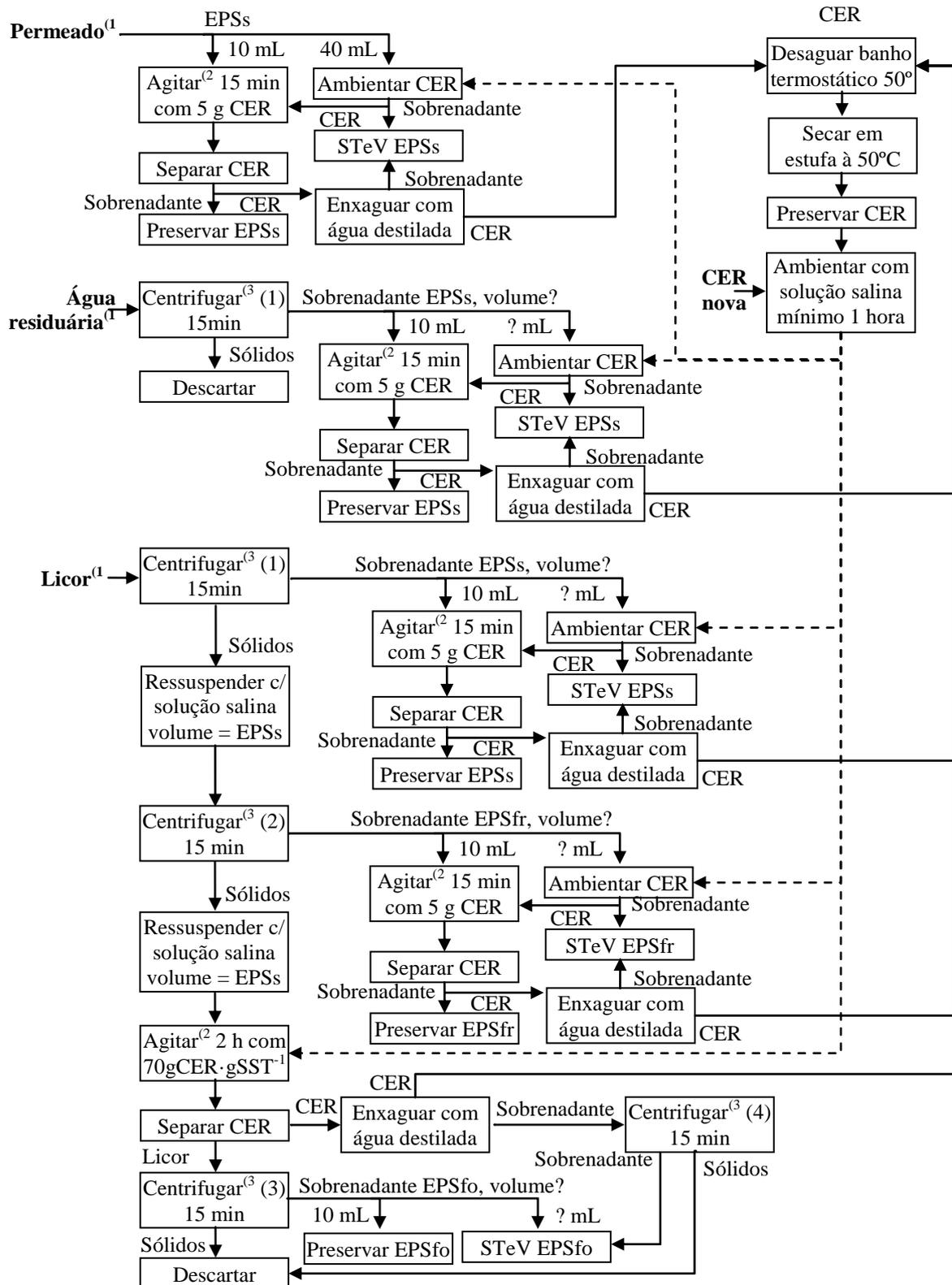
As amostras de P6 não foram centrifugadas, uma vez que não continham sólidos suspensos a serem removidos, e as de P0 foram centrifugadas uma vez para separação das fases sólida – líquida e os sólidos descartados pois não era esperada presença de biomassa de lodos ativados nesses sólidos. Dessas amostras a fração de interesse foi a EPSs.

Alíquotas dos extratos de EPSs e EPSfr foram submetidos à agitação com CER por quinze minutos para remoção de cátions ferro e manganês eventualmente presentes.

Dessas alíquotas e do extrato de EPSfo de cada ponto amostrado foram preservadas 10 mL mediante congelamento em frascos de vidro ou poliméricos para serem submetidos às análises de proteínas, ácidos húmicos e carboidratos. Os volumes restantes desses extratos foram destinados aos ensaios de ST e SF.

As adaptações relativas ao método proposto por Frolund et al (1996) estão na agitação dos extratos EPSs e EPSfr com a CER, pois nessa publicação não há menção quanto a essa agitação, e nas centrifugações, onde a separação sólidos-EPSs se deu a 2.000 g e a separação sólidos-EPSfo se deu em duas centrifugações, de quinze minutos cada, a 15.000 g.

Os procedimentos para extração das EPS são resumidos no fluxograma da Figura 13.



¹ Volume das amostras = 50 mL.

² Agitações em velocidade adequada para mistura completa e sem respingos para fora do becker, ≈ 600 rpm.

³ Centrifugações a 4000 rpm e temperatura ambiente.

Figura 13 – Fluxograma simplificado dos procedimentos para extração de EPS.

Fonte: o autor.

Para determinação de proteínas e ácidos húmicos o método utilizado foi o de Lowry et al (1951), modificado por Frolund et al (1995) e seguindo recomendações de Pomory (2008), que é baseado na cromatogênese azul característica da reação das proteínas e ácidos húmicos presentes na amostra com o reagente Folin Ciocalteu.

A intensidade dessa cromatogênese pode ser detectada espectrofotometricamente em UV visível, $\lambda = 750$ nm, e correlacionada com a concentração das proteínas e ácido húmicos a partir da faixa de tendência linear da curva concentração em função da absorvância traçada a partir de soluções padrão de concentrações conhecidas submetidas à leitura de absorvância.

O método proposto por Frolund et al (1995) requer mais do que uma curva padrão de concentrações conhecidas: uma apenas com BSA, outra apenas com AH e pelo menos três com a mistura BSA + AH em concentrações diferentes.

A substância padrão para proteínas foi albumina de soro bovino (BSA PA, Fração V segundo Cohn, INLAB) e ácido húmico (AH PA Sigma Aldrich).

Os procedimentos analíticos, reagentes utilizados e soluções de concentrações padrão consolidadas são apresentados de forma detalhada no Apêndice A. Soluções padrão com concentrações diferentes dessas consolidadas foram ensaiadas e são citadas no Capítulo 4.

Neste estudo em especial, onde a presença de fenóis na água residuária sugeria interferência desses compostos nos resultados das análises de proteínas e ácidos húmicos, curvas padrão com adição de fenol também foram ensaiadas e avaliadas, porém como não fazem parte do método analítico, não estão no Apêndice A, apenas no Capítulo 4.

A determinação da concentração de carboidratos nos extratos de EPS foi obtida mediante aplicação do método de Dubois et al (1956).

Segundo esses autores, a cromatogênese amarelo-alaranjada resultante da reação fenol, ácido sulfúrico (ácido fenol dissulfônico), açúcares e ou seus derivados metilados, oligossacarídeos e polissacarídeos pode ser utilizada para determinar a concentração desses compostos mediante leitura da absorvância em espectrofotômetro UV visível, $\lambda = 490$ nm para hexoses ou $\lambda = 480$ nm para pentoses e ácidos urônicos.

Para correlação das absorvâncias lidas e as concentrações dos açúcares presentes nas amostras, foi necessário ler a absorvância de soluções padrão com concentrações conhecidas, que nesse caso foram elaboradas com D-Glicose monohidratada PA ($C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$), e obter linha de tendência com ajuste linear da concentração em função da absorvância.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Das 2.760 horas transcorridas entre os dias 11 de maio e 03 de setembro de 2010, a UETAR operou com permeação por 2.387 horas e 14 minutos. No restante do período, a UETAR esteve parada, completamente ou apenas sem permeação, para realização de diversas atividades de manutenção. Nesse período foram consumidos os 3,0 m³ de água residuária originados na REPAR e disponibilizados pela PETROBRAS em maio de 2010.

O desempenho global do MBR será abordado em termos de eficiência na remoção da carga orgânica, nitrogenada e fenólica, concentração e características da biomassa.

Em relação às membranas, serão abordados resultados de ensaios para determinação da permeabilidade a água limpa executados em módulo utilizado para esse fim e com os módulos utilizados na operação da UETAR, desempenho hidrodinâmico desses módulos e aspectos observados nas imagens das membranas desses módulos quando submetidas à microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Serão discutidos aspectos relativos ao método analítico adotado para determinação das concentrações de proteínas e ácidos húmicos nos extratos de EPS, bem como a interferência dos compostos fenólicos nos resultados obtidos com esse método.

Por fim, as concentrações de EPS determinadas analiticamente nas amostras coletadas ao longo da operação da UETAR serão apresentadas e relacionadas com as condições operacionais de geração, buscando identificar interações entre esses aspectos e o desempenho global da UETAR, principalmente no desempenho hidráulico das membranas.

4.1 DESEMPENHO GLOBAL DA UETAR

Os parâmetros de vazão e TDH, os resultados analíticos e os cálculos de eficiência relacionados ao desempenho global da UETAR, em termos de remoção da carga orgânica e oxidação da matéria nitrogenada são apresentados na Tabela 9. As lacunas nessa tabela indicam que nas datas respectivas não houve análises ou não foram detectadas concentrações.

Os cálculos para determinação da eficiência em remoção de substrato pela UETAR, denominada EO quando o substrato é matéria orgânica em termos de DQO ou EN quando o substrato é matéria nitrogenada oxidável são efetuados com a Equação 20.

$$E = \frac{S_{P0} - S_{P6}}{S_{P0}} \times 100 \quad (20)$$

Onde:

E Eficiência de remoção de substrato (%);

S_{P0} concentração de substrato afluente à UETAR observado em P0 ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$);

S_{P6} concentração de substrato efluente da UETAR observado em P6 ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$);

O ponto P6 foi amostrado mais do que uma vez por semana para as análises de DQO, NTK e $\text{NH}_4\text{-N}$, assim os valores apresentados na Tabela 9 para esse ponto representam a média dos resultados semanais.

A concentração de substrato considerada para os cálculos de N/M, CNV e EN foi a maior obtida dos ensaios para $\text{NH}_4\text{-N}$ e NTK em amostras dos mesmos dias para P0 e P6.

Essa condição foi assumida, pois a concentração de NTK na água residuária é atribuída totalmente à fração amoniacal, ou seja, não há nitrogênio orgânico (ver Tabela 5).

Então, não fossem as limitações decorrentes dos métodos analíticos e de suas aplicações, as concentrações de $\text{NH}_4\text{-N}$ e NTK em P0 deveriam ser virtualmente iguais. Como nem sempre isso aconteceu, adotou-se a maior concentração como parâmetro.

Já em P6 a opção pela maior concentração entre $\text{NH}_4\text{-N}$ e NTK também está relacionada às limitações analíticas, mas principalmente ao fato de que nesse ponto é de se esperar que as concentrações de NTK sejam superiores à $\text{NH}_4\text{-N}$ visto que as proteínas das EPS presente nas amostras de P6 fazem parte do grupo de substâncias que compõem a fração de matéria orgânica nitrogenada que se soma a fração amoniacal na composição de NTK. Essa expectativa pôde ser confirmada, pois na maioria das amostras de P6 listadas na Tabela 9 as concentrações de NTK foram superiores às de $\text{NH}_4\text{-N}$.

As concentrações de SST e SSV para a UETAR foram calculadas somando-se a massa de sólidos suspensos em todos os reatores da UETAR e dividindo-se pela soma do volume útil desses reatores (Equações 21 e 22).

$$SS = \frac{(SS_{R1} \times V_{R1}) + (SS_{R2} \times V_{R2}) + (SS_{R3} \times V_{R3}) + (SS_{R4} \times V_{R4}) + (SS_{R5} \times V_{R5})}{(V_{UETAR})} \quad (21)$$

$$V_{UETAR} = V_{R1} + V_{R2} + V_{R3} + V_{R4} + V_{R5} \quad (22)$$

Onde:

SS Concentração de sólidos suspensos, totais ou voláteis ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$);

V_{Rn} volume útil dos reatores (m^3);

V_{UETAR} volume útil dos reatores da UETAR (m^3);
 R_n identificação dos reatores, de R1 a R5.

O valores de A/M e N/M da Tabela 9 foram calculadas com a Equação 23, onde o termo S_{P0} é o substrato de interesse, DQO e NH_4-N ou NTK respectivamente. Já os valores de COV e CNV listados nessa Tabela foram calculados com a Equação 24, adaptando-se apenas o termo S_{P0} da mesma forma que para os cálculos de A/M e N/M.

$$S/M = \frac{S_{P0} \times Q_{P0}}{SSV \times V_{UETAR}} \quad (23)$$

$$CSV = \frac{S_{P0} \times Q_{P0}}{V_{UETAR}} \quad (24)$$

Onde:

S/M Razão entre substrato afluente, em termos de DQO para A/M ou NH_4-N /NTK para N/M, e biomassa nos reatores ($g \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$);
 S_{P0} concentração de substrato afluente à UETAR ($g \cdot m^{-3}$);
 Q_{P0} vazão de água residuária afluente à UETAR ($m^3 \cdot h^{-1}$);
 SSV concentração de sólidos suspensos voláteis nos reatores da UETAR ($g \cdot m^{-3}$);
 V_{UETAR} volume útil dos reatores da UETAR (m^3);
 CSV razão entre substrato afluente, em termos de DQO para COV ou NH_4-N /NTK para CNV, e volume de reação ($g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$).

O valor de $604,0 g \cdot m^{-3}$ para DQO apresentado no dia 11/05 se refere à média dos resultados da análise de três amostras de água residuária coletadas em cada um dos três tanques enviados no início de maio/2010 pela REPAR para a operação da UETAR de maio a setembro/2010. As concentrações individuais de DQO para os tanques 1, 2 e 3 foram, respectivamente, 598,0; 667,0 e $547,0 g \cdot m^{-3}$.

A DQO das águas residuárias dos tanques 1 e 2 não sofreram redução como é possível observar nos resultados de 08/08 e anteriores apresentados para P0 na Tabela 9. No entanto, quando a água residuária do tanque 3 passou a ser utilizada em 16/08, a concentração de DQO era $182,2 g \cdot m^{-3}$, ou seja, um terço daquela apurada na chegada.

As suspeitas para a queda da DQO nas água do tanque 3 recaem sobre possíveis volatilização e oxidação de compostos orgânicos como resultado de reações termo ou fotoquímicas, e/ou biodegradação promovida por algas, muito mais intensas neste tanque do que nos demais, já que o tanque 3 permaneceu, no mínimo, sessenta dias a mais exposto à ação dos raios solares e a variações da temperatura ambiente do que os tanques 1 e 2.

Tabela 9 – Resultados analíticos de caracterização da água residuária e do permeado, eficiência de remoção de DQO e oxidação de NOX e concentração de sólidos no MBR.

	Data	Q ⁽¹⁾ L·h ⁻¹	TDH h	Reciclo (× Q) ⁽²⁾		DQO g·m ⁻³		EO ⁽³⁾ %	NH ₄ (N) g·m ⁻³		NTK(N) g·m ⁻³		EN ⁽⁴⁾ %	SST g·m ⁻³	SSV g·m ⁻³	Vb ⁽⁵⁾ %	A/M g·g ⁻¹ ·h ⁻¹	COV g·m ⁻³ ·h ⁻¹	N/M g·g ⁻¹ ·h ⁻¹	CNV g·m ⁻³ ·h ⁻¹
				R4-R1	R5-R3	P0	P6		P0	P6	P0	P6								
Regime estacionário	11/05	0,85	17,7	5,08	4,19	604,0												34,1		
	14/05	0,80	18,8	5,39	4,45	492,8	42,9	91						8177	5216	64	0,0050	26,2		
	22/05	0,33	45,7	13,08	10,80	477,2												10,4		
	28/05	0,84	17,9	5,13	4,24	528,0	44,0	92	31,6	24,6			22					29,5		1,8
	01/06	0,79	19,1	5,48	4,52	492,8	96,0	81										25,8		
	09/06	0,75	20,1	5,75	4,75	457,2	85,0	81	26,3	4,6	45,1		83	5961	3567	60	0,0064	22,8	0,00063	2,2
	16/06	0,86	17,5	5,02	4,14	694,7			26,1	5,8	22,7		78	5432	3693	68	0,0107	39,7	0,00040	1,5
	22/06	0,96	15,7	4,50	3,72	657,1	119,3	82	31,8	12,1			62	9206	5589	61	0,0075	41,9	0,00036	2,0
	30/06	0,83	18,2	5,21	4,30					10,9				8167	5653	69				
	06/07	0,23	66,4	19,03	15,71	666,5	466,0	30										10,0		
09/07	0,93	16,1	4,62	3,81	722,8	113,3	84		1,5	7,8	0,8	90	9647	6052	63	0,0074	44,8	0,00008	0,5	
Regime transitente	19/07	0,88	17,0	4,87	4,02	615,4	44,2	93	33,1	0,0	7,3	0,8	98	7720	6003	78	0,0060	36,2	0,00032	1,9
	24/07	1,20	12,5	3,59	2,97	603,8	53,2	91	25,6		13,5							48,2		2,0
	29/07	1,20	12,5	2,88	2,97	603,8	44,9	93	35,1	0,3	32,7	1,7	95	7161	5065	71	0,0095	48,1	0,00055	2,8
	05/08	1,59	9,4	1,76	2,23	603,8	29,9	95		0,6		2,2		7767	5868	76	0,0109	64,1		
	08/08	1,59	9,5	1,77	2,24	603,8	46,1	92	33,2	0,3	31,7	1,8	95	6969	5057	73	0,0126	63,8	0,00069	3,5
	16/08	1,56	8,1	1,80	2,28	182,2	52,1	71	38,3	0,7	29,7	13,5	65	5320	3619	68	0,0062	22,4	0,00130	4,7
	23/08	1,63	7,8	1,72	2,18	182,2	33,9	81	25,7	1,5	29,5	3,3	89	6625	4830	73	0,0048	23,4	0,00078	3,8
	29/08	0,69	18,2	4,04	5,12	144,8	24,8	83	31,7	8,5	34,6	10,7	69	3984	2768	70	0,0029	8,0	0,00069	1,9

⁽¹⁾ Q – Vazão de alimentação de água residuária.

⁽²⁾ As vazões de reciclo, que resultaram nas taxas apresentadas em função da vazão de alimentação, foram: R4 para R1 – 4,3 L·h⁻¹ até 31/07 e 2,8 L·h⁻¹ após esta data; R5 para R3 – 3,55 L·h⁻¹.

⁽³⁾ EO – Eficiência de remoção de DQO.

⁽⁴⁾ EN – Eficiência de oxidação da matéria nitrogenada em termos do maior valor entre NH₄(N) e NTK(N) em P0 e P6.

⁽⁵⁾ Vb – Viabilidade da biomassa obtida da razão percentual SST/SSV

Fonte: o autor.

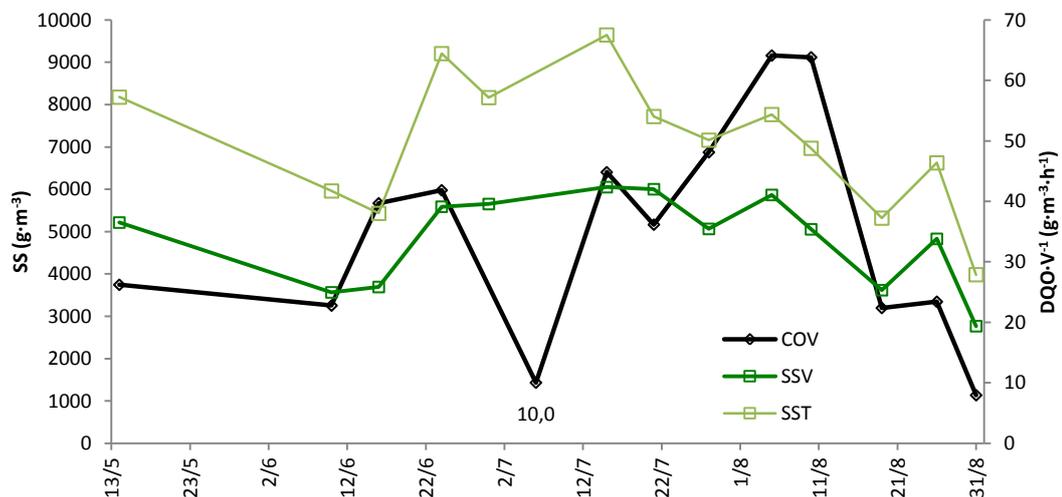
Os cálculos para determinação da produção de biomassa e tempo de retenção dos sólidos (TRS) não foram efetuados, pois na maioria das semanas de operação da UETAR houve transbordamentos nos biorreatores e não foi quantificado o lodo perdido.

No entanto, nos dias que se seguiram a 23/08, não houveram transbordamentos ou retiradas de lodo, mesmo assim houve redução das concentrações de SST e SSV em 40 e 43% respectivamente. Neste período, nenhum problema operacional que pudesse interferir na manutenção da biomassa foi identificado, exceto a redução no valor da A/M e da COV (Tabela 9), de indicando que a reprodução celular se ressentiu quando esses valores foram iguais ou inferiores a, respectivamente, $0,0048 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ e $23,4 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$.

Na Figura 14 se observa que a variação da concentração de sólidos acompanha a variação da COV, exceto no ponto onde o valor desta é $10,0 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$, visto que este valor decorre de redução pontual no fluxo permeado e por consequência de alimentação.

Este comportamento comprova a afirmação mencionada na Revisão Bibliográfica de que, apesar da retenção de biomassa resultante da ação das membranas, a manutenção de elevadas concentrações de SST/SSV no MBR depende de outros fatores, dentre eles a disponibilidade de substrato biodegradável.

Figura 14 – Representação gráfica de COV, SST e SSV entre maio e setembro/2010 na UETAR.



Fonte: o autor.

Os resultados analíticos para fenol são apresentados na Tabela 10. As lacunas observadas na série são decorrentes da não detecção desses compostos.

Aparentemente esses resultados não são coerentes. Um exemplo disso é que no dia 31/08 não houve detecção em P0 e a concentração em P6 foi superior às de P2 e P4, além

disso as concentrações para o P0 obtidas nos ensaios realizados foram sempre inferiores às típicas da água residuária indicadas na Tabela 5.

As menores concentrações em P0 do que às típicas das águas residuárias da REPAR podem ter sido ocasionadas pela volatilização dos compostos fenólicos presentes nesta águas, já que a primeira análise se deu sessenta dias depois da segregação. Porém, concentrações mais elevadas nos pontos finais (P4 e P6) do que nos pontos iniciais (P0 e P2) não encontram justificativa plausível, sugerindo a possibilidade de erros amostrais ou analíticos.

Tabela 10 – Resultados analíticos para fenol.

Fenol total (g·m⁻³)				
Data	P0	P2	P4	P6
06/07		0,22		5,65
15/07	1,82	1,41	0,28	0,41
21/07	3,58	0,17	0,27	1,01
28/07	3,12			
05/08	0,81	1,58	1,25	1,15
12/08		1,53	0,41	0,44
19/08	0,12	6,75		1,46
27/08	1,24	0,12	1,45	0,31
31/08		0,44	0,25	2,10

Fonte: o autor.

Na Tabela 11 têm-se os resultados das análises de hidrofobicidade e diâmetro de floco realizadas em amostras do ponto P5 nos mesmos dias das amostragens para os ensaios de EPS cujos resultados são apresentados nas Tabelas 22, 23 e 24.

Tabela 11 – Resultados nas análises de hidrofobicidade (HO) e diâmetro de floco (dl).

Regime	Data	HO (%)		dl Max (µm)		dl Min (µm)		dl Méd (µm)	
		P0	P5	P4	P5	P4	P5	P4	P5
Estacionário	10/06		5,9	394	281	4	4	41	31
	24/06		77,7	306	215	4	4	30	30
	06/07		76,6	242	231	4	4	31	30
	15/07	70,9	49,7						
Transiente	21/07	62,3	84,2	263	275	4	4	29	30
	28/07	60,0	81,9	230	175	4	4	29	28
	05/08	26,3	36,1	242	183	4	4	29	28
	10/08	64,0	84,0	167	176	5	5	30	29
	19/08		68,8	152	153	6	6	28	28
	26/08		85,7	153	152	4	4	31	31
	31/08		93,8	152	146	4	4	32	31

Fonte: o autor.

As dimensões dos flocos apresentam clara tendência de redução dos diâmetros máximos enquanto que diâmetros médios se mantiveram dentro da faixa típica dos flocos de

lodos ativados em MBR. Os resultados dos ensaios das amostras de P4 e P5 não apresentaram diferenças nos valores dos diâmetros médio e mínimo, porém o diâmetro máximo foi significativamente maior em 40 % das amostras de P4 quando comparadas a P5. Há lacunas de resultados no dia 15/07, pois nesse dia o ensaio não foi realizado.

As lacunas em algumas datas para os ensaios de HO em P0 indicam que os resultados foram incoerentes, ou seja, a absorvância da amostra lida antes da adição do n-Hexadecano, mesmo sem diluição, foi inferior ao valor mínimo admitido pelo método.

Os resultados de P5, apesar de heterogêneos, atestam caráter hidrofóbico para o lodo.

4.2 PERMEABILIDADE DAS MEMBRANAS

A Tabela 12 apresenta o resumo dos ensaios de filtração com água limpa para determinação da permeabilidade a que foram submetidos os módulos M0, W21 e W28.

Antes da operação regular na UETAR, os módulos W21 e W28 foram utilizados na operação para ajustes e testes da UETAR, por isso foram submetidas a outras limpezas químicas além da pré-uso (pq 0) recomendada pelo fabricante.

Inúmeras membranas do módulo M0 foram danificadas durante a operação, por isso esse módulo não foi submetido ao ensaio de permeabilidade depois da operação.

Tabela 12 – Dados dos ensaios de filtração com água limpa realizados com os módulos M0, W21 e W28.

Módulo	Data (aaaa/mm/dd)	Ensaio	Aw ⁽¹⁾ (m)	Rm ⁽²⁾ (m ⁻¹)	PTM lin max ⁽³⁾ (Pa)	J20e ⁽⁴⁾ (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·mbar ⁻¹)
M0		pq 0	1,281·10 ⁻¹²	7,806·10 ¹¹	36000 ⁽⁵⁾	0,373
W21	2010/01/19	nova	4,570·10 ⁻¹³	2,188·10 ¹²	40000	0,164
	2010/02/03	pq 0	1,870·10 ⁻¹²	5,348·10 ¹¹	14000	0,671
	2010/02/10	pq 1	1,950·10 ⁻¹²	5,128·10 ¹¹	40000	0,719
	2010/03/10	pq 2	1,890·10 ⁻¹²	5,291·10 ¹¹	42000	0,681
	2010/09/01	pq 3	2,220·10 ⁻¹²	4,505·10 ¹¹	44000	0,780
W28	2010/01/19	nova	4,770·10 ⁻¹³	2,096·10 ¹²	40000	0,172
	2010/02/03	pq 0	1,670·10 ⁻¹²	5,988·10 ¹¹	11000	0,600
	2010/02/09	pq 1	1,290·10 ⁻¹²	7,752·10 ¹¹	42000	0,460
	2010/03/11	pq 2	1,690·10 ⁻¹²	5,917·10 ¹¹	44000	0,610
	2010/07/20	pq 3	1,510·10 ⁻¹²	6,623·10 ¹¹	40000	0,544
	2010/09/09	pq 4	1,760·10 ⁻¹²	5,682·10 ¹¹	44000	0,626

⁽¹⁾ Aw – permeabilidade com água limpa.

⁽²⁾ Rm – resistência intrínseca das membranas.

⁽³⁾ PTM lin max – PTM máxima da faixa de ajuste linear para a linha de tendência μ J20 f(PTM).

⁽⁴⁾ J20e – fluxo normalizado a 20°C específico por unidade de PTM em mbar.

⁽⁵⁾ Pressão limitada pela ação da bomba.

Os valores de permeabilidade obtidos dos ensaios a que foram submetidos os módulos W21 e W28 indicam que a limpeza química pré-uso (pq 0) foi decisiva para a obtenção da real capacidade de permeação desses módulos.

Indicam também que as corridas de filtração a que foram submetidos não promoveram redução definitiva da capacidade de permeação.

Para o módulo W21 observa-se aumento de 16% nessa capacidade entre os ensaios pq 0 e pq 3, este realizado depois da terceira limpeza química pós-uso. Esse desempenho sugere os processos físicos e químicos envolvidos na permeação e nas limpezas químicas a que foi submetido esse módulo promoveram aumento da área efetiva de permeação, dada pela soma das áreas dos poros, maior do que a redução dessa área decorrente do '*fouling*'.

O módulo W28 apresentou elevação de apenas 4% na capacidade de permeação entre os ensaios pq 0 e pq 4, realizado depois da quarta limpeza química pós-uso, o que sugere estabilidade entre os efeitos de aumento da área efetiva de permeação, decorrentes dos processos físicos e químicos envolvidos na permeação e nas limpezas químicas, e de redução dessa área pelo estabelecimento de '*fouling*' durante as corridas de filtração.

Ensaio de filtração não relacionados aos objetivos dessa dissertação foram executados com outros módulos. Dentre eles, os resultados dos ensaios para determinação da permeabilidade do módulo M12, construído com membranas iguais a do M0, caracterizado na Tabela 4 e ilustrado na Figura 8, são apresentados e discutidos, pois sugerem alternativas para as diferenças de desempenho observadas nos módulos utilizados na operação da UETAR.

Esses ensaios realizados com o módulo M12 foram repetidos durante cinco dias. A cada dia, o módulo foi submetido a um primeiro ensaio com distúrbios de PTM em patamares crescentes, seguido por um segundo com distúrbios de PTM em patamares decrescentes e finalmente por um terceiro novamente com distúrbios de PTM em patamares crescentes. A exceção se deu no primeiro dia onde foram executados dois ensaios, o primeiro com PTM em patamares crescentes e o segundo em patamares decrescentes.

Os resultados desses ensaios, resumidos na Tabela 13 e ilustrados na Figura 15, não apresentaram valores constantes para R_m ou J_{20e} .

Em geral, o primeiro ensaio em PTM crescente ou não deu resposta linear ou apresentou permeabilidade superior aos dois seguintes, porém o mais relevante é que os resultados dos ensaios do último dia da série foram os menores e apresentaram maior semelhança em PTM crescente e decrescente.

Esse comportamento não foi observado em ensaios semelhantes a que foram submetidos os módulos W28 e W21. Nesses módulos, apesar de valores de RM e J20e ligeiramente superiores para os ensaios com PTM crescentes (Tabela 13, Figura 16), foram semelhantes entre si e com os observados nos ensaios anteriores apresentados na Tabela 12.

Tabela 13 – Resumo de ensaios para determinação da permeabilidade com água limpa a que foram submetidos os módulos W21, W28 e M12.

Módulo	Data	Ensaio	Aw ⁽¹⁾ (m)	Rm ⁽²⁾ (m ⁻¹)	PTM lin max ⁽³⁾ (Pa)	J20e ⁽⁴⁾ (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·mbar ⁻¹)
W21	2010/12/23	pq 5 Pd ⁽⁵⁾	1,840·10 ⁻¹²	5,435·10 ¹¹	50000	0,663
	2011/01/03	pq 5 Pc ⁽⁶⁾	2,040·10 ⁻¹²	4,902·10 ¹¹	50000	0,734
W28	2010/12/23	pq 6 Pd	1,640·10 ⁻¹²	6,098·10 ¹¹	50000	0,588
	2011/01/03	pq 6 Pc	1,720·10 ⁻¹²	5,814·10 ¹¹	50000	0,618
M12	2011/01/05	pq0 Pd	5,480·10 ⁻¹³	1,825·10 ¹²	42000	0,197
	2011/01/05	pq0 Pc	5,650·10 ⁻¹³	1,770·10 ¹²	50000	0,203
	2011/01/18	pq0 Pc1	não linear			
	2011/01/18	pq0 Pd	2,400·10 ⁻¹³	4,167·10 ¹²	50000	0,086
	2011/01/18	pq0 Pc2	2,610·10 ⁻¹³	3,831·10 ¹²	42000	0,094
	2011/01/26	pq0 Pc1	não linear			
	2011/01/26	pq0 Pd	3,440·10 ⁻¹³	2,907·10 ¹²	50000	0,124
	2011/01/26	pq0 Pc2	3,810·10 ⁻¹³	2,625·10 ¹²	50000	0,137
	2011/01/27	pq0 Pc1	6,780·10 ⁻¹³	1,475·10 ¹²	34000	0,234
	2011/01/27	pq0 Pd	4,550·10 ⁻¹³	2,198·10 ¹²	50000	0,164
	2011/01/27	pq0 Pc2	4,640·10 ⁻¹³	2,155·10 ¹²	50000	0,167
	2011/02/01	pq0 Pc1	1,960·10 ⁻¹³	5,102·10 ¹²	46000	0,070
	2011/02/01	pq0 Pd	2,250·10 ⁻¹³	4,444·10 ¹²	46000	0,081
	2011/02/01	pq0 Pc2	2,500·10 ⁻¹³	4,000·10 ¹²	48000	0,090

⁽¹⁾ Aw – permeabilidade com água limpa.

⁽²⁾ Rm – resistência intrínseca das membranas.

⁽³⁾ PTM lin max – PTM máxima da faixa de ajuste linear para a linha de tendência μ J20 f(PTM).

⁽⁴⁾ J20e – fluxo normalizado a 20°C específico por unidade de PTM em mbar.

⁽⁵⁾ Pd – ensaios realizados com pressão em patamares decrescentes.

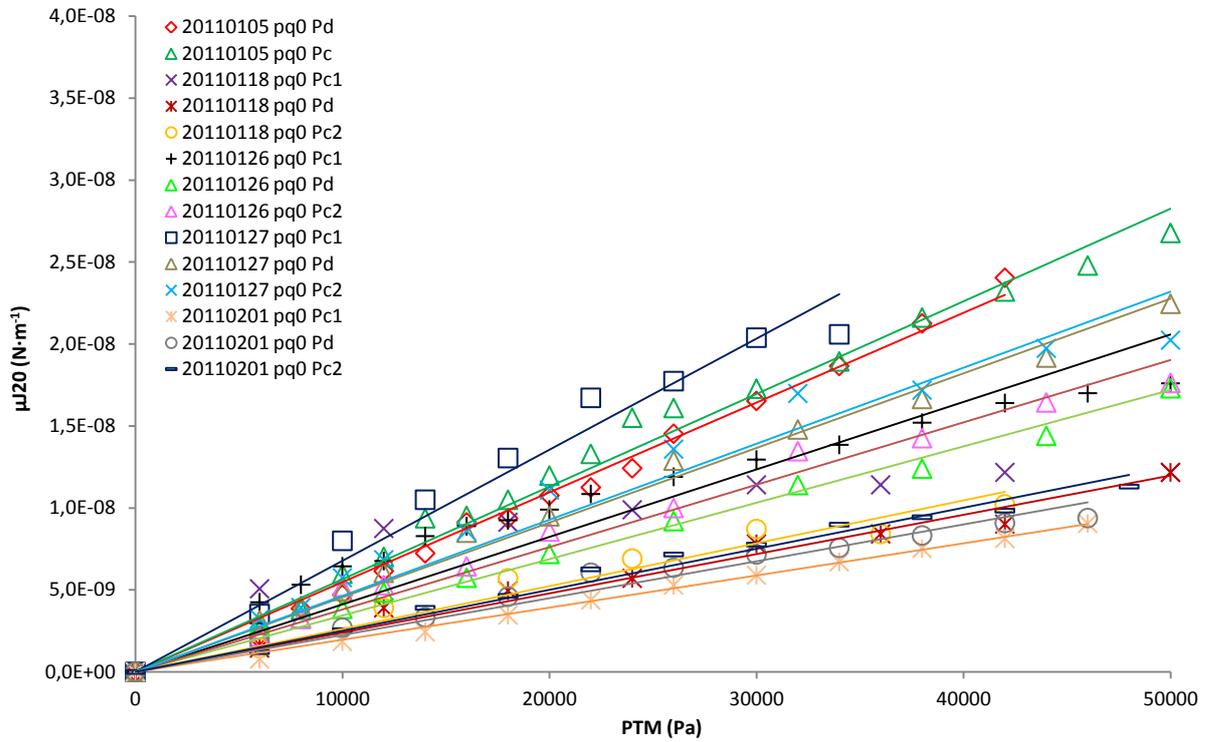
⁽⁶⁾ Pc – ensaios realizados com pressão em patamares crescentes.

Fonte: o autor.

O comportamento díspar observado quando se comparam os resultados dos ensaios de filtração dos módulos W21 e W28 com os do módulo M12 permite supor que as membranas dos primeiros atingem estabilidade de compactação com menos tempo de operação do que as membranas do terceiro, de forma que estas apresentam instabilidade e aumento da resistência intrínseca ao longo do tempo de filtração.

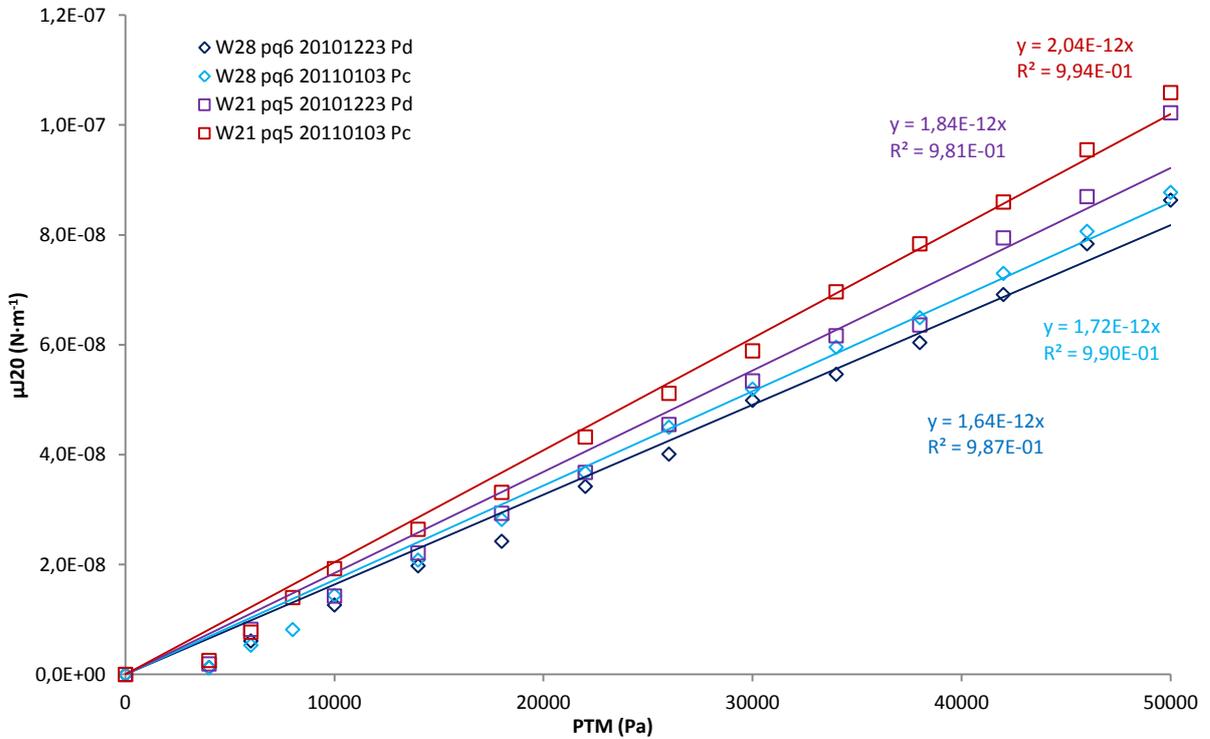
Essa diferença pode ser quantificada pela razão entre os maiores e menores valores de permeabilidade obtidos nesses ensaios. Enquanto para W21 essa razão é 1,11, que equivale a 11%, e para W28 é 1,05, ou 5%, para M12 a razão é de 3,34, ou 234%.

Figura 15 – Representação gráfica das relações μJ_{20} f(PTM) com dados dos ensaios de permeabilidade a água limpa a que foi submetido o módulo M12 dos quais resultaram os valores de R_m listados na Tabela 13.



Fonte: o autor.

Figura 16 – Representação gráfica das relações μJ_{20} f(PTM) com dados dos ensaios de permeabilidade a água limpa a que foram submetidos os módulos W21 e W28 cujo resumo está na Tabela 13.



Fonte: o autor.

4.3 HIDRODINÂMICA DAS MEMBRANAS NA OPERAÇÃO DA UETAR

A frequência de aquisição de dados disponibilizada pelo programa supervisor depende de dois parâmetros de variação a serem definidos pelo operador: o temporal, com opções paralelas em segundos e em minutos, e o da grandeza da variável lida.

O parâmetro temporal determina com que frequência os dados lidos em um grupo de variáveis são comparados aos últimos adquiridos e se a diferença entre esses valores, em pelo menos uma das variáveis comparadas, for superior ao parâmetro de grandeza, uma nova linha será adquirida com os dados de todas as variáveis desse grupo.

No entanto, a dinâmica do processo limitou as possibilidades de aquisição dos dados.

As oscilações de pressão resultantes do mecanismo de ação das bombas peristálticas forçaram a adoção de amplitude estreita para o parâmetro de variação dessa grandeza, pois do contrário, pequenas variações que indicassem tendência ao estabelecimento de um novo patamar de PTM poderiam ser desprezadas o que resultaria numa linha em degraus.

Por outro lado, o período de trinta segundos adotado para as retrolavagens tornou inútil a adoção de parâmetros temporais superiores a este tempo, pois a variação da PTM observada nos eventos de retrolavagens ocorridos entre dois momentos de comparação não seriam comparados e não resultariam em aquisição desses dados.

Assim, nas pouco mais de 2.387 horas de operação da UETAR foram registradas 419.198 linhas de dados de vazão e PTM, em intervalos de trinta segundos cada, que precisaram ser resumidas, permitindo assim que fossem agrupados em gráficos de comportamento ao longo do tempo de operação em cada corrida.

A primeira etapa para o resumo foi agrupar os dados em intervalos semanais e traçar gráficos, conforme exemplificado na Figura 17, permitindo a visualização da tendência de comportamento do sistema no período em questão e definição da frequência para seleção dos pontos relevantes, assim determinados como sendo os máximos e mínimos em cada intervalo.

Com os pontos relevantes assim estabelecidos, traçou-se gráfico resumindo o comportamento no período no qual se observa uma faixa onde oscilaram os valores de fluxo e PTM (Figura 18). Esse gráfico foi comparado visualmente com o da totalidade dos dados, identificando-se assim pontos relevantes e/ou irrelevantes a serem adicionados e/ou excluídos.

Figura 17 – Dados de J20, PTM e eventos de retrolavagem na operação do módulo W21 entre os dias 16 e 21/08/2010. Entre meados dos dias 17 e 20 interrupção da retrolavagem provocou elevação da PTM.

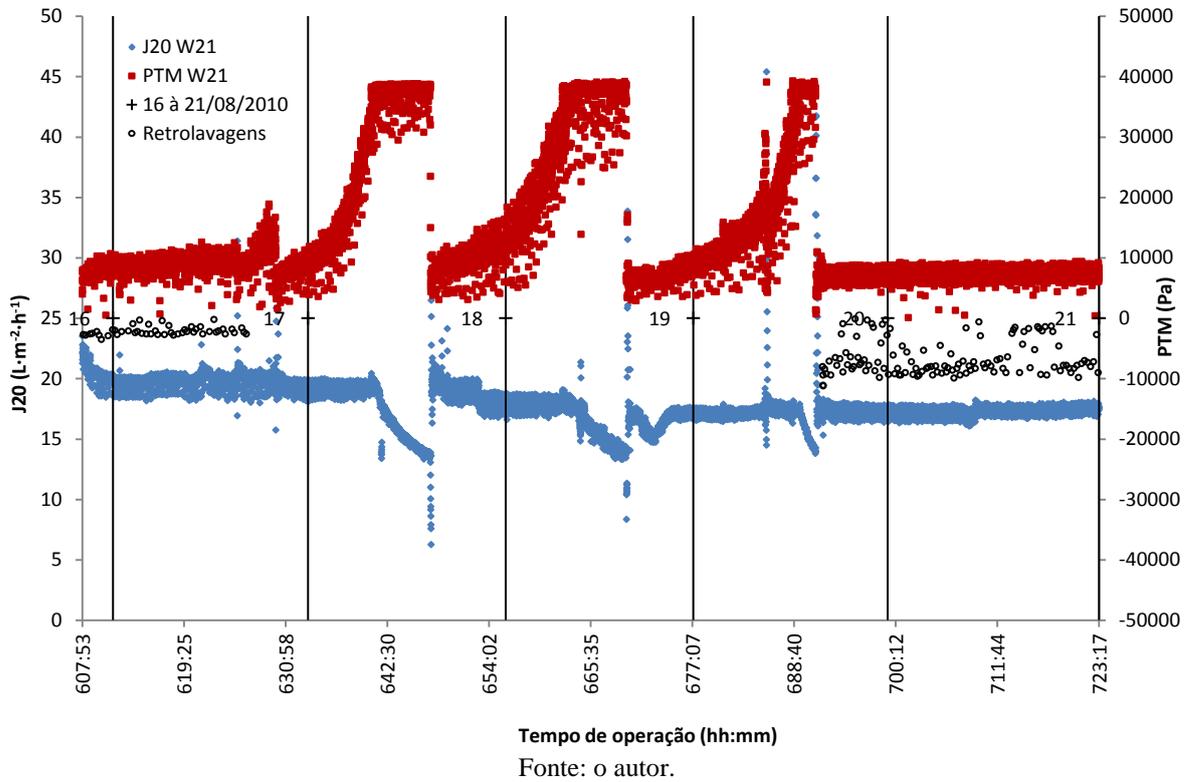
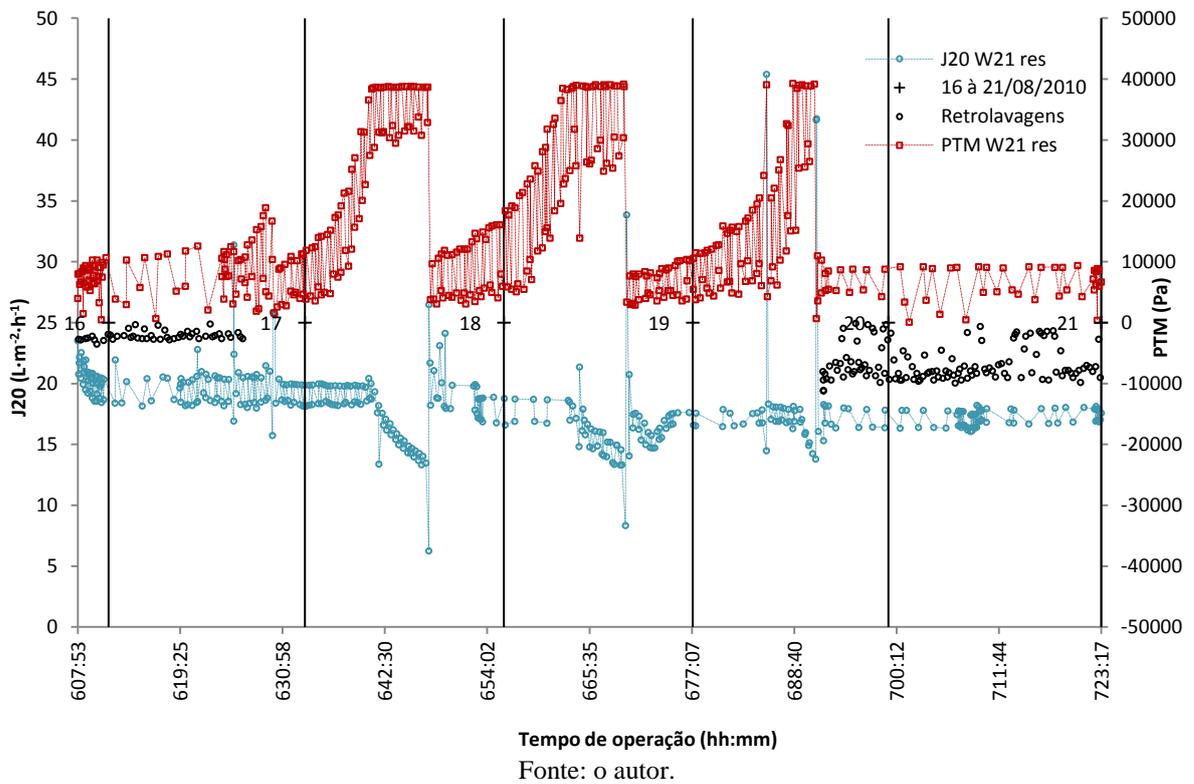


Figura 18 – Resumo dos dados de operação do módulo W21 apresentados na Figura 17.



Os dados de fluxo (J20) e PTM resumidos em cada semana da operação da UETAR, os valores de resistência total à filtração (R_t) calculados a partir desses dados, aplicados à Equação 10, e os eventos de retrolavagem foram agrupados de acordo com as corridas de filtração a que pertencem, e exibidos nos gráficos identificados na Tabela 14.

Tabela 14 – Corridas de filtração a que foram submetidos os módulos utilizados durante operação da UETAR.

Fase	Módulo	Corrida	Tempo	J20 e PTM	R e retrolavagens
Estacionária	W28	11/05 a 17/07/2010	1.363h36'21"	Figura 19	Figura 20
Transiente	W28	23/07 a 03/09/2010	855h47'03"	Figura 21	Figura 22
Transiente	W21	17/07 a 29/08/2010	882h46'49"	Figura 23	Figura 24
Estacionária (até 17/07) e transiente	M0	02 a 23/07/2010	411h15'07"	Figura 25	Figura 26

Fonte: o autor.

Aspectos relativos ao desempenho de cada um dos módulos foram apontados nos respectivos gráficos e serão mencionadas na sequência, entretanto dois desses aspectos são válidos para todos os gráficos listados na Tabela 14, uma vez que estão relacionados a peculiaridades da UETAR:

- : picos isolados de R_t , como os indicados por esse marcador, decorrem da velocidade de resposta do sistema ser maior às variações de PTM do que de fluxo, em função de que é da PTM aplicada que resulta o fluxo e de que a distância entre os sensores de pressão é menor do que os de vazão de permeado em relação aos pontos de ação.
- : os valores de R_t inferiores a R_m , exemplificados pelas indicações desse marcador, se devem a presença dos acumuladores hidráulicos que, enquanto não forem esgotados, mantêm fluxo de permeado mesmo quando a PTM cessa ou passa a ser de injeção.

O desempenho do módulo W28 na corrida de filtração de 11/05 a 17/07/2010, com a UETAR em regime estacionário, tem as variações de J20 e PTM resumidas na Figura 19, enquanto a R_t e os eventos de retrolavagem estão na Figura 20. Alguns aspectos apontados nessas figuras são comentados na sequência:

- : depois de 21 h iniciais de operação com fluxo estável próximo ao valor alvo, $20 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, elevação de J20 a $25 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ instabilizou o sistema, restabilizado no período entre 43h20' e 180h12' mediante retorno de J20 a $20 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. A PTM apresentou elevação gradual e, imediatamente depois do período indicado por esse marcador, saltou ao limite de segurança.

- ②: limpeza física do módulo permitiu restabelecer o fluxo próximo ao alvo e manter a PTM abaixo de 6000 Pa por 17h, no entanto, reduções na frequência até completa interrupção das retrolavagens, decorrentes de nível máximo em R5, promoveram salto da PTM a valores superiores aos de segurança e diversas interrupções da ação.
- ③: novo período de estabilização de J20 próximo ao alvo, obtido depois de limpeza física do módulo, com pequena elevação da PTM a partir das 383h33' de operação em resposta à redução dos eventos de retrolavagem.
- ④: distúrbios do sistema resultantes da redução da densidade de retrolavagens decorrentes da manutenção de nível alto em R5, promoveram salto de PTM ao valor limite de segurança.
- ⑤: estabilidade de PTM com J20 próximo aos valores alvo 17 e 19 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$.
- ⑥: elevação de PTM como tendência à busca por J20 próximo ao valor alvo de 22 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$, mantida mesmo quando o alvo de J20 foi reduzido para 21 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$.
- ⑦ e ⑧: Duas interrupções do suprimento de ar comprimido, por 58 e 22 horas respectivamente, promoveram elevação da PTM ao limite de segurança. A retrolavagem foi acionada em todo o período, porém no tempo de ação para nível máximo em R5, que nem sempre foi suficiente para inverter a PTM e proporcionar relaxação das membranas e da torta. Enquanto houve relaxação, J20 foi mantido próximo ao alvo. Nesta situação o modelo das resistências em série deixa de ser válido e o cálculo e a indicação da R_t tem por função ilustrar sua elevação e evitar descontinuidade na linha de tempo. O retorno da aeração não foi suficiente para restabelecer a condição normal de fluxo.
- ⑨: 12 horas de interrupção do suprimento de ar comprimido combinado com manutenção da retrolavagem permitiu manutenção do fluxo próximo ao alvo por 60 h, porém desencadeou elevação da PTM e da R_t seguidos de queda do fluxo.

Figura 19 – Desempenho de J20 e PTM do módulo W28 na corrida de 11/05 a 17/07/2010, com operação da UETAR programada para regime estacionário, e indicação de períodos sem aeração das membranas.

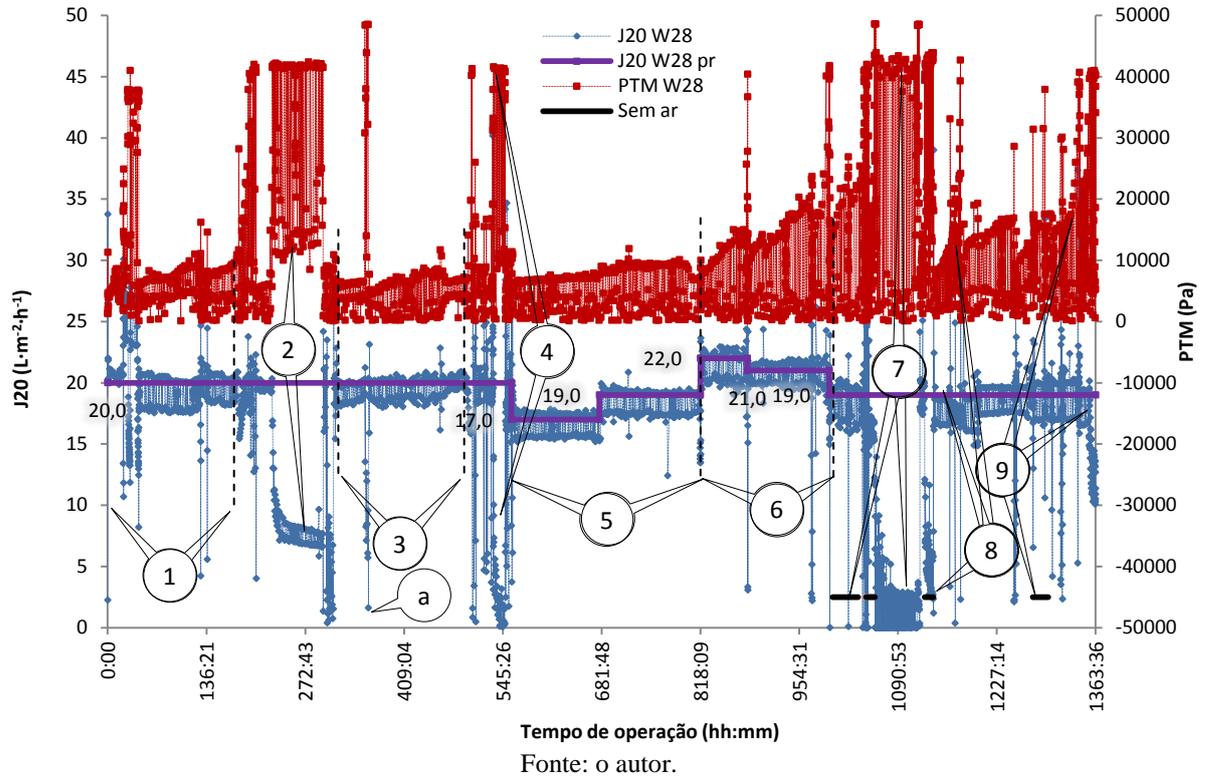
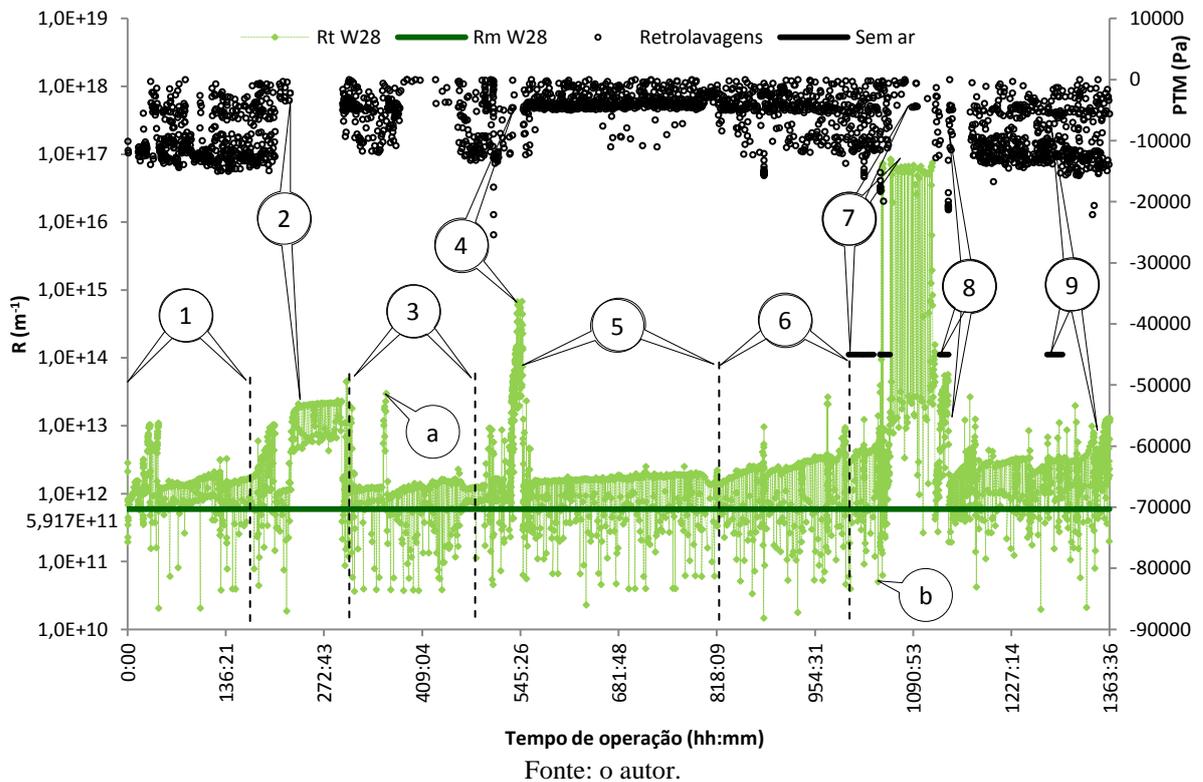


Figura 20 – Variações de R_t do módulo W28 resultantes do desempenho ilustrado na Figura 19 com indicação da R_m , dos eventos de retrolavagem com as PTM atingidas e dos períodos sem aeração.



Os valores de J20 e PTM apresentados na Figura 21 que resultaram nas Rts calculadas e apresentadas na Figura 22, juntamente com os eventos de retrolavagem, retratam o desempenho do módulo W28 na corrida de filtração entre 23/07 e 03/09/2010, com a UETAR operando em regime transiente, para a qual seguem alguns comentários.

- ①: 268 horas de operação estável do sistema com fluxo alvo de $14 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e apresentando suave tendência à elevação da PTM.
- ②: para obtenção e manutenção de um fluxo alvo de $19,5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, o sistema elevou gradualmente a PTM até que 100 horas depois passou para controle por pressão e saiu da faixa de fluxo dependente da PTM.
- ③: limpeza física do módulo permitiu redução da Rt ao ponto de fluxo alvo ligeiramente superior ao anterior ser alcançado e mantido por 145 horas, com elevação gradual da PTM.
- ④: período no qual, sem causa aparente, não foram observados eventos de retrolavagens e que pontuou o período indicado pelo marcador ③ com elevações da PTM e redução de J20, até a saída da faixa de filtração dependente da PTM.
- ⑤, ⑦ e ⑧: períodos claramente identificados como exemplos de fluxo dependente da pressão, uma vez que redução do fluxo alvo seguido de retorno ao valor próximo ao anterior foi acompanhado de redução e elevação dos patamares das PTMs necessárias para obtenção desses fluxos. Esses períodos foram interrompidos por aquele indicado com ⑥, no qual a operação passou para o controle por PTM em função de desequilíbrio pontual.

Figura 21 – J20 e PTM do módulo W28 na corrida de 23/07 a 03/09/2010, com UETAR em regime transiente.

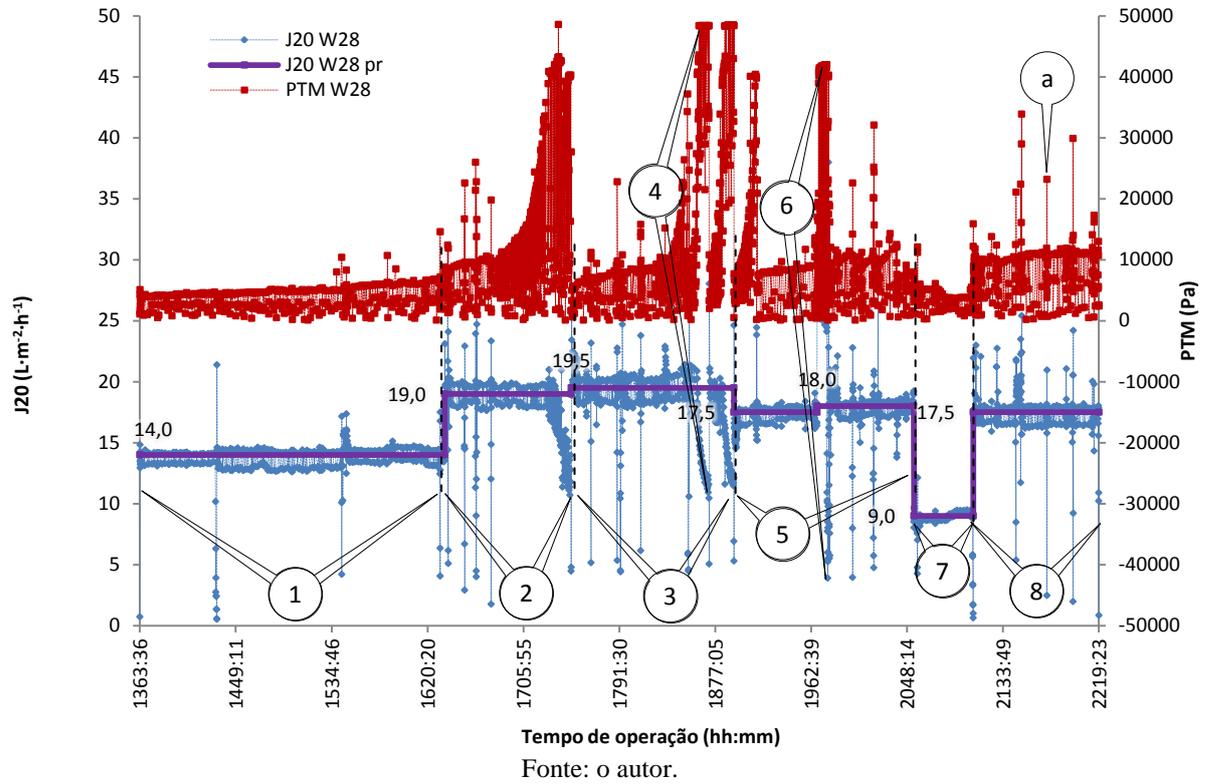
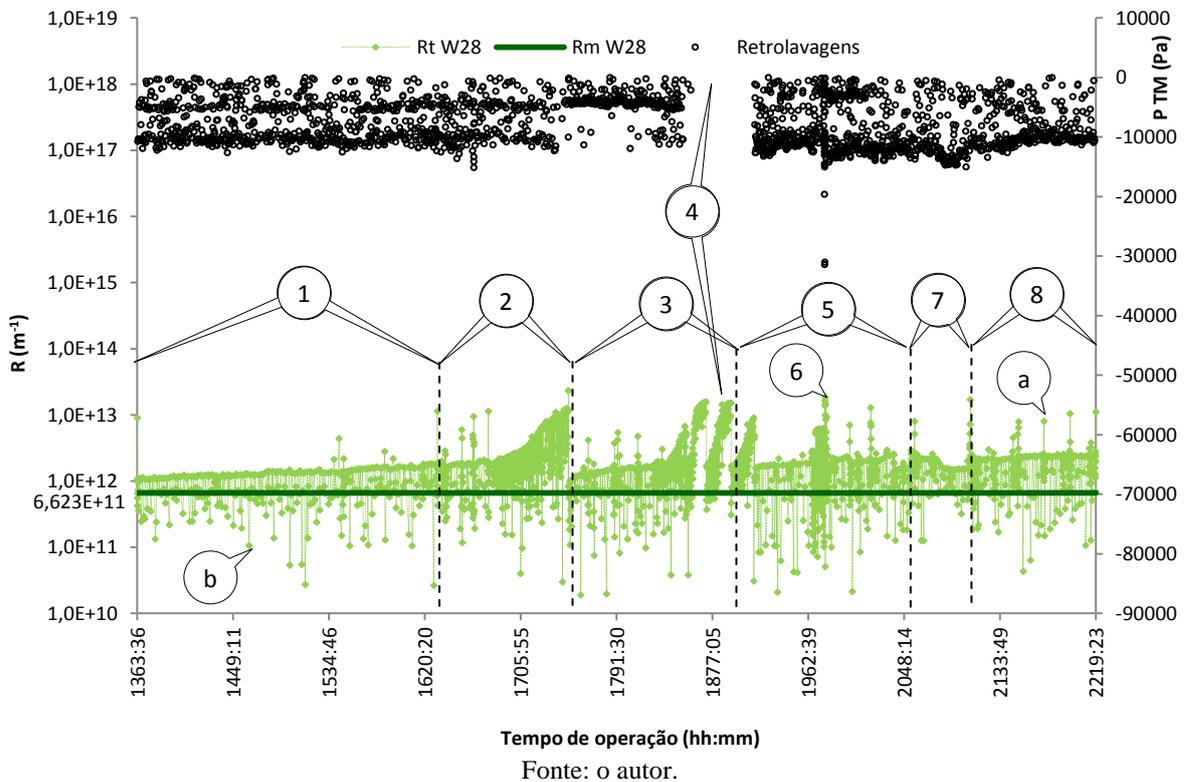


Figura 22 – Variações de R_t na corrida de 23/07 a 03/09/2010 do módulo W28 resultantes de PTM e J20 ilustrados na Figura 21, indicação da R_m e dos eventos de retrolavagem com as PTM atingidas.



A Figura 23 ilustra o comportamento de J20 e PTM da corrida de filtração do módulo W21 entre os dias 17/07 e 29/08/2010, enquanto a Figura 24 apresenta os eventos de retrolavagem e os valores de R_t calculados para esse período, no qual a UETAR operou em regime transiente. Seguem alguns comentários.

- ① : o J20 alvo de $19 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ resultou em elevação da PTM, gradual até 41h26' de operação e depois em salto, ao limite de segurança com consequentes interrupções na sucção e queda em J20
- ② : na sequência à limpeza física das membranas, aumento da densidade das retrolavagens permitiu estabilização do sistema com J20 alvo de $19 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ por 23h27', findo os quais, J20 alvo foi reduzido para $18 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e a PTM manteve mesma taxa de elevação gradual observada com o fluxo alvo anterior.
- ③ : estabilidade de operação do sistema com valor alvo de $14 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para J20 e elevação gradualmente da PTM depois de queda inicial decorrente da redução do fluxo alvo.
- ④ : período com diversos distúrbios pontuais que não impediram manutenção do fluxo alvo de $17 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ com elevação gradual da PTM, embora esta tenha se mantido em patamar inferior ao observado com J20 alvo de $14 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.
- ⑤ : elevação de J20 alvo para $19,5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ resultou em elevação gradual da PTM, com taxa superior a observada nos valores alvos anteriores, seguido de saltos da PTM, indicados pelo marcador ⑥, em período no qual, sem causa aparente, não foram observadas retrolavagens.
- ⑦ e ⑨ : períodos com comportamento típico de fluxo dependente da pressão, uma vez que elevação e reduções do fluxo alvo foram acompanhados de elevação e redução dos patamares das PTMs, com distúrbios pontuais como o indicado pelo marcador ⑧, no qual a operação passou para o controle por PTM.

Figura 23 – Resumo dos dados de fluxo e pressão transmembrana observados na corrida do módulo W21 no período entre 17/07 e 29/08/2010, com operação da UETAR em regime transiente.

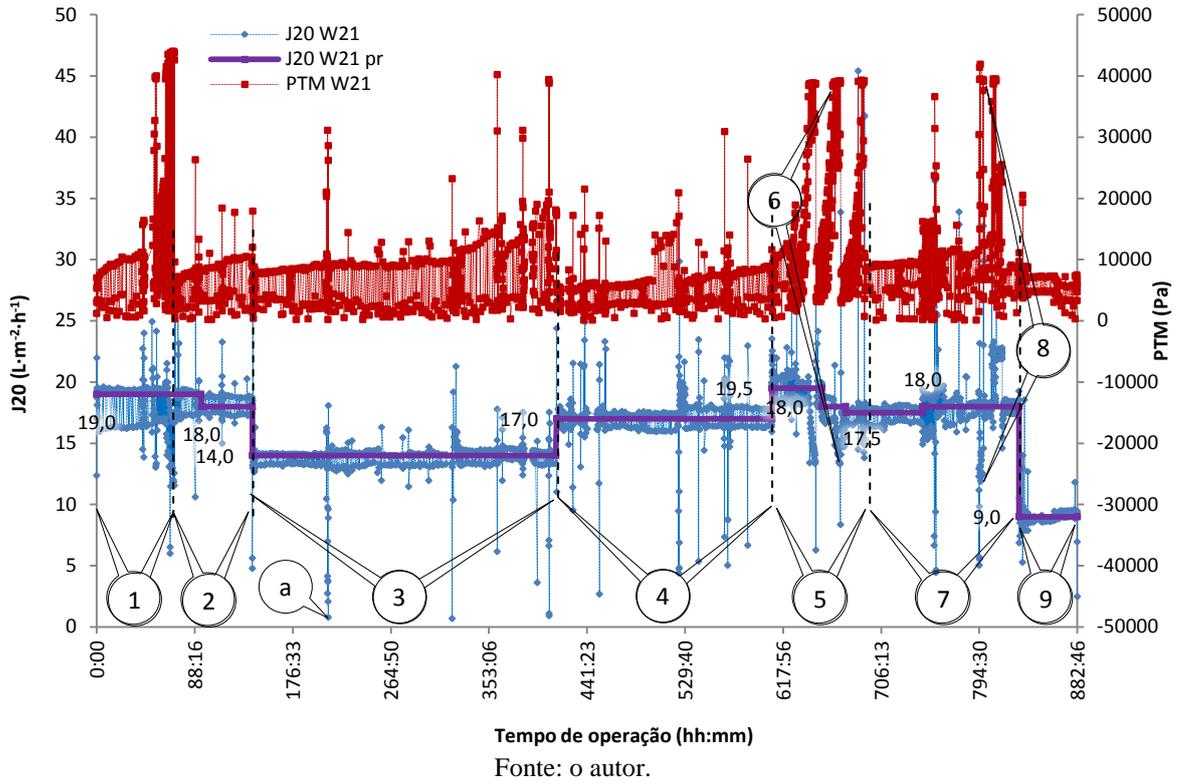
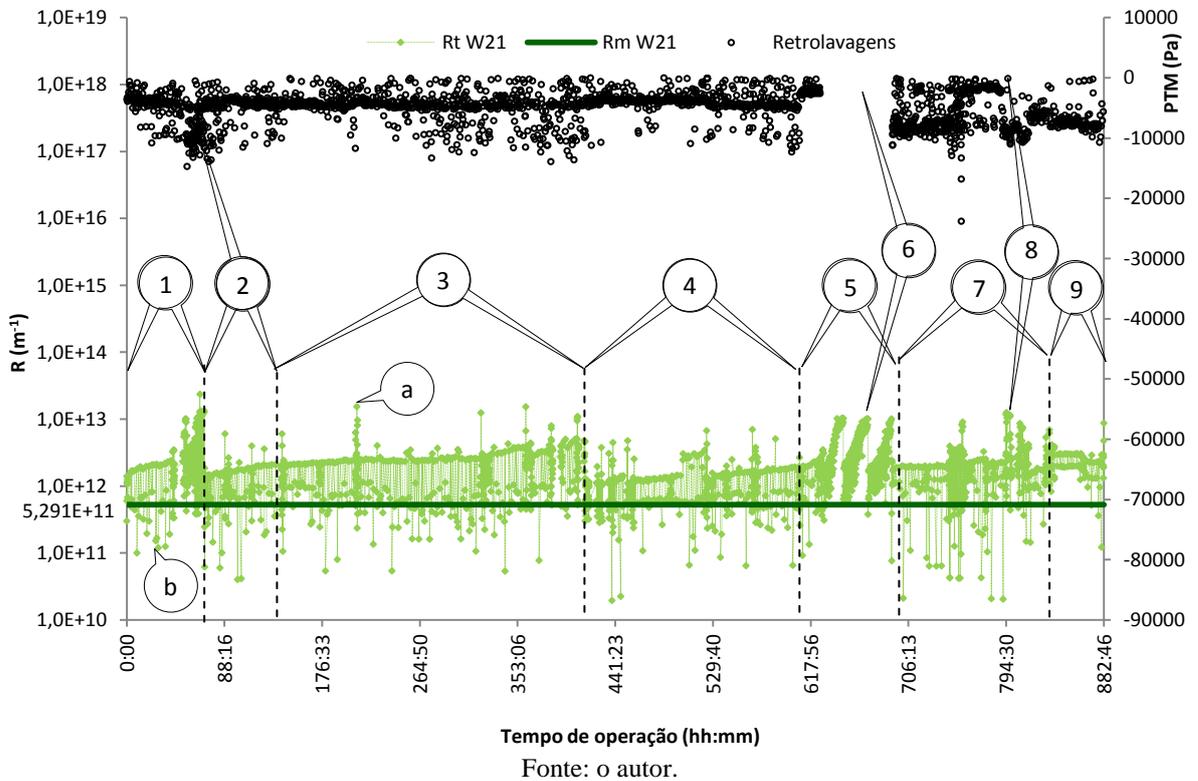


Figura 24 – Resumo dos valores de Rt resultantes de J20 e PTM apresentados na Figura 23, eventos de retrolavagem e indicação da Rm do módulo W21 para o período entre 17/07 a 29/08/2010.



O desempenho do módulo M0 na corrida de filtração entre 02 e 23/07/2010, com TDH estacionário até 329 h e transiente na sequência, tem J20 e PTM ilustrados na Figura 25, retrolavagens e R_t na Figura 26. Algumas indicações nessas figuras recebem comentários.

- ① e ②: eventos equivalentes aos indicados com os marcadores ⑦ e ⑧ nas Figuras 19 e 20, da corrida de filtração do módulo W28 entre os dias 11/05 e 17/07/2010, relativos a interrupções do suprimento de ar comprimido, mas com uma diferença significativa. Nos períodos indicados, os eventos de retrolavagem tiveram a mesma frequência em ambos os módulos, porém foram mais efetivos em termos da inversão do valor de PTM aplicada no módulo M0, aspecto esse indispensável para a relaxação das membranas e da torta, e que resultou em menor redução do fluxo obtido na faixa em que este é independente da PTM.
- ③: o fluxo alvo de $16 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ foi obtido com manutenção da PTM em patamar estável e valor máximo de 12.600 Pa. Ao elevar-se esse alvo para $18 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, a PTM apresentou elevação gradual até novo patamar de valor máximo 22.000 Pa, patamar este que foi elevado por distúrbios decorrentes de redução da densidade de retrolavagens. Depois, o módulo foi submetido à limpeza física, o valor alvo de fluxo foi elevado a $21 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e a PTM se estabilizou em patamar com valor máximo de 18.900 Pa, inferior a do fluxo alvo de $18 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.
- ④: evento equivalente ao indicado com o marcador ⑨ das Figuras 19 e 20 relacionado à interrupção do suprimento de ar comprimido. Ao contrário do que foi observado no módulo W28, a manutenção da densidade de retrolavagens não foi suficiente para manter o fluxo próximo ao alvo, provavelmente pelo fato de que esse alvo era superior para o M0 e esse módulo requereu maior PTM aplicada do que o módulo W28, para mesmos valores de fluxo. Assim, a PTM superou o valor de segurança diversas vezes e o sistema interrompeu a sucção.
- ⑤: para J20 alvo de $20 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, a PTM apresentou elevação gradual. Ao reduzir esse alvo para $18 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, o patamar de PTM foi imediatamente reduzido e seguido de elevação gradual. Esse comportamento foi observado também quando o fluxo alvo foi reduzido a $16 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, no entanto, com alvo de $14 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ não se observou redução de patamar da PTM e seu valor máximo, 20.400 Pa, foi superior ao observado para alvo de $20 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 18.600 Pa, mesmo desconsideradas elevações pontuais como as indicadas com marcador ⑥.

Figura 25 – Resumo dos valores de J20 e PTM da corrida do módulo M0 entre 02 e 23/07/2010, com operação da UETAR prevista para estacionário até o ponto 329:00 e indicação de períodos sem aeração das membranas.

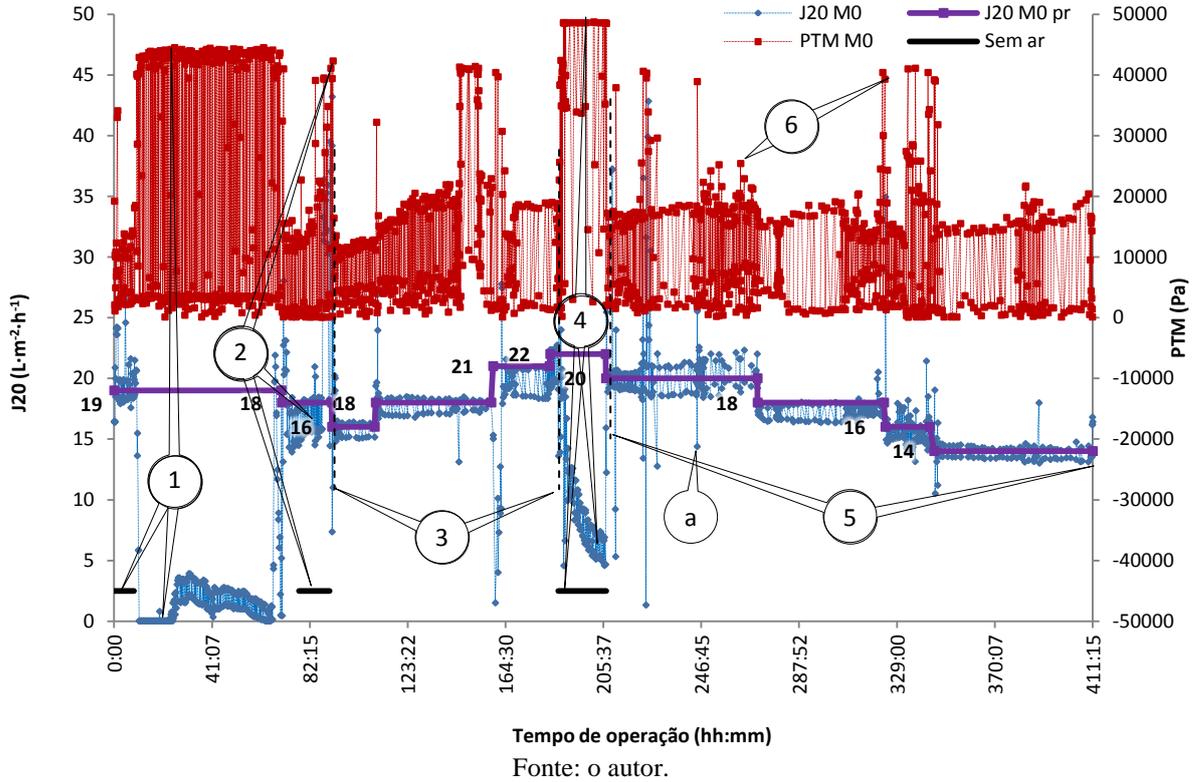
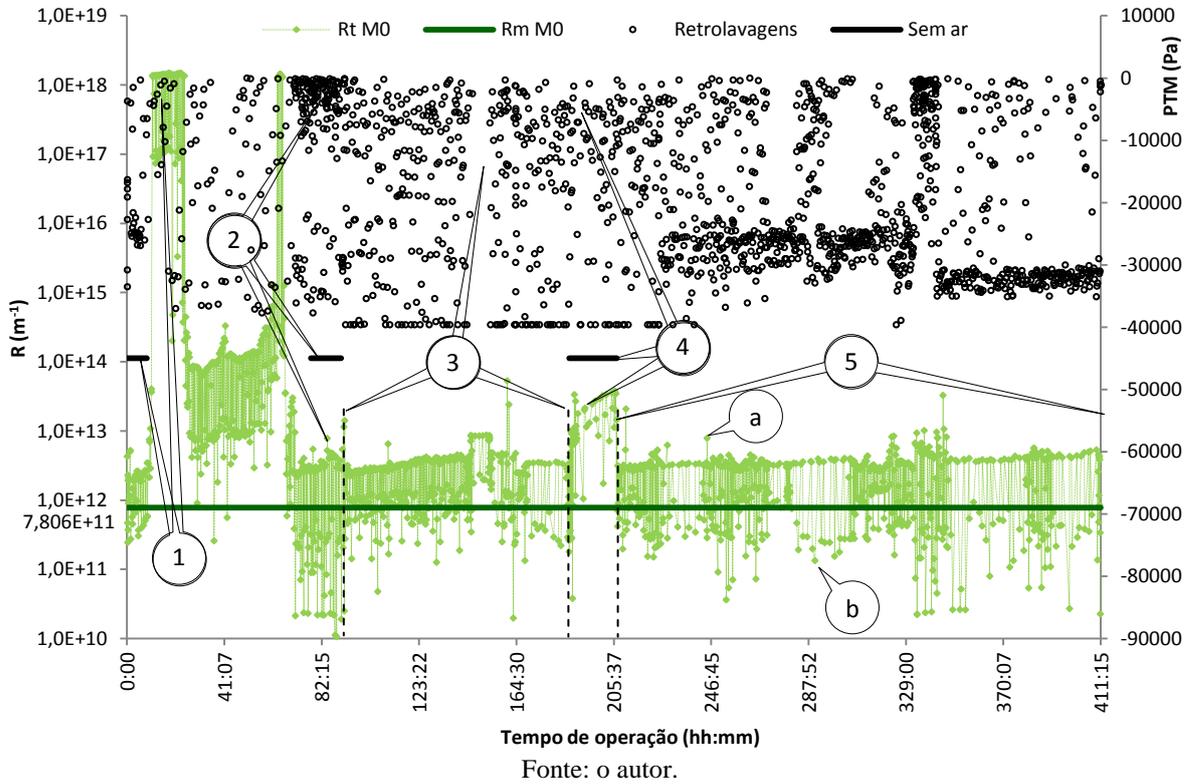


Figura 26 – Eventos de retrolavagem, indicação dos intervalos sem aeração das membranas e da Rm do módulo M0, além do resumo dos valores de Rt resultantes de J20 e PTM indicados na Figura 25.



4.3.1 Desempenho hidrodinâmico das membranas

O desempenho dos módulos de membranas no período de operação da UETAR foi irregular, mas de forma geral o primeiro aspecto claramente identificado é a importância do ajuste dos mecanismos de retrolavagem, relaxação e aeração das membranas para manutenção da resistência total à filtração em valores que correspondam à estabilidade de fluxo na faixa pressão – dominante.

Sempre que os mecanismos de retrolavagem, relaxação e aeração, por qualquer motivo, não operaram na forma programada, a resistência total a filtração elevou-se bruscamente em função da espessura da torta formada sobre as membranas, a filtração passou para a faixa de permeação independente da pressão e a condição normal de operação somente foi restabelecida depois da intervenção do operador, normalmente com execução dos procedimentos de limpeza física dos módulos.

A aeração forçada aplicada ao entorno das membranas permite redução da espessura da torta e será tanto mais eficiente neste propósito quanto mais efetiva for a força cisalhante resultante do fluxo multifase, assim entendido como a intermitência entre as bolhas de ar e o licor, sobre a superfície das membranas.

Dois fatores são determinantes para essa efetividade: a vazão de ar insuflada e a extensão dos segmentos de membranas atingidos pelo fluxo das bolhas de ar.

Segundo Henshaw et al (1998) e Mahendran et al (2002), a vazão de ar por segmento de membrana deve estar na faixa de 1,4 a 4,2 mL·s⁻¹ para que seja efetiva para fluxo multifase sobre a superfície das membranas. Durante a operação da UETAR, a vazão de ar variou entre 400 e 500 nL·h⁻¹, que equivale à faixa entre 1,5 e 2,0 mL·s⁻¹ por segmento para os módulos W21 e W28, para que não houvesse turbulência em excesso no R5 que expulsasse a biomassa.

Quando as membranas dos módulos tem disposição vertical, percebe-se tendência de as bolhas de ar insuflado percorrer a interface membranas / licor desde o ponto em que entram em contato com essa interface até a extremidade superior dos módulos.

Assim, quanto mais homogêneo e próximo à base dos módulos for distribuído o fluxo de ar, maior a eficiência desse mecanismo em minimizar a espessura da torta formada na superfície externa dessas membranas.

A retrolavagem por sua vez, também contribui para diminuir a espessura da torta, já que o fluxo em sentido inverso remove partículas depositadas sobre e/ou no interior dos poros e contribui para reduzir a adesão da torta à superfície das membranas, mas sua função mais impactante é promover a relaxação do conjunto membranas - torta, reduzindo assim os efeitos de compressão, principalmente da torta, e o aumento da resistência à filtração dela decorrente.

Dois exemplos da importância da retrolavagem são os indicados pelos marcadores ⑧ e ⑨ da Figura 20, do módulo W28, e ② e ④ da Figura 26, do módulo M0. Os marcadores ⑧ e ② correspondem a um mesmo evento de 12 horas sem aeração, assim como ⑨ e ④ se referem a outro evento coincidente de 22 horas sem aeração.

Além da interrupção da aeração, nos eventos ⑧ e ④ se observa redução da densidade de retrolavagens e essa combinação elevou R_t a valores superiores aos observados nos eventos ⑨ e ② onde a densidade de retrolavagens permaneceu normal.

O segundo aspecto observado nos gráficos que ilustram as corridas de filtração a que foram submetidos os módulos é a confirmação de que para qualquer fluxo alvo estabelecido, a PTM aplicada apresenta tendência à elevação ao longo do tempo.

Um exemplo típico é o desempenho do módulo W28 no período indicado com o marcador ① na Figura 21 onde, em aproximadamente 268 horas de operação, a PTM aplicada para manter J_{20} de $14 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ foi elevada de 4.300 Pa para 7.000 Pa.

Essa observação aponta para a abordagem na qual a relação fluxo – pressão críticos sofre influência do tempo de operação, logo esses valores obtidos em ensaios específicos de curto prazo podem ser enganosos quando aplicados em condições operacionais.

É possível que uma abordagem mais adequada para a aplicação do conceito de fluxo crítico em condições operacionais seja considerar o gradiente da PTM aplicada para obtenção desse fluxo em termos de tendência, ou seja, se, ao longo do tempo, a tendência à elevação da PTM aplicada para obtenção de qualquer fluxo é inevitável, então, se para a obtenção de determinado fluxo se observe aumento da taxa de crescimento ou salto da PTM aplicada que inviabilize a manutenção desse fluxo, é possível que ele esteja acima do crítico.

No entanto, para qualquer avaliação definitiva é fundamental observar as condições operacionais no momento em que o aumento da PTM aplicada foi identificado.

Exemplos disso estão nas faixas indicadas pelos marcadores ③ e ⑤ na Figura 21. Para ③, os saltos da PTM, indicados por ④, foram consequência da interrupção da

retrolavagem no período entre 1857h42' e 1914h54'. Já no caso indicado por ⑤, percebe-se que para J20 alvo de 17,5 e 18,0 L·m⁻²·h⁻¹, o salto da PTM decorreu de distúrbios pontuais.

Outro exemplo são as primeiras 495 horas de operação da corrida do módulo W28 ilustrada na Figura 19. Nesse período, houve estabilidade de sucção para J20 alvo de 20 L·m⁻²·h⁻¹ e com gradiente de PTM entre 5.200 e 8.600 Pa, que, em decorrência de diversos distúrbios, não pode mais ser obtida nem com redução de J20 alvo para 19 L·m⁻²·h⁻¹.

Assim, observado o desempenho dos módulos W28 e W21 durante todo o período de operação da UETAR, pode-se sugerir que J20 ≈ 17,5 L·m⁻²·h⁻¹ obtido com gradiente de PTM entre 5.500 e 9.000 Pa tenha sido o fluxo máximo obtido para estabilidade da sucção.

O módulo M0, em operação estável, demandou maior PTM quando comparado com W21 e W28, para mesmos valores de fluxo, durante toda a corrida ilustrada na Figura 25.

Além disso, ao longo de 205 horas de operação indicadas com o marcador ⑤ na Figura 25, houve redução deliberada do valor de J20 alvo, de 20 para 14 L·m⁻²·h⁻¹, que não se refletiu na redução dos valores de PTM, que se manteve estável com valores entre 17.000 e 20.400 Pa, exceto em elevações pontuais como as indicadas pelo marcador ⑥, ou seja, nesse período o crescimento da Rt não foi desencadeado por elevações de fluxo.

Dessa observação resulta também a conclusão de que o fluxo máximo obtido para estabilidade de sucção na corrida de filtração de M0 foi J20 ≈ 14 L·m⁻²·h⁻¹ obtido com gradiente de PTM entre 5.500 e 9.000 Pa.

Quando se compara o desempenho dos módulos W21, W28 e M0 durante a operação da UETAR, fica claro que a evolução da Rt é significativamente diferente no terceiro em relação aos dois primeiros.

Uma explicação para esta diferença pode ser a mesma hipótese atribuída as diferenças de comportamento observadas nos módulos W21, W28 e M12 submetidos a ensaios de filtração com água limpa, ou seja, as membranas dos dois primeiros atingem estabilidade de compactação com menos tempo de operação do que as membranas M0 e M12, que por sua vez apresentam instabilidade e aumento da Rm ao longo do tempo de filtração.

Com o objetivo de relacionar a influência de características do licor, principalmente quanto as EPS, sobre o desempenho das membranas na operação da UETAR, estabeleceu-se a razão entre a resistência total, Rt, e a resistência intrínseca da membrana, Rm, como

parâmetro comparativo de magnificação desse desempenho e que reflete o incremento à R_m observado durante o período de operação.

A Tabela 15 apresenta os valores de R_t , R_m e R_t/R_m do módulo W28 para as datas onde houveram resultados analíticos de caracterização do licor. Esse módulo foi escolhido como base para o cálculo de R_t/R_m , pois foi utilizado em toda a operação da UETAR, exceto entre os dias 18 e 22/07. Para esse período, representado pelo dia 21/07, os valores de R_t e R_m considerados foram os do módulo W21.

Se essa substituição pontual não é ideal, também não é inválida, pois representa 1/11 do total de amostras, o parâmetro comparativo é a razão R_t/R_m do módulo em questão, W21 e W28 têm as mesmas características construtivas e ambos apresentaram valores estáveis de R_m no início e no final da operação.

Tabela 15 – Valores de R_t e da resistência intrínseca (R_m) e da razão entre R_t e R_m dos módulos de membranas nas datas onde foram efetuadas amostragens para análises de HO e EPS.

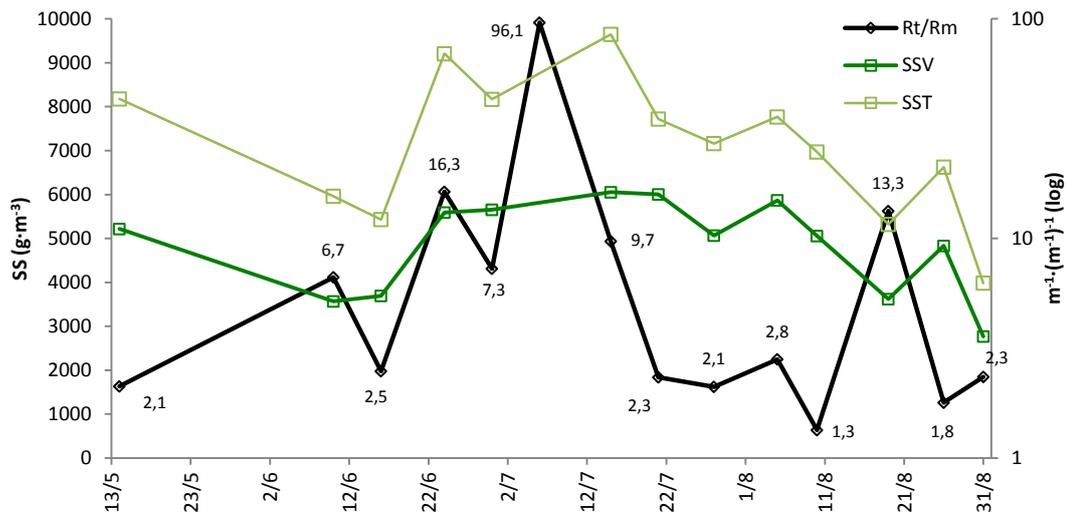
Regime	Data	Módulo	R_t (m^{-1})	R_m (m^{-1})	R_t/R_m
Estacionário	14/05	W28	$1,255 \cdot 10^{12}$	$5,917 \cdot 10^{11}$	2,1
	10/06	W28	$3,940 \cdot 10^{12}$	$5,917 \cdot 10^{11}$	6,7
	16/06	W28	$1,472 \cdot 10^{12}$	$5,917 \cdot 10^{11}$	2,5
	24/06	W28	$9,651 \cdot 10^{12}$	$5,917 \cdot 10^{11}$	16,3
	30/06	W28	$4,308 \cdot 10^{12}$	$5,917 \cdot 10^{11}$	7,3
	06/07	W28	$5,685 \cdot 10^{13}$	$5,917 \cdot 10^{11}$	96,1
	15/07	W28	$5,744 \cdot 10^{12}$	$5,917 \cdot 10^{11}$	9,7
Transiente	21/07	W21	$1,234 \cdot 10^{12}$	$5,291 \cdot 10^{11}$	2,3
	28/07	W28	$1,398 \cdot 10^{12}$	$6,623 \cdot 10^{11}$	2,1
	05/08	W28	$1,866 \cdot 10^{12}$	$6,623 \cdot 10^{11}$	2,8
	10/08	W28	$8,879 \cdot 10^{11}$	$6,623 \cdot 10^{11}$	1,3
	19/08	W28	$8,829 \cdot 10^{12}$	$6,623 \cdot 10^{11}$	13,3
	26/08	W28	$1,184 \cdot 10^{12}$	$6,623 \cdot 10^{11}$	1,8
	31/08	W28	$1,551 \cdot 10^{12}$	$6,623 \cdot 10^{11}$	2,3

Fonte: o autor.

Em muitos casos, as concentrações de SST/SSV são características do licor que exercem influência decisiva sobre R_t , porém na operação da UETAR entre maio e setembro de 2010, isso não foi comprovado, pois conforme ilustrado na Figura 27, em que são apresentados os valores de R_t/R_m , com eixo em escala logarítmica, e as concentrações de SST e SSV, não é possível identificar correlação entre esses valores.

É possível que as baixas concentrações de SST/SSV, quando comparadas, por exemplo, as citadas por Ünlü et al. (2005), 24.000 a $70.000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ e 13.000 a $34.500 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, respectivamente, tenham contribuído para a essa falta de correlação aparente.

Figura 27 – Representação gráfica do comportamento de SST, SSV e Rt/Rm durante operação da UETAR.



Fonte: o autor.

4.4 ANÁLISE DAS IMAGENS DAS MEMBRANAS AO MEV

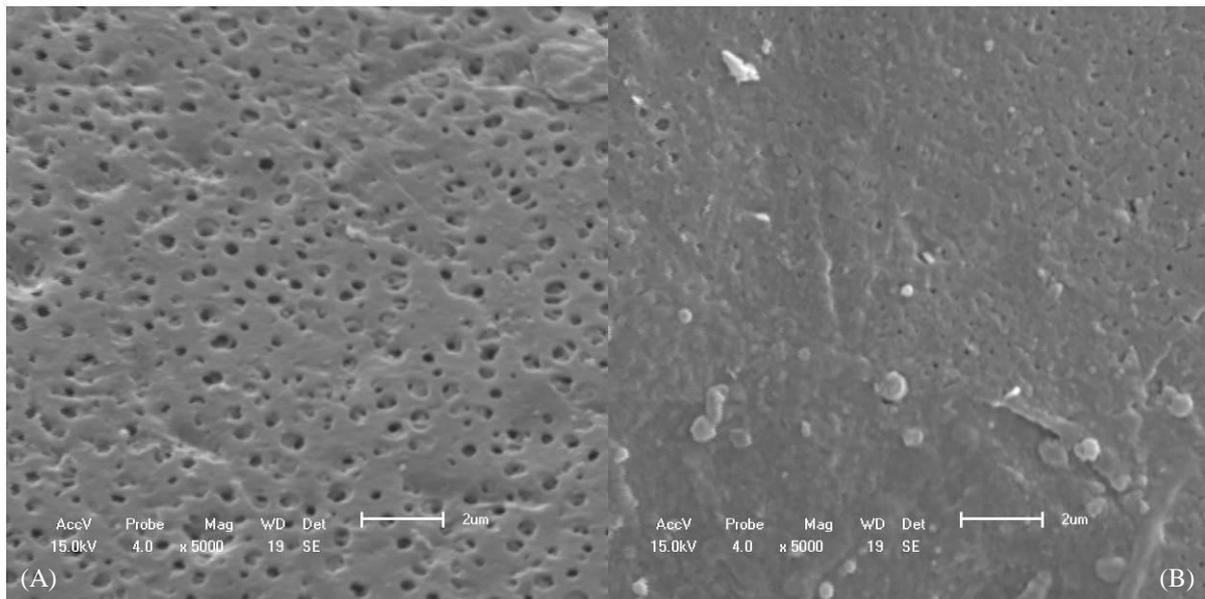
Fragmento de membrana nova do mesmo lote utilizado na fabricação do módulo M12 e com as mesmas características das do módulo M0, e fragmentos das membranas dos módulos W21 e M12 depois do uso foram submetidos à microscopia eletrônica de varredura.

Membranas do módulo M0 não foram submetidas ao MEV, pois o número de membranas rompidas ao final da corrida de filtração inviabilizou a realização de limpeza química completa de forma que a real condição de limpeza dessas membranas era desconhecida, logo a comparação das imagens dessas membranas com as de outras que passaram pelo processo completo de limpeza seria incoerente.

Nas imagens do topo do fragmento da membrana W21 não foi possível identificar os poros da camada filtrante, uma vez que a resolução do MEV permite identificar dimensões mínimas de 0,16 μm e, segundo informações do fabricante, esses poros apresentam diâmetros médios de 0,04 μm , por isso essas imagens não são apresentadas.

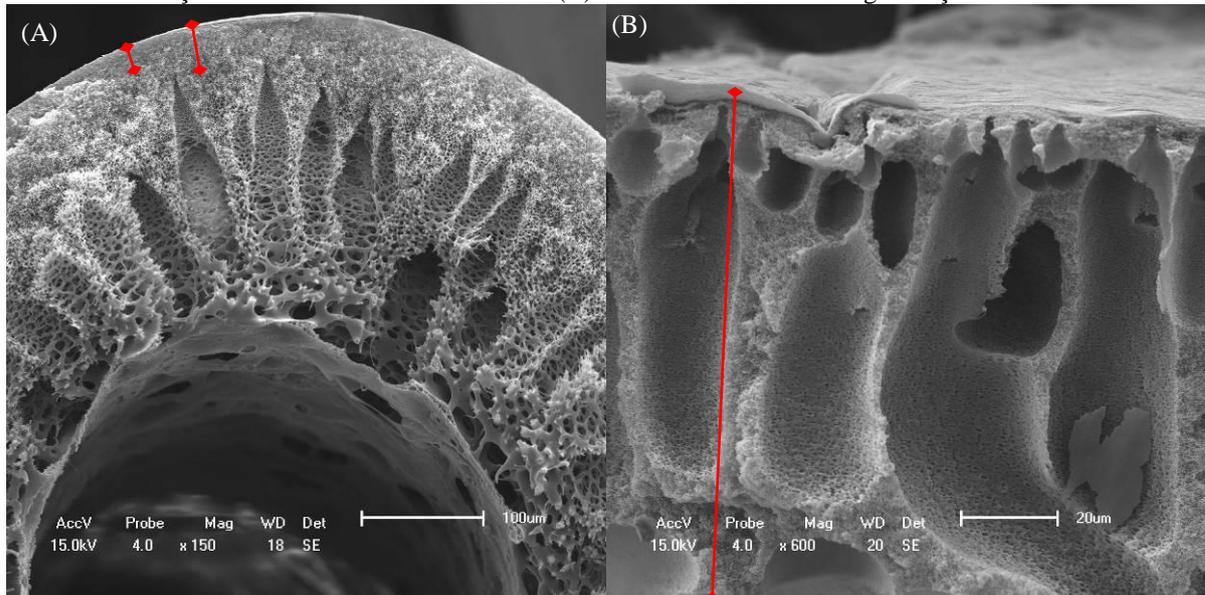
Na Figura 28 é possível observar os poros da membrana nova (A) e da M12 depois do uso (B), sendo que nesta última não é possível observar profundidade na maioria desses poros, sugerindo proximidade entre as camadas filtrantes superficial e subsuperficial. Essa proximidade aparente pode ser resultado da compactação da membrana.

Figura 28 – Imagens de topo dos segmentos de membrana nova (A) e de M12 (B) obtidas com MEV em magnificação de 5000×, onde se observa poros com diâmetros variando entre 0,2 μm e 0,8 μm .



Fonte: LMEV UCS.

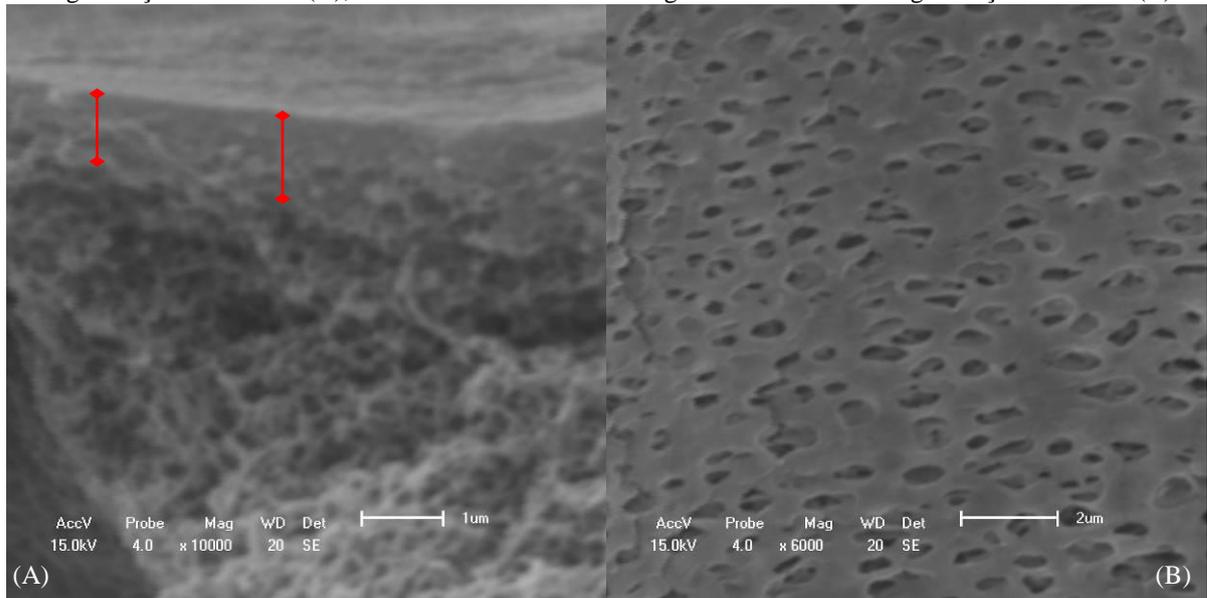
Figura 29 – Detalhes das seções transversais da membrana M12 (A), obtida com MEV em magnificação de 150× com indicação da espessura aparente da camada filtrante e aumento da porosidade nas subcamadas em direção ao lúmen e da membrana W21 (B) obtida com MEV em magnificação de 600×.



Fonte: LMEV UCS.

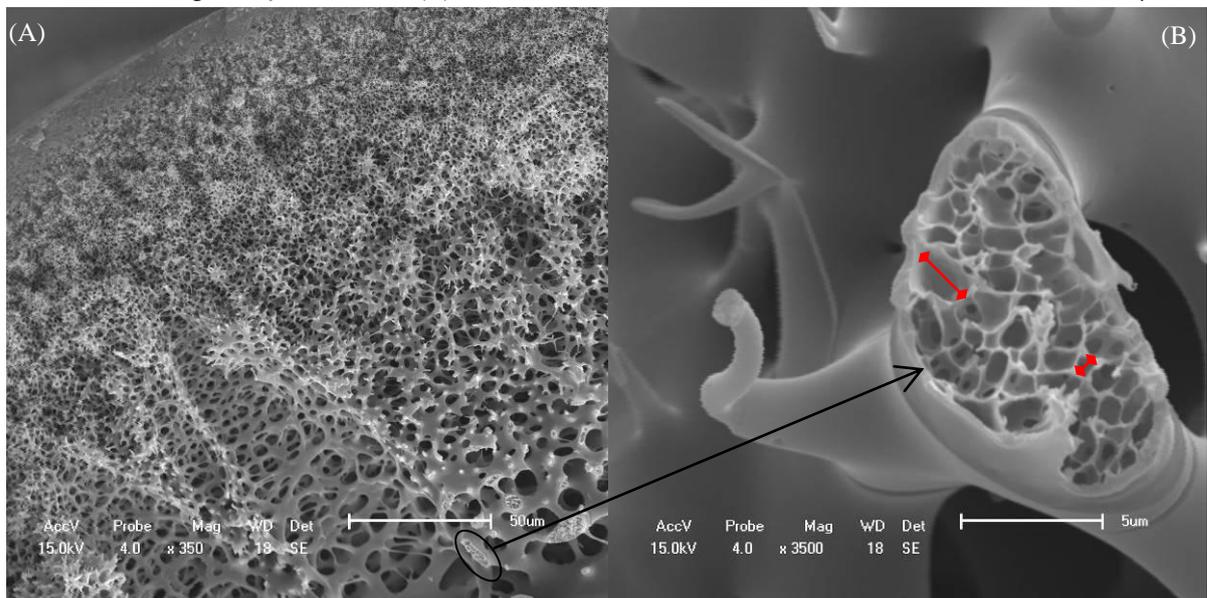
Na Figura 30 é possível observar a microestrutura das paredes da membrana W21 cujas cavidades apresentam diâmetros variando entre 0,8 e 1,1 μm , enquanto que na Figura 31 se observa que as cavidades da microestrutura da membrana M12 apresentam diâmetros aparentes que variam entre 1,25 e 2,50 μm .

Figura 30 – Imagens da secção transversal da membrana W21, com detalhe para camada filtrante, obtida com magnificação de 10000× (A), e da microestrutura desse fragmento obtida com magnificação de 6000× (B).



Fonte: LMEV UCS.

Figura 31 – Imagem da secção transversal de fragmento de membrana M12 obtida com MEV em magnificação de 350× identificando a estrutura da subcamada (A) e detalhe da estrutura interna dessa subcamada em imagem obtida com magnificação de 3500× (B) onde se identificam cavidades com diâmetros entre 1,25 e 2,50 µm.



Fonte: LMEV UCS.

Apesar do material construtivo das membranas M12 e W21 ser o mesmo e ambas serem assimétricas, conforme identificado na Figura 29, a existência de camada suporte na membrana W21 associada às diferenças estruturais evidenciadas nas imagens das secções transversais dessas membranas sugerem que, sob mesmas condições operacionais, membranas com características estruturais iguais a W21, sejam menos suscetíveis aos efeitos de compactação e apresentem valores mais estáveis de R_m do que aquelas iguais a M12.

Dentre essas diferenças estão a subcamada mais tortuosa e com menor densidade de vazios em M12 do que em W21 (Figura 29), maior espessura aparente da camada filtrante de M12, de 30 a 45 μm (Figura 29 A), ante W21, de 1,0 a 1,5 μm (Figura 30 A) e maiores dimensões das cavidades da microestrutura das paredes de M12 do que nas da W21.

É provável que essas diferenças nas características construtivas tenham importância decisiva nos valores mais elevados de R_t do módulo M0, observados durante a operação da UETAR, e de R_m do módulo M12 (Tabela 13), quando comparados aos mesmos valores dos módulos W21 e W28.

Além disso, essas diferenças justificariam também a instabilidade e o aumento dos valores de R_m do módulo M12 observados nos ensaios para determinação da permeabilidade com água limpa ilustrados na Figura 15 e listados na Tabela 13.

4.5 DISCUSSÃO DO MÉTODO ANALÍTICO ADOTADO PARA DETERMINAÇÃO DE PROTEÍNAS E ÁCIDOS HÚMICOS.

Para ensaios colorimétricos de espectrofotometria UV visível, tais como os realizados com os extratos de EPSs, EPSfr e EPSfo para determinação de ácidos húmicos e proteínas, submete-se soluções padrão de concentrações conhecidas à leitura da absorbância (a) e com esses valores se obtêm curva padrão cuja equação permite obter a concentração do composto em questão nas amostras submetidas à análise.

No caso específico da análise dos ácidos húmicos e proteínas pelo método de Lowry et al. (1951) modificado por Frolund et al. (1995), são necessárias mais do que uma curva de calibração, já que a absorbância de ambos contribui para a absorbância total. Assim, segundo recomendações desses autores e depois de ensaios preliminares, definiu-se que seriam obtidas cinco curvas padrão conforme indicado na Tabela 16.

Os valores de absorbância lidos em espectrofotômetro UV vis com $\lambda = 750 \text{ nm}$ nas soluções padrão com as concentrações da Tabela 16, submetidas à reação FC na presença e ausência de sulfato de cobre estão na Tabela 17, assim como a absorbância relativa (aR) calculada pela razão entre a absorbância sem cobre e com cobre, para determinar a fração da cromatogênese do BSA obtida sem sulfato de cobre.

As lacunas observadas Tabela 17 se referem a valores de absorvância das soluções padrão BSA + AH inferiores aos da solução padrão BSA ou distantes da linha de tendência das concentrações em função da absorvância.

Tabela 16 – Concentrações ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) do primeiro conjunto de curvas padrão traçadas para análises de ácidos húmicos e proteínas em extratos de EPS.

BSA	AH	BSA+AH		BSA+AH		BSA+AH	
10,0	2,5	10,0	20,0	10,0	12,50	10,0	5,0
25,0	7,5	25,0	20,0	25,0	12,50	25,0	5,0
50,0	12,5	50,0	20,0	50,0	12,50	50,0	5,0
75,0	17,5	75,0	20,0	75,0	12,50	75,0	5,0
100,0	22,5	100,0	20,0	100,0	12,50	100,0	5,0
125,0	27,5	125,0	20,0	125,0	12,50	125,0	5,0
150,0	32,5	150,0	20,0	150,0	12,50	150,0	5,0
175,0	37,5	175,0	20,0	175,0	12,50	175,0	5,0
200,0		200,0	20,0	200,0	12,50	200,0	5,0

Fonte: o autor.

Tabela 17 – Valores de absorvâncias para as concentrações padrão com BSA da Tabela 16.

BSA ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	BSA			BSA + AH 20			BSA + AH 12,5			BSA + AH5			\bar{X} BSA+AH		
	a sem	a com	aR	a sem	a com	aR	a sem	a com	aR	a sem	a com	aR	a sem	a com	aR
10,0	0,019	0,075	0,260	0,092			0,072	0,142	0,509	0,046	0,125	0,367	0,070	0,133	0,438
25,0	0,052	0,177	0,295	0,118	0,301	0,393	0,100	0,250	0,400	0,077	0,217	0,356	0,098	0,256	0,383
50,0	0,093	0,328	0,284	0,155	0,432	0,360	0,158	0,439	0,360	0,120	0,400	0,300	0,144	0,423	0,340
75,0	0,132	0,462	0,285	0,203	0,615	0,329	0,191	0,583	0,327	0,181	0,536	0,338	0,192	0,578	0,331
100,0	0,162	0,589	0,275	0,245	0,703	0,348	0,247	0,672	0,367	0,239	0,685	0,348	0,243	0,687	0,354
125,0	0,218	0,724	0,301	0,293	0,776	0,377	0,279	0,851	0,328	0,307	0,849	0,361	0,293	0,825	0,355
150,0	0,266	0,883	0,301	0,322	0,831		0,317	0,946	0,335	0,344	0,980	0,351	0,328	0,919	0,343
175,0	0,311	0,974	0,319	0,373	0,996	0,374	0,364	1,060	0,344	0,359	1,080	0,333	0,366	1,045	0,350
200,0	0,340	1,151	0,295	0,395			0,419	1,095	0,383	0,407	1,190	0,342	0,407	1,143	0,362
\bar{aR}_p			0,290			0,364			0,355			0,344			0,354

Fonte: o autor.

As soluções padrão de BSA sem AH apresentaram absorvância relativa média (\bar{aR}_p) de 0,29, ou seja, sem sulfato de cobre a reação FC para BSA produziu 29% da cor produzida na presença do sal e para as soluções padrão BSA + AH a média da \bar{aR}_p foi 0,354 (Tabela 17), de forma que a cromatogênese do AH também foi incrementada pelo sulfato.

Para as soluções padrão AH (Tabela 18), excluído o ponto 2,5 visto que aR desse ponto está muito distante das aRs dos demais pontos, obteve-se \bar{aR}_{ah} de 1,055, ou seja na presença de sulfato de cobre a cromatogênese foi 5,5% inferior a observada na ausência desse sal e, apesar dessa diferença estar próxima a margem de erro de análises colorimétricas, chamou a atenção o fato de este comportamento ser oposto ao das soluções BSA+AH.

Tabela 18 – Valores de absorvância para as concentrações padrão AH da Tabela 16.

AH (g·m ⁻³)	a sem	a com	aR	\bar{X} a s/c
2,5	0,015	0,006	2,556	0,011
7,5	0,032	0,028	1,125	0,030
12,5	0,054	0,049	1,113	0,051
17,5	0,068	0,068	0,995	0,068
22,5	0,082	0,080	1,015	0,081
27,5	0,095	0,095	1,005	0,095
32,5	0,106	0,097	1,088	0,101
37,5	0,114	0,109	1,046	0,112
\overline{aRah}			1,055	

Fonte: o autor.

Diante desses dados, a primeira observação foi que, ou havia erros analíticos ou a afirmação de Frolund et al. (1995) de que a cromatogênese do BSA na ausência de sulfato de cobre seria 20% da observada na presença desse sal e de que a cromatogênese do AH não seria afetada pelo cobre, não se aplicava em todas as circunstâncias.

A segunda observação foi que a amplitude da faixa de linearidade da linha de tendência de AH (g·m⁻³) f(a) é aproximadamente 1/10 da observada para BSA (g·m⁻³) f(a), o que exige ajuste nas diluições das amostras para que as absorvâncias lidas resultem em absorvâncias relativas abrangidas pelas curvas padrão.

Diante disso, novas soluções padrão foram preparadas e submetidas ao procedimento para obtenção de curvas de calibração com o objetivo de verificar a reprodutibilidade dos comportamentos, o que efetivamente ocorreu, e obter faixa de concentrações cujos pontos ficassem o mais próximos possível da linha de tendência, o que consolidou as da Tabela 19.

Tabela 19 – Concentrações (g·m⁻³) para conjunto consolidado de curvas padrão traçadas para análises de ácidos húmicos e proteínas em extratos de EPS.

BSA	AH	BSA+AH		BSA+AH		BSA+AH	
2,5	1,0	2,5	15,0	2,5	10,0	2,5	5,0
5,0	3,0	5,0	15,0	5,0	10,0	5,0	5,0
10,0	5,0	10,0	15,0	10,0	10,0	10,0	5,0
15,0	7,0	15,0	15,0	15,0	10,0	15,0	5,0
20,0	10,0	20,0	15,0	20,0	10,0	20,0	5,0
30,0	15,0	30,0	15,0	30,0	10,0	30,0	5,0
40,0	20,0	40,0	15,0	40,0	10,0	40,0	5,0
60,0	25,0	60,0	15,0	60,0	10,0	60,0	5,0
80,0	30,0	80,0	15,0	80,0	10,0	80,0	5,0
100,0		100,0	15,0	100,0	10,0	100,0	5,0

Fonte: o autor.

As absorvâncias lidas para as soluções de BSA e BSA+AH estão na Tabela 20. Desses valores, excluídos os pontos 2,5 e 5,0 cujas aR estão distantes da média dos demais pontos, obteve-se \overline{aRp} de 0,264, ou seja sem sulfato de cobre a reação FC para BSA produziu 26,4% da cor produzida na presença do sal. Para as soluções padrão BSA + AH a média da \overline{aRp} foi 0,359 de forma que cromatogênese do AH também foi incrementada pelo sulfato.

Com os valores de absorvância das soluções padrão AH na presença e na ausência de sulfato apresentados na Tabela 21, excluído o ponto 1,0, obteve-se \overline{aRah} de 0,929, ou seja, a cromatogênese na ausência do sulfato foi de 92,9% da observada na presença desse sal.

Tabela 20 – Valores de absorvância para as concentrações padrão com BSA da Tabela 19.

BSA (g·m ⁻³)	BSA			BSA + AH 20			BSA + AH 12,5			BSA + AH5			\bar{X} BSA+AH		
	a sem	a com	aR	a sem	a com	aR	a sem	a com	aR	a sem	a com	aR	a sem	a com	aR
2,5	0,005	0,025	0,200	0,061	0,076	0,796	0,038	0,058	0,659		0,051		0,049	0,062	0,728
5,0	0,008	0,043	0,188	0,069	0,096	0,723	0,045	0,068	0,662	0,012	0,063	0,190	0,042	0,076	0,525
10,0	0,021	0,070	0,300	0,074	0,132	0,561	0,056	0,104	0,538	0,023	0,099	0,227	0,051	0,112	0,442
15,0	0,027	0,110	0,245	0,084	0,169	0,498	0,062	0,137	0,454	0,035	0,130	0,265	0,060	0,145	0,406
20,0	0,036	0,143	0,248	0,092	0,205	0,449	0,072	0,165	0,434	0,043	0,157	0,271	0,069	0,176	0,385
30,0	0,048	0,187	0,257	0,114	0,304	0,373	0,083	0,237	0,349	0,056	0,213	0,261	0,084	0,251	0,328
40,0	0,064	0,268	0,238	0,133	0,336	0,396	0,101	0,296	0,342	0,077	0,275	0,280	0,104	0,302	0,339
60,0	0,105	0,382	0,274	0,167	0,461	0,362	0,142	0,393	0,362	0,117	0,383	0,304	0,142	0,412	0,343
80,0	0,142	0,516	0,276	0,200	0,579	0,345	0,180	0,522	0,345	0,149	0,491		0,176	0,531	0,345
100,0	0,176	0,637	0,276	0,235	0,690	0,340	0,209	0,635		0,187	0,598		0,210	0,641	0,340
\overline{aRp}			0,264			0,416			0,404			0,257			0,359

Fonte: o autor.

Tabela 21 – Valores de absorvância para as concentrações padrão AH da Tabela 19.

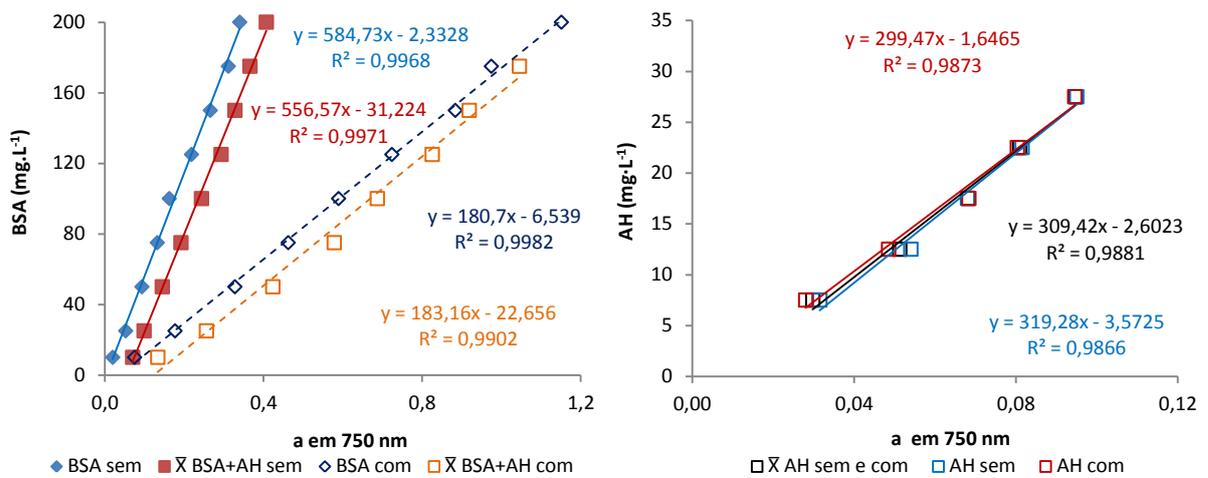
AH (g·m ⁻³)	a sem	a com	aR	\bar{X} a s/c
1,0		0,001		0,001
3,0	0,009	0,010	0,850	0,009
5,0	0,016	0,019	0,842	0,018
7,0	0,023	0,026	0,896	0,024
10,0	0,035	0,035	1,000	0,035
15,0	0,052	0,060	0,866	0,056
20,0	0,073	0,077	0,948	0,075
25,0	0,094	0,091	1,033	0,092
30,0	0,109	0,109	0,995	0,109
\overline{aRah}			0,929	

Fonte: o autor.

A reprodutibilidade dos comportamentos observados nas curvas padrão elaboradas, tais como o formato da linha de tendência concentrações/absorvâncias das quais as da Tabela 16 (Figura 32) e as consolidadas da Tabela 19 (Figura 33) são exemplos, indicam que o percentual de contribuição de proteínas e ácidos húmicos para a cromatogênese total varia de acordo com as condições analíticas.

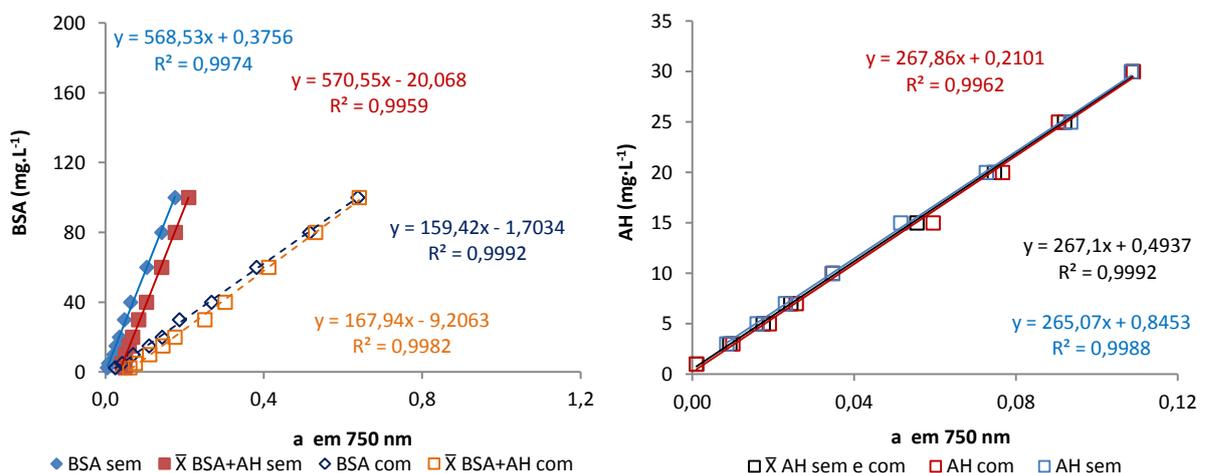
Dentre essas condições pode-se citar a resposta do espectrofotômetro UV visível, já que as curvas da Figura 32 foram obtidas com um da marca Thermo Spectronic modelo Genesis 2,5 and 2 PC enquanto que para as curvas da Figura 33 foi utilizado um da marca Micronal modelo 8582, os reagentes analíticos utilizados, e os compostos específicos adotados como padrões de proteínas e ácidos húmicos, até mesmo quando se comparam BSA e AH de mesmos fabricantes, mesmos lotes, porém utilizados em épocas diferentes.

Figura 32 – Curvas padrão de absorvância elaboradas com as concentrações da Tabela 16.



Fonte: o autor

Figura 33 – Curvas padrão de absorvância elaboradas com as concentrações da Tabela 19.



Fonte: o autor.

Assim, para contornar a influência das condições analíticas na cromatogênese total, elaborou-se o sistema de Equações de 25 a 27 que parte do sistema das Equações 15 a 18 proposto por Frolund et al. (1995) e admite que as absorvâncias relativas a cada composto na cromatogênese total sejam variáveis, ao contrário de fixas como no sistema desses autores.

$$a_{c/CuSO_4} = ap + aah \quad (15)$$

$$a_{s/CuSO_4} = (\overline{aRp} \times ap) + (\overline{aRah} \times aah) \quad (25)$$

$$ap = \frac{(\overline{aRah} \times a_{c/CuSO_4}) - a_{s/CuSO_4}}{(\overline{aRah} - \overline{aRp})} \quad (26)$$

$$aah = \frac{a_{s/CuSO_4} - (\overline{aRp} \times a_{c/CuSO_4})}{(\overline{aRah} - \overline{aRp})} \quad (27)$$

Onde:

$a_{c/CuSO_4}$ absorvância resultante da cromatogênese da reação FC na presença de sulfato de cobre;

$a_{s/CuSO_4}$ absorvância resultante da cromatogênese da reação FC na ausência de sulfato de cobre;

ap absorvância resultante da cromatogênese das proteínas;

aah absorvância resultante da cromatogênese dos ácidos húmicos.

\overline{aRp} média das absorvâncias relativas calculadas pela razão entre as absorvâncias resultantes da cromatogênese das proteínas nas soluções da curva padrão na ausência e na presença de sulfato de cobre;

\overline{aRah} média das absorvâncias relativas calculadas pela razão entre as absorvâncias resultantes da cromatogênese do AH nas soluções da curva padrão na ausência e na presença de sulfato de cobre.

Cabe ressaltar que a adequação às condições analíticas possibilitada pelas Equações 25 e 26 deve ser considerada com ressalvas quando se trata de amostras as quais não é possível determinar com certeza a ausência de substâncias interferentes na reação FC, o que seria o caso das águas residuárias utilizadas na operação da UETAR, que segundo caracterização disponibilizado pela REPAR (Tabela 5), deveriam conter compostos fenólicos.

No entanto, considerando que os resultados listados na Tabela 10 apresentaram concentrações reduzidas de fenóis para essas águas e para as demais amostras analisadas, essa interferência foi desconsiderada no planejamento das análises de proteínas e ácidos húmicos.

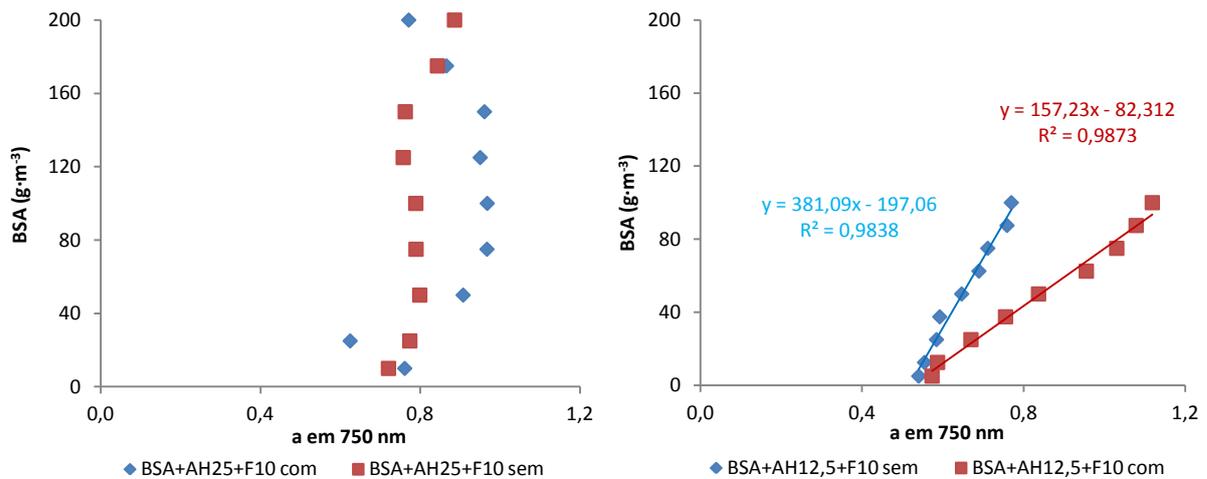
Apesar disso foram traçadas curvas de absorvância em concentrações padrão de BSA e AH às quais foram adicionadas soluções padrão de fenol onde ficou clara a influência desses compostos na cromatogênese ao ponto de se perder a linearidade da linha de tendência.

A Figura 34 apresenta dois desses ensaios. O primeiro elaborado com soluções de BSA com concentrações iguais às da Tabela 16 mais $25,0 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ de AH e $10,0 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ de fenol e

o segundo com soluções de BSA com concentrações iguais às da Tabela 19 mais $12,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ de AH e $10,0 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ de fenol.

No primeiro caso a tendência linear não se estabelece e no segundo, apesar da linearidade das tendências das curvas obtidas com e sem sulfato de cobre, os coeficientes angulares apresentam divergências muito mais pronunciadas do que as observadas na curva padrão de BSA apresentada na Figura 33.

Figura 34 – Curvas padrão de BSA com adição de AH e fenol.



Fonte: o autor.

Para amostras onde há proteínas, ácidos húmicos e fenóis e estes últimos estão na forma livre, é possível adoção de técnicas para remoção desses compostos, tais como aeração forçada da amostra para volatilização dos fenóis (*air stripping*) ou precipitação ácida das proteínas e ácidos húmicos seguida da separação mediante centrifugação ou filtração em membranas e ressolubilização desse precipitado (PETERSON, 1979).

A extração dos fenóis em fase sólida aplicável em situações como a proposta por Remón et al. (2009), com ou sem reversão de fase, não se aplica em situações onde há a presença de substâncias húmicas, uma vez que esses compostos possuem fenóis covalentemente ligados e sofreriam o mesmo tipo de reação com a fase sólida que os demais compostos fenólicos.

4.6 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE EPS

Os resultados analíticos dos extratos de EPS solúvel estão na Tabela 22, já os dos extratos de EPS fracamente ligados estão na Tabela 23 e os dos extratos de EPS fortemente ligados na Tabela 24. Essas tabelas apresentam lacunas que correspondem a concentrações não detectadas nas análises e contém os resultados de correlações estatísticas entre as concentrações das diferentes formas de EPS e parâmetros derivados da operação da UETAR:

- R A/M: correlação EPS e razão entre DQO afluente e massa de microrganismos;
- R COV: correlação EPS e carga orgânica volumétrica afluente;
- R N/M: correlação EPS e razão entre matéria nitrogenada oxidável e biomassa;
- R CNV: correlação EPS e carga volumétrica de nitrogênio oxidável afluente;
- R SSV: correlação EPS e concentração de sólidos suspensos voláteis na UETAR;
- R HO P5: correlação EPS e hidrofobicidade do lodo do R5;
- R dl P5: correlação EPS e diâmetro médio de floco de lodo no R5;
- R Rt/Rm: correlação EPS e incremento na resistência à microfiltração;
- R TDH: correlação EPS e tempo de detenção hidráulica.

Os resultados das análises de EPS solúvel da água residuária (P0) não foram correlacionados, uma vez que dependem unicamente das características dessas águas.

Embora a correlação das concentrações de proteínas nos extratos de EPSs com N/M, CNV, Rt/Rm e TDH apresentou valores absolutos superiores a 0,98 e correlação das concentrações de proteínas nos extratos de EPSfr com A/M, COV, N/M, CNV, SSV, dl P5 e TDH apresentou valores absolutos entre 0,95 e 1,0, esses valores tem relevância relativa, uma vez que a matriz dessas correlações é composta por apenas três valores.

A soma de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos dos extratos de cada amostra, cujos valores estão nas colunas indicada com o símbolo Σ nas tabelas dos resultados de EPS, apresentam valores significativamente inferiores aos valores de STV respectivos, indicando que os extratos de EPS contam com outros compostos voláteis além dos três de interesse, não podendo ser descartada a presença de SSV nesses extratos em decorrência das centrifugações terem sido realizadas em velocidades inferiores às recomendadas pela maioria dos autores.

Tabela 22 – Concentrações de ácidos húmicos (ah), proteínas (p), carboidratos (c) e sólidos totais voláteis (STV) nos extratos de **EPS solúvel** e correlação (R) desses resultados com A/M, COV, N/M, CNV, SSV e TDH listados na Tabela 9, com HO e dl da Tabela 11 e Rt/Rm da Tabela 15.

Regi me	Data	P0 (g·m ⁻³)					P2 (g·m ⁻³)					P4 (g·m ⁻³)					P5 (g·m ⁻³)					P6 (g·m ⁻³)					
		ah	p	c	Σ	STV	ah	p	c	Σ	STV	ah	p	c	Σ	STV	ah	p	c	Σ	STV	ah	p	c	Σ	STV	
Estacionário	10/06		12,8	12,1	24,9													21,7	21,7			12,3		12,3			
	24/06	164,7	9,9	6,5	181,0	220	23,2	5,9	5,9	35,0		58,5	8,0	5,9	72,4	252	11,6		6,6	18,2		36,2	12,2		48,4		
	06/07	62,4	179,2	8,6	250,3		47,7	1,8	13,3	62,8	527	40,6		12,1	52,6	143	23,9			23,9		47,5	14,5	8,5	70,6		
	15/07	73,4	5,9	2,9	82,3	148		1,1	11,2	12,2	137			8,3	8,3	206	26,0		7,9	33,9	124		3,2	3,7	6,9	110	
Transiente	21/07	29,5		4,9	34,4	195	15,8	6,9	6,1	28,8	64	16,7	7,1	4,1	27,9	82	11,5	6,7	3,9	22,1	34	7,3	7,1	3,0	17,4	103	
	28/07	52,4	16,4	3,2	72,0	48	17,3	3,8	6,9	28,0	52	8,1	5,4	4,6	18,1		4,9	9,4	4,6	18,9	44	9,9	3,9	1,7	15,5	315	
	05/08	51,7		2,1	53,8	163	6,5	2,2	7,6	16,3	134			4,5	4,5	148	24,3		8,2	32,4	146	7,3	1,1	0,9	9,3	143	
	10/08		6,4	1,0	7,4	265	26,1	1,3	6,5	33,9	262	25,9	1,6	6,5	33,9	254	13,2		8,4	21,5	193	23,9	9,4	2,6	35,8	175	
	19/08		0,7		0,7	292		5,9		5,9	215	15,5	8,9		24,4	200	14,1		6,6	20,6	327	5,5	10,6	9,1	25,3	225	
	26/08	62,9	8,0	7,5	78,4	340	23,7	9,2	6,6	39,5	162	22,9	7,2	11,2	41,3	154	9,8	15,3	7,8	32,9	259	20,1		4,2	24,3		
	31/08	54,4		7,2	61,5	211	22,1	3,9	10,7	36,7	219	21,5	1,9	15,9	39,3	348	19,7		9,7	29,3	365		1,8	5,4	7,1	190	
Média		68,9	29,9	5,6	65,1	209	22,8	4,2	8,3	23,0	197	26,2	5,7	8,1	24,8	198	15,9	10,5	8,5	21,2	186	19,7	7,6	4,3	21,0	180	
Des padrão		40,7	60,5	3,4	74,7	86	11,8	2,7	2,7	19,2	142	16,1	2,9	4,1	22,7	78	7,1	4,4	5,0	10,9	123	15,5	4,9	2,9	20,4	74	
R A/M							-0,23	-0,60	-0,37	-0,06	0,01	0,05	-0,25	-0,71	-0,22	-0,16	0,00	-0,45	-0,14	-0,20	-0,49	0,08	0,00	-0,59	0,26	0,09	
R COV							-0,59	-0,35	-0,57	-0,26	-0,47	-0,04	-0,18	-0,83	-0,29	-0,13	-0,09	-0,69	-0,30	-0,01	-0,64	-0,37	-0,35	-0,79	-0,20	-0,12	
R N/M							0,59	0,33	-0,28	-0,16	0,53	-0,37	0,15	0,44	0,01	0,13	-0,29	0,98	0,09	-0,21	0,68	-0,40	0,32	0,73	0,15	0,51	
R CNV							0,50	0,42	-0,66	0,04	0,38	-0,33	0,26	-0,02	0,14	-0,11	-0,56	0,99	-0,11	-0,31	0,41	-0,33	0,45	0,46	0,40	0,54	
R SSV							-0,43	-0,16	-0,37	0,14	-0,58	0,27	0,32	-0,84	0,00	-0,65	0,08	-0,85	-0,50	0,13	-0,85	0,18	-0,17	-0,69	0,17	-0,46	
R HO P5																	-0,62	0,58	-0,75	-0,13	0,23	0,29	-0,07	0,22	0,32	0,36	
R dl P5												0,29	-0,39	0,85	0,25	0,25	0,20	0,49	0,50	0,32	0,35	0,61	0,19	0,17	0,05	-0,41	
R Rt/Rm																	0,41	-0,99	0,02	0,06	0,27	0,76	0,58	0,62	0,77	-0,03	
R TDH							0,84	-0,33	0,75	0,61	0,82	0,40	-0,21	0,39	0,33	-0,20	0,43	-0,98	0,45	-0,10	-0,21	0,74	0,50	0,51	0,69	-0,33	

Fonte: o autor.

Tabela 23 – Concentrações de ácidos húmicos (ah), proteínas (p), carboidratos (c) e sólidos totais voláteis (STV) nos extratos de **EPS fracamente ligado** e correlação (R) desses resultados com A/M, COV, N/M, CNV, SSV e TDH listados na Tabela 9, com HO e dl listados na Tabela 11 e Rt/Rm apresentados na Tabela 15.

Regi me	Data	P2 (g·m ⁻³)					P4 (g·m ⁻³)					P5 (g·m ⁻³)				
		ah	p	c	Σ	STV	ah	p	c	Σ	STV	ah	p	c	Σ	STV
Estacionário	10/06											23,6		12,9	36,5	
	24/06	7,6	28,0	0,4	36,0		8,7	1,7	0,6	10,9		9,7	2,2		11,9	
	06/07	19,3		5,8	25,1		15,4		5,1	20,6	97	15,4		4,4	19,7	
	15/07	7,0			7,0	129	8,8		0,1	9,0	105	6,7	2,8	0,9	10,5	148
Transiente	21/07										98					65
	28/07					150					39			0,7	0,7	83
	05/08	4,9			4,9	139	8,6			8,6	213	10,3		1,8	12,1	215
	10/08	4,2			4,2	242	6,6			6,6	254	6,1		0,2	6,3	318
	19/08	6,1		1,8	7,8	296	7,0		5,4	12,4	292	7,1		4,9	12,0	
	26/08	9,6		1,1	10,7	226	6,2		2,8	9,0	277	5,9	0,7	2,1	8,7	323
	31/08	7,9		5,8	13,8	293	3,9		7,2	11,1	181	3,9		2,1	6,0	280
Média		8,3	28,0	3,0	8,4	210,8	8,1	1,7	3,5	6,8	172,9	9,9	1,9	3,3	9,6	204,3
Des padrão		4,8		2,6	11,0	71,6	3,4		2,8	6,5	91,7	6,1	1,1	3,9	10,1	108,1
R A/M		-0,84		-0,88	-0,21	-0,49	0,54		-0,83	-0,19	-0,04	0,06	0,95	-0,32	-0,10	-0,04
R COV		-0,66		-0,90	-0,29	-0,67	-0,10		-0,94	-0,39	0,00	-0,18	0,99	-0,45	-0,32	-0,16
R N/M		-0,14		0,07	-0,10	0,81	-0,48		0,72	0,32	0,75	-0,08	-0,99	0,22	0,13	0,70
R CNV		-0,17		-0,37	-0,11	0,59	-0,28		0,46	0,19	0,71	-0,13	-0,98	0,03	-0,04	0,52
R SSV		-0,23		-0,89	0,03	-0,90	0,88		-1,00	-0,17	-0,40	-0,13	1,00	-0,51	-0,36	-0,51
R HO P5							-0,28		0,60	0,26	-0,02	-0,75	-0,86	-0,70	-0,78	0,19
R dl P5							-0,08		0,17	0,08	-0,04	0,22	-1,00	0,34	0,33	0,47
R Rt/ Rm												0,35	0,72	0,15	0,35	-0,30
R TDH		0,93		0,67	0,44	-0,09	0,84		0,26	0,57	-0,45	0,44	0,97	0,22	0,35	-0,49

Fonte: o autor.

Tabela 24 – Concentrações de ácidos húmicos (ah), proteínas (p), carboidratos (c) e sólidos totais voláteis (STV) nos extratos de **EPS fortemente ligado** e correlação (R) desses resultados com A/M, COV, N/M, CNV, SSV e TDH listados na Tabela 9, com HO e dl listados na Tabela 11 e Rt/Rm apresentados na Tabela 15.

Regime	Data	P2 (g·m ⁻³)					P4 (g·m ⁻³)					P5 (g·m ⁻³)				
		ah	p	c	Σ	STV	ah	p	c	Σ	STV	ah	p	c	Σ	STV
Estacionário	10/06											53,3	106,7	57,7	217,7	
	24/06	120,3	275,1	66,6	461,9			188,8	50,7	239,6		149,7	173,8	64,2	387,7	
	06/07	145,2	237,6		382,8	192	58,8	300,2		359,0	445		327,6		327,6	
	15/07	16,0	95,9	14,5	126,3	353	16,6	86,7	14,0	117,2	278	29,4	122,9	17,6	169,9	413
Transiente	21/07	30,9	43,4	16,6	91,0	144	25,4	49,2	14,0	88,5	365	29,9	49,7	16,9	96,5	420
	28/07	37,3	62,0	16,5	115,8	274	46,2	48,0	15,5	109,7	378	55,9	86,0	32,6	174,6	573
	05/08	38,6	105,2	21,7	165,4	580		192,2	55,3	247,4	925		242,5		242,5	1450
	10/08	31,1	68,1	15,5	114,7	545	41,4	93,1	23,0	157,5	663	38,4	100,9	25,8	165,0	710
	19/08	38,2	101,7	24,7	164,6	526	28,5	88,6	30,1	147,1	579	24,8	86,9	39,5	151,1	775
	26/08	13,4	86,3	10,8	110,5	527	48,6	146,9	25,8	221,2	700	49,2	118,2	39,0	206,4	678
	31/08	15,0	75,7	34,5	125,2	464	5,9	41,3	13,3	60,4	491	1,4	56,6	20,1	78,1	665
Média		48,6	115,1	24,6	142,9	400,8	33,9	123,5	26,8	134,4	535,8	48,0	133,8	34,8	170,6	710,3
Des padrão		45,8	77,3	17,2	137,7	164,5	17,9	83,2	16,0	110,0	202,2	41,7	84,1	17,1	113,0	326,5
R A/M		0,19	0,00	-0,17	0,08	0,19	0,54	0,29	0,35	0,37	0,34	0,25	0,48	0,01	0,29	0,39
R COV		-0,21	-0,22	-0,15	-0,09	0,27	0,10	-0,13	0,38	0,05	0,33	0,32	0,00	-0,11	0,07	0,37
R N/M		-0,15	-0,15	-0,10	-0,15	0,66	0,24	-0,02	0,17	0,07	0,72	-0,27	-0,24	0,20	-0,18	0,92
R CNV		-0,05	-0,13	-0,18	-0,06	0,57	0,60	0,14	0,27	0,33	0,81	-0,08	-0,10	0,23	-0,03	0,85
R SSV		0,25	0,16	-0,11	0,29	-0,37	0,32	0,38	0,26	0,51	-0,05	0,39	0,45	-0,17	0,34	0,02
R HO P5												-0,06	-0,20	-0,43	-0,19	-0,57
R dl P5							-0,21	0,10	-0,37	-0,18	-0,22	-0,14	-0,05	-0,02	-0,05	-0,38
R Rt/Rm												0,56	0,78	0,57	0,49	-0,11
R TDH		0,74	0,57	0,39	0,49	-0,59	0,42	0,67	-0,36	0,50	-0,32	0,05	0,69	0,04	0,42	-0,52

Fonte: o autor.

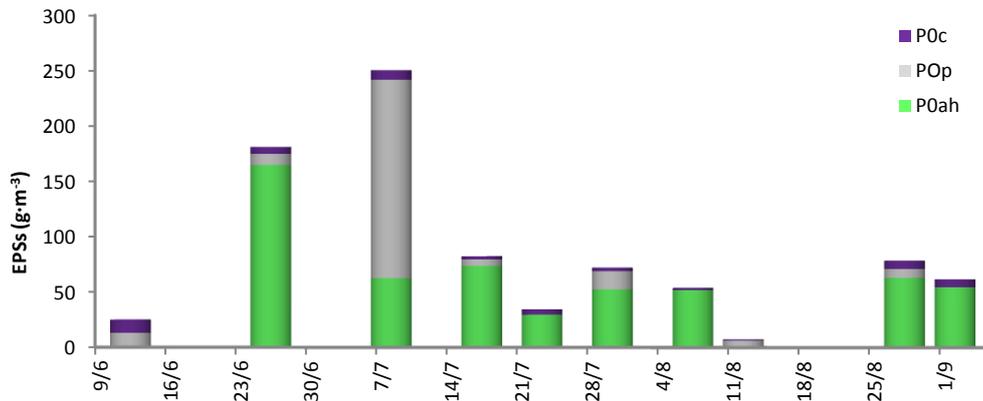
Os resultados das análises de EPS e parâmetros relacionados listados nas Tabelas 23, 24 e 25 são apresentados graficamente nas Figuras 35 a 56.

O total de EPS nas amostras será considerado como a soma das concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSs, EPSfr e EPSfo.

A Figura 35 apresenta concentrações detectadas de substâncias semelhantes a ácidos húmicos, proteínas e carboidratos, com predominância dos dois primeiros nas amostras de água residuária. Esses resultados sugerem a presença de substâncias interferentes tais como fenóis, porém, essa hipótese não pôde ser confirmada, pois nos dias 24/06 e 06/07 onde se tem as maiores concentrações de proteínas e ácidos húmicos, não há resultados para fenóis.

Quando se comparam os resultados de EPS de P0 (Figura 35) principalmente com os do P2 (Figura 36), mas também com os do P4 (Figura 40), se observa aparente interferência das características da água residuária na geração ou detecção dessas substâncias.

Figura 35 – Concentrações de substâncias semelhantes a ácidos húmicos, proteínas e carboidratos em P0.

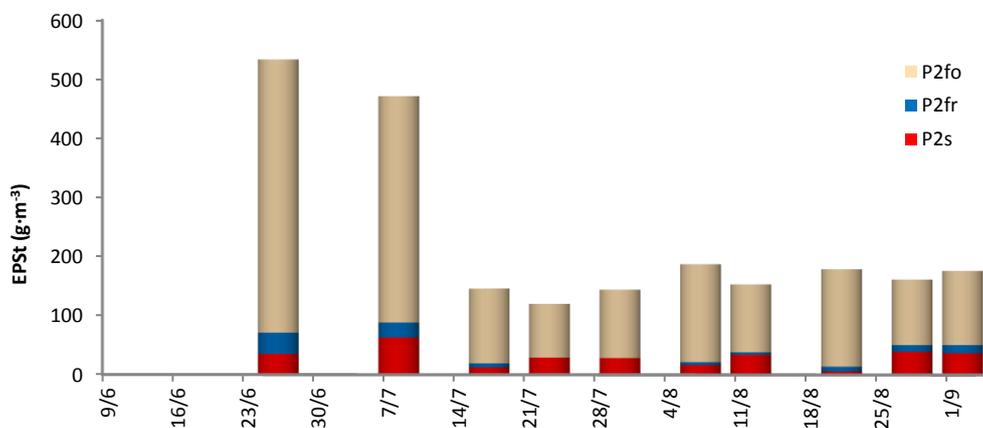


Fonte: o autor.

Para o ponto P2, a Figura 36 ilustra que a fração de EPSfo se sobrepõe às demais em todas as amostras e as Figuras 37, 38 e 39 apresentam a composição em termos de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos para os extratos de EPSs, EPSfr e EPSfo, respectivamente.

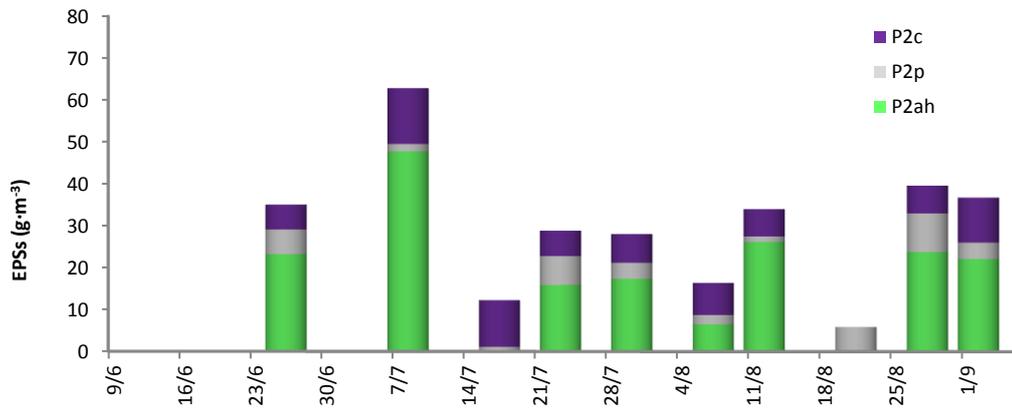
Nos extratos de EPS do P2, têm-se os ácidos húmicos predominantes no EPSs e EPSfr, exceto em uma amostra. Já nos extratos de EPSfo o predomínio é das proteínas.

Figura 36 – Soma das frações de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras do P2.



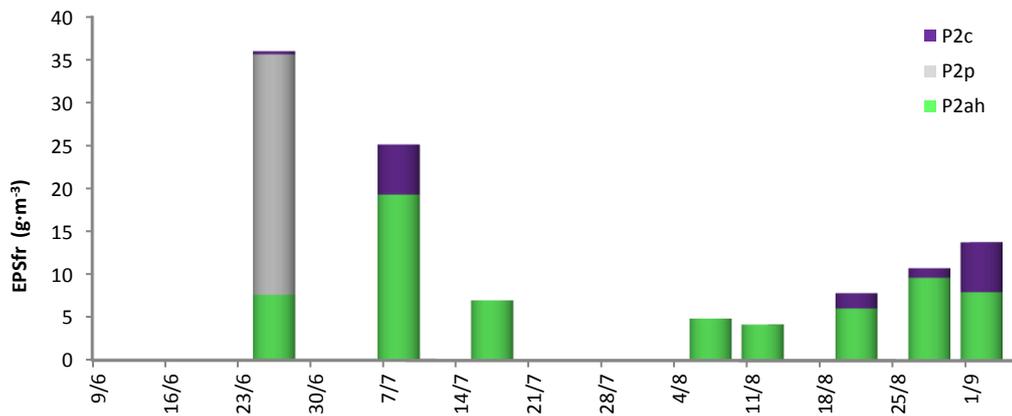
Fonte: o autor.

Figura 37 – Concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSs do P2.



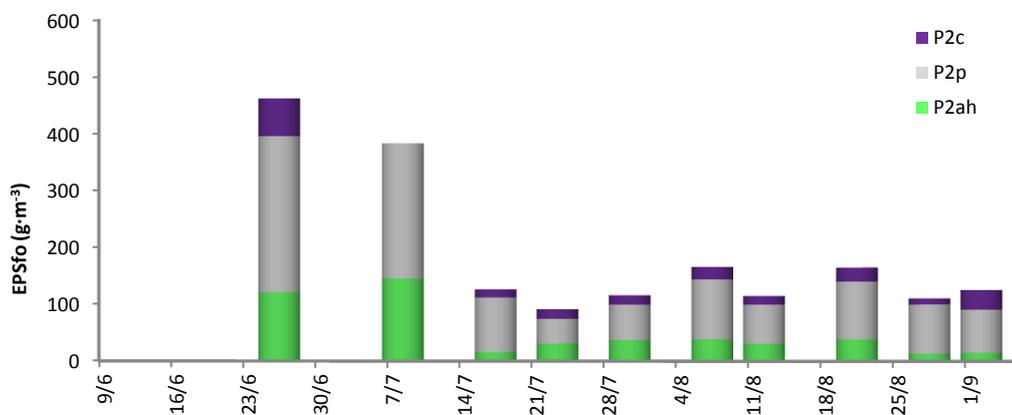
Fonte: o autor.

Figura 38 – Concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSfr do P2.



Fonte: o autor.

Figura 39 – Concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSfo do P2.



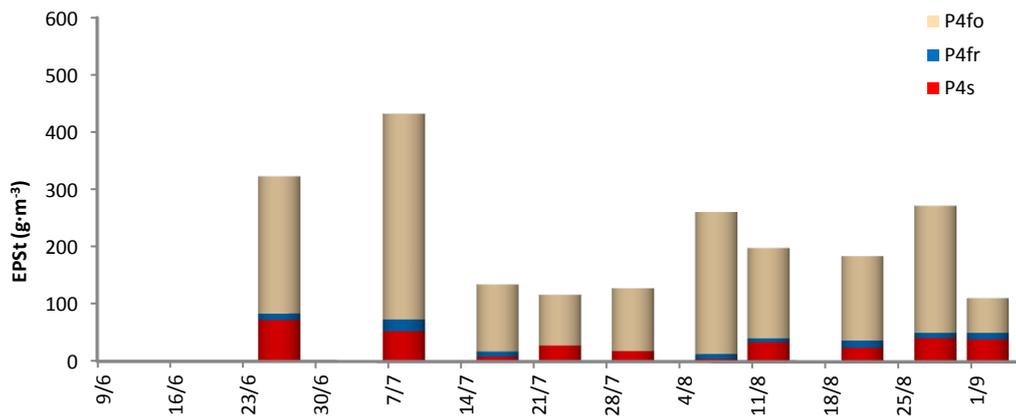
Fonte: o autor.

Na Figura 40 são apresentadas as frações de EPSs, EPSfr e EPSfo, na concentração total de EPS no extrato das amostras do ponto P4, sendo que EPSfo é a fração dominante.

Quando se compara essas concentrações com aquelas do ponto P2 (Figura 36) não se percebe tendência de haver maior ou menor geração de EPS em condições anóxicas ou aeróbias, porém, como era de se esperar, a influência das características da água residuária aparenta ser maior nas concentrações de EPS apuradas em P2, visto que as datas onde se observa maiores concentrações no P0 coincidem com aquelas onde as concentrações em P2 também são marcadamente mais elevadas do que em P4.

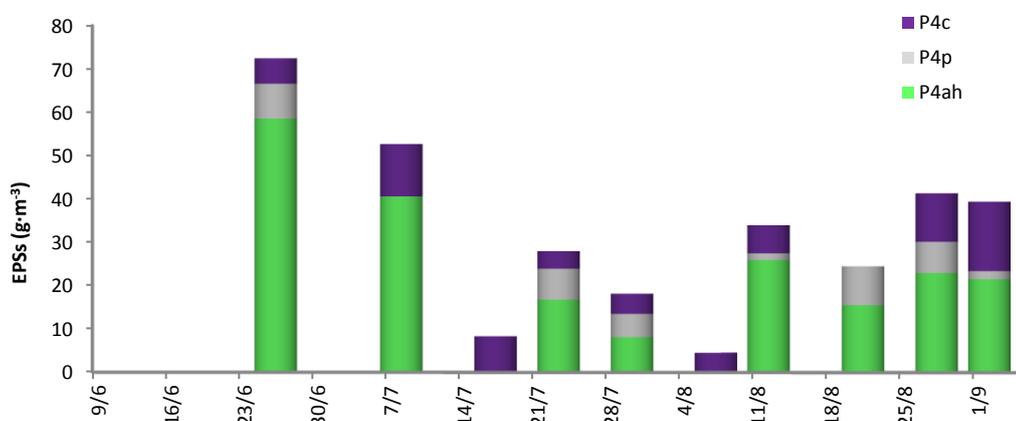
As Figuras 41, 42 e 43 apresentam a composição em termos de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nas frações de EPSs, EPSfr e EPSfo do ponto P4. A concentração de proteínas predomina no EPSfo enquanto que ácidos húmicos são a maior parcela nos demais.

Figura 40 – Soma das frações de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras do P4.



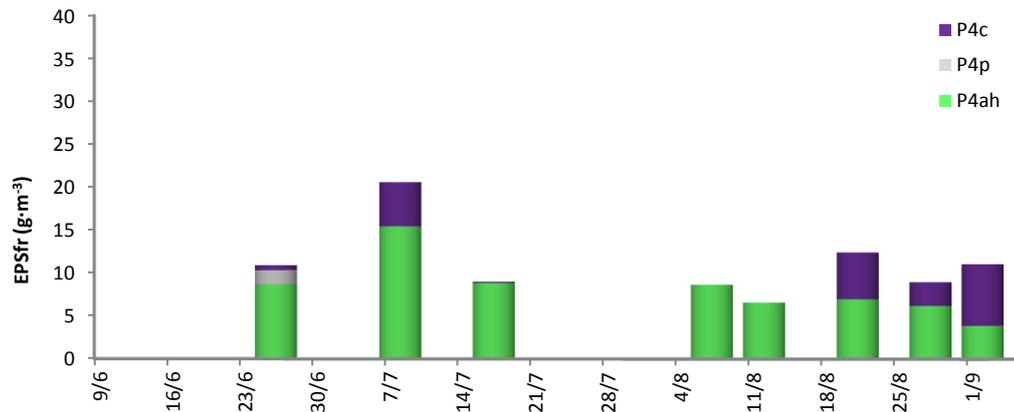
Fonte: o autor.

Figura 41 – Concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSs do P4.



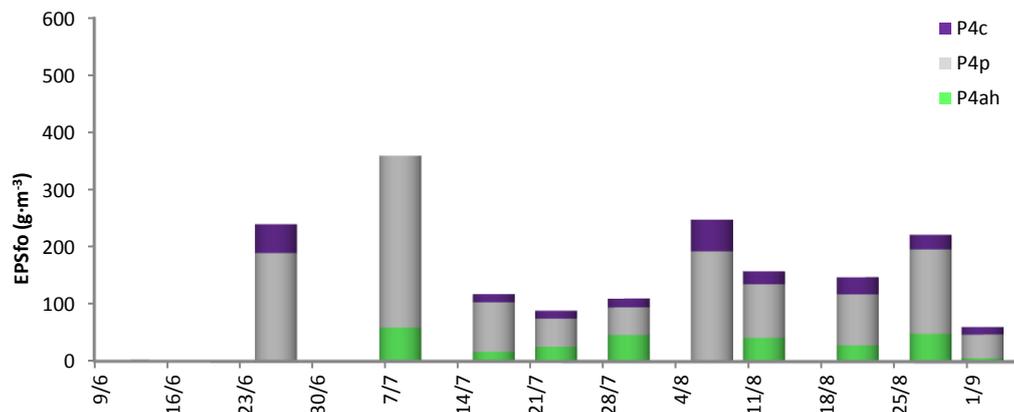
Fonte: o autor.

Figura 42 – Concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSfr do P4.



Fonte: o autor.

Figura 43 – Concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSfo do P4.



Fonte: o autor.

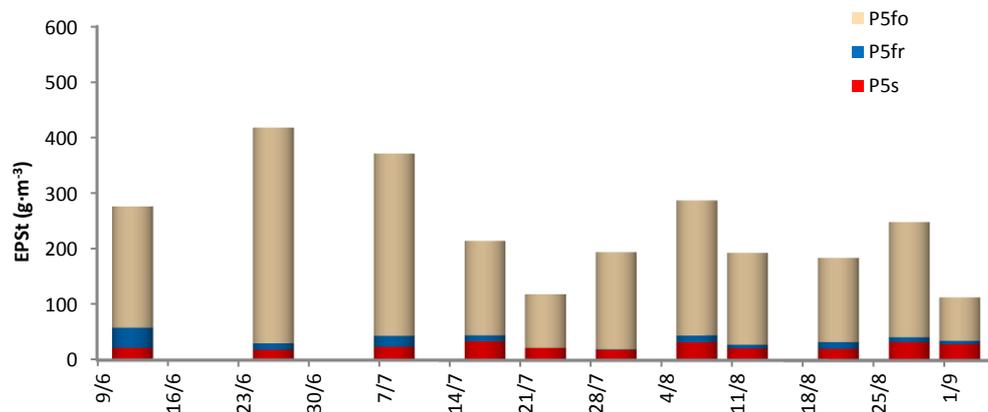
A Figura 44 apresenta as frações de EPSs, EPSfr e EPSfo que compõe o total de EPS nas amostras do ponto P5, sendo que a fração EPSfo é a de maior concentração.

Na maioria das amostragens de P5 as concentrações de EPS totais foram semelhantes às do ponto P4 (Figura 40).

Nos extratos de EPS de P5, os ácidos húmicos são a maior parcela das EPSs (Figura 45) e EPSfr (Figura 46) enquanto que as proteínas predominam nas EPSfo (Figura 47).

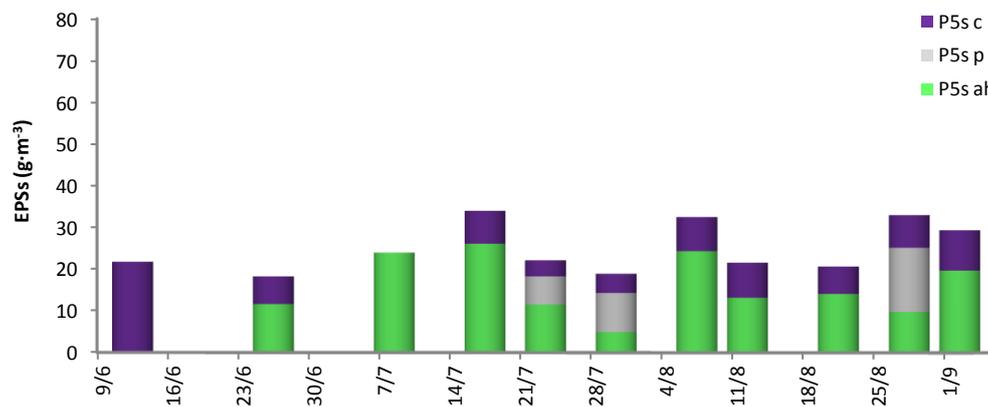
Das onze amostras com resultados para EPSs no ponto P6 (Figura 48), sete têm predomínio de ácidos húmicos, e em três delas a soma das concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos é significativamente superior às do EPSs no ponto P5 (Figura 45).

Figura 44 – Soma das frações de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras do P5.



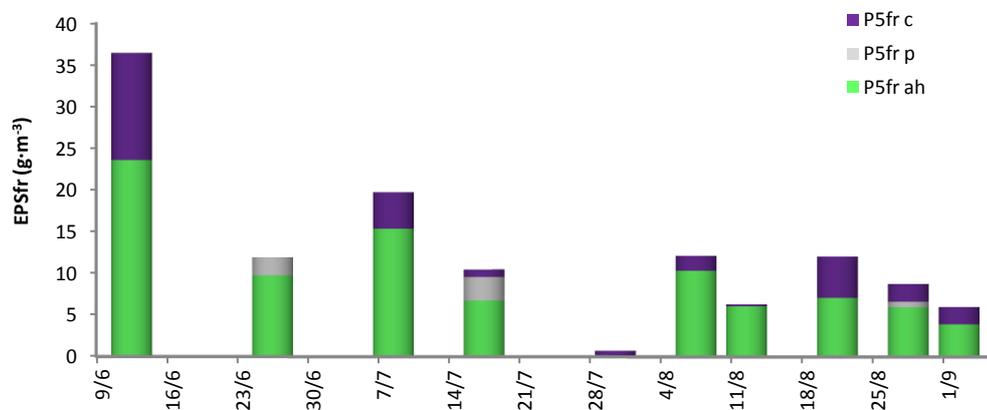
Fonte: o autor.

Figura 45 – Concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSs do P5.



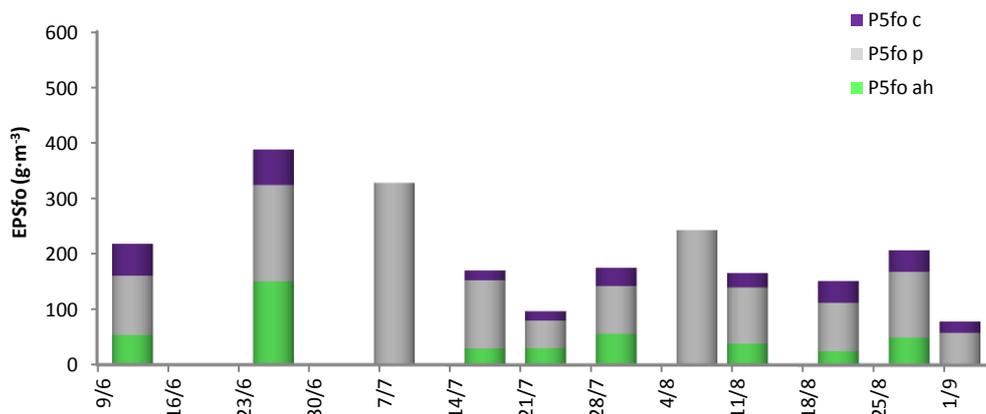
Fonte: o autor.

Figura 46 – Concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSfr do P5.



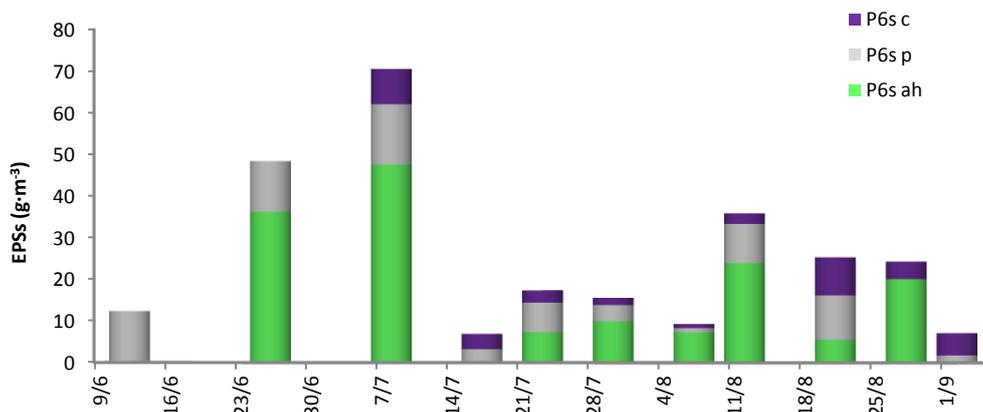
Fonte: o autor.

Figura 47 – Concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSfo do P5.



Fonte: o autor.

Figura 48 – Concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nos extratos de EPSs no P6.



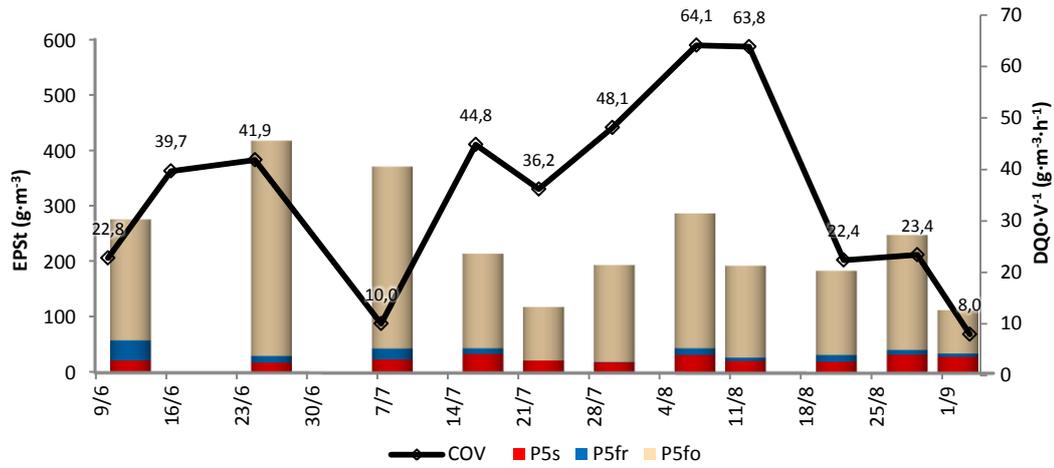
Fonte: o autor.

Considerando que as EPS presentes no R5 são as que efetivamente poderiam interferir no desempenho das membranas, gráficos com a soma das frações EPSs, EPSfr e EPSfo foram sobrepostos com gráficos que representam as variações de COV (Figura 49), A/M (Figura 50), CNV (Figura 51), N/M (Figura 52), TDH (Figura 53), HO (Figura 54), SSV (Figura 55) e Rt/Rm (Figura 56).

Com isso é possível visualizar as tendências difusas resultantes dos cálculos de correlação apresentados nas Tabelas 22, 23 e 24.

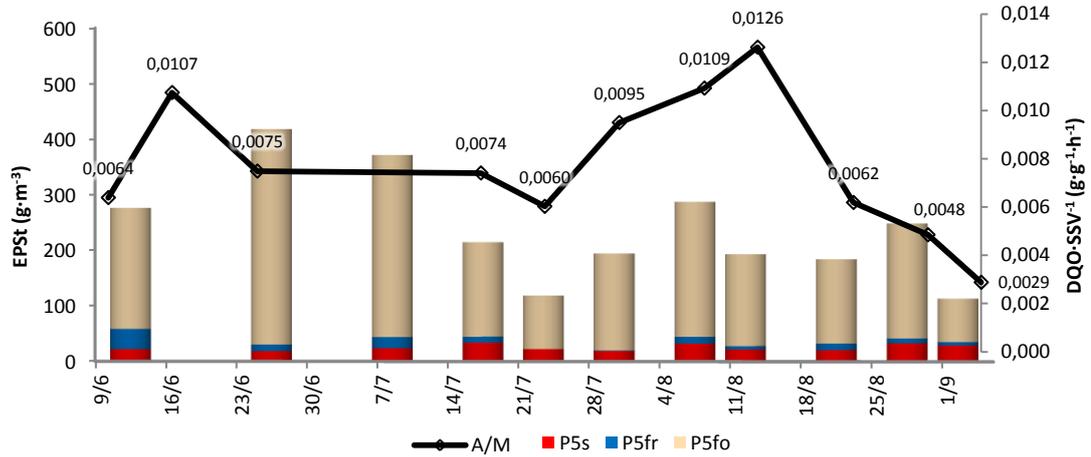
Aparentemente as concentrações totais de EPS têm relação direta na maioria das datas amostrais apenas com as concentrações de SSV (Figura 55).

Figura 49 – Soma de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras de P5 sobrepostas pelas variações de COV.



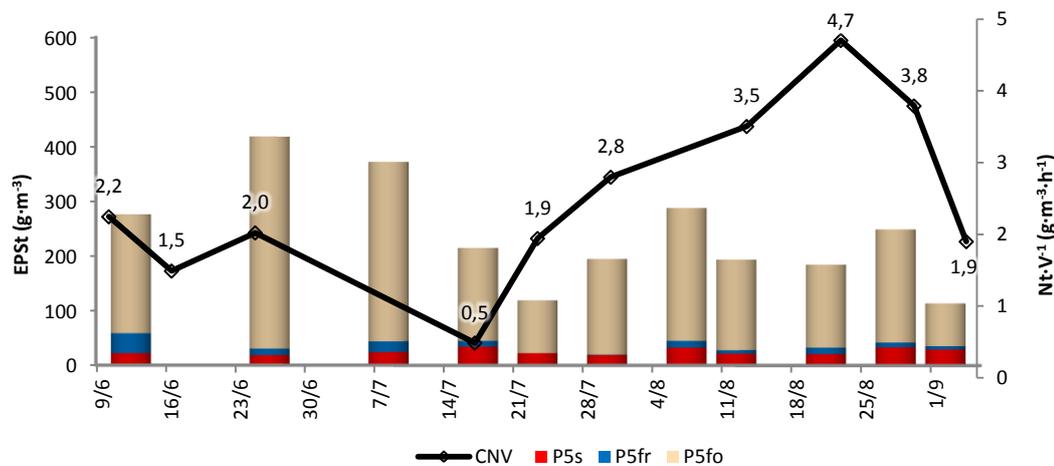
Fonte: o autor.

Figura 50 – Soma de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras do P5 sobrepostas pelas variações de A/M.



Fonte: o autor.

Figura 51 – Soma de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras do P5 sobrepostas pelas variações de CNV.



Fonte: o autor.

Figura 52 – Soma de EPSs. EPSfr e EPSfo nas amostras do P5 sobrepostas pelas variações de N/M.

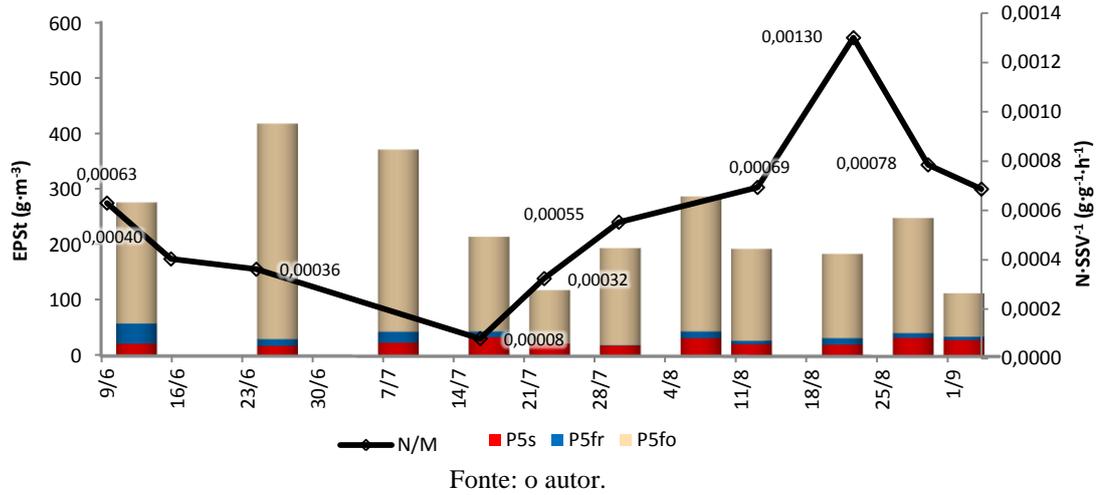


Figura 53 – Soma de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras do P5 sobrepostas pelas variações de TDH.

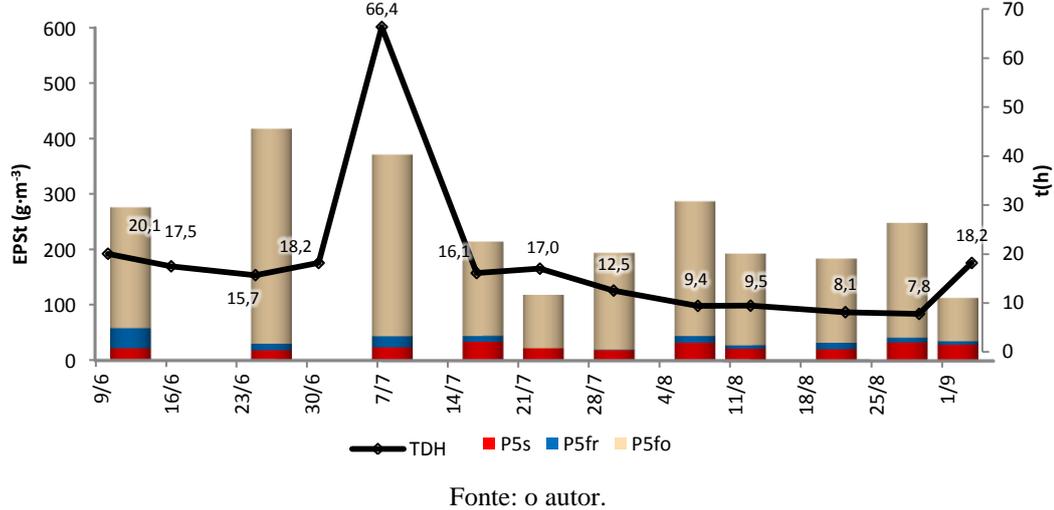


Figura 54 – Soma de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras do P5 sobrepostas pelas variações de HO.

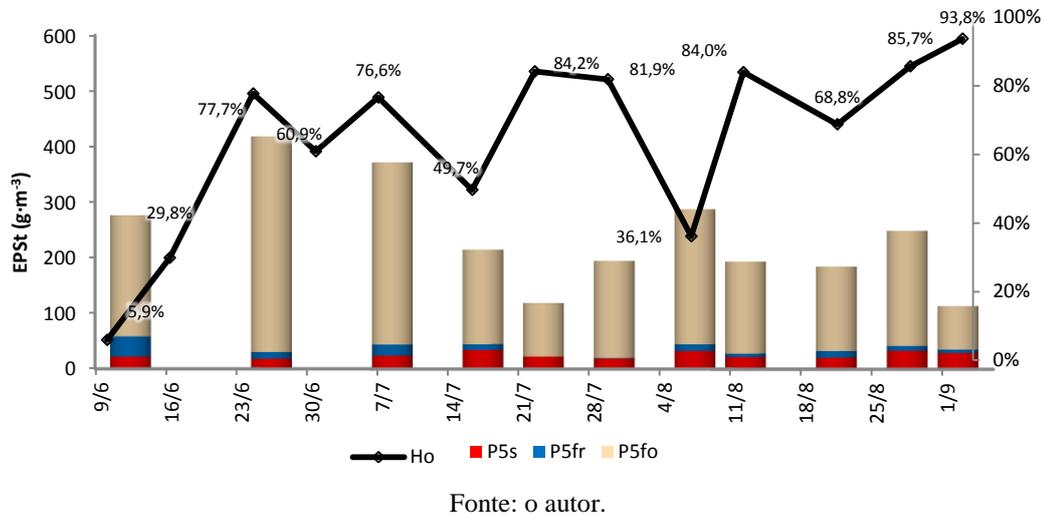
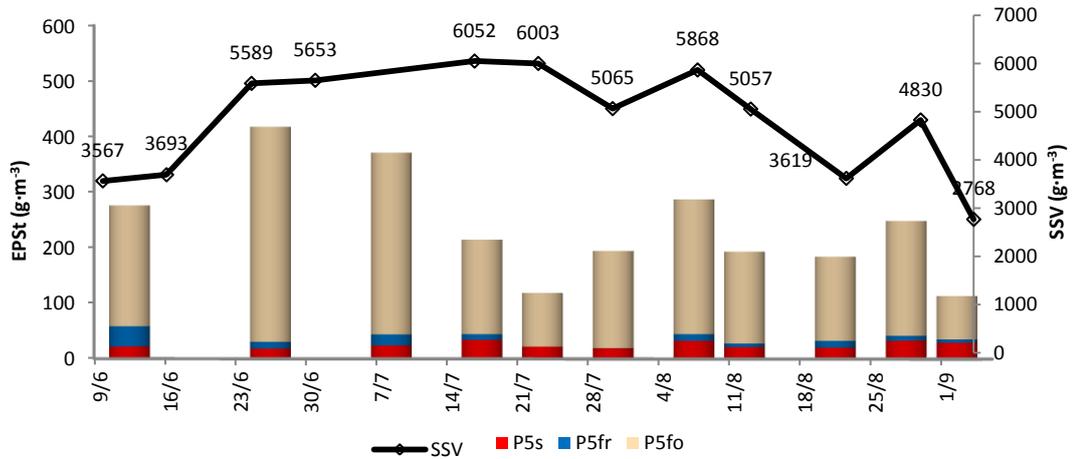


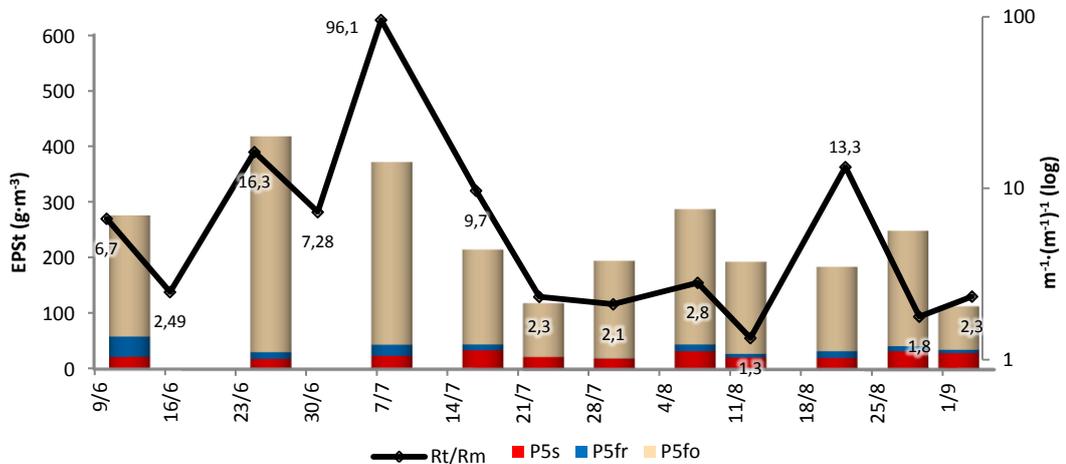
Figura 55 – Soma de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras do P5 sobrepostas pelas variações de SSV.



Fonte: o autor.

Na Figura 56 têm-se o gráfico das concentrações totais de EPS no ponto P5 e as variações de Rt/Rm, ou seja, do incremento da resistência à filtração, nas datas amostrais e, na maioria dos pontos, há aparente relação direta entre esses valores. Apesar disso, alguns aspectos observados na operação impedem conclusão definitiva nessa direção.

Figura 56 – Soma de EPSs, EPSfr e EPSfo nas amostras do P5 sobrepostas pelas variações de Rt/Rm.



Fonte: o autor.

No dia 24/06 há elevação da concentração de EPS e de Rt/Rm, porém o fluxo alvo para a operação, $J20 = 22 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, também foi superior aos dos dias anteriores (Figura 19).

No dia 06/07 onde a elevação de Rt/Rm foi ainda mais significativa, houveram interrupções de aeração desde o dia 29/06 até o dia da amostragem para ensaios de EPS que resultaram em aumento da espessura da torta formada sobre as membranas, redução do fluxo permeado e da vazão de alimentação.

No dia 19 de agosto, problemas com a retrolavagem, ilustrados com ④ na Figura 22, resultaram em elevação da relação Rt/Rm para 13,3, enquanto que a concentração de EPS nesse dia foi inferior à observada em 26 de agosto quando Rt/Rm foi 1,8.

Por outro lado, as elevações de Rt/Rm nos dias 06 de julho e 19 de agosto tiveram repercussões diferentes no TDH (Figura 53) e na COV (Figura 49). Enquanto no dia 06 os valores de TDH e COV foram 66,4 h e $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$, no dia 19 esses valores foram 8,1 h e $22,4 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$, respectivamente.

Diante dessas observações, não cabem afirmativas definitivas para as relações de causas e efeitos entre operação e desempenho do MBR, concentrações de EPS e desempenho hidrodinâmico das membranas.

5 CONCLUSÕES

Entre 11 de maio e 03 de setembro de 2010, a UETAR operou com permeação durante 2.387 horas e 14 minutos e com TDHs variados deliberadamente entre 7,8 e 20,1 horas, com dois picos de 45,7 e 66,4 horas decorrentes de distúrbios não premeditados.

O desempenho dos módulos de membranas nesse período foi irregular mas de forma geral ficou clara a importância do ajuste nos mecanismos de retrolavagem, relaxação e aeração das membranas para manutenção da resistência total à filtração em valores que correspondam à estabilidade relativa de fluxo na faixa pressão – dominante, pois da insuficiência desses mecanismos resultou brusca elevação da resistência total à filtração.

Para valores de estabilidade relativa da permeação entenda-se, $J_{20} = 17,5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e PTM entre 5.500 e 9.000 Pa para os módulos W21 e W28, $J_{20} = 14 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e PTM entre 17.000 e 20.000 Pa para o módulo M0.

Os ensaios de permeabilidade com água limpa executados com os módulos W21 e W28, antes e depois da operação na UETAR, apontaram estabilidade da resistência intrínseca. O módulo M0 não foi submetido a esta avaliação, pois danos causados às membranas na operação impediram ensaio de permeabilidade depois da corrida de filtração.

Por outro lado, o módulo M12, com membranas iguais às do módulo M0, submetido a ensaios sucessivos de permeação apresentou valores crescentes de R_m , o que indica aumento da compactação dessas membranas ao longo da operação. Este comportamento seria uma das causas da menor permeabilidade de M0 na comparação com W21 e W28.

O desempenho da UETAR na degradação da matéria orgânica (DQO) foi superior a 90% quando a relação A/M esteve próxima a $0,01 \text{ gDQO}\cdot\text{gSSV}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ($0,24 \text{ gDQO}\cdot\text{gSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) combinada com COV superior a $25,0 \text{ gDQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ ($600,0 \text{ gDQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$). Para valores inferiores a esses, a eficiência de remoção de DQO caiu para valores próximos a 80%.

Já o desempenho na oxidação da matéria nitrogenada apresentou instabilidade marcante, com eficiência variando entre 60 e 98 % e sem demonstrar tendência definida.

As concentrações de SST variaram entre 10.000 e $4.000 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, sendo superior a $7.000 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ em 53% das análises. A concentração de SST caiu quando a COV foi inferior a $30,0 \text{ gDQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ ($720,0 \text{ gDQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$). A relação percentual SSV/SST esteve entre 60 e 69% em metade dos ensaios e entre 70 e 78% na outra metade, com média de 68,7%.

O método analítico para determinação de proteínas e ácidos húmicos proposto por Lowry et al. (1951), modificado por Frolund et al. (1995) e segundo instruções de Pomory (2008), mostrou-se adequado nos ensaios para elaboração das curvas padrão BSA, AH e BSA+AH, requerendo apenas ajuste no sistema de equações proposto por Frolund et al. (1995) para identificar as frações das absorvâncias relativas ao BSA e ao AH resultantes da cromatogênese na reação FC decorrente desses compostos na presença e na ausência de cobre.

É provável que esse ajuste seja motivada pelas diferentes condições analíticas, tais como resposta do espectrofotômetro UV visível e origem dos padrões BSA e AH.

Quanto às análises para ácidos húmicos e proteínas nas amostras, a principal dificuldade observada é que a amplitude da faixa de linearidade da linha de tendência das concentrações em função da absorvância para AH é aproximadamente 1/10 da observada para BSA, exigindo ajuste nas diluições das amostras para que as absorvâncias lidas resultem em absorvância relativas abrangidas pelas curvas padrão.

Curvas padrão elaboradas com adição de fenol às soluções de BSA + AH apontaram marcante interferência desse composto na cromatogênese da reação FC.

As concentrações de EPSs variaram entre 4,5 e 250,3 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, as de EPSfr de 4,5 a 36,5 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e as de EPSfo entre 60,4 a 461,9 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Na maioria das amostras, os ácidos húmicos constituíram a fração dominante nos extratos de EPSs e EPSfr enquanto que nos extratos de EPSfo, essa fração coube às proteínas.

A soma das concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos nas frações de EPSs, EPSfr e EPSfo, apresentou valores inferiores aos obtidos nas análises de STV em todas as amostras, indicando a presença de outros sólidos voláteis nessas amostras.

Os resultados das análises de EPS no ponto P0 sugerem a existência de substâncias interferentes na cromatogênese da reação de Folin na água residuária, que, segundo a caracterização dessas águas divulgada pela PETROBRAS, provavelmente sejam compostos fenólicos, apesar de as concentrações dessas substâncias apuradas nas análises efetuadas durante a operação da UETAR terem sido inferiores às divulgadas.

Nas datas em que em que as concentrações de EPS em P0 foram maiores, também o foram nas amostras de P2, P4, P5 e P6.

Comparando-se os resultados de EPS para os pontos P2 e P4, não se percebe tendência de maior geração de EPS nas etapas anóxica ou aerada.

Na maioria das amostras, as concentrações de EPSs em P6 foram inferiores às de EPSs em P5, sugerindo que parte das EPSs tenham sido retidas pelas membranas.

A análise estatística de correlação das concentrações de EPS, em suas frações e componentes quantificados, com os valores de A/M, COV, N/M, CNV, SSV, HO, dl, Rt/Rm e TDH não indicaram tendência clara, porém é provável que os constantes distúrbios a que a UETAR foi submetida no período de operação estudado tenham interferido nas relações causas e efeitos entre desempenho do MBR, EPS e desempenho hidráulico das membranas.

Com isso, os resultados obtidos não foram esclarecedores para o objetivo central desta dissertação em avaliar as interações entre condições operacionais e geração de EPS em MBR destinado a remoção microbiológica de matéria orgânica e nitrogenada.

É possível que o período amostral relativamente curto tenha contribuído para os resultados serem inconclusivos, por isso recomenda-se que estudos futuros destinados à avaliação da relação entre desempenho e geração de EPS em MBR, contem com período de operação mais longo que permita histórico de resultados analíticos mais amplo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 14724: Informação e Documentação – Trabalhos Acadêmicos – Apresentação**. 3ª Ed. Rio de Janeiro, 2011.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th Edition. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. Washington, DC, 2005.

BACCHIN, P.; AIMAR, P.; FIELD, R. W. **Critical and sustainable fluxes: theory, experiments and applications**. *Journal of Membrane Science*. n. 281, p. 42-69, 2006.

BLUMENKRANTZ, N.; ABSOE-HANSEN, G. **New method for quantitative determination of uronic acids**. *Analytical Biochemistry*. n. 54, p. 484-9, 1973.

BOERLAGE, S. F. E.; KENNEDY, M. D.; ANIYE, M. P.; ABOGREAN, E. M.; GALJAARD, G.; SCHIPPERS, J. C. **Monitoring particulate fouling in membrane systems**. *Desalination*. n. 118, p. 131-42, 1998.

BRADFORD, M. M. **A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein dye-binding**. *Analytical Biochemistry*. n. 72, p. 248-54, 1976.

BROWN, M. J. & LESTER, J. N. **Metal removal in activated sludge: the role of bacterial extracellular polymers**. *Water Research*. n. 13, p. 817-37, 1979.

_____. **Role of bacterial extracellular polymers in metal uptake in pure bacterial culture and activated sludge-I**. *Water Research*. n. 16, p. 1539-48, 1982.

CHANG, I. S. & LEE, C. H. **Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system - the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling**. *Desalination*. n. 120, p. 221-33, 1988.

CHEN, V.; FANE, A. G.; MADAENI, S.; WENTEN, I. G. **Particle deposition during membrane filtration of colloids: transition between concentration polarization and cake formation**. *Journal of Membrane Science*. n. 125, p. 109-22, 1997.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Lancaster:Technomic, 1998. 517p.

CHO, B. D. & FANE, A. G. **Fouling phenomena in MBR: transmembrane pressure transients and the roles of EPS (extracellular polymeric substances)**. *Water Science and Technology: Water Supply*. n. 3 (5-6), p. 261-6, 2003.

COMTE, S.; GUIBAUD, G.; BAUDU, M. **Relation between extraction protocols of the activated sludge extracellular polymeric substances (EPS) and EPS complexation properties. Part I. Comparison of the efficiency of eight EPS extraction properties**. *Enzyme and Microbial Technology*. n. 38, p. 237-45, 2006.

DIGIMED. **Turbidímetro DM-TU Manual de instruções**, 2009.

DOMINGUEZ, L.; RODRIGUEZ, M.; PRATS, D. **Effect of different extraction methods on bound EPS from MBR sludges. Part I: influence of extraction methods over three-dimensional EEM fluorescence spectroscopy fingerprint.** *Desalination*. n. 261, p. 19-26, 2010.

DREWS, A.; LEE, C. H.; KRAUME, M. **Membrane fouling - a review on the role of EPS.** *Desalination*. n. 200, p. 186-8, 2006.

DUBOIS, M., GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. **Colorimetric method for determination of sugar and related substances.** *Analytical Chemistry*. n. 28, p. 350-6, 1956.

EUROMBRA. **D13 - Characterization and comparison of monitoring techniques applied to the selected MBRs operated by involved partners.** s.l.: European Commission, 2007.

EVENBLIJ, H. & VAN DER GRAAF, J. H. J. M. **Occurrence of EPS in activated sludge from a membrane bioreactor treating municipal wastewater.** *Water Science and Technology*. v. 50, n. 12, p. 293-300, 2004.

FLEMMING, H. C.; SCHAULE, G.; GRIEBE, T.; SCHMITT, J.; TAMACHKIAROWA, A. **Biofouling - the Achilles hell of membrane processes.** *Desalination*. n. 113, p. 215-25, 1997.

FRINGS, S. C.; FENDLEY, T. W.; DUNN, R. T.; QUEEN, C. A. **Improved determination of total serum lipids by the sulfo-phospho-vanillin reaction.** *Clinical Chemistry*. v. 18, n. 7, p. 673-74, 1972.

FROLUND, B.; PALMGREN, R.; KEIDING, K.; NIELSEN, P. H. **Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin.** *Water Research*. v. 30, n. 8, p. 1749-58, 1996.

FROLUND, B.; GRIEBE, T.; NIELSEN, P. H. **Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix.** *Applied Microbiology and Biotechnology*. n. 43, p. 755-91, 1995.

GENG, Z. & HALL, E. R. **A comparative study of fouling-related properties of sludge from conventional and membrane enhanced biological phosphorus removal processes.** *Water Research*. n. 41, p. 4329-38, 2007.

GOMIDE, R. **Operações unitárias.** Vol. 3 - separações mecânicas. São Paulo: R. Gomide, 1980

HARTREE, E. F. **Determination of protein: a modification of the Lowry method that gives a linear photometric response.** *Analytical Biochemistry*. n. 48, p. 422-7, 1972.

HENSHAW, W. J.; MAHENDRAN, M.; BEHMANN, H. **Vertical cylindrical skein of hollow fiber membranes and method of maintaining clean fiber surfaces.** USP5783083 July, 1998.

HORIBA. **Laser scattering particle size distribution analyzer LA 950 V2 Instruction Manual.** 2007.

HUANG, Z.; ONG, S. L.; NG, H. Y. **Submerged anaerobic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment: effect of HRT and SRT on treatment performance and membrane fouling.** *Water Research.* n. 45, p. 705-13, 2011.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. **Terminology for membranes and membrane processes.** *Journal of Membrane Science.* n. 120, p. 149-59, 1996.

LASPIDOU, C. S. & RITTMANN, B. E. **A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products and active and inert biomass.** *Water Research.* n. 36, p. 2711-20, 2002.

LESJEAN, B.; ROSENBERGER, S.; LAABS, C.; JEKEL, M.; GNIRSS, R.; AMY, G. **Correlation between membrane fouling and soluble/colloidal organic substances in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment.** *Water Science Technology.* 51 (6–7), p. 1–8, 2005.

LIAO, B.Q.; BAGLEY, D. M.; KRAEMER, H. E.; LEPPARD, G. G.; LISS, S. N. **A Review of Biofouling and its Control in Membrane Separation Bioreactors.** *Water Environmental Research,* v. 76, n. 5, p. 425-36, 2004.

LIU, H. & FANG, H. P. **Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges.** *Journal of Biotechnology,* n. 95, Issue 3, 23 p. 249-56, 2002.

LIU, R.; HUANG, X.; WANG, C.; CHEN, L.; QIAN, Y. **Study on hydraulic characteristics in a submerged membrane bioreactor process.** *Process Biochemistry.* n. 36, p. 249-54, 2000.

LOWRY, O. H.; ROSEBROUGH, N. J.; FARR, L. A.; RANDALL, R. J. **Protein measurement with the Folin phenol reagent.** *Journal of Biological Chemistry.* n. 193, p. 265-75, 1951.

MAHENDRAN, M., RODRIGUES, C. F. F.; PEDERSEN, S. K. **Vertical skein of hollow fiber membranes and method of maintaining clean fiber surfaces while filtering a substrate to withdraw a permeate.** USP RE37549E, February, 2002.

METCALF & EDDY, INC. **Wastewater Engineering Treatment and Reuse.** New York: McGraw Hill, 2003.

NORIT. **Technical presentation Norit Air Lift MBR.** 2008.

PETERSON, G. L. **Review of the Folin Phenol protein quantitation method of Lowry, Rosebrough, Farr and Randall.** *Analytical Biochemistry.* n. 100, p. 201-20, 1979.

PLIANKAROM, S. **Application of the air backflushing technique in a membrane bioreactor for septic wastewater treatment.** *School of Environment, Resources and Development, Asian Institute of Technology.* Dissertação de mestrado. Bangkok, Tailândia: 1996.

POMORY, C. M. **Color development time of the Lowry protein assay.** *Analytical Biochemistry*. n. 378, p. 216-7, 2008.

QIN, J. J., OO, M. H. e LI, Y. **Hollow fiber ultrafiltration membranes with enhanced flux for humic acid removal.** *Journal of Membrane Science*. n. 247, p. 119-25, 2005.

RAUNKJAER, K., HVITVED-JACOBSEN, T. e NIELSEN, P. H. **Measurement of pools of protein, carbohydrate and lipid in domestic wastewater.** *Water Research*. v. 28, n. 2, p. 251-62, 1994.

REMÓN, A. M.; GONZÁLEZA, A. B.; ROSA, R. Z.; LACUEVA, C. A.; ESTRUCH, R.; GONZÁLEZ, M. A. M.; ESPINO, J. D.; RAVENTOS, R. M. L. **Rapid Folin–Ciocalteu method using microtiter 96-well plate cartridges for solid phase extraction to assess urinary total phenolic compounds, as a biomarker of total polyphenols intake.** *Analytica Chimica Acta*, n. 634. p. 54-60, 2009

ROSENBERGER, S. & KRAUME, M. **Filterability of activated sludge in membrane bioreactors.** *Desalination*. n. 151, p. 195-200, 2002.

ROSENBERGER, S.; LAABS, C.; LESJEAN, B.; GNIRSS, R.; AMY, G.; JEKEL, M.; SCHROTTER, J. C. **Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment.** *Water Research*. n. 40, p. 710-20, 2006.

SANTOS, A.; MA, W.; JUDD, S. J. **Membrane bioreactors: two decades of research and implementation.** *Desalination*. n. 273, p. 148-54, 2011.

SHENG, G. P.; YU, H. Q.; LI, X. Y. **Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: a review.** *Biotechnology Advances*. n. 28, p. 882-94, 2010.

ÜNLÜ, A.; HSAR, H.; KINACI, C.; ÇAKMAKCI, M.; KOÇER, N. N. **Real role of an ultrafiltration hollow-fiber membrane module in a submerged membrane bioreactor.** *Desalination*. n. 181, p. 185-91, 2005.

WANG, Z.; WU, Z.; TANG, S. **Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor.** *Water Research*. n. 43, p. 2504-12, 2009.

WINGENDER, J.; NEU, T. R.; FLEMMING, H. C. **Microbial extracellular polymeric substances: characterization, structure and function.** Berlin: Springer-Verlag, 1999.

WU, J.; LE-CLECH, P.; STUETZ, R. M.; FANE, A. G.; CHEN, V. **Effects of relaxation and backwashing conditions on fouling in membrane bioreactor.** *Journal of Membrane Science*. n. 324, p. 26–32, 2008.

WU, S. C. & LEE, C. M. **Correlation between fouling propensity of soluble extracellular polymeric substances and sludge metabolic activity altered by different starvation conditions.** *Bioresource Technology*. n. 102, Issue 9, P. 5375-80, 2011.

YIGIT, N. O.; CIVELEKOGLU, G.; HARMAN, I.; KOSEOGLU, H.; KITIS, M. **Effects of various backwash scenarios on membrane fouling in a membrane bioreactor.** *Desalination*. n. 237, p. 346-56, 2009.

YU, K.; WEN, X.; BU, Q. J.; XIA, H. **Critical flux enhancements with air sparging in axial hollow fibers cross-flow microfiltration of biologically treated wastewater.** *Journal of Membrane Science*. n. 224, p. 69-79, 2003.

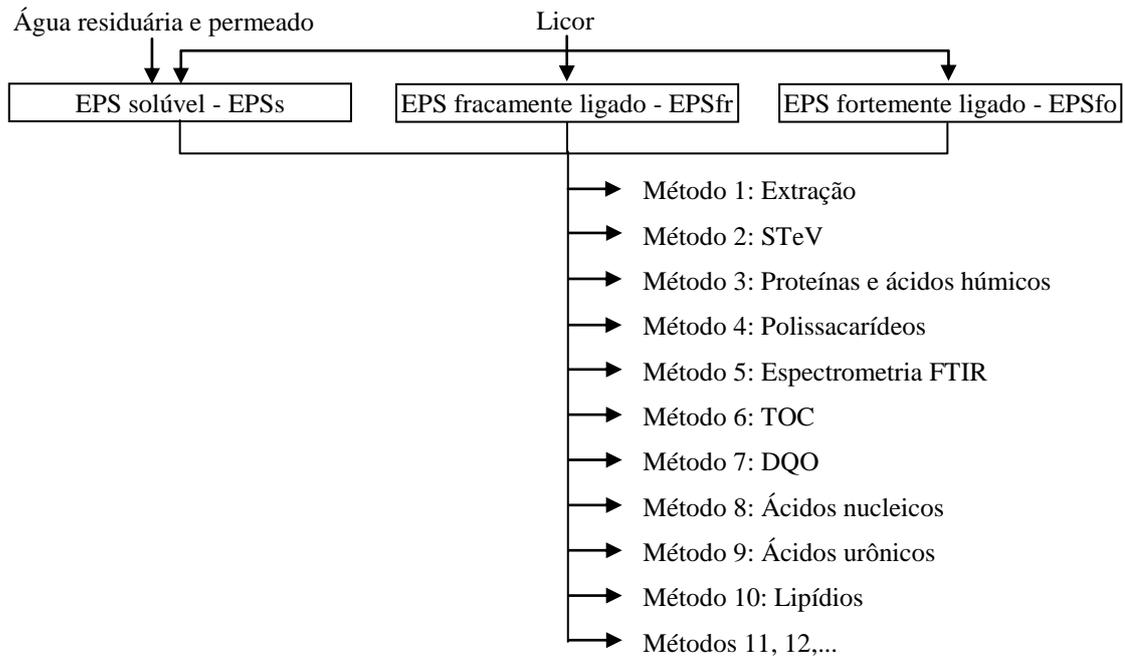
YUAN, W.; KOCIC, A.; ZYDNEY, A. L. **Analysis of humic acid fouling during microfiltration using a pore blockage-cake filtration model.** *Journal of Membrane Science*. n. 198, p. 51-62, 2002.

ZAIA, D. A. M., ZAIA, C. T. B. V. e LICHTIG, J. **Determinação de proteínas totais via espectrofotometria: vantagens e desvantagens dos métodos existentes.** *Química Nova*. v. 21, n. 6, p. 787-93, 1998.

APÊNDICE A – PROTOCOLO DE EXTRAÇÃO E ANÁLISES DE EPS

Os métodos de ensaios envolvendo EPS resumidos na Figura 1A seguem o protocolo proposto pelo autor, com base na bibliografia consultada e considerando que todos os ensaios de quantificação e qualificação são aplicáveis às soluções de EPS extraídas com a estrutura analítica disponível na UCS.

Figura 1A – Resumo dos ensaios envolvendo EPS.



Fonte: o autor.

Não foram implantados os métodos de espectrometria FTIR e para determinação de ácidos urônicos, ácidos nucleicos e lipídios.

Os métodos STeV, TOC e DQO em extratos de EPS são os mesmos utilizados para amostras de águas residuárias ou soluções correlatas, por isso não serão descritos.

1 EXTRAÇÃO DE EPS

O método de extração utilizado é centrifugação e agitação com resina catiônica adaptado de Frolund et al (1996), onde a centrifugação para separação sólidos-EPSs se dá por quinze minutos a 2.000 g e para sólidos-EPSfo, duas vezes por quinze minutos a 15.000 g.

1.1 PRESERVAÇÃO DOS EXTRATOS DE EPS

Há duas opções para preservação dos extratos de EPS segregados para utilização em ensaios para determinação de proteínas, ácidos húmicos, carboidratos, TOC e DQO:

1. quando os ensaios de interesse forem realizados em até 48 horas da extração, a preservação poderá ser feita sob refrigeração com os extratos acondicionados em frascos, poliméricos ou de vidro, com tampa;
2. quando os ensaios de interesse forem realizados em período superior a 48 horas da extração, a preservação deverá ser feita sob congelamento com os extratos acondicionados em frascos preferencialmente poliméricos com volume, no mínimo, 10% superior ao volume dos extratos, evitando assim rompimento dos frascos em decorrência da expansão dos conteúdo durante o congelamento.

1.2 REAGENTES

1.2.1 Reagente 1- solução tampão pH7

Fosfato de sódio tribásico (Na_3PO_4 193,97 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0,002 mol	0,3280 g
Di-hidrogenofosfato de sódio (NaH_2PO_4 119,97 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0,004 mol	0,4799 g
Cloreto de sódio PA (NaCl 58,5 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0,009 mol	0,5260 g
Cloreto de potássio (KCl 74,6 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0,001 mol	0,0746 g
Água deionizada (voluma que sobra para,vqsp)		vqsp 1000,0 mL

1.2.2 Resina catiônica

Resina catiônica (CER) Dowex Marathon Na^+ 20-50 mesh (91973 Sigma Aldrich).

1.3 PROCEDIMENTOS PARA EXTRAÇÃO

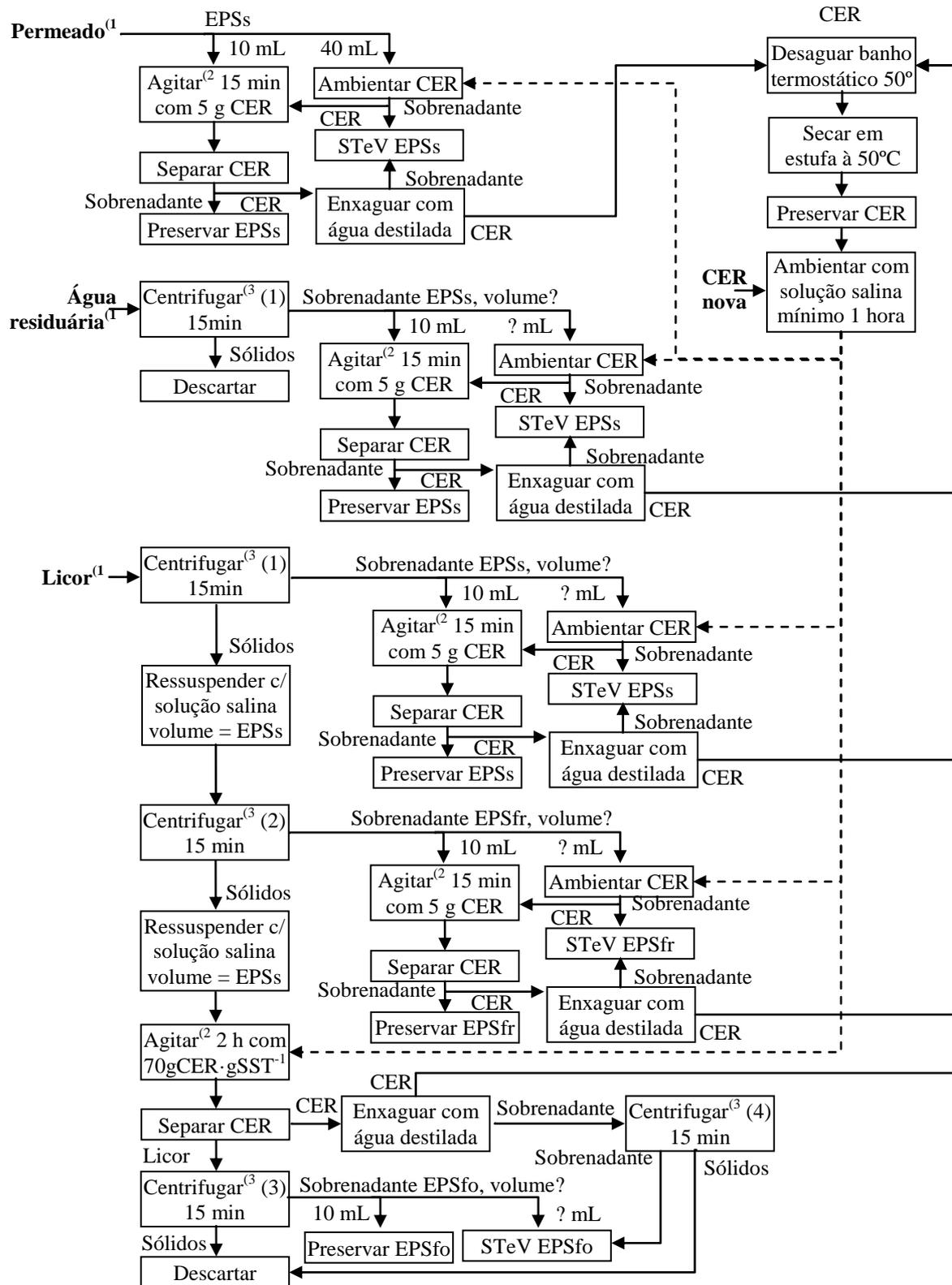
1. Pesar 5 g de CER para agitação com as soluções EPSs e EPSfr e na proporção de 70-75 gCER·gSST⁻¹ da amostra para agitação e extração do EPSfo;

$$\text{Massa CER p/EPSfo (g)} = \text{SST amostra (g} \cdot \text{L}^{-1}) \times V \text{ amostra (L)} \times 70$$

2. acondicionar a CER em um becker e submergi-la na solução tampão para estabilização por, no mínimo, uma hora;
3. coletar 50 mL de amostra em uma proveta com tampa;
4. agitar vigorosamente a proveta e transferir imediatamente o conteúdo para o tubo da centrífuga de forma que reste o mínimo possível de sólidos na proveta. Não utilizar água para lavar as paredes para não diluir a amostra;
5. centrifugar a amostra a 4000 rpm por 15 minutos a temperatura ambiente;
6. retirar cuidadosamente a solução tampão onde estão submersas as 5 g de CER para que não haja arraste de CER, sabendo que a separação de fases é visivelmente identificável;
7. transferir o sobrenadante (EPSs) para uma proveta e anotar o volume;
8. manter 10 mL do EPSs na proveta e transferir o restante para o becker contendo 5 g de CER;
9. agitar a mistura EPSs+CER por um minuto para ambientação da CER;
10. deixar sedimentar a CER;
11. transferir o EPSs para uma cápsula de porcelana para execução do ensaio STeV;
12. transferir os 10 mL restantes da solução EPSs para o becker com as 5 g de CER;
13. manter a mistura CER+EPSs em agitação por quinze minutos utilizando para isso agitador magnético em velocidade adequada para que ocorra mistura completa e sem respingos para fora do becker;
14. interromper a agitação, deixar sedimentar a CER e coletar os 10 mL do EPSs para preservação sob congelamento ou para realização dos ensaios de interesse;
15. enxaguar a resina com solução tampão e transferir o sobrenadante para a cápsula de porcelana do ensaio STeV do EPSs;

16. ressuspender os sólidos sedimentados no tubo da centrífuga utilizando volume de solução tampão igual ao do sobrenadante da primeira centrifugação (EPSs);
17. homogeneizar a suspensão agitando-a vigorosamente com um bastão de vidro;
18. centrifugar novamente a 4000 rpm por 15 minutos a temperatura ambiente;
19. seguir os procedimentos anteriormente descritos nos itens 7 a 17, sabendo que solução em questão contém EPSfr;
20. retirar cuidadosamente do becker onde estão submersas 70-75 gCER·gSST-1 a solução tampão para que não haja arraste de CER, sabendo que a separação de fases é visivelmente identificável;
21. transferir totalmente o produto da segunda ressuspensão para o becker que contém a CER da proporção 70-75 gCER·gSST-1;
22. manter a mistura suspensão+CER em agitação por duas horas utilizando para isso agitador magnético em velocidade adequada para que ocorra mistura completa sem que se observem respingos para fora do becker;
23. interromper a agitação e deixar a CER sedimentar;
24. transferir a suspensão lodo+solução tampão para o tubo da centrífuga;
25. centrifugar essa suspensão a 4000 rpm por 15 minutos a temperatura ambiente;
26. retirar 10 mL do sobrenadante (EPSfo) para preservação sob congelamento ou para realização dos ensaios de interesse;
27. transferir o restante do EPSfo para uma cápsula de porcelana preparada para execução do procedimento STeV;
28. enxaguar a CER com água destilada consecutivas vezes de forma a remover todos os vestígios da suspensão lodo+solução tampão;
29. transferir todo sobrenadante produzido nesse enxágue para o tubo da centrífuga e centrifugá-lo a 4000 rpm por 15 minutos;
30. transferir o sobrenadante para a mesma cápsula de porcelana onde está o EPSfo e preparada para execução do procedimento STeV;
31. descartar os sólidos sedimentados no tubo da centrífuga.

Figura 2A – Fluxograma simplificado dos procedimentos para extração de EPS.



¹ Volume das amostras = 50 mL.

² Agitações em velocidade adequada para mistura completa e sem respingos para fora do becker, ≈ 600 rpm.

³ Centrifugações a 4000 rpm e temperatura ambiente.

Fonte: o autor.

2 PROTEÍNAS E ÁCIDOS HÚMICOS

Método de Lowry et al. (1951) modificado por Frolund et al. (1995), citado em Eurombra D13 (2007), modificado por Pomory (2008).

2.1 REAGENTES

O volume de reagentes a ser preparado deverá ser adequado ao número de amostras e soluções padrão da curva de calibração a serem analisadas.

2.1.1 Reagente 1 – NaOH 1N

Hidróxido de sódio (NaOH) 1N

2.1.2 Reagente 2 – Carbonato-Tartarato

Carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃)	30,000 g
Tartarato de sódio anidro (Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆)	0,300 g
Água destilada	vqsp 1000,00 mL
Preservação em frasco de vidro âmbar por até seis meses.	

2.1.3 Reagente 3 – CuSO₄

Sulfato de cobre pentahidratado (CuSO ₄ ·5H ₂ O)	0,300 g
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 1N	0,20 mL
Água destilada	vqsp 10,00 mL
Preservação em frasco de vidro âmbar por até seis meses.	

2.1.4 Reagente 4 – Carbonato-tartarato-cobre

Reagente 2 – Carbonato-tartarato	50,00 mL
Reagente 3 – CuSO ₄	0,25 mL
Preparação diária	

2.1.5 Reagente 5 – FCR IN

Reagente Folin Ciocalteu	50,0 mL
Água destilada	50,0 mL
Concentração esperada 1 N a ser confirmada mediante titulação com NaOH 1 N até pH 8,3.	

2.2 PADRÕES PARA CURVA DE CALIBRAÇÃO

2.2.1 Solução padrão de albumina de soro bovino (BSA)

BSA PA	0,025 g
NaOH 1,0 N	50,00 mL
Água destilada	vqsp 100,00 mL
Preparação diária. Concentração 0,25 mg BSA·mL ⁻¹ .	

2.2.2 Solução padrão de ácido húmico (AH)

Ácido húmico PA	0,005 g
NaOH 6,0 N	10,00 mL
Água destilada	vqsp 100,00 mL
Preparação diária. Concentração 0,05 mg AH·mL ⁻¹ .	

2.3 DILUIÇÕES DAS SOLUÇÕES PADRÃO PARA CURVAS DE CALIBRAÇÃO

2.3.1 BSA

Soluções (µg·mL ⁻¹)	BSA 0,25 mg·mL ⁻¹ (mL)	
100,0	4,00	Água destilada (vqsp 10,0 mL)
80,0	3,20	
60,0	2,40	
40,0	1,60	
30,0	1,20	
20,0	0,80	
15,0	0,60	
10,0	0,40	
5,0	0,20	
2,5	0,10	

2.3.2 AH

Soluções ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	AH $0,05\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (mL)	
30,0	6,00	Água destilada (vqsp 10,0 mL)
25,0	5,00	
20,0	4,00	
15,0	3,00	
10,0	2,00	
7,0	1,40	
5,0	1,00	
3,0	0,60	
1,0	0,20	

2.3.3 BSA+AH $15\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

Soluções ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	BSA $0,25\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (mL)	AH $0,05\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (mL)	
100,0	4,00	3,00	Água destilada (vqsp 10,0 mL)
80,0	3,20	3,00	
60,0	2,40	3,00	
40,0	1,60	3,00	
30,0	1,20	3,00	
20,0	0,80	3,00	
15,0	0,60	3,00	
10,0	0,40	3,00	
5,0	0,20	3,00	
2,5	0,10	3,00	

2.3.4 BSA+AH $10,0\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

Soluções ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	BSA $0,25\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (mL)	AH $0,05\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (mL)	
100,0	4,00	2,00	Água destilada (vqsp 10,0 mL)
80,0	3,20	2,00	
60,0	2,40	2,00	
40,0	1,60	2,00	
30,0	1,20	2,00	
20,0	0,80	2,00	
15,0	0,60	2,00	
10,0	0,40	2,00	
5,0	0,20	2,00	
2,5	0,10	2,00	

2.3.5 BSA+AH 5 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

Soluções ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	BSA 0,25 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (mL)	AH 0,05 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (mL)	
100,0	4,00	1,00	Água destilada (vqsp 10,0 mL)
80,0	3,20	1,00	
60,0	2,40	1,00	
40,0	1,60	1,00	
30,0	1,20	1,00	
20,0	0,80	1,00	
15,0	0,60	1,00	
10,0	0,40	1,00	
5,0	0,20	1,00	
2,5	0,10	1,00	

2.4 PROCEDIMENTO ANALÍTICO

O volume de reagentes utilizado é adequado para cromatogênese total de até 200 μg de proteínas, então, para a curva de calibração com concentrações de até 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, não há risco de limitação da cromatogênese por falta de reagentes. Caso se aumente o volume da amostra é recomendado adequar o volume de reagentes a massa de proteínas estimada.

Amostras e padrões devem ser submetidos ao ensaio em triplicata e as diluições das amostras deverão levar em consideração os limites das curvas padrão de BSA e AH.

2.4.1 Com CuSO_4

1. Pipetar 1,0 mL de amostra ou padrão para um tubo de ensaio;
2. adicionar 0,3 mL do Reagente 1 – NaOH 1N (para padrão não é necessário);
3. agitar e deixar reagir por dez minutos;
4. adicionar a esse tubo 2,0 mL do Reagente 4 – Carbonato-tartarato-cobre;
5. agitar e deixar reagir por dez minutos;
6. adicionar a esse tubo 0,3 mL do Reagente 5 – FCR 1N;
7. agitar e deixar reagir por duas horas;
8. transferir volume adequado para cubeta de espectrofotômetro;

9. ler absorbância a 750 nm ($a_{c/CuSO_4}$);
10. preparar um branco seguindo os procedimentos dos Itens 1 a 9, substituindo o volume de 1,0 mL da amostra do Item 1 pelo mesmo volume de água destilada.

2.4.2 Sem $CuSO_4$

1. Pipetar 1,0 mL de amostra ou padrão para um tubo de ensaio;
2. adicionar 0,3 mL do Reagente 1 – NaOH 1N (para padrão não é necessário);
3. agitar e deixar reagir por dez minutos;
4. adicionar a esse tubo 2,0 mL do Reagente 2 – Carbonato-Tartarato;
5. agitar e deixar reagir por dez minutos;
6. adicionar a esse tubo 0,3 mL do Reagente 5 – FCR 1N;
7. agitar e deixar reagir por duas horas;
8. transferir volume adequado para cubeta de espectrofotômetro;
9. ler absorbância a 750 nm ($a_{s/CuSO_4}$);
10. preparar um branco seguindo os procedimentos dos Itens 1 a 9, substituindo o volume de 1,0 mL da amostra do Item 1 pelo mesmo volume de água destilada.

3 CARBOIDRATOS

Determinação de carboidratos mediante aplicação do Método de Dubois et al. (1956).

3.1 REAGENTES

3.1.1 Reagente 1 – Fenol 5%

Fenol (C ₆ H ₅ OH)	5,000 g
Água destilada	vqsp 100,00 mL

Preservação em frasco de vidro âmbar por até um ano. Cor amarelada eventualmente surgida não interferirá no resultado da análise se a absorbância das soluções padrão para curva de calibração e das amostras for lida com esse reagente nas mesmas condições. Concentração 5,0% m.v.

3.1.2 Reagente 2 – H₂SO₄ PA

Ácido sulfúrico concentrado PA (H₂SO₄ 96%, $\rho = 1,84 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$).

3.2 PADRÕES PARA CURVA DE CALIBRAÇÃO

3.2.1 Solução padrão de glicose

D-Glicose monohidratada PA (C ₆ H ₁₂ O ₆ ·H ₂ O)	0,010 g
Água destilada	vqsp 50,00 mL

Preparação diária. Concentração 0,2 mg glicose·mL⁻¹.

3.2.2 Soluções para curva de calibração

A diluir a Solução padrão de glicose em balões volumétricos de 10,0 mL, aplicar procedimento analítico descrito em 3.3, traçar gráfico e obter Equação de melhor ajuste para a linha de tendência linear entre concentração soluções padrão e absorbância lida.

Soluções ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Glicose $0,2\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (mL)	
200,0	10,00	Água destilada (vqsp 10,0 mL)
175,0	8,75	
150,0	7,50	
125,0	6,25	
100,0	5,00	
75,0	3,75	
50,0	2,50	
25,0	1,25	
10,0	0,50	
5,0	0,25	

3.3 PROCEDIMENTO ANALÍTICO

O volume de reagentes utilizado permite cromatogênese total de até 400 μg de açúcares totais, assim, como a linha de tendência da curva de calibração apresenta linearidade para máximo de 200 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, não há risco de limitação da cromatogênese por falta de reagentes, embora amostras cujas concentrações ultrapassem o limite superior da curva de calibração devam ser adequadamente diluídas.

Amostras e padrões devem ser submetidos ao ensaio em triplicata. A cor produzida é estável por algumas horas, logo a leitura da absorbância não precisa ser imediata.

1. Pipetar 1,0 mL de amostra ou padrão para tubo de ensaio com diâmetro interno \geq 16 mm;
2. adicionar a esse tubo 0,5 mL do Reagente 1 – Fenol 5%
3. adicionar a esse tubo 5 mL do Reagente 2 – H₂SO₄ PA com pipeta de descarga rápida (ou com ponta cortada) diretamente sobre o líquido;
4. agitar e deixar reagir por dez minutos;
5. agitar novamente e colocar em banho-maria a temperatura entre 25°C e 30°C por 20 minutos;
6. transferir volume adequado para cubeta de espectrofotômetro;
7. ler absorbância a 490 nm;
8. preparar um branco seguindo os procedimentos dos itens 1 a 7, substituindo o volume de 1,0 mL da amostra do item 1 pelo mesmo volume de água destilada.

APÊNDICE B – MÉTODO ANALÍTICO: HIDROFOBICIDADE

4 HIDROFOBICIDADE

Determinação da hidrofobicidade relativa do lodo mediante aplicação do método proposto por Kraemer (2002) apud Geng & Hall (2007).

4.1 REAGENTE 1 – N-HEXADECANO PA

4.2 PROCEDIMENTO ANALÍTICO

1. Coletar volume (10 ou 20 mL) de amostra medido com proveta ou pipeta de ponta cortada;
2. agitar o conteúdo da proveta e transferir para um frasco de centrífuga de forma que não reste massa significativa de sólidos na proveta;
3. centrifugar as células por 10 minutos a 4000 rpm;
4. medir o volume de sobrenadante transferindo-o para uma proveta;
5. ressuspender o sedimentado com água destilada no mesmo volume do sobrenadante retirado e medido;
6. agitar a ressuspensão com bastão de vidro até dispersar os sólidos sedimentados;
7. repetir o procedimento de centrifugação - ressuspensão com água destilada mais duas vezes;
8. diluir o conteúdo da terceira ressuspensão com base na concentração de SST da amostra de forma a obter uma alíquota de 10 mL de solução com concentração aproximada de $500 \text{ mgSST} \cdot \text{L}^{-1}$ calculados com as Equações 1 e 2:

$$\text{Fração ressuspensão 3} = \left(\frac{500 \times 0,010}{\text{SST amostra (mg} \cdot \text{L}^{-1})} \right) \quad (1)$$

$$10 \text{ mL} = \text{Fração ressuspensão 3} + \text{água destilada VQSP} \quad (2)$$

9. preservar o volume restante da ressuspensão que originou a diluição caso seja necessário refazer o ensaio;
10. transferir os 10 mL com $500 \text{ mgSST} \cdot \text{L}^{-1}$ para um tubo de ensaio com tampa;

11. homogeneizar a suspensão agitando-a vigorosamente por 30 s;
12. antes que se observe sedimentação, transferir 4 mL dessa suspensão para cubeta de acrílico utilizando, preferencialmente, pipeta com ponta cortada;
13. ler a absorvância desses 4 mL em espectrofotômetro a 400 nm (I_0) cuja densidade ótica deverá resultar entre 1 e 1,6, caso contrário preparar uma nova diluição, aumentando a fração da terceira ressuspensão se o valor lido foi inferior a 1 ou diminuindo a fração se o valor lido foi superior a 1,6, e ler novamente I_0 ;
14. nos 6 mL remanescentes dessa suspensão, adicionar 1,0 mL do REAGENTE 1 – n-HEXADECANO PA;
15. agitar o conteúdo vigorosamente por dois minutos;
16. deixar em repouso por 10 minutos para completa separação das fases oleosa e aquosa;
17. caso se perceba sedimentação de sólidos na fase aquosa, remover completamente a fase aquosa e os sólidos sedimentados para outro tubo de ensaio e agitar para ressuspender esses sólidos;
18. transferir 4 mL da fase aquosa para outra cubeta de acrílico com pipeta tendo o cuidado de não aspirar fase oleosa;
19. ler a absorvância dessa fase em espectrofotômetro a 400 nm (I);
20. calcular a hidrofobicidade relativa (HO) sob forma de percentual de adesão à fase oleosa com a Equação 3. Quanto maior a diferença entre I_0 e I maior a hidrofobicidade relativa.

$$\%adesão = 100 \times \left(\frac{I_0 - I}{I_0} \right) \quad (3)$$

21. ler a absorvância da água utilizada nas ressuspensões como branco.