



**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS**

**ESTUDOS DE TRATABILIDADE DOS EFLUENTES DA
REFINARIA DO VALE DO PARAÍBA (REVAP)**

Cristina Gravina Veronese

Caxias do Sul, 2013

Cristina Gravina Veronese

**ESTUDOS DE TRATABILIDADE DOS EFLUENTES DA
REFINARIA DO VALE DO PARAÍBA (REVAP)**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como requisito parcial para a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado pelo Professor Dr. Lademir Luiz Beal.

Caxias do Sul – 2013

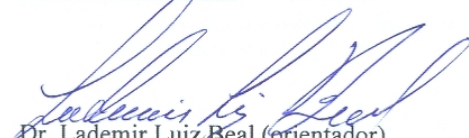
ESTUDO DE TRATABILIDADE DOS EFLUENTES DA REFINARIA DO
VALE DO PARAÍBA (REVAP)

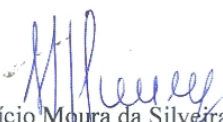
Cristina Gravina Veronese

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestra em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.


Caxias do Sul, 18 de Março de 2013.

Banca Examinadora:


Dr. Lademir Luiz Beal (orientador)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr. Mauricio Moura da Silveira
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr. Eloane Malvessi
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr. Luiz Olinto Monteggia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
Biblioteca Central

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

V549e Veronese, Cristina Gravina
Estudos de tratabilidade dos efluentes da refinaria do Vale do
Paraíba (REVAP) / Cristina Gravina Veronese. - 2013.
282 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e
Tecnologias, 2013.

“Orientação: Prof. Dr. Lademir Luiz Beal”

1. Resíduos industriais – Refinaria de petróleo. 2. Refinaria de
petróleo – São José dos Campos, SP. 3. Bioquímica. I. Título.

CDU 2.ed. : 504.5:665.6

Índice para o catálogo sistemático:

| | |
|---|--------------|
| 1. Resíduos industriais – Refinaria de petróleo | 504.5:665.6 |
| 2. Refinaria de petróleo - São José dos Campos , SP | 665.6(815.6) |
| 3. Bioquímica | 577.1 |

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Márcia Servi Gonçalves – CRB 10/1500

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Lademir Luiz Beal pela orientação e acompanhamento indispensável na realização deste trabalho.

À PETROBRAS pela oportunidade de realização da pesquisa, fundamental para a conclusão deste trabalho.

À Universidade de Caxias do Sul, juntamente com a PETROBRAS, por disponibilizar a estrutura laboratorial necessária para a execução do projeto.

A todos os colegas que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A associação de biorreatores à membranas (MBR) é extremamente atrativa para o tratamento de efluentes de refinaria de petróleo com o objetivo da remoção da matéria-orgânica e de nitrogênio amoniacal. Esta tecnologia de tratamento é relativamente recente e encontra-se em expansão. Os processos de remoção de matéria orgânica e de nitrogênio amoniacal foram estudados em diferentes condições operacionais aplicadas à unidade experimental. Esta unidade MBR operou 24 horas por dia, com dois módulos de membrana fibras ocas submersas de ultrafiltração e fabricadas em PVDF, por um período de aproximadamente 18 meses. Durante este período parâmetros como tamanho médio de flocos, produção de substâncias poliméricas extracelulares (EPS), filtrabilidade do lodo e desempenho hidrodinâmico dos módulos de membrana também foram avaliados. Os resultados obtidos foram divididos em três estudos que contemplam as variações de carga orgânica volumétrica (COV), de carga nitrogenada volumétrica (CNV) e de concentração de oxigênio dissolvido (OD) aplicadas. Durante o primeiro estudo, realizou-se a avaliação da remoção de matéria orgânica em relação à sua eficiência e aos parâmetros cinéticos através da COV, que variou de 0,78 a 3,16 kgDQO/m³.d. Esta variação foi obtida através do aumento progressivo da vazão de efluente bruto da unidade. O aumento crescente da COV e da CNV provocou a diminuição das eficiências de remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal. Com base nos resultados deste estudo, verificou-se que a unidade experimental deve ser operada com valores de relação alimento-microrganismo (A/M) inferiores a 0,165 kgDQO/kgSSV.d e com valores de COV entre 0,35 e 0,7 kgDQO/m³.d para que se obtenham eficiência de remoção de matéria orgânica superiores a 90%. Ainda, obteve-se uma constante cinética de remoção de DQO para o reator anóxico de 0,025 L/mgSSV.d. e de 0,0138 L/mgSSV.d para o reator aeróbio. No segundo estudo, com ênfase na remoção de nitrogênio amoniacal, variou-se novamente a vazão de efluente bruto, obtendo-se desta forma CNV crescentes entre 0,087 e 0,169 kgN/m³.d. Foram obtidas eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal superiores a 97,5% para todas as CNV utilizadas. Durante este estudo, dentre todos os parâmetros analisados a CNV apresentou a maior influência sobre esta eficiência de remoção. Obteve-se uma velocidade máxima de consumo de nitrogênio amoniacal de 0,109 mgNH₃-N/mgSSV.d e uma constante de saturação de 0,333 mg/L. O terceiro estudo, por sua vez, avaliou a influência da concentração de OD na unidade experimental em quatro etapas distintas. Durante a primeira etapa realizou-se, em um período de 2 meses, a diminuição progressiva da concentração de OD no interior do reator aeróbio. Na segunda etapa, zerou-se a concentração de OD no reator aeróbio e realizou-se a injeção de nitrogênio gasoso no tanque de membranas por um período de quatro dias. Na terceira etapa foram realizados dois eventos de 24 horas de duração na ausência de OD e fluxo de nitrogênio gasoso no tanque de membranas. Por fim, durante a quarta etapa os dois eventos apresentaram duração de 2 horas, sendo o primeiro na ausência de OD e com fluxo de nitrogênio e o segundo na ausência de OD e sem fluxo de gás no tanque de membranas. Os resultados obtidos neste último estudo apresentaram algumas divergências em relação à concentração e composição das EPS, à filtrabilidade e ao tamanho médio de flocos. Entretanto, em geral, verificou-se que a remoção de nitrogênio amoniacal diminuiu na ausência de OD e que esta eficiência é mais afetada pela diminuição e/ou ausência de OD do que a remoção de matéria orgânica. As substâncias predominantes na composição das frações solúveis e fracamente ligadas de EPS presente na unidade foram os ácidos húmicos. No entanto, a fração fortemente ligada não apresentou predominância clara. O desempenho

hidrodinâmico dos módulos de membranas não foi afetado pela diminuição da concentração de OD e pela utilização de fluxo de nitrogênio gasoso no tanque de membranas.

Palavras-chave: efluente de refinaria de petróleo; biorreatores associados à membranas; tratamento de efluentes; nitrificação.

Linha de Pesquisa: Processos Bioquímicos.

ABSTRACT

The association of bioreactors and membranes (MBR) is extremely attractive for the treatment of oil refinery wastewater aiming the removal of organic materials and ammonia. This treatment technology is relatively recent and is in continuous development. The removal efficiencies of organic materials and ammonia were studied at different operational conditions applied to the experimental unit. This MBR unit operated 24 hours per day, with two ultrafiltration hollow fiber membrane modules made of PVDF, for a period of approximately 18 months. During this period parameters such as mean floc size value, production of extracellular polymeric substances (EPS), sludge filterability, and hydrodynamic performance of the membrane modules were also evaluated. The results obtained were divided in three studies that contemplate the variations on the volumetric organic loading rate (VOLR), on the volumetric nitrogen loading rate (VNLR) and on the dissolved oxygen (DO) concentration applied. During the first study, an evaluation of the removal of the organic materials was held considering the efficiency and the kinetics parameters through the VOLR, that ranged from 0.78 to 3.16 kgCOD/m³.d. This oscillation was possible through the progressive increase of the wastewater flowrate. The increase of the VOLR caused the decrease of the removal efficiencies of organic materials and ammonia. According to the obtained results, it was verified that the experimental unit should be operated with values of food-to-microorganism (F/M) below 0.165 kgCOD/kgVSS.d and with values of VOLR between 0.35 and 0.7 kgCOD/m³.d in order to obtain removals efficiencies of organic materials higher than 90%. Still, a kinetic constant of COD removal of 0.025 L/mgVSS.d for the anoxic reactor, and a kinetic constant of 0.0138 L/mgVSS.d for the aerobic reactor were obtained. On the second study, with emphasis on the removal of ammonia, the wastewater flowrate was varied again, obtaining an increasing VNLR from 0.087 to 0.169 kgN/m³.d. All the removal efficiencies of ammonia obtained were superior to 97.5%. During this study, among all the analyzed parameters, the VNLR presented the greatest influence on this removal efficiency. Still, it was obtained a maximum ammonia consumption rate of 0.109 mgNH₃-N/mgVSS.d and a saturation constant of 0.333 mg/L. The third study, on the other hand, evaluated the influence of the DO concentration inside the experimental unit on four different stages. During the first stage, through a period of 2 months, the progressive decrease of the DO concentration was done inside the aerobic reactor. On the second stage the experimental unit operated with the absence of DO and with the injection of nitrogen gas inside the membrane tank for a period of four days. On the third stage two different events with DO absence and the injection of nitrogen gas were performed for 24 hours. And at last, on the fourth stage the first event lasted for 2 hours without oxygen and with nitrogen gas and the second event lasted for 2 hours without oxygen and gas injection on the membrane tank. The results obtained on this last study presented some differences relative to the concentration and composition of EPS, to the sludge filterability and to the mean floc size value. However, in general, it was verified that the removal efficiency of ammonia decreased with the DO absence and that this efficiency was more affected by this absence than the removal of organic materials. The main substances on the composition of the soluble and slightly connected fractions of EPS on the experimental unit were the humic acids. But, the strongly connected fraction did not have a main substance of the

composition. The hydrodynamic performance of the membrane modules were not affected by the decrease of DO concentration and for the injection of nitrogen gas inside the membrane tank.

Key – words: oil refinery wastewater; membrane bioreactors; wastewater treatment.

Research Line: Biochemical Processes.

Sumário

| | | |
|-------|--|-----|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 28 |
| 1.1 | OBJETIVO GERAL..... | 29 |
| 1.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 29 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 30 |
| 2.1 | REFINARIA DE PETRÓLEO | 30 |
| 2.2 | BIORREATORES ASSOCIADOS A MEMBRANAS (MBRs) | 33 |
| 2.3 | COMPORTAMENTO HIDRÁULICO DAS MEMBRANAS E <i>FOULING</i> | 36 |
| 2.3.1 | Filtrabilidade e hidrofobicidade da biomassa..... | 40 |
| 2.3.2 | Técnicas para a minimização do efeito do <i>fouling</i> | 42 |
| 2.4 | SUBSTÂNCIAS POLIMÉRICAS EXTRACELULARES E PRODUTOS SOLÚVEIS MICROBIANOS - RELAÇÃO COM O <i>FOULING</i> | 43 |
| 2.5 | MICROBIOLOGIA DO PROCESSO DE LODOS ATIVADOS | 47 |
| 2.6 | REMOÇÃO DE NITROGÊNIO EM MBRs..... | 49 |
| 2.7 | EFEITOS DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO | 53 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 57 |
| 3.1 | UNIDADE EXPERIMENTAL..... | 57 |
| 3.2 | EFLUENTE E BIOMASSA..... | 61 |
| 3.3 | METODOLOGIA ANALÍTICA | 62 |
| 3.4 | CINÉTICA DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA | 65 |
| 3.5 | CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO..... | 69 |
| 3.6 | INFLUÊNCIA DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO | 72 |
| 3.6.1 | Primeira etapa do estudo da influência do OD | 72 |
| 3.6.2 | Segunda etapa do estudo da influência do OD | 74 |
| 3.6.3 | Terceira etapa do estudo da influência de OD..... | 75 |
| 3.6.4 | Quarta etapa do estudo da influência do OD | 77 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 79 |
| 4.1 | CINÉTICA DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA | 79 |
| 4.1.1 | Sólidos suspensos na unidade..... | 79 |
| 4.1.2 | Desempenho e cinética do processo | 80 |
| 4.1.3 | Tamanho de floco..... | 95 |
| 4.1.4 | Filtrabilidade | 97 |
| 4.1.5 | Avaliação visual da biomassa..... | 99 |
| 4.1.6 | Desempenho hidrodinâmico das membranas | 101 |
| 4.2 | CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO..... | 109 |
| 4.2.1 | Sólidos suspensos na unidade..... | 109 |
| 4.2.2 | Desempenho e cinética do processo | 110 |
| 4.2.3 | Filtrabilidade | 122 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 4.2.4 | Tamanho de floco..... | 123 |
| 4.2.5 | Desempenho hidrodinâmico das membranas | 124 |
| 4.3 | INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO | 129 |
| 4.3.1 | Primeira e segunda etapa do estudo da influência de OD | 129 |
| 4.3.1.1 | Sólidos suspensos na unidade | 129 |
| 4.3.1.2 | Desempenho e cinética do processo..... | 131 |
| 4.3.1.3 | Potencial de Oxi-redução..... | 135 |
| 4.3.1.4 | Filtrabilidade..... | 139 |
| 4.3.1.5 | Recuperação do sistema..... | 142 |
| 4.3.1.6 | Tamanho de floco | 144 |
| 4.3.1.7 | EPS e hidrofobicidade..... | 146 |
| 4.3.1.8 | Avaliação visual da biomassa | 175 |
| 4.3.1.9 | Desempenho hidrodinâmico das membranas..... | 179 |
| 4.3.2 | Terceira etapa do estudo da influência de OD..... | 188 |
| 4.3.2.1 | Sólidos suspensos na unidade | 188 |
| 4.3.2.2 | Desempenho e cinética do processo..... | 189 |
| 4.3.2.3 | Potencial de Oxi-redução | 194 |
| 4.3.2.4 | Filtrabilidade..... | 196 |
| 4.3.2.5 | Tamanho de floco | 198 |
| 4.3.2.6 | EPS e hidrofobicidade..... | 200 |
| 4.3.2.7 | Avaliação visual da biomassa | 212 |
| 4.3.2.8 | Desempenho hidrodinâmico das membranas..... | 222 |
| 4.3.3 | Quarta etapa do estudo da influência do OD..... | 227 |
| 4.3.3.1 | Sólidos suspensos na unidade | 227 |
| 4.3.3.2 | Desempenho e cinética do processo..... | 228 |
| 4.3.3.3 | Potencial de Oxi-redução | 233 |
| 4.3.3.4 | Filtrabilidade..... | 236 |
| 4.3.3.5 | Tamanho de floco | 238 |
| 4.3.3.6 | EPS e hidrofobicidade..... | 239 |
| 4.3.3.7 | Desempenho hidrodinâmico das membranas..... | 252 |
| 5 | ANÁLISE FINAL DOS RESULTADOS | 257 |
| 5.1 | CINÉTICA DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA..... | 257 |
| 5.2 | CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO..... | 258 |
| 5.3 | INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO..... | 260 |
| 5.3.1 | Primeira e segunda etapa do estudo da influência da concentração de OD..... | 260 |
| 5.3.2 | Terceira etapa do estudo da influência da concentração de OD..... | 262 |
| 5.3.3 | Quarta etapa do estudo da influência da concentração de OD | 264 |
| 6 | CONCLUSÕES..... | 266 |
| 7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 267 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|-----|
| FIGURA 1: REPRESENTAÇÃO DA SECÇÃO TRANSVERSAL DE UMA MEMBRANA DE FIBRA OCA REFORÇADA (ADAPTADO DE PEETERS; THEODOULOU, 2005)..... | 35 |
| FIGURA 2: VISTA LOCAL DO PROCESSO DE FILTRAÇÃO EM UMA MEMBRANA DE FIBRA OCA REFORÇADA (ADAPTADO DE PEETERS; THEODOULOU, 2005)..... | 36 |
| FIGURA 3: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO <i>FOULING</i> (ADAPTADO DE RAHMAN; AL-MALACK, 2006)..... | 40 |
| FIGURA 4: MBR COM REMOÇÃO DE NITROGÊNIO EM ESTÁGIO SEPARADO. (ADAPTADO DE METCALF & EDDY, 2007). | 50 |
| FIGURA 5: UNIDADE EXPERIMENTAL – MBR SUBMERSO. | 57 |
| FIGURA 6: A – TELA PRINCIPAL DO PROGRAMA SUPERVISÓRIO; B – MÓDULO DE MEMBRANAS UTILIZADO. 60 | |
| FIGURA 7: COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE DQO AO LONGO DO ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO. | 81 |
| FIGURA 8: RELAÇÃO OBTIDA ENTRE A REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E A RELAÇÃO A/M DURANTE O ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO. | 83 |
| FIGURA 9: RELAÇÃO OBTIDA ENTRE A REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E A COV APLICADA NO ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO. | 84 |
| FIGURA 10: SIMPLIFICAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM DA EQUAÇÃO DE MONOD PARA O REATOR ANÓXICO. | 85 |
| FIGURA 11: SIMPLIFICAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM DA EQUAÇÃO DE MONOD PARA O REATOR AERÓBIO. | 86 |
| FIGURA 12: SIMPLIFICAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM DA EQUAÇÃO DE MONOD PARA A UNIDADE EXPERIMENTAL..... | |
| FIGURA 13: COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE NTK DURANTE O ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO. | 88 |
| FIGURA 14: COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL DURANTE O ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO. | 88 |
| FIGURA 15: COMPORTAMENTO DA ALCALINIDADE DURANTE O ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO. | 91 |
| FIGURA 16: RELAÇÃO OBTIDA ENTRE A REMOÇÃO DE NH ₃ -N E CNV PARA O ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO. | 93 |
| FIGURA 17: VALORES MÉDIOS DO TAMANHO DE FLOCO PARA TODOS REATORES DURANTE O ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO. | 95 |
| FIGURA 18: COMPORTAMENTO DE FILTRABILIDADE AO LONGO DO ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO..... | 97 |
| FIGURA 19: ESTRUTURA DOS FLOCOS EM CADA PONTO DA CINÉTICA DE DQO COM AUMENTO DE 200X..... | 99 |
| FIGURA 20: IMAGENS DO MICROSCÓPIO ÓTICO COM AUMENTO DE 200X. A – ROTÍFERO; B – NEMATÓIDE; C – CILIADO NADADOR LIVRE; D – CILIADO FIXO, <i>VORTICELLA SP.</i> | 100 |
| FIGURA 21: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW21 (1) – CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO...102 | |
| FIGURA 22: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW28 (1) – CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO...103 | |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 23: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW21 (2) – CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO... | 103 |
| FIGURA 24: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW28 (2) – CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO... | 104 |
| FIGURA 25: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW21 (3) – CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO... | 105 |
| FIGURA 26: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW28 (3) – CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO... | 105 |
| FIGURA 27: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW21 (4) – CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO... | 107 |
| FIGURA 28: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW28 (4) – CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO... | 107 |
| FIGURA 29: COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE DQO AO LONGO DO ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO. | 112 |
| FIGURA 30: COMPORTAMENTO DA DQOs PARA OS REATORES ANÓXICO E AERÓBIO AO LONGO DA CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO. | 113 |
| FIGURA 31: RELAÇÃO ENTRE A REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E A RELAÇÃO A/M PARA A CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO. | 114 |
| FIGURA 32: COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE NTK AO LONGO DO ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO. | 115 |
| FIGURA 33: COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL AO LONGO DO ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO. | 115 |
| FIGURA 34: COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE NTK NOS REATORES ANÓXICO E AERÓBIO DURANTE O ESTUDO. | 116 |
| FIGURA 35: COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL NOS REATORES ANÓXICO E AERÓBIO DURANTE O ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO. | 117 |
| FIGURA 36: DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA GLOBAL DE NITRIFICAÇÃO. | 117 |
| FIGURA 37: LINEARIZAÇÃO DE LINEWEAVER-BURK PARA A NITRIFICAÇÃO. | 118 |
| FIGURA 38: COMPORTAMENTO DA ALCALINIDADE DURANTE O ESTUDO DA CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO. | 119 |
| FIGURA 39: COMPORTAMENTO DE FILTRABILIDADE AO LONGO DO ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO. | 122 |
| FIGURA 40: VALORES MÉDIOS DO TAMANHO DE FLOCO PARA TODOS REATORES DURANTE O ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO. | 123 |
| FIGURA 41: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW28 (1) – ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO. | 125 |
| FIGURA 42: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW21 (1) – ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO. | 126 |
| FIGURA 43: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW28 (2) – ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO. | 126 |
| FIGURA 44: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW21 (2) – ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO. | 127 |
| FIGURA 45: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW 28 (3) – ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO. | 127 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 46: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW21 (3) – ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO..... | 128 |
| FIGURA 47: EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE DQO DURANTE A PRIMEIRA E A SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 132 |
| FIGURA 48: EFICIÊNCIA DE UTILIZAÇÃO DE NH ₃ -N DURANTE A PRIMEIRA E A SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 133 |
| FIGURA 49: COMPORTAMENTO DA ALCALINIDADE DURANTE A PRIMEIRA E A SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 134 |
| FIGURA 50: COMPORTAMENTO DO ORP PARA O REATOR ANÓXICO NA PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 136 |
| FIGURA 51: COMPORTAMENTO DO ORP PARA O REATOR AERÓBIO NA PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 137 |
| FIGURA 52: COMPORTAMENTO DO ORP PARA O REATOR ANÓXICO NA SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 138 |
| FIGURA 53: COMPORTAMENTO DO ORP PARA O REATOR AERÓBIO NA SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 139 |
| FIGURA 54: GRÁFICO DA FILTRABILIDADE PARA A PRIMEIRA E SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 139 |
| FIGURA 55: GRÁFICO DA FILTRABILIDADE PARA A SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 140 |
| FIGURA 56: RECUPERAÇÃO DA FILTRABILIDADE APÓS A SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 142 |
| FIGURA 57: CONCENTRAÇÃO DE DQO DURANTE E APÓS A SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 143 |
| FIGURA 58: CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL DURANTE E APÓS A SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 144 |
| FIGURA 59: TAMANHO MÉDIO DOS FLOCOS DURANTE A PRIMEIRA E A SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 145 |
| FIGURA 60: EPS SOLÚVEL PRESENTE NO REATOR ANÓXICO – PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 147 |
| FIGURA 61: EPS FRACAMENTE LIGADO PRESENTE NO REATOR ANÓXICO – PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 147 |
| FIGURA 62: EPS FORTEMENTE LIGADO PRESENTE NO REATOR ANÓXICO – PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 148 |
| FIGURA 63: EPS SOLÚVEL PRESENTE NO REATOR AERÓBIO – PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 149 |
| FIGURA 64: EPS FRACAMENTE LIGADO PRESENTE NO REATOR AERÓBIO – PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 150 |
| FIGURA 65: EPS FORTEMENTE LIGADO PRESENTE NO REATOR AERÓBIO – PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 151 |
| FIGURA 66: EPS TOTAL PRESENTE NO REATOR ANÓXICO – PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 152 |
| FIGURA 67: EPS TOTAL PRESENTE NO REATOR AERÓBIO – PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 152 |
| FIGURA 68: EPS SOLÚVEL PRESENTE NO TANQUE DE MEMBRANAS – PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 153 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 69: EPS FRACAMENTE LIGADO PRESENTE NO TANQUE DE MEMBRANAS – PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 154 |
| FIGURA 70: EPS FORTEMENTE LIGADO PRESENTE NO TANQUE DE MEMBRANAS – PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 154 |
| FIGURA 71: EPS SOLÚVEL PRESENTE NO PERMEADO – PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 155 |
| FIGURA 72: RELAÇÃO OBTIDA ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE DQO DO PERMEADO E O EPSs NO TANQUE DE MEMBRANAS – PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 156 |
| FIGURA 73: EPS TOTAL PRESENTE NO TANQUE DE MEMBRANAS – PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD... 157 | |
| FIGURA 74: RELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE EPS TOTAL E A FILTRABILIDADE DO REATOR AERÓBIO DURANTE A 1ª ETAPA. | 159 |
| FIGURA 75: RELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE SSV E A CONCENTRAÇÃO DE EPS NO TANQUE DE MEMBRANAS DURANTE A PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 160 |
| FIGURA 76: COMPORTAMENTO DA HIDROFOBICIDADE DURANTE A PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD.. 161 | |
| FIGURA 77: EPS SOLÚVEL PRESENTE NO REATOR ANÓXICO – SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 162 |
| FIGURA 78: EPS FRACAMENTE LIGADO PRESENTE NO REATOR ANÓXICO – SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 163 |
| FIGURA 79: EPS FORTEMENTE LIGADO PRESENTE NO REATOR ANÓXICO – SEGUNDO ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 163 |
| FIGURA 80: EPS SOLÚVEL PRESENTE NO REATOR AERÓBIO – SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 164 |
| FIGURA 81: EPS FRACAMENTE LIGADO PRESENTE NO REATOR AERÓBIO – SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 165 |
| FIGURA 82: EPS FORTEMENTE LIGADO PRESENTE NO REATOR AERÓBIO – SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 166 |
| FIGURA 83: EPS TOTAL PRESENTE NO REATOR ANÓXICO – SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 166 |
| FIGURA 84: EPS TOTAL PRESENTE NO REATOR AERÓBIO – SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 167 |
| FIGURA 85: EPS SOLÚVEL PRESENTE NO TANQUE DE MEMBRANAS – SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 168 |
| FIGURA 86: EPS FRACAMENTE LIGADO PRESENTE NO TANQUE DE MEMBRANAS – SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 168 |
| FIGURA 87: EPS FORTEMENTE LIGADO PRESENTE NO TANQUE DE MEMBRANAS – SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 169 |
| FIGURA 88: EPS SOLÚVEL PRESENTE NO PERMEADO – SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 169 |
| FIGURA 89: EPS TOTAL PRESENTE NO TANQUE DE MEMBRANAS – SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD... 171 | |
| FIGURA 90: RELAÇÃO ENTRE SSV E EPS NO TANQUE DE MEMBRANAS DURANTE A SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 173 |
| FIGURA 91: COMPORTAMENTO DA HIDROFOBICIDADE DURANTE A SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD.. 174 | |
| FIGURA 92: IMAGENS MICROSCÓPIO ÓTICO COM AUMENTO DE 400X - ANTES DA INTERRUÇÃO DA AERAÇÃO. A – CILIADO FIXO, <i>OPERCULARIA SP</i> ; B – CILIADO FIXO, <i>VORTICELLA SP</i> ; C – METAZOÁRIO ROTÍFERO; D – PROTOZOÁRIO, <i>EUGLYPHA SP</i> | 175 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 93: IMAGENS MICROSCÓPIO ÓTICO COM AUMENTO DE 400X – ESTRUTURA DOS FLOCOS. E – REATOR AERÓBIO; F – REATOR ANÓXICO..... | 176 |
| FIGURA 94: IMAGENS MICROSCÓPIO ÓTICO COM AUMENTO DE 400X. A – COLÔNIA DE BACTÉRIAS NITRIFICANTES; B – PROTOZOÁRIO – AMEBA ENCAPSULADA, <i>EUGLYPHA SP</i> ; C – PROTOZOÁRIO; D – ESTRUTURA DO FLOCO; E – CILIADO FIXO, <i>VORTICELLA SP</i> ; F – METAZOÁRIO ROTÍFERO. | 177 |
| FIGURA 95: IMAGENS MICROSCÓPIO ÓTICO COM AUMENTO DE 400X – RECUPERAÇÃO DA BIOMASSA. A – CILIADO FIXO, <i>VORTICELLA SP</i> ; B – PROTOZOÁRIO; C – METAZOÁRIO ROTÍFERO; D – <i>VORTICELLA SP</i> E <i>EUGLYPHA SP</i> ; E – PROTOZOÁRIO, <i>EUGLYPHA SP</i> ; F – <i>EUGLYPHA SP</i> | 178 |
| FIGURA 96: IMAGENS MICROSCÓPICAS COM AUMENTO 400X – ESTRUTURA DOS FLOCOS. A E B – FLOCOS ENCONTRADOS NO TANQUE DE MEMBRANAS. | 179 |
| FIGURA 97: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW21 – ESTUDO DE OD (1) – 1ª ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 179 |
| FIGURA 98: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW28 – ESTUDO DE OD (1) – 1ª ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 180 |
| FIGURA 99: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW21 – ESTUDO DE OD (2) – 1ª ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 181 |
| FIGURA 100: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW21 – ESTUDO DE OD (3) – 1ª ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 182 |
| FIGURA 101: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW28 – ESTUDO DE OD (2) – 1ª ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 182 |
| FIGURA 102: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW21 – ESTUDO DE OD (4) – 1ª ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 183 |
| FIGURA 103: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW28 – ESTUDO DE OD (3) – 1ª ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 183 |
| FIGURA 104: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW21 (1) – 2ª ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 184 |
| FIGURA 105: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW21 (2) – 2ª ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 185 |
| FIGURA 106: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW28 (1) – 2ª ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 186 |
| FIGURA 107: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW21 COM N ₂ - 2ª ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 186 |
| FIGURA 108: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW28 COM N ₂ – 2ª ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 187 |
| FIGURA 109: EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA DURANTE A TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 190 |
| FIGURA 110: COMPORTAMENTO DA DQO DO EFLUENTE BRUTO E DO PERMEADO DURANTE A TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 190 |
| FIGURA 111: EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE NITROGÊNIO AMONICAL DURANTE A TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 191 |
| FIGURA 112: COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONICAL NO EFLUENTE BRUTO E NO PERMEADO DURANTE A TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 192 |
| FIGURA 113: COMPORTAMENTO DA ALCALINIDADE DURANTE A TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 193 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 114: COMPORTAMENTO DO ORP NO REATOR ANÓXICO DURANTE O PRIMEIRO EVENTO DE AUSÊNCIA DE OD..... | 194 |
| FIGURA 115: COMPORTAMENTO DO ORP NO REATOR AERÓBIO DURANTE O PRIMEIRO EVENTO DE AUSÊNCIA DE OD. | 195 |
| FIGURA 116: COMPORTAMENTO DO ORP NO REATOR AERÓBIO DURANTE O SEGUNDO EVENTO DE AUSÊNCIA DE OD. | 196 |
| FIGURA 117: COMPORTAMENTO DA FILTRABILIDADE DURANTE O PRIMEIRO EVENTO DE AUSÊNCIA DE OD. | 196 |
| FIGURA 118: COMPORTAMENTO DA FILTRABILIDADE DURANTE O SEGUNDO EVENTO DE AUSÊNCIA DE OD. | 197 |
| FIGURA 119: TAMANHO MÉDIO DOS FLOCOS DURANTE A TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 199 |
| FIGURA 120: EPS SOLÚVEL PRESENTE NO REATOR ANÓXICO – TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 201 |
| FIGURA 121: EPS FRACAMENTE LIGADO PRESENTE NO REATOR ANÓXICO – TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 201 |
| FIGURA 122: EPS FORTEMENTE LIGADO PRESENTE NO REATOR ANÓXICO – TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 202 |
| FIGURA 123: EPS SOLÚVEL PRESENTE NO REATOR AERÓBIO – TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 202 |
| FIGURA 124: EPS FRACAMENTE LIGADO PRESENTE NO REATOR AERÓBIO – TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 203 |
| FIGURA 125: EPS FORTEMENTE LIGADO PRESENTE NO REATOR AERÓBIO – TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 204 |
| FIGURA 126: EPS TOTAL PRESENTE NO REATOR ANÓXICO – TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 205 |
| FIGURA 127: EPS TOTAL PRESENTE NO REATOR AERÓBIO – TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 205 |
| FIGURA 128: EPS SOLÚVEL PRESENTE NO TANQUE DE MEMBRANAS – TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 206 |
| FIGURA 129: EPS FRACAMENTE LIGADO PRESENTE NO TANQUE DE MEMBRANAS – TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 206 |
| FIGURA 130: EPS FORTEMENTE LIGADO PRESENTE NO TANQUE DE MEMBRANAS – TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 207 |
| FIGURA 131: EPS SOLÚVEL PRESENTE NO PERMEADO – TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 207 |
| FIGURA 132: EPS TOTAL PRESENTE NO TANQUE DE MEMBRANAS – TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 208 |
| FIGURA 133: COMPORTAMENTO DA HIDROFOBICIDADE AO LONGO DA TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 210 |
| FIGURA 134: IMAGENS MICROSCÓPIO ÓTICO COM AUMENTO DE 400X – ANTERIOR AO 1º EVENTO. A – METAZOÁRIO ROTÍFERO E COLÔNIA DE BACTÉRIAS NITRIFICANTES; B – NEMATÓIDE, <i>AELOSOMA SP</i> ; C – TECAMEBA, <i>EUGLYPHA SP</i> ; D – METAZOÁRIO ROTÍFERO; E – CILIADO FIXO, <i>SUCTÓRIA SP</i> ; F – COLÔNIA DE BACTÉRIAS NITRIFICANTES..... | 212 |
| FIGURA 135: ESTRUTURA DOS FLOCOS, MICROSCÓPIO ÓTICO COM AUMENTO DE 400X – ANTERIOR AO 1º EVENTO. A E D – TANQUE DE MEMBRANAS; B E E – REATOR AERÓBIO; C E F – REATOR ANÓXICO. | 213 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 136: IMAGENS MICROSCÓPIO ÓTICO COM AUMENTO DE 400X – DURANTE O 1º EVENTO. A – TECAMEBA, <i>EUGLYPHA SP</i> ; B – CILIADO FIXO, <i>VORTICELLA SP</i> ; C – TECAMEBA, <i>DIFFLUGIA SP</i> ; D – METAZOÁRIO ROTÍFERO; E – CILIADO FIXO, <i>SUCTÓRIA SP</i> ; F – TECAMEBAS, <i>EUGLYPHA SP</i> | 214 |
| FIGURA 137: ESTRUTURA DOS FLOCOS, MICROSCÓPIO ÓTICO COM AUMENTO DE 400X – DURANTE O 1º EVENTO. A E B – TANQUE DE MEMBRANAS; C E D – REATOR AERÓBIO; E E F – REATOR ANÓXICO. | 215 |
| FIGURA 138: IMAGENS MICROSCÓPIO ÓTICO COM AUMENTO DE 400X – COLÔNIAS DE BACTÉRIAS NITRIFICANTES DURANTE O 1º EVENTO. A E B – REATOR AERÓBIO; C E D – TANQUE DE MEMBRANAS. | 216 |
| FIGURA 139: IMAGENS MICROSCÓPIO ÓTICO COM AUMENTO DE 400X – APÓS O 1º EVENTO. A – TECAMEBA, <i>DIFFLUGIA SP</i> ; B – CILIADO FIXO, <i>SUCTÓRIA SP</i> ; C – NEMATÓIDE, <i>AELOSOMA SP</i> ; D E F – TECAMEBAS, <i>EUGLYPHA SP</i> ; E – METAZOÁRIO ROTÍFERO. | 216 |
| FIGURA 140: ESTRUTURA DOS FLOCOS, MICROSCÓPIO ÓTICO COM AUMENTO DE 400X – APÓS O 1º EVENTO. A E B – TANQUE DE MEMBRANAS; C E D – REATOR AERÓBIO; E E F – REATOR ANÓXICO..... | 217 |
| FIGURA 141: IMAGENS MICROSCÓPIO ÓTICO COM AUMENTO DE 400X – ANTES DO 2º EVENTO. A – CILIADO LIVRE; B – TECAMEBA, <i>DIFFLUGIA SP</i> ; C – NEMATÓIDE, <i>AELOSOMA SP</i> ; D – CILIADO NADADOR LIVRE E TECAMEBA, <i>EUGLYPHA SP</i> ; E – METAZOÁRIO ROTÍFERO; F - TECAMEBA..... | 218 |
| FIGURA 142: IMAGENS MICROSCÓPIO ÓTICO COM AUMENTO DE 400X – DURANTE O 2º EVENTO. A – COLÔNIA DE BACTÉRIAS NITRIFICANTES E TECAMEBA ROMPIDA; B – CILIADO FIXO, <i>VORTICELLA SP</i> ; C – NEMATÓIDE, <i>AELOSOMA SP</i> ; D – CILIADO FIXO <i>SUCTÓRIA SP</i> ; E – TECAMEBA, <i>DIFFLUGIA SP</i> ; F – MEAZOÁRIO ROTÍFERO E TECAMEBA. | 219 |
| FIGURA 143: IMAGENS MICROSCÓPIO ÓTICO COM AUMENTO DE 400X – APÓS O 2º EVENTO. A – TECAMEBA, <i>EUGLYPHA SP</i> ; B – CILIADO FIXO, <i>SUCTÓRIA SP</i> ; C – CILIADO NADADOR LIVRE; D – TECAMEBA, <i>DIFFLUGIA SP</i> ; E – METAZOÁRIO ROTÍFERO; F – NEMATÓIDE, <i>AELOSOMA SP</i> | 220 |
| FIGURA 144: IMAGENS ESTRUTURA DOS FLOCOS, MICROSCÓPIO ÓTICO COM AUMENTO DE 400X – ANTES DO 2º EVENTO. A E B – TANQUE DE MEMBRANAS..... | 220 |
| FIGURA 145: ESTRUTURA DOS FLOCOS, MICROSCÓPIO ÓTICO COM AUMENTO DE 400X – ANTES DO 2º EVENTO. C E D – REATOR AERÓBIO; F E G – REATOR ANÓXICO. | 221 |
| FIGURA 146: ESTRUTURA DOS FLOCOS, MICROSCÓPIO ÓTICO COM AUMENTO DE 400X – DURANTE O 2º EVENTO. A E B – TANQUE DE MEMBRANAS; C E D – REATOR AERÓBIO; E E F – REATOR ANÓXICO. | 221 |
| FIGURA 147: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW21 – TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 222 |
| FIGURA 148: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW28 – TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 223 |
| FIGURA 149: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW21 NO PRIMEIRO EVENTO DE AUSÊNCIA DE OD..... | 224 |
| FIGURA 150: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW28 NO PRIMEIRO EVENTO DE AUSÊNCIA DE OD..... | 224 |
| FIGURA 151: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW21 NO SEGUNDO EVENTO DE AUSÊNCIA DE OD..... | 225 |
| FIGURA 152: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW28 NO SEGUNDO EVENTO DE AUSÊNCIA DE OD..... | 226 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 153: COMPORTAMENTO DAS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DE DQO E NH ₃ -N AO LONGO DA QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 229 |
| FIGURA 154: COMPORTAMENTO DA DQO DO EFLUENTE BRUTO E DO PERMEADO DURANTE A QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 230 |
| FIGURA 155: COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL NO EFLUENTE BRUTO E NO PERMEADO DURANTE A QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 231 |
| FIGURA 156: COMPORTAMENTO DA ALCALINIDADE DURANTE A QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 231 |
| FIGURA 157: COMPORTAMENTO DO ORP NO REATOR ANÓXICO DURANTE O PRIMEIRO EVENTO DA QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 233 |
| FIGURA 158: COMPORTAMENTO DO ORP NO REATOR AERÓBIO DURANTE O PRIMEIRO EVENTO DA QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 234 |
| FIGURA 159: COMPORTAMENTO DO ORP NO REATOR AERÓBIO DURANTE O SEGUNDO EVENTO DA QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 235 |
| FIGURA 160: COMPORTAMENTO DA FILTRABILIDADE DURANTE A QUARTA ETAPA DO ESTUDO OD..... | 236 |
| FIGURA 161: TAMANHO MÉDIO DOS FLOCOS DURANTE A QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 238 |
| FIGURA 162: EPS SOLÚVEL PRESENTE NO REATOR ANÓXICO – QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 239 |
| FIGURA 163: EPS FRACAMENTE LIGADO PRESENTE NO REATOR ANÓXICO – QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 240 |
| FIGURA 164: EPS FORTEMENTE LIGADO PRESENTE NO REATOR ANÓXICO – QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 241 |
| FIGURA 165: EPS SOLÚVEL PRESENTE NO REATOR AERÓBIO – QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 242 |
| FIGURA 166: EPS FRACAMENTE LIGADO PRESENTE NO REATOR AERÓBIO – QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 243 |
| FIGURA 167: EPS FORTEMENTE LIGADO PRESENTE NO REATOR AERÓBIO – QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 243 |
| FIGURA 168: EPS TOTAL PRESENTE NO REATOR ANÓXICO – QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 244 |
| FIGURA 169: EPS TOTAL PRESENTE NO REATOR AERÓBIO – QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 245 |
| FIGURA 170: EPS SOLÚVEL PRESENTE NO TANQUE DE MEMBRANAS – QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 245 |
| FIGURA 171: EPS FRACAMENTE LIGADO PRESENTE NO TANQUE DE MEMBRANAS – QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 246 |
| FIGURA 172: EPS FORTEMENTE LIGADO PRESENTE NO TANQUE DE MEMBRANAS – QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 246 |
| FIGURA 173: EPS SOLÚVEL PRESENTE NO PERMEADO – QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 247 |
| FIGURA 174: EPS TOTAL PRESENTE NO TANQUE DE MEMBRANAS – QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD... 248 | 248 |
| FIGURA 175: RELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE EPS TOTAL E AFILTRABILIDADE DO TANQUE DE MEMBRANAS..... | 249 |
| FIGURA 176: COMPORTAMENTO DA HIDROFOBICIDADE AO LONGO DA QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 250 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 177: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW21 – QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD (1). | |
| | 252 |
| FIGURA 178: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW28 – QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD (1). | |
| | 253 |
| FIGURA 179: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW21 – QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD (2). | |
| | 254 |
| FIGURA 180: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW28 – QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD (2). | |
| | 255 |
| FIGURA 181: DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DO MÓDULO ZW21 – SEM FLUXO DE GÁS. | 256 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| TABELA 1: GERAÇÃO MÉDIA DE EFLUENTES DE REFINARIAS DE PETRÓLEO (PETROBRAS, 1996)..... | 31 |
| TABELA 2: TEMPO DE DETENÇÃO HIDRÁULICO PARA O ESTUDO DE CINÉTICA DE DQO..... | 65 |
| TABELA 3: PARÂMETROS DO EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO UTILIZADO NO ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO. | 66 |
| TABELA 4: PERIODICIDADE DE ANÁLISES DO ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA. | 66 |
| TABELA 5: TEMPO DE DETENÇÃO HIDRÁULICO PARA O ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO. | 69 |
| TABELA 6: PARÂMETROS DO EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO UTILIZADO NO ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO. | 70 |
| TABELA 7: PERIODICIDADE DE ANÁLISES DO ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO..... | 70 |
| TABELA 8: PARÂMETROS DO EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO UTILIZADO NA PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 73 |
| TABELA 9: PERIODICIDADE DE ANÁLISES DA PRIMEIRA ETAPA ESTUDO DE OD..... | 73 |
| TABELA 10: PARÂMETROS DO EFLUENTE UTILIZADO NA SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 74 |
| TABELA 11: PERIODICIDADE DE ANÁLISES DA TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 76 |
| TABELA 12: PARÂMETROS DO EFLUENTE UTILIZADO NA TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 77 |
| TABELA 13: PARÂMETROS MÉDIOS DO EFLUENTE UTILIZADO NA QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 78 |
| TABELA 14: CONCENTRAÇÃO MÉDIA TOTAL DE SÓLIDOS PARA OS PONTOS CINÉTICOS DE REMOÇÃO DE DQO..... | 79 |
| TABELA 15: PARÂMETROS DO PROCESSO NO DECORRER DO ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO. | 80 |
| TABELA 16: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS COM A CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL DURANTE A CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO. | 90 |
| TABELA 17: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS ENTRE A ALCALINIDADE E A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL DURANTE O ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO..... | 91 |
| TABELA 18: CONCENTRAÇÃO E PRODUÇÃO DE BIOMASSA DURANTE O ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO..... | 94 |
| TABELA 19: PARÂMETROS DE PROCESSO QUE AFETARAM O TAMANHO DE FLOCO DURANTE A CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO. | 96 |
| TABELA 20: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS ENTRE A FILTRABILIDADE DOS REATORES E O TAMANHO DE FLOCO DURANTE A CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO. | 98 |
| TABELA 21: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS ENTRE A FILTRABILIDADE DOS REATORES E A CNV E COV DURANTE A CINÉTICA DE REMOÇÃO DE DQO. | 98 |
| TABELA 22: CONCENTRAÇÃO MÉDIA GLOBAL DE SÓLIDOS PARA OS PONTOS CINÉTICOS DE NITRIFICAÇÃO. | 109 |
| TABELA 23: PARÂMETROS DE PROCESSO OBSERVADOS NO DECORRER DO ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO. | 110 |

| | |
|---|-----|
| TABELA 24: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS COM A CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL PARA A CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO. | 116 |
| TABELA 25: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS ENTRE A ALCALINIDADE E A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL DURANTE O ESTUDO DE CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO..... | 120 |
| TABELA 26: CONCENTRAÇÃO E PRODUÇÃO DE BIOMASSA DURANTE O ESTUDO DA CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO..... | 121 |
| TABELA 27: FATORES QUE AFETARAM O TAMANHO DE FLOCO DURANTE A CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO..... | 124 |
| TABELA 28: CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS DURANTE A PRIMEIRA E A SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 129 |
| TABELA 29: PRODUÇÃO DE BIOMASSA DURANTE A PRIMEIRA E A SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD. ... | 130 |
| TABELA 30: PARÂMETROS DE PROCESSO OBTIDOS NO DECORRER DA PRIMEIRA E SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 131 |
| TABELA 31: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS ENTRE A ALCALINIDADE E A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL DURANTE A PRIMEIRA E A SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 135 |
| TABELA 32: CORRELAÇÕES DA FILTRABILIDADE NO PERÍODO DE REPETIÇÃO DO TESTE DE AUSÊNCIA DE OD. | 141 |
| TABELA 33: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS PARA A PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 146 |
| TABELA 34- CORRELAÇÕES ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE EPS E A FILTRABILIDADE DURANTE A PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 158 |
| TABELA 35: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS COM EPS PARA A PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 159 |
| TABELA 36: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS ENTRE EPS E HIDROFOBICIDADE NA 1ª ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 162 |
| TABELA 37: CORRELAÇÕES ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE EPS E A FILTRABILIDADE DURANTE A SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 171 |
| TABELA 38: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS COM EPS PARA A SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 172 |
| TABELA 39: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS ENTRE EPS E HIDROFOBICIDADE PARA A SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 175 |
| TABELA 40: CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS DURANTE A TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 188 |
| TABELA 41: CONDIÇÕES DE PROCESSO NO DECORRER DA TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 189 |
| TABELA 42: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS ENTRE A ALCALINIDADE E A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL DURANTE A TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 194 |
| TABELA 43: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS ENTRE A FILTRABILIDADE E OS PARÂMETROS OPERACIONAIS DURANTE A TERCEIRA ETAPA DE OD. | 198 |
| TABELA 44: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS DURANTE A TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 200 |
| TABELA 45: CORRELAÇÕES ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE EPS E A FILTRABILIDADE DURANTE A TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD..... | 209 |
| TABELA 46: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS COM EPS PARA A TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 209 |

| | |
|--|-----|
| TABELA 47: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS ENTRE EPS E HIDROFOBICIDADE PARA A TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 211 |
| TABELA 48: CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS DURANTE A QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 227 |
| TABELA 49: CONDIÇÕES DE PROCESSO NO DECORRER DA QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 228 |
| TABELA 50: CORRELAÇÕES OBTIDAS ENTRE A ALCALINIDADE E A CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONICAL DURANTE A QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 232 |
| TABELA 51: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS ENTRE A FILTRABILIDADE E OS PARÂMETROS OPERACIONAIS DURANTE A QUARTA ETAPA DE OD. | 237 |
| TABELA 52: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS DURANTE A QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 239 |
| TABELA 53: CORRELAÇÕES ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE EPS E A FILTRABILIDADE NA QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 248 |
| TABELA 54: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS COM EPS PARA A QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 249 |
| TABELA 55: CORRELAÇÕES ESTABELECIDAS ENTRE EPS E HIDROFOBICIDADE PARA A QUARTA ETAPA DO ESTUDO DE OD. | 251 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|--|----|
| QUADRO 1- METODOLOGIA ANALÍTICA UTILIZADA PARA OS PRINCIPAIS PARÂMETROS | 60 |
| QUADRO 2 - METODOLOGIA DE DETERMINAÇÃO DE EPS..... | 61 |
| QUADRO 3 - ESTUDOS REALIZADOS NA UNIDADE EXPERIMENTAL..... | 62 |
| QUADRO 4 - DIVISÃO DAS ETAPAS DO ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE OD..... | 72 |

LISTA DE EQUAÇÕES

| | |
|---|----------------------|
| $J = \frac{\Delta P}{(R_m + R_c + R_f)\eta}$ | EQUAÇÃO (1)36 |
| $\Delta P = P_{hidro} + P_{bomba} - \Delta P_{ax.}$ | EQUAÇÃO (2)37 |
| $R_c = k_c \cdot C_M$ | EQUAÇÃO (3)38 |
| $J = k_p \ln\left(\frac{C_M}{C_B}\right)$ | EQUAÇÃO (4)38 |
| $k_p = \frac{\tau_w \cdot d_c}{\eta_F} \phi$ | EQUAÇÃO (5)39 |
| $J = \frac{\Delta P}{\mu R}$ | EQUAÇÃO (6)39 |
| $R = R_m + m\alpha$ | EQUAÇÃO (7)39 |
| $m = \frac{k_m \cdot V_p \cdot X_{SST}}{A}$ | EQUAÇÃO (8)39 |
| $\frac{1}{\theta_c} = \mu = Y \cdot U - k_d$ | EQUAÇÃO (9)48 |
| $U = \frac{Q(S_o - S)}{X \cdot V_r} = \frac{A}{M} \cdot \frac{E}{100}$ | EQUAÇÃO (10)49 |
| $\frac{1}{\theta_c} = \mu = Y \cdot \frac{A}{M} \cdot \frac{E}{100} - k_d$ | EQUAÇÃO (11)49 |
| $2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 4H^+ + 2H_2O$ | EQUAÇÃO (12)51 |
| $2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^-$ | EQUAÇÃO (13)51 |
| $5CH_3COOH + 8NO_3^- \rightarrow 4N_2 + 10CO_2 + 6H_2O + 8OH^-$ | EQUAÇÃO (14)51 |
| $CNV = \frac{NH_3 - N_{P0} \times Q \times 24}{V_{Global} \times 1000}$ | EQUAÇÃO (15)67 |
| $N / M = \frac{Q \times NH_3 - N_{P0} \times 24}{V_{Global} \times SSV_{Global}}$ | EQUAÇÃO (16)67 |
| $COV = \frac{Q \times 24 \times DQO_{P0}}{V_{Global} \times 1000}$ | EQUAÇÃO (17)67 |
| $A / M = \frac{COV}{SSV_{Global}} \times 1000$ | EQUAÇÃO (18)67 |

$$U = \frac{(S_o - S_e)}{\frac{TDH}{24} \times SSV_{Global}} \quad \text{EQUAÇÃO (19) 68}$$

$$RM(\%) = \frac{U}{A/M} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO (20) 68}$$

$$\mu = \frac{\Delta X_v}{X_{va} \times V_{Global}} \quad \text{EQUAÇÃO (21) 68}$$

$$\theta_c = \frac{1}{\mu} \quad \text{EQUAÇÃO (22) 68}$$

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \times \frac{S}{S + K_s} \quad \text{EQUAÇÃO (23) 71}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{m\acute{a}x}} + \frac{K_s}{\mu_{m\acute{a}x}} \times \frac{1}{S} \quad \text{EQUAÇÃO (24) 71}$$

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2 \quad \text{EQUAÇÃO (25) 75}$$

$$U = \frac{Q \times (S_o - S_e)}{V_r \times SSV} = k \times (S_e - S_n) \quad \text{EQUAÇÃO (26) 84}$$

SIGLAS, TERMOS E ABREVIações

| | | |
|-------------|---|--|
| A | - | Área superficial da membrana; |
| AOB | - | Bactérias oxidantes de amônia; |
| API | - | <i>American Petroleum Institute</i> |
| ASM1 | - | Primeiro modelo para a descrição de lodos ativados; |
| A/M | - | Relação alimento-microorganismo; |
| C_B | - | Concentração de soluto no meio líquido; |
| C_M | - | Concentração de soluto na superfície da membrana; |
| CNV | - | Carga nitrogenada volumétrica; |
| COV | - | Carga orgânica volumétrica; |
| DBO | - | Demanda bioquímica de oxigênio; |
| d_c | - | Diâmetro característico; |
| DNA | - | Ácido desoxirribonucleico; |
| DQO | - | Demanda química de oxigênio; |
| E | - | Eficiência de remoção do sistema; |
| ETDI | - | Estação de Tratamento de Efluentes Industriais; |
| EPS | - | Substâncias poliméricas extracelulares; |
| EPS_{F_0} | - | Substâncias poliméricas extracelulares fortemente ligadas; |
| EPS_{fr} | - | Substâncias poliméricas extracelulares fracamente ligadas; |
| EPS_s | - | Substâncias poliméricas extracelulares solúveis; |
| HRT | - | Tempo de retenção hidráulico; |
| H_2S | - | Ácido sulfídrico; |
| J | - | Fluxo de permeado; |
| K_c | - | Parâmetro da camada de torta; |
| k_d | - | Coefficiente de decaimento endógeno; |

| | | |
|-------------|---|---|
| k_m | - | Eficiência do efeito de fluxo cruzado; |
| k_p | - | Coefficiente de permeabilidade; |
| m | - | Massa acumulada na superfície da membrana; |
| MBR | - | Biorreator associado a membranas; |
| MLE | - | Luzack-Ettinger Modificado; |
| NH_3 | - | Amônia; |
| NH_4-N | - | Nitrogênio amoniacal; |
| NH_4^+ | - | Íon amônio; |
| NOB | - | Bactérias oxidantes de nitrito; |
| NO_2^- | - | Nitrito; |
| NO_3^- | - | Nitrato; |
| NTK | - | Nitrogênio total kjeldahl; |
| N/M | - | Relação nitrogênio-microrganismo; |
| OD | - | Oxigênio dissolvido; |
| ORP | - | Potencial de oxidação-redução; |
| P_{bomba} | - | Pressão de sucção; |
| P_{hidro} | - | Pressão exercida pela coluna de água; |
| PVDF | - | Fluoreto de polividileno; |
| Q | - | Vazão; |
| R | - | Resistência total da membrana; |
| R_c | - | Resistência da camada de torta; |
| R_f | - | Resistência do <i>fouling</i> ; |
| R_m | - | Resistência intrínseca da membrana; |
| S | - | Concentração de substrato na saída; |
| SMBR | - | Biorreator associado a membranas submersas; |
| SMP | - | Produtos solúveis microbianos; |
| S_o | - | Concentração de substrato na entrada; |

| | | |
|--------------|---|---|
| TDC | - | Tempo de retenção celular; |
| SST | - | Sólidos suspensos totais; |
| SSV | - | Sólidos suspensos voláteis; |
| TMP | - | Pressão transmembrana; |
| U | - | Velocidade de utilização específica de substrato; |
| V_p | - | Volume de permeado; |
| V_r | - | Volume do reator; |
| X_{SST} | - | Concentração de sólidos suspensos totais; |
| Y | - | Rendimento da biomassa; |
| ΔP | - | Varição de pressão; |
| α | - | Resistência específica; |
| η | - | Viscosidade dinâmica; |
| η_F | - | Viscosidade do lodo ativado; |
| μ | - | Viscosidade absoluta; |
| μ^* | - | Velocidade de crescimento específica; |
| μ_{MBR} | - | Velocidade de crescimento específico do MBR; |
| μ_{SMBR} | - | Velocidade de crescimento específico do SMBR; |
| Θ_c | - | Tempo de retenção celular; |
| Θ_h | - | Tempo de retenção hidráulico; |
| φ | - | Taxa de cisalhamento; |
| τ_w | - | Força de cisalhamento; |
| REVAP | - | Refinaria do Vale do Paraíba; |

1 INTRODUÇÃO

Em geral, o desenvolvimento das cidades, e posteriormente das indústrias, ocorreu próximo aos rios em função principalmente da disponibilidade de água para abastecimento. Com a expansão destes núcleos, e o conseqüente aumento do consumo de água e do volume dos efluentes produzidos, a maioria dos corpos hídricos ultrapassou a sua capacidade de autodepuração.

Os efluentes produzidos pelas atividades humanas ao serem lançados no meio ambiente, com ou sem tratamento, podem produzir vários impactos negativos e alterar a qualidade dos corpos hídricos e do ambiente em geral. Considerando-se a possibilidade de contaminação dos recursos hídricos, as exigências legais e o elevado custo do tratamento de água para atendimento dos padrões de potabilidade, o reuso dos efluentes gerados após o seu tratamento consiste em uma alternativa atraente de fonte de abastecimento para muitas indústrias.

Neste contexto, deve-se considerar que as refinarias de petróleo são indústrias com potencial poluidor elevado, sendo motivo de grande preocupação ambiental. Isto ocorre em função da complexidade dos efluentes gerados, da variabilidade das características destes efluentes e do elevado consumo de água durante processo de refino. Por estas razões, e novamente levando-se em consideração as crescentes restrições legais impostas pelos órgãos ambientais, a comunidade científica e as indústrias devem investir em tecnologias avançadas de tratamento de efluentes que produzam efluente tratado com qualidade elevada e passível de reuso.

Historicamente, o tratamento de efluentes de refinaria de petróleo consistia de um pré-tratamento com o objetivo da remoção de óleos e graxas, seguido por um tratamento biológico realizado em geral através de sistemas de lodos ativados convencionais. Entretanto, este tipo de tratamento apresenta limitações em relação à remoção de compostos orgânicos recalcitrantes, de nitrogênio amoniacal e de outros compostos químicos presentes.

Atualmente, acredita-se que a utilização da associação de biorreatores aeróbios a membranas de micro ou ultrafiltração possa produzir resultados satisfatórios no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo. Porém, por se tratar de uma tecnologia recente aplicada a um efluente específico, existem poucos estudos e dados disponíveis na literatura sobre esta combinação.

O presente trabalho apresenta os estudos de tratabilidade dos efluentes produzidos na Refinaria do Vale do Paraíba (REVAP), conduzidos em uma unidade experimental de bancada no Laboratório de Tecnologias Ambientais (LATAM) da Universidade de Caxias do Sul, realizado por um período de aproximadamente 18 meses.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as eficiências de remoção de matéria orgânica e de nitrogênio amoniacal no tratamento dos efluentes produzidos pela Refinaria do Vale do Paraíba (REVAP) após a etapa de remoção de óleos e graxas, utilizando para tanto biorreatores associados a membranas de ultrafiltração, sob condições distintas de aplicação de cargas orgânicas e nitrogenadas e de concentração de oxigênio dissolvido no processo.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos foram:

- 1) obter os parâmetros cinéticos de remoção de compostos orgânicos e de remoção de nitrogênio amoniacal;
- 2) avaliar o desempenho hidrodinâmico das membranas de ultrafiltração em condições de elevadas cargas orgânicas volumétricas aplicadas;
- 3) estabelecer correlações estatísticas entre os diversos parâmetros envolvidos na operação da unidade experimental;
- 4) verificar a influência de diferentes concentrações de oxigênio dissolvido na remoção de matéria orgânica, no processo de nitrificação e na operação de filtração;
- 5) avaliar a concentração mínima de oxigênio dissolvido necessária para a manutenção da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal;
- 6) avaliar o desempenho hidrodinâmico das membranas de ultrafiltração em baixas concentrações de oxigênio dissolvido na unidade experimental e com a substituição do fluxo de ar comprimido por fluxo de nitrogênio gasoso no interior do tanque de membranas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O capítulo a seguir apresenta a revisão bibliográfica realizada para promover embasamento aos resultados e discussões da presente dissertação.

2.1 REFINARIA DE PETRÓLEO

O efluente de uma refinaria de petróleo é geralmente composto por uma mistura complexa de águas contaminadas com óleo, hidrocarbonetos aromáticos, nitrogênio amoniacal, fenóis, sulfetos, além de sais e outros sólidos dissolvidos. A vazão gerada e as características deste tipo de efluente podem variar muito de acordo com o tipo de petróleo processado e de acordo com a configuração da planta de refino e procedimentos de operação. A composição exata não pode ser generalizada, pois cada efluente de refinaria de petróleo é único e pode apresentar variações diárias em sua composição. Portanto, torna-se difícil prever os efeitos que tais emissões teriam no ambiente (PETROBRAS, 1996), (SAIEN; NEJATI, 2007), (WAKE, 2005).

A grande variabilidade das características como concentrações de contaminantes, toxicidade, pH e salinidade nos efluentes de refinaria de petróleo causa preocupação. Por este motivo, a Estação de Tratamento de Efluentes Industriais (ETDI) de uma refinaria deve ter flexibilidade para atender a extremas variações na vazão e concentração de contaminantes, sem comprometer o seu desempenho (VANELLI, 2004).

Portanto, em função da complexidade química, o tratamento de efluentes de refinaria de petróleo é desafiador em função da presença de fenóis, sulfetos, matéria orgânica recalcitrante e elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal.

Pesquisas realizadas em diversas refinarias de petróleo norte-americanas obtiveram como resultados a distribuição na geração de efluentes apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Geração média de efluentes de refinarias de petróleo (PETROBRAS, 1996).

| Fonte | Distribuição (%) |
|--|-------------------------|
| Purga de torre de água de resfriamento | 20-40 |
| Vapor condensado perdido | 20-40 |
| Água retificada | 10-30 |
| Água da dessalgação de petróleo | 10-20 |
| Água de chuva | 6-8 |
| Purga de caldeiras de geração de vapor | 4-8 |
| Purgas do sistema de tratamento de água | 2-5 |
| Esgoto sanitário/Laboratório | 1-10 |

Atualmente, o reuso de efluentes em refinarias de petróleo no próprio processo, como água de reposição para o sistema de resfriamento, tem se tornado viável em função dos restritos parâmetros de emissão exigidos e do elevado consumo de água que as refinarias possuem para tal fim. A reutilização de efluente tratado nos sistemas de resfriamento de refinarias de petróleo pode ser economicamente viável, suplementando a demanda de água do processo (TEODOSIU, et al., 1999). Uma vez que as refinarias de petróleo utilizam grandes quantidades de água, especialmente para sistemas de resfriamento, dessalinização de água e para lavagens durante a manutenção do sistema (ZAROONI; ELSHORBAGY, 2006).

Tendo em vista as considerações anteriores, estão sendo implantados nas refinarias brasileiras programas de racionalização do uso de água, que procuram inicialmente identificar os pontos de grande consumo de água e selecionar as tecnologias mais eficientes, bem como promover a utilização direta ou indireta de efluentes para usos menos nobres, como água de reposição do sistema de resfriamento (VANELLI, 2004).

Porém, para possibilitar o reuso de efluente tratado em sistemas de resfriamento, o mesmo não pode conter substâncias que promovam incrustações, corrosão, *fouling*, ou crescimento biológico, o que afeta de forma negativa o desempenho das torres de resfriamento. (TEODOSIU, et al., 1999).

Historicamente, o tratamento de efluentes de refinaria de petróleo englobou vários processos, sendo comumente realizado em dois estágios. O primeiro estágio era caracterizado por ser um pré-tratamento no qual há a remoção de óleos e graxas e o segundo estágio consistia de tratamento biológico; em alguns tratamentos mais avançados, filtração e absorção eram utilizadas como tratamento terciário. O tratamento biológico inclui uma grande variedade de tecnologias, como o processo de lodos ativados e algumas aplicações com reatores sequenciais em batelada. Os resultados alcançados com estas configurações de tratamento eram satisfatórios

para padrões de emissão mais permissivos exigidos antigamente quando o reuso dos efluentes tratados ainda não era realizado (PEETERS; THEODOULOU, 2005).

O tratamento biológico é muito utilizado para a remoção de compostos orgânicos em efluentes de refinaria de petróleo. A composição microbiológica dos lodos ativados nestes sistemas e sua atividade depende da natureza, da composição de nutrientes e condições como pH, temperatura, oxigênio dissolvido (OD), sistema de mistura e configuração da planta (THANGARAJ et al., 2007), (VAN HAMME et al., 2003).

Existe uma necessidade crescente da utilização de tecnologias de tratamento mais avançadas, que possibilitem a remoção dos contaminantes do efluente atingindo os padrões de emissão ou de reuso exigidos. Porém, existem poucas informações na literatura sobre o tratamento deste tipo de efluente e a maioria das pesquisas é focada no tratamento de um único contaminante encontrado nos efluentes de refinaria de petróleo, como, por exemplo, fenol, sulfeto, óleos e graxas e outros componentes orgânicos. (PEETERS; THEODOULOU, 2005), (DIYA'UDDEEN et al., 2011).

Isto ocorre porque apesar de os sistemas biológicos serem capazes de remover várias formas de carbono orgânico dissolvido, os componentes recalcitrantes não são eliminados adequadamente. Os efluentes de refinarias de petróleo contêm uma grande quantidade de componentes refratários e, portanto, a degradação completa através de tratamento biológico tem se provado difícil. Pode-se dizer que a demanda química de oxigênio (DQO) remanescente destes efluentes após seu tratamento correspondem aos componentes não-biodegradáveis presentes (CHAVAN; MUKHERJI, 2008), (SHOKROLLAHZADEH et al., 2008).

Tendo em consideração a necessidade da utilização de tecnologias avançadas, a associação de biorreatores, principalmente biorreatores aeróbios, as membranas tem se tornado uma tecnologia confiável de tratamento biológico de efluentes e apresenta um grande potencial para o tratamento de efluentes de refinaria de petróleo. Conforme Drews (2010) o crescimento da utilização desta tecnologia é elevado (aproximadamente 10,9% ao ano) quando comparado a outros processos avançados de tratamento de efluentes. Entretanto, existem poucas pesquisas sobre a utilização desta associação para o tratamento deste efluente específico, principalmente em escala industrial. Resultados experimentais recentes mostram que a utilização de processos com membranas submersas de ultrafiltração, fabricadas em PVDF (fluoreto de polivinilideno), apresenta bom desempenho no tratamento de efluente de refinaria de petróleo (QIN et al., 2007), (YULIWATI et al., 2012).

Rahman e Al-Malack (2006) obtiveram resultados positivos na utilização experimental da tecnologia da associação de membranas à biorreatores (MBR) para o tratamento de efluente de refinaria de petróleo, tornando-o adequado para o reuso interno.

2.2 BIORREATORES ASSOCIADOS A MEMBRANAS (MBRs)

Os MBRs foram introduzidos inicialmente no final da década de sessenta. O processo original foi desenvolvido pela Dorr-Olivier Inc. e combinava a utilização de lodos ativados com uma membrana de fluxo cruzado. Porém, uma vez que a primeira geração de MBRs era economicamente inviável, este processo foi inicialmente aplicado apenas em situações isoladas. O avanço significativo desta tecnologia ocorreu no final da década de 1990 com a submersão das membranas no interior dos biorreatores. Desta forma, os custos de operação foram reduzidos. Aliado a isto, o decréscimo no custo dos módulos de membrana fez com que a utilização de MBRs aumentasse de forma exponencial. Deste então, muitas melhorias foram realizadas no projeto e operação dos MBRs (LE-CLECH et al., 2006).

Os biorreatores associados a membranas (MBRs) correspondem a uma tecnologia de tratamento de efluentes em evolução que utiliza biorreatores de crescimento suspenso, da mesma forma que em um lodo ativado convencional, porém substitui a separação sólido/líquido por gravidade pela utilização de membranas de micro ou ultrafiltração. A unidade de filtração das membranas permite retenção quase total de partículas, elevada concentração de sólidos suspensos, elevada retenção celular e geração de um efluente tratado com baixa concentração de sólidos suspensos totais (SST) e turbidez. Isto faz com que não haja a necessidade da utilização de um sedimentador secundário, o que reduz o tamanho da planta de tratamento de efluentes. A elevada idade de lodo destes sistemas possibilita a adaptação da biomassa aos compostos poluentes e diminui a relação alimento-microrganismo, o que obriga a biomassa a mineralizar compostos orgânicos de difícil biodegradação, resultando em um efluente tratado com qualidade superior à dos tratamentos biológicos convencionais (HARPER et al., 2006), (SILVA et al., 2010).

Os MBRs têm como vantagem, além da elevada qualidade do efluente tratado, uma menor produção de lodo quando comparado com o processo de lodos ativados convencionais. Laera et al. (2005) citam as seguintes principais vantagens de um MBR quando comparada aos reatores de lodos ativados convencionais:

- tempo de retenção celular (θ_c) elevado, independentemente do tempo de retenção hidráulico (θ_h);
- remoção completa de sólidos e quase completa de microrganismos;
- elevadas remoções de diversos poluentes;
- produção de lodo reduzida e
- rápida partida do reator.

O tempo de retenção celular (SRT) é extremamente importante para a remoção de poluentes em MBRs. Quando se trata de sistemas de lodos ativados, em geral, acredita-se que o aumento no tempo de retenção celular provoca o aumento da eficiência de remoção de poluentes destes sistemas (RAHMAN; AL-MALACK, 2006).

Os MBRs podem ser configurados de tal forma que incorporem sistemas de tratamento de efluentes complexos, incluindo adsorção por carvão ativado, coagulação e remoção anóxica/aeróbia de nutrientes. Ainda, conforme Pollice et al. (2004), a utilização de MBRs com retenção completa de lodo permite que o sistema, com uma determinada concentração de biomassa, atinja o equilíbrio, ou seja, a taxa de crescimento da biomassa será contrabalanceada pela taxa de decaimento da mesma

A remoção biológica de nutrientes em MBRs tem se tornado popular devido às muitas vantagens desta integração, como flexibilidade de operação e obtenção de taxas elevadas de nitrificação e desnitrificação (AHMED et al., 2008).

A tecnologia de separação por membranas é utilizada principalmente para facilitar a separação de misturas líquido/líquido ou líquido/sólidos em função do tamanho de poro adequado e de sua capacidade de remoção de gotículas de óleos emulsionados e contaminantes orgânicos. Atualmente, as membranas submersas mais utilizadas para tratamento de água e efluentes são as do tipo fibras ocas em função de sua elevada densidade de empacotamento e facilidade de fabricação e operação (LEE et al., 2003), (YULIWATI et al., 2012).

A ZENON Inc. desenvolveu as membranas de fibras ocas reforçadas ZeeWeed[®], que são membranas de ultrafiltração com tamanho de poro nominal de 0,04 μm . Esta configuração de membrana foi submetida a vários testes e já possui aplicação bem sucedida em escala real para o tratamento de efluentes oleosos, objetivando o seu reuso (PEETERS; THEODOULOU, 2005).

A configuração das membranas de fibras ocas reforçadas consiste de uma estrutura filamentosa de suporte com uma membrana polimérica que envolve todo o diâmetro externo do material suporte. A Figura 1 apresenta uma representação gráfica da secção transversal deste tipo de membrana.

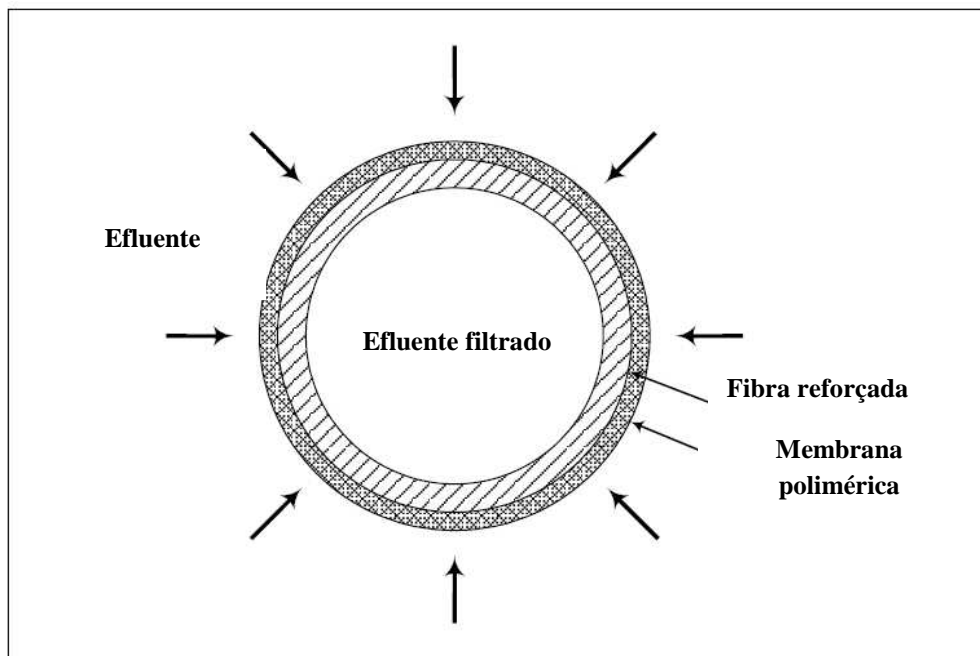


Figura 1: Representação da secção transversal de uma membrana de fibra oca reforçada (adaptado de PEETERS; THEODOULOU, 2005).

Membranas de fibras ocas reforçadas ficam submersas no fluido no qual se deseja realizar a micro ou ultrafiltração, no caso, ficam submersas diretamente em um tanque com efluente e biomassa (*liquor*). O permeado, que em MBR é o efluente tratado, é gerado através da ultrafiltração realizada do exterior para o interior da fibra da membrana a partir da aplicação de vácuo. Neste processo, os contaminantes são retidos no tanque de membranas. Utiliza-se fluxo de ar comprimido no fundo destes tanques e no próprio módulo de membranas para evitar o acúmulo de sólidos e compostos na superfície das membranas. Esta aeração possui como finalidades a mistura do *liquor* e a limpeza superficial da membrana. A Figura 2 apresenta a operação de filtração com fluxo de fora para dentro neste tipo de membranas (PEETERS; THEODOULOU, 2005).

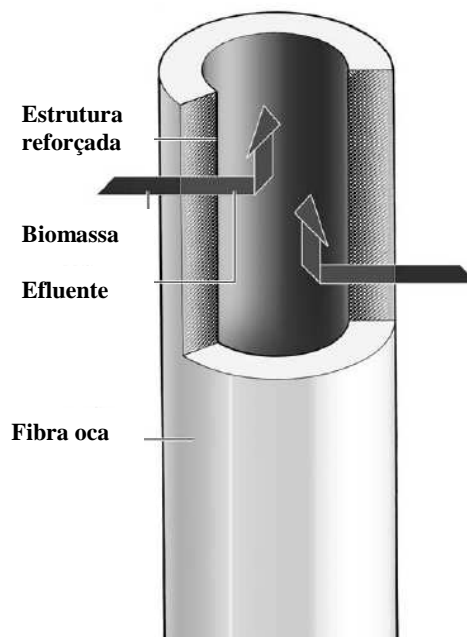


Figura 2: Vista local do processo de filtração em uma membrana de fibra oca reforçada (adaptado de PEETERS; THEODOULOU, 2005).

Os MBRs podem também possuir módulos de membranas posicionados de forma externa ao reator biológico, apresentando, conseqüentemente, outra configuração de membrana. Porém, a configuração de membranas submersas é superior à configuração de membranas externas de fluxo cruzado em relação ao consumo de energia e à simplicidade de instalação das submersas.

2.3 COMPORTAMENTO HIDRÁULICO DAS MEMBRANAS E *FOULING*

O fluxo em fibras ocas capilares é descrito como regime de fluxo lento. Devido ao fato de a difusividade de partículas e macromoléculas encontradas em membranas de sistemas de lodos ativados ser baixa, o transporte da superfície da membrana para o meio do líquido pode ser somente induzido por cisalhamento. O fluxo de permeado pode então ser descrito utilizando o modelo das resistências dado pela Equação 1.

$$J = \frac{\Delta P}{(R_m + R_c + R_f)\eta} \quad \text{Equação (1)}$$

Sendo: ΔP : Pressão transmembrana;

R_m : Resistência intrínseca da membrana (membrana limpa);

R_c : Resistência da camada de torta;

R_f : Resistência do *fouling*;

η : Viscosidade.

Através da Equação 2 obtêm-se a pressão transmembrana.

$$\Delta P = P_{hidro} + P_{bomba} - \Delta P_{ax}. \quad \text{Equação (2)}$$

Sendo: P_{hidro} : Pressão exercida pela coluna de água, no qual o módulo é submerso (Pa);

P_{bomba} : Pressão de sucção (Pa);

ΔP : Pressão transmembrana (Pa).

O desempenho da filtração em um módulo de membranas é o principal foco de interesse devido à sua importância para que os processos realizados com MBRs se tornem viáveis e economicamente atraentes. Este desempenho geralmente depende da interação entre a própria membrana e a biomassa e das condições operacionais como temperatura, idade do lodo e concentração de oxigênio dissolvido. Porém, ainda pode ser influenciado pelo material da membrana e pela construção do módulo, pelas condições hidrodinâmicas (fluxo, pressão transmembrana e velocidade de fluxo cruzado), pelas características do lodo ativado como concentração de sólidos e de substâncias poliméricas extracelulares, e pela presença de compostos que se aderem à superfície e aos poros da membrana causando *fouling* coloidal (ROSENBERGER et al., 2006).

Ainda, fatores como a característica do efluente (substrato), o pH, a concentração de biomassa, a presença de compostos inibidores da atividade microbiana e os produtos gerados por essa atividade, como EPS (polímeros extracelulares) e SMP (produtos microbianos solúveis), podem influenciar o desempenho hidráulico do conjunto reator-membrana (CHANG; LEE, 1998).

Os processos de ultrafiltração são, em geral, operados com fluxo constante de permeado. Durante a filtração ocorre o aumento da pressão transmembrana para a manutenção do fluxo desejado em função do aumento da resistência ao fluxo provocado pelo *fouling* (TEODOSIU et al., 1999). A ocorrência deste fenômeno, por demandar maior consumo de energia para sucção

do permeado e por diminuir a vida útil das membranas, aumenta consideravelmente os custos de operação e manutenção dos MBRs, sendo atualmente o maior obstáculo para a sua utilização.

O decréscimo deste fluxo ocorre em função do aumento da resistência da membrana em função do bloqueamento de poros e da formação de uma torta. O bloqueamento dos poros aumenta a resistência da membrana enquanto a formação da torta cria uma camada adicional de resistência causando o decréscimo gradual do fluxo ao longo do tempo. Estes dois mecanismos são os principais formadores de *fouling*. Outros fatores como a absorção de solutos, deposição de partículas nos poros da membrana e características da camada de torta podem afetar o *fouling* através do aprimoramento ou modificação de um ou de ambos os mecanismos. O desenvolvimento de uma camada de polarização de concentração pode adicionar também outra camada de resistência. Porém, o efeito desta camada pode ser modificado de acordo com a pressão aplicada (SONG, 1998).

Os constituintes dos sólidos suspensos que contribuem com o *fouling* da membrana são principalmente flocos bacterianos, coloides (polímeros e fragmentos de lise celular) e moléculas dissolvidas. Vários elementos inorgânicos dissolvidos de efluentes oleosos podem também apresentar um papel significativo na ocorrência do *fouling* nas membranas (LI et al.; 2008), (DEFRANCE et al., 2000), (RAHMAN; AL-MALACK, 2006).

A resistência devido à formação da torta é dada pela Equação 3.

$$R_c = k_c \cdot C_M \quad \text{Equação (3)}$$

Sendo: C_M : Concentração na superfície da membrana (g/m^3);

K_c : Parâmetro referente à camada de torta (m^2/kg).

A concentração na superfície da membrana, C_M , pode ser obtida utilizando-se a Equação 4.

$$J = k_p \ln\left(\frac{C_M}{C_B}\right) \quad \text{Equação (4)}$$

Sendo: k_p – Constante de permeabilidade;

C_M – Concentração de soluto na superfície da membrana;

C_B – Concentração de soluto no meio líquido.

A Equação 4 descreve o desvio entre a concentração do meio líquido (C_B) e a concentração na superfície da membrana, dos componentes formadores da camada de torta. A constante de permeabilidade k_p é obtida com o auxílio da Equação 5.

$$k_p = \frac{\tau_w \cdot d_c}{\eta_F} \varphi \quad \text{Equação (5)}$$

Sendo: τ_w : Força de cisalhamento

η_F : Viscosidade do lodo ativado

d_c : Diâmetro característico (1 μ m)

φ : taxa de cisalhamento (1/40)

O *fouling* em uma membrana pode ser determinado a partir do modelo de resistência em série, representado pelas Equações 6, 7 e 8 (LEE et al., 2002).

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R} \quad \text{Equação (6)}$$

$$R = R_m + m \alpha \quad \text{Equação (7)}$$

$$m = \frac{k_m \cdot V_p \cdot X_{SST}}{A} \quad \text{Equação (8)}$$

Sendo: J – Fluxo de permeado, (m/s);

ΔP – Diferença de pressão na alimentação e na saída, (Pa);

μ - Viscosidade dinâmica, (Pa.s);

R – Resistência total da membrana com *fouling*, (m^{-1});

R_m – Resistência intrínseca da membrana, (m^{-1});

m – Massa acumulada na superfície da membrana, (kg/m²);

α – Resistência específica, (m/kg);

k_m – Eficiência do efeito de fluxo cruzado;

V_p – Volume de permeado, (m^3);

X_{SST} – Concentração de sólidos suspensos totais (kg/m^3);

A – Área superficial da membrana, (m^2).

A Figura 3 apresenta uma representação gráfica do fenômeno de *fouling* em uma membrana de fluxo cruzado.

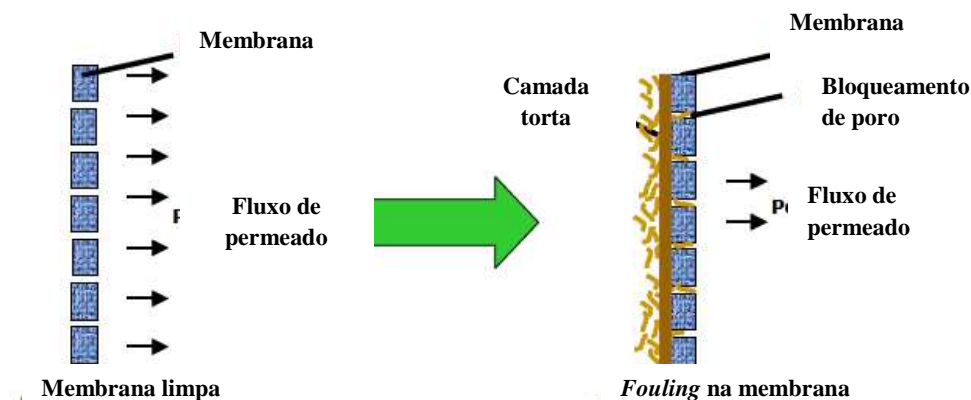


Figura 3: Representação gráfica do *fouling* (adaptado de RAHMAN; AL-MALACK, 2006).

Existe um conflito de informações em relação à ocorrência de *fouling* em elevadas concentrações de biomassa. Algumas pesquisas sugerem que há maior formação de *fouling* com elevadas concentrações; porém, outros autores obtiveram resultados divergentes, em que elevadas concentrações de biomassa resultaram em um menor surgimento de *fouling* nas condições de operação utilizadas. Pode-se verificar, então, que o *fouling* não está apenas relacionado à concentração de lodo (DEFRANCE; JAFFRIN, 1999; LEE et al., 2000; LEE et al., 2003).

2.3.1 Filtrabilidade e hidrofobicidade da biomassa

A ultrafiltração de lodos ativados em MBRs é, de fato, um processo físico no qual a eficiência é determinada pela filtrabilidade do lodo, que por sua vez depende das interações entre a biomassa, o efluente e as condições operacionais (VAN DEN BROECK et al. 2011).

A filtrabilidade é uma característica do lodo ativado que reflete o seu potencial de causar *fouling*. A boa filtrabilidade do lodo é, juntamente com a operação e características da membrana, um dos principais fatores necessários para o bom funcionamento de um MBR.

Apesar de a filtrabilidade do lodo determinar parcialmente o grau de *fouling*, é um importante parâmetro de controle do processo, podendo ser utilizada como base para a otimização do processo de filtração (GEILVOET, 2010; VAN DER BROECK, 2011).

Apesar de bons valores de filtrabilidade representarem um pré-requisito para o bom funcionamento de MBRs, estes sistemas podem também ser operados em situações de má filtrabilidade para evitar, por exemplo, o excesso de limpezas químicas. Portanto, dependendo da filtrabilidade do lodo ativado, vários parâmetros operacionais podem ser ajustados para minimizar a ocorrência de *fouling* e o consumo excessivo de energia (GIL et al., 2011).

Gil et al. (2011) observaram, através da investigação de onze MBRs em escala industrial, que as flutuações de temperatura, a configuração das membranas, o tempo de retenção hidráulico, o tempo de retenção celular e a viscosidade aparente não apresentaram impacto na filtrabilidade. Entretanto, a concentração de sólidos suspensos e a relação alimento-microrganismo (A/M) apresentaram uma correlação fracamente inversa e uma correlação direta com a filtrabilidade, respectivamente.

Segundo Rosenberger & Kraume (2002), propriedades como a concentração de sólidos, a distribuição do tamanho de partículas, a quantidade de EPS e a presença de cátions mono e divalentes influenciam a filtrabilidade do lodo.

Há um senso comum de que o processo de filtração é também afetado pelo tamanho dos flocos de biomassa (quanto menores forem, mais difícil será a sua desaguabilidade) devido à elevada área específica que aumenta a resistência à fricção. Em seu estudo Jin & Lant (2004), mostraram que para tamanhos de flocos entre 50 e 200 μm , a remoção de água foi mais dificultada pela maior quantidade de água ligada à biomassa. Baseado nisso, pode-se postular que partículas menores que 50 μm afetam negativamente a remoção de água. Essa questão afeta diretamente a operação de MBRs, pois sabe-se que estes operam geralmente com partículas menores que 50 μm (HARPER et al., 2006).

Ainda, a hidrofobicidade da biomassa representa outro fator capaz de afetar o processo de filtração e, por conseqüência, o fluxo de permeado gerado. A hidrofobicidade é uma característica muito importante do lodo porque representa a medida do quão prontamente as partículas são rejeitadas pela água. Em geral, espera-se baixa hidrofobicidade do lodo com baixos tempos médios de residência celular porque haverá uma menor quantidade de polímeros extracelulares presente (GUELLIL et al., 1998). Em MBRs, a hidrofobicidade é mais acentuada e pode ser explicada pela exposição da área superficial microbiana associada com partículas

menores. Essa hidrofobicidade permite que a sorção dos compostos orgânicos pela biomassa seja mais efetiva do que aquela apresentada pela biomassa de reatores aeróbios convencionais.

Muitos autores relatam efeitos observados da hidrofobicidade da biomassa no *fouling* das membranas em MBRs. Em geral, baixos valores de hidrofobicidade da biomassa causam o aumento do *fouling* devido à força da interação entre o lodo e a superfície da membrana. Ainda, o decréscimo da hidrofobicidade do lodo resulta em deterioração dos flocos, podendo potencializar a ocorrência do *fouling* (LIU; FANG, 2003).

2.3.2 Técnicas para a minimização do efeito do *fouling*

Do ponto de vista operacional, o *fouling* pode ser considerado reversível ou irreversível. Esta distinção feita de acordo com as características do material depositado na superfície da membrana (temporário ou permanente) e com a possibilidade de restauração do fluxo inicial através da realização de retrolavagens ou limpeza química (TEODOSIU et al., 1999).

Apesar de a ocorrência de *fouling* ser tão significativa na viabilidade dos MBRs, várias ações podem ser realizadas para o controle e minimização deste fenômeno. Dentre estas ações, podem-se citar a realização de limpezas física e limpezas químicas, a aeração dos módulos de membranas, a realização de retrolavagens alterando sucção e relaxamento e a modificação da superfície das membranas. Porém, devido à falta de compreensão acerca deste fenômeno, nem sempre estas estratégias são bem sucedidas (YOU; SUE, 2009), (CHOY et al., 2006).

As técnicas de limpeza física para MBRs incluem, principalmente o relaxamento das membranas, através de pausas na filtração, e a realização de retrolavagens em que o próprio permeado, ou água destilada, é bombeado na direção contrária do fluxo da membrana. As retrolavagens são, em geral, uma forma bem sucedida de remoção do *fouling* reversível. Esta técnica melhora o desempenho dos módulos de membranas porque é capaz de afastar partículas coloidais que bloqueiam os poros das membranas e remover parcialmente a camada de torta formada na superfície das membranas. A frequência e a vazão de retrolavagem dependem das condições ambientais e de operação específica do sistema de MBR. Porém, em geral, reverte-se o fluxo durante 5-30 segundos a cada 30-60 minutos (LE-CLECH et al., 2006), (YANG et al., 2006).

Em geral, a limpeza química é uma forma efetiva de remoção do *fouling* reversível. Entretanto, alguns reagentes químicos utilizados são responsáveis pela danificação da estrutura

das membranas, resultando na diminuição da vida útil da mesma. Como regra geral, minerais depositados na superfície das membranas são removidos utilizando-se soluções ácidas e compostos orgânicos são removidos utilizando-se soluções alcalinas (YOU; SUE, 2009), (LINDAU; JONSSON, 1994).

Desde a origem dos MBRs submersos tem-se utilizado a injeção de gases, principalmente ar comprimido, no tanque de membranas para induzir a circulação de fluxo e produzir tensão de cisalhamento na superfície da membrana. A aeração utilizada em MBRs possui três principais funções: prover oxigênio a biomassa, manter o lodo ativado em suspensão e minimizar o *fouling* através da limpeza constante da superfície da membrana. Basicamente, o fluxo de bolhas de gás próximo a superfície da membrana induz transientes de cisalhamento locais e flutuações do fluxo, aumentando a transferência de massa. Através deste borbulhamento ocorre a remoção da camada de torta depositada na superfície da membrana antes que ela seja compactada (LE-CLECH et al., 2006), (YANG et al., 2006).

Porém, deve-se considerar que MBRs são sistemas biológicos e portanto a aeração vigorosa, que aumenta o cisalhamento, pode afetar as propriedades físicas e fisiológicas da biomassa. Condições de cisalhamento elevadas na operação de MBRs podem provocar a diminuição do tamanho dos flocos e aumentar o crescimento disperso da biomassa (CICEK et al., 1999).

2.4 SUBSTÂNCIAS POLIMÉRICAS EXTRACELULARES E PRODUTOS SOLÚVEIS MICROBIANOS - RELAÇÃO COM O *FOULING*

As substâncias poliméricas extracelulares (EPS) representam o principal componente dos flocos de lodos ativados são compostas por uma variedade de substâncias orgânicas e de materiais insolúveis que são produzidos por secreção ativa, rompimento do material da superfície das células ou lise celular. Estas substâncias são formadas principalmente por carboidratos, proteínas e ácidos húmicos. São encontrados também os ácidos desoxirribonucleicos (DNA), porém em menor quantidade. Uma vez que a liberação de DNA ocorre através da lise celular, grandes quantidades de DNA na determinação de EPS podem indicar a ocorrência de lise celular durante o processo de extração (FROLUND et al., 1996); (LIU; FANG, 2002).

A composição química e o peso molecular das EPS podem variar de acordo com a composição do efluente bruto que alimenta o sistema de tratamento biológico. Estas substâncias possuem como funções a adesão a superfícies, a agregação de células bacterianas em flocos e biofilmes, a estabilização da estrutura do biofilme, a formação de uma barreira protetora que proporcione resistência a efeitos prejudiciais, retenção de água, sorção de compostos orgânicos exógenos para a acumulação de nutrientes do ambiente e a acumulação de atividades enzimáticas, como a digestão de macromoléculas exógenas para a aquisição de nutrientes (LASPIDOU; RITTMANN, 2002). As proteínas e os carboidratos constituintes destes polímeros contribuem significativamente para a capacidade dos flocos de ligação com a água (JIN et al., 2004).

Wilén et al. (2003) verificaram, no estudo de amostras de lodo de sete plantas de lodos ativados em escala real, sendo uma de tratamento de efluente de refinaria de petróleo, que as proteínas, os ácidos húmicos e os polissacarídeos eram os principais constituintes dos EPS. Dentre estes, para lodo de efluente doméstico, os compostos orgânicos predominantes eram as proteínas, constituindo mais que 43% do total de EPS. Entretanto, os autores verificaram que para o lodo de efluente de refinaria de petróleo as proteínas estavam presentes em maior quantidade: aproximadamente 70% do total de EPS correspondia à proteínas e cerca de 15% aos ácidos húmicos. Entretanto, Sponza (2002) observou, durante o estudo de sistemas de lodos ativados inoculados com lodo industrial, tratando quatro tipos diferentes de efluentes industriais, que os componentes dos EPS que predominaram em todos os casos foram as proteínas e os carboidratos.

A natureza dos EPS é dependente de muitas variáveis de processo, como o tipo de efluente utilizado, o nível de nutrientes, o tempo de retenção celular, a concentração de oxigênio dissolvido e a configuração do reator. Ainda, parâmetros nutricionais, como a fonte de carbono do efluente, afetam a fisiologia dos microrganismos podendo resultar na alteração na natureza e constituintes do EPS (YE et al., 2011). Sponza (2002) relatou a observação de que a composição do efluente bruto possui uma influência maior na composição dos EPS do que as condições operacionais do processo.

Produtos solúveis microbianos (SMP) são compostos orgânicos solúveis resultantes das atividades microbiológicas e que são liberados durante a lise celular e difundidas através da membrana celular. SMP representam uma grande preocupação em tratamento biológico de efluentes e sua composição é considerada complexa porque compreende materiais hidrofóbicos

(ácidos húmicos) e materiais hidrofílicos (carboidratos e proteínas) com pesos moleculares diferentes (BARKER; STUCKEY, 1999), (JANG et al., 2007), (DONG; JIANG, 2007), (LE-CLECH et al., 2006).

Existe muita divergência na literatura em relação às EPS e aos SMP. Os termos SMP e EPS solúvel evoluíram de áreas de pesquisa diferentes, uma focando na origem da matéria orgânica residual de efluentes e a outra focando na floculação de microrganismos. É importante, ainda, que se observe que as definições de EPS e SMP são diretamente dependentes da metodologia utilizada para obter e caracterizar quimicamente estas soluções. Muitos autores acreditam que apesar de EPS e SMP serem similares no desvio de substrato e carbono, e serem materiais orgânicos produzidos por microrganismos, estes diferem em sua solubilidade. Isto ocorre porque os SMP são totalmente solúveis e os EPS são principalmente associadas à fase sólida, com exceção da fração de EPS solúvel. Alguns autores acreditam que os SMP correspondem as EPS solúveis. Entretanto, Ramesh et al. (2006) avaliaram características de tamanho, carga de superfície e de composição química bem distintas para as suspensões contendo SMP e EPS solúvel extraídos (LASPIDOU; RITTMANN, 2002), (LE-CLECH et al., 2006), (MENNITI; MORGENROTH, 2010).

Muitas pesquisas foram conduzidas para promover a compreensão dos mecanismos e causas do *fouling* nas membranas. As tendências atuais de controle de *fouling* estão focadas no controle da produção das substâncias poliméricas extracelulares (EPS) no biorreator e na redução da resistência da camada de torta. O EPS solúvel pode ser um dos maiores agentes causadores de *fouling* por ocupar os poros das membranas (RAHMAN; AL-MALACK, 2006), (CHANG et al., 1998), (NAGAOKA et al., 1996).

Os compostos sólidos produzidos biologicamente, como EPS e SMP, são notoriamente conhecidos como agentes causadores de *fouling*. EPS, em função de sua natureza heterogênea, podem formar uma matriz de gel altamente hidratada, na qual as células microbianas são incorporadas, sendo responsáveis pela formação de uma significativa barreira ao fluxo nos MBRs (LE-CLECH et al., 2006). Muitos pesquisadores observaram uma relação direta entre o aumento da concentração de EPS e o aumento da rapidez de ocorrência e intensidade do *fouling* (LASPIDOU; RITTMANN, 2002), (GENG; HALL, 2007), (ROSENBERGER et al., 2006). Estudos relatam também que SMP possuem um efeito negativo na permeabilidade da membrana (HUANG et al., 2000), (LEE et al., 2002).

Os EPSs exercem uma influência crítica na taxa de fluxo em membranas utilizadas em sistemas de lodos ativados. Sua geração é creditada ao fato de ser fortemente dependente do estágio metabólico dos microrganismos, o qual é relacionado com a carga orgânica do sistema de tratamento biológico.

Os resultados obtidos por Wisniewski e Grasmick (1998) revelam a importância dos SMPs sobre o mecanismo de *fouling*. Uma vez que tais compostos são liberados após a lise celular e apresentam variações quantitativas e qualitativas de acordo com o ambiente, pode-se considerar que as condições hidrodinâmicas (tensão de cisalhamento, pressão e etc.) e as condições biológicas (temperatura, pH, etc.) são importantes para a ocorrência do *fouling* nas membranas. Conforme Chang & Lee (1998), quanto maior for a concentração de SMP, mais rápido o *fouling* irá se estabelecer.

Segundo Harper et al. (2006), os MBRs podem operar com elevado tempo de retenção celular (TDC) para manter altas concentrações de biomassa e propiciar a nitrificação. Porém, um elevado TDC pode produzir produtos solúveis microbianos potencializadores de *fouling*.

Lee et al. (2002) concluíram, através de simulações, que os SMP afetam o *fouling* para baixos tempos de retenção celular, enquanto a concentração de sólidos suspensos pode ser o fator mais importante para a ocorrência de *fouling* em tempos de retenção celular elevados. Os autores também verificaram que, em MBRs, o *fouling* é dependente da relação SMP/EPS, da concentração de sólidos suspensos totais (SST), do tempo de retenção hidráulico (HRT) e da relação alimento-microrganismo (A/M).

Entretanto, a quantidade de produtos solúveis microbianos (SMP) pode não ser significativa para a formação do *fouling* quando comparada à concentração de SST. Assim, sua contribuição pode ser ignorada na massa de torta que fica retida entre as membranas (LEE et al. 2002).

2.5 MICROBIOLOGIA DO PROCESSO DE LODOS ATIVADOS

A observação microscópica do lodo ativado fornece informações sobre a estrutura e a forma dos flocos, a presença de microrganismos filamentosos e o número de protozoários e metazoários. A realização regular das observações microscópicas contribui para a compreensão da estrutura dos flocos e da composição da sua biomassa (JORDÃO et al., 1997).

A diversidade de microrganismos em sistemas de lodos ativados é muito grande, contendo procariontes (bactérias), eucariontes (protozoários, nematoides, rotíferos) e vírus. Os microrganismos predominantes nestes sistemas são as bactérias, que possuem grande importância na degradação dos compostos (VUKOVIC et al., 2006).

Ainda, conforme Jordão et. al (1997), o lodo ativado é formado principalmente de bactérias, fungos, protozoários, metazoários, nematoídes, sendo as bactérias os microrganismos de maior importância, uma vez que são elas as maiores responsáveis pela estabilização da matéria orgânica e pela formação dos flocos.

Os flocos de lodos ativados possuem uma composição heterogênea e complexa e suas características como microestrutura e densidade podem variar conforme os parâmetros operacionais e a composição do efluente bruto utilizado. Por sua vez, as características destes flocos, como distribuição de tamanho e presença de partículas pequenas, afetam diretamente a filtrabilidade e a sedimentação da biomassa (JIN et al., 2004).

O processo de separação realizado pelas membranas em sistemas MBRs influencia a composição da biomassa. Isto ocorre principalmente em função da retenção total dos microrganismos. Witzig et al. (2002) utilizaram a técnica FISH (*Fluorescence in Situ Hybridization*) para a detecção de comunidade de bactérias em amostras de lodo de MBR e observaram que a maioria das células estavam em um estágio de não-crescimento, participando do processo de degradação dos compostos para a sua manutenção energética. Outros fatores, como o tempo de retenção hidráulico e a tensão de cisalhamento gerada pela presença dos recírculos e pelo borbulhamento de gases para a diminuição da deposição de material na superfície das membranas, também provocam alterações na biomassa diferenciando-a da presente em sistemas de lodos ativados convencionais.

Wisniewski e Grasmick (1998) observaram em seu experimento com MBR que sem recirculação, o tamanho dos flocos variou de 20 μm a tamanhos superiores a 500 μm . Verificou-se que para esta condição apenas 15% das partículas possuíam tamanho inferior a 100 μm . Após o

reciclo, observou-se a redução do tamanho das partículas diretamente proporcional à magnitude da tensão de cisalhamento provocada pela recirculação de *liquor*. Pode-se verificar que os flocos de lodos ativados são desestruturados também pela recirculação. Esta desestruturação ocorre devido às forças de erosão ou pela ruptura das redes de fibras de polissacarídeos que estruturam os diferentes compostos e as células. A principal consequência desta desestruturação é a diminuição da filtrabilidade e sedimentação do lodo.

Alguns autores acreditam que a morfologia da biomassa pode ser modificada significativamente quando o tempo de retenção celular é modificado, isto envolve modificações no tamanho dos flocos e propicia o desenvolvimento da predominância de diferentes comunidade microbiológicas, o que pode também influenciar o *fouling* das membranas (AHMED et al., 2007), (MENG et al., 2006).

Ainda, deve-se considerar que processos biológicos como lodos ativados podem ser suscetíveis ao crescimento descontrolado de microrganismos filamentosos. Estes microrganismos podem, por sua vez, ocasionar dois tipos de fenômenos indesejáveis: o *bulking* e o *foaming*.

O *bulking* é caracterizado pela má sedimentação e compactação dos flocos em função do crescimento de microrganismos filamentosos e/ou pelo excesso de biopolímeros extracelulares. Estes dois fenômenos se diferenciam principalmente pelo gênero de microorganismo envolvido, uma vez que o *foaming* caracteriza-se pela presença de *Nocardia* e *Microthrix parvicella* (METCALF & EDDY, 2003).

O surgimento de microrganismos filamentosos deve-se a uma soma de diversos fatores. Estes microrganismos podem se estabelecer, de forma oportunista, quando ocorre a presença de sulfetos no efluente de alimentação, a presença de óleos e graxas favorecendo o surgimento do *foaming*, o desequilíbrio ou ausência de nutrientes, a baixa ou nula concentração de oxigênio e cargas orgânicas variáveis (JENKINS, 2003).

As Equações 9, 10 e 11, referentes à produção de biomassa, evidenciam que a velocidade de crescimento (μ) é dependente da relação A/M. Ainda, com o auxílio de tais equações, pode-se deduzir que quanto maior for o tempo de retenção celular (θ_c), menor será a velocidade de crescimento específica (μ) e, por consequência, haverá menor rendimento (Y) para um mesmo valor da relação alimento microorganismo (A/M) ou da taxa de utilização de substrato (U).

$$\frac{1}{\theta_c} = \mu = Y.U - k_d$$

Equação (9)

$$U = \frac{Q(S_0 - S)}{X.V_r} = \frac{A}{M} \cdot \frac{E}{100} \quad \text{Equação (10)}$$

$$\frac{1}{\theta_c} = \mu = Y \cdot \frac{A}{M} \cdot \frac{E}{100} - k_d \quad \text{Equação (11)}$$

Sendo: θ_c – Tempo de retenção celular, (d);

μ - Velocidade de crescimento específica, $\left(\frac{g_{novascélulas}}{g_{células} \times d} \right)$;

Y – Rendimento da biomassa, $\left(\frac{g_{SSV}}{g_{DQO}} \right)$;

U – Taxa de utilização específica de substrato, $\left(\frac{g_{DQO}}{g_{SSV} \times d} \right)$;

k_d – Coeficiente de decaimento endógeno, $\left(\frac{g_{SSV}}{g_{SSV} \times d} \right)$;

Q – Vazão, (m³/d);

S_0 – Concentração de substrato na entrada, (g/m³);

S – Concentração de substrato na saída, (g/m³);

X – Concentração de sólidos suspensos voláteis, (g/m³);

V_r – Volume do reator, (m³);

A/M – Relação alimento-microrganismo, $\left(\frac{g_{DQO}}{g_{SSV} \times d} \right)$;

E – Eficiência de remoção do sistema, (%);

2.6 REMOÇÃO DE NITROGÊNIO EM MBRs

Estações de tratamento de efluentes combinam a ocorrência de oxidação de matéria orgânica e nitrificação no mesmo reator desde a década de 70, apesar da competição por oxigênio e espaço que ocorre entre os microrganismos heterotróficos e as bactérias nitrificantes (NOGUEIRA et al., 2002).

Existem muitos estudos em tratamento de efluentes utilizando MBRs para a remoção de nutrientes. Como resultado disto, sistemas utilizando MBRs com reator anóxico separado, para pré-desnitrificação, seguido por reator aeróbio foram desenvolvidos para filtração contínua. Este processo é denominado de MBR tipo Ludzack-Ettinger modificado (MLE) (AHN et al.; 2003). A remoção completa de nitrogênio é atingida nestes sistemas através da integração do reator anóxico, o que possibilita a ocorrência de nitrificação-desnitrificação. A configuração que utiliza pré-desnitrificação é preferida uma vez que os microrganismos heterotróficos utilizam carbono orgânico como fonte de energia. Ainda, para possibilitar esta remoção, utiliza-se um reciclo interno do reator aeróbio para o reator anóxico (TAN; NG, 2008). A Figura 4 apresenta um esquema do processo descrito.

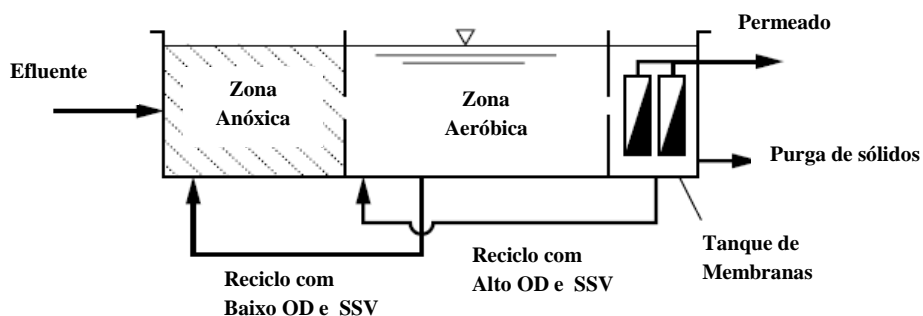


Figura 4: MBR com remoção de nitrogênio em estágio separado. (adaptado de METCALF & EDDY, 2007).

A utilização da nitrificação com pré-desnitrificação é atrativa para a remoção de nitrogênio uma vez que a desnitrificação é extremamente eficiente para exportar nitrogênio do sistema na forma de nitrogênio gasoso.

A associação de MBR com o processo biológico de remoção de nitrogênio Ludzack-Ettinger modificado (MLE) é interessante uma vez que a utilização das membranas de filtração resolve os principais problemas associados aos processos de desnitrificação biológicos, como excesso de biomassa e de produtos solúveis microbianos (SHEN et al.; 2009).

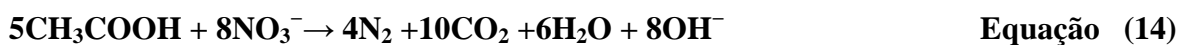
Shen et al. (2009) verificaram, utilizando efluente industrial, que em condições ideais de operação, a performance de um MBR associado a MLE apresentou resultados satisfatórios, produzindo um efluente tratado com baixa concentração de DQO e remoção completa de nitrogênio.

O reciclo necessário para a ocorrência da desnitrificação transporta oxigênio dissolvido (OD) do reator aeróbio para o reator anóxico podendo, inevitavelmente, deteriorar a eficiência de remoção de nitrogênio total. Isto é especialmente crucial quando a matéria orgânica presente no efluente é insuficiente para consumir a concentração de OD presente no reciclo (TAN; NG, 2008).

Em geral, o nitrogênio entra no sistema na forma de nitrogênio orgânico ou amônia. A concentração de nitrogênio total Kjeldahl (NTK) é capaz de medir a quantidade total destes compostos presentes (BARKER; DOLD, 1995).

Dois grupos de organismos estão envolvidos no processo de nitrificação: as bactérias oxidantes de amônia (AOB) e as bactérias oxidantes de nitrito (NOB). Ambos grupos são de bactérias autotróficas que se adaptam melhor a condições constantes em reatores aeróbios (DYTCZAK et al., 2008). A nitrificação é uma reação de duas etapas: o íon amônio (NH_4^+) é primeiramente oxidado à nitrito (NO_2^-) pelas AOBs, Equações 12 e 13. A oxidação do nitrogênio amoniacal é muito importante para a remoção de nitrogênio em função da geração de nitrato para as bactérias desnitrificantes. Na desnitrificação anóxica, que é um processo de redução, o nitrito/nitrato é reduzido à gás nitrogênio (N_2) pelas bactérias heterotróficas desnitrificantes na presença de fonte de carbono como doador de elétron, Equação 14 (LI; IRVIN, 2007).

Além de fonte de carbono, como por exemplo, etanol, metanol e acetato, compostos de enxofre reduzidos e hidrogênio também podem ser utilizados pelas bactérias desnitrificantes como doadores de elétrons (ERGAS; REUSS, 2001).



Pode-se observar a formação de “cadeias alimentares” em MBRs. Por exemplo, a amônia produzida através da amonificação realizada pelas bactérias heterotróficas aeróbias serve de substrato para as *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* e assim por diante. Portanto, é necessário que uma grande quantidade de microrganismos coexistam em um MBR para que haja a remoção biológica de nitrogênio (HE et al., 2009).

Bactérias autotróficas oxidantes nitrificantes utilizam carbono inorgânico como fonte de energia e são geralmente caracterizadas por baixas taxas de crescimento e baixo rendimento. A

nitrificação geralmente é a etapa limitante para a remoção biológica de nitrogênio. Portanto, a principal dificuldade da remoção biológica de nitrogênio é manter adequados os níveis de microrganismos nitrificantes no reator aeróbio (YAMAGISHI et al.; 2001). O entendimento da relação entre a população e o ambiente é importante para a manutenção das condições que promovem o rápido crescimento das bactérias nitrificantes e desnitrificantes, o que melhora o desempenho da remoção de nitrogênio e pode diminuir os gastos com a operação do processo. Parâmetros como temperatura, tempo de retenção celular, tempo de retenção hidráulico, relação carbono-nitrogênio, concentração de oxigênio dissolvido, presença de compostos inibitórios, pH podem afetar direta ou indiretamente a eficiência de remoção de nitrogênio.

O impacto da variação do potencial de oxidação-redução (ORP) na remoção de nitrogênio ainda não é bem conhecido. Apesar da identificação existente de valores de ORP que demonstram a ocorrência dos processos de nitrificação e desnitrificação, estes ainda não são facilmente detectados e sua manipulação para o favorecimento destes processos não é amplamente utilizada. Li e Irvin (2007) observaram que a alternância das condições de ORP impacta as taxas de nitrificação máximas e o decaimento dos microrganismos autotróficos.

Bernat et al. (2011) observaram em um estudo de remoção de nitrogênio que as mudanças nas concentrações de DQO ocorreram de acordo com a cinética de primeira ordem, com remoção de DQO para a desnitrificação e para a produção de biomassa.

A forma de nitrogênio mais comum em efluentes de refinaria de petróleo é o nitrogênio amoniacal, que é resultante das operações de injeção de amônia (NH_3) no topo da coluna de fracionamento para neutralizar o ácido sulfídrico (H_2S) potencial, ou a hidrogenação do nitrogênio orgânico quando o óleo bruto é refinado (ZAROONI; ELSHORBAGY, 2006).

O tratamento biológico destes efluentes requer, em geral, a remoção simultânea de nitrogênio e fenol, o que pode ser realizado em sistemas de lodos ativados realizado em duas etapas. Durante a etapa de nitrificação, o nitrogênio amoniacal é oxidada a nitrato em condições aeróbias; e durante a etapa de desnitrificação, o nitrato é reduzido a nitrogênio livre na presença de fonte de carbono e em condições anóxicas. Na presença de compostos tóxicos como o fenol, mesmo em baixas concentrações, o processo de nitrificação pode ser inibido (AMOR et al., 2005).

O efeito inibitório que fenol possui sobre a nitrificação é bem conhecido. Figuerola e Erijman (2010) observaram que a inibição da nitrificação coincidiu com o aumento das concentrações de fenol no efluente bruto. Em um estudo do efeito do fenol na atividade de nitrificação de microrganismos aeróbios que formam grânulos em reator de batelada, observou-

se que a nitrificação ocorreu apenas após a degradação do fenol até uma concentração bem baixa (LIU et al., 2005). Similarmente, verificou-se que o efeito inibitório ao processo de nitrificação em função do fenol foi dependente da sua concentração e que a nitrificação iniciou-se somente após a degradação completa deste inibidor. Ainda no mesmo estudo, os autores observaram que não houve inibição da remoção de amônia em função da presença de fenol em escala de laboratório em um reator de lodos ativados, provavelmente em função da sua rápida diluição ou degradação (YAMAGISHI et al., 2001). Na mesma linha, Amor et al. (2005) demonstraram que, em um processo de lodos ativados com filtração de fluxo cruzado, a oxidação da amônia depende da remoção prévia do fenol. Porém, os lodos ativados se caracterizam por serem os sistemas biológicos mais amplamente aceitos e utilizados para o tratamento de efluentes contendo fenol (KUMARAN, PARUCHURI, 1996).

2.7 EFEITOS DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO

O oxigênio dissolvido (OD) é um parâmetro muito importante para remoção biológica de nutrientes em processos de tratamento de efluentes. Em processos convencionais de tratamento biológico, utiliza-se, em geral, uma concentração de OD superior a 2 mg/L no reator aeróbio (DONG, et al., 2009). Normalmente, em função da elevada concentração de biomassa em MBRs, a demanda por aeração destes sistemas é superior a de sistemas convencionais. Ainda, deve considerar que em MBRs há a demanda de aeração no tanque de membranas para diminuir a deposição de sólidos e compostos na superfície das membranas, o que pode encarecer consideravelmente o processo. Por esta razão, a principal fonte de consumo de energia elétrica em MBRs é o sistema de aeração, que é utilizado para suprir a demanda da biomassa por OD, para manter a suspensão dos sólidos e para atenuar os efeitos do *fouling* nas membranas de forma direta e indireta (GERMAIN et al., 2007).

Para viabilizar economicamente a utilização de MBRs com remoção biológica de nitrogênio (anóxico/aeróbio) para um determinado tipo de efluente deve-se estudar também o efeito da diminuição da concentração de OD neste sistema. Desta forma, é possível determinar uma concentração ótima de OD que possibilite a nitrificação e desnitrificação com redução dos custos operacionais do processo, e que não provoque o aumento indireto do *fouling* através da alteração na concentração de EPS.

Assim como em todos os sistemas de tratamento biológico de efluentes por via aeróbia, a biomassa contida em sistemas de MBRs requer oxigênio para a realização de diferentes reações químicas. A quantidade ideal de oxigênio dissolvido para a biomassa deve suprir três demandas específicas: a demanda para a conversão de compostos orgânicos biodegradáveis em tecido celular e compostos químicos produzidos pelo metabolismo; a demanda para a ocorrência de nitrificação e a demanda para a oxidação dos compostos inorgânicos reduzidos presentes (GERMAIN; STEPHENSON, 2005).

A concentração e consumo de OD, juntamente com as limitações de transferência de massa do sistema biológico induzidas pela elevada concentração de biomassa dos MBRs, parecem ser o principal fator para a compreensão do mecanismo de remoção de nitrogênio (SARIOGLU et al., 2009).

Em geral, o incremento na concentração de OD pode aumentar as taxas de nitrificação, porém este aumento pode também ocasionar a inibição do processo de desnitrificação, causando um acúmulo de nitrito e nitrato no reator. Em contra partida, a diminuição da concentração de OD pode causar a inibição do processo de nitrificação e aumentar as taxas de desnitrificação (POCHANA; KELLER, 1999), (MENG et al., 2008). Além disso, em condições de limitação de oxigênio, a amônia pode ser utilizada como doadora de elétrons para a desnitrificação (PHILIPS et al., 2002).

A concentração de oxigênio dissolvido é extremamente importante para as bactérias oxidantes de amônia e de nitrito. As bactérias oxidantes de amônia são mais robustas em relação à concentração de oxigênio dissolvido do que as bactérias oxidantes de nitrito. Ou seja, a falta de oxigênio dissolvido influencia a atividade das bactérias oxidantes de nitrito de forma mais significativa. Esta diferença pode ser explicada pela energia superior liberada por quantidade de oxigênio consumido pelas oxidantes de amônia em comparação com as oxidantes de nitrito (VAN HULLE et al., 2010).

De acordo com Diab et al. (1992), a exposição de bactérias nitrificantes a limitações de OD provocam uma modificação fisiológica na biomassa. Os autores sugerem que estes microrganismos podem sobreviver em condições anaeróbias alterando seu metabolismo para o estado de repouso das células.

De todos os fatores que notoriamente afetam as bactérias nitrificantes, a concentração de OD é o mais significativo. Na literatura, vários relatos sugerem os efeitos da variação da concentração de OD em sistemas de tratamento biológico para diferentes tipos de efluentes.

Hanaki et al. (1990b) verificaram uma forte redução da oxidação de nitrito em baixas concentrações de OD. Park e Noguera (2004) também obtiveram resultados de redução de nitrificação, em baixas concentrações de OD a nitrificação completa não foi inicialmente atingida, demonstrando que até o momento não haviam bactérias oxidantes de amônia (AOB) em quantidade suficiente para nitrificar nas condições impostas. Knudson et al. (1982) e Wilén e Balmér (1999) verificaram pouca sedimentação do lodo ativado em baixas concentrações de OD devido ao crescimento excessivo de bactérias filamentosas e a formação de flocos porosos. Estes autores também observaram uma tendência de aumento do tamanho dos flocos com o aumento da concentração de oxigênio no meio.

Também foram observados efeitos positivos da diminuição da concentração de OD. Hanaki et al. (1990b) observaram uma relação inversamente proporcional entre o crescimento das bactérias oxidantes e a concentração de OD. Neste estudo, os autores concluíram que a elevada concentração de AOB no reator compensou a redução da taxa de oxidação de amônia por unidade de biomassa. Park e Noguera (2004), apesar de resultados iniciais inibitórios, obtiveram resultados finais de nitrificação completa em baixas concentrações de OD.

Sponza (2002) verificou, em geral, o aumento na concentração de proteínas e carboidratos em concentrações de OD de 0,5 a 2 mg/L em lodos ativados tratando efluentes industriais e municipais. Porém, também foi observada a diminuição na concentração das proteínas com o OD inferior a 0,1 mg/L. Resultados similares foram obtidos por Gao et al. (2011), que verificaram o aumento na concentração de EPS com a diminuição da concentração de OD de 4,0 para 0,5 mg/L.

Martins et al. (2003) relataram a forte influência da concentração de oxigênio dissolvido sobre a sedimentabilidade do lodo. Neste estudo foi demonstrado que a limitação de oxigênio dissolvido induz a seleção de bactérias filamentosas, e que este efeito pode ainda ser potencializado em condições de carga orgânica elevada. Ainda, verificou-se que o aumento na concentração de OD para 2,5 mg/L no sistema com excesso de filamentosas provocou uma rápida melhora na sedimentabilidade da biomassa. Em contrapartida, Guo et al. (2009) não verificaram diminuição significativa na sedimentabilidade do lodo em baixas concentrações de OD.

Também é sabido que elevadas concentrações de OD obtidas através do fluxo de ar comprimido provocam o aumento da intensidade de mistura do meio, aumentando, desta forma, o rompimento dos flocos e, portanto, causando efeito no seu tamanho (GERMAIN;

STEPHENSON, 2005). Entretanto, Wilén e Balmér (1999) não encontraram uma correlação clara entre a concentração de OD no meio e o efeito sobre o tamanho de floco em lodos ativados, embora tenham observado a presença de flocos maiores em concentração de OD mais elevada

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a descrição da unidade experimental, do efluente e biomassa, da metodologia analítica e dos estudos realizados.

3.1 UNIDADE EXPERIMENTAL

Os estudos foram realizados em uma unidade experimental (Figura 1) composta por um reator anóxico com volume útil de 1,6 L, um reator aeróbio com volume útil de 3,2 L e um tanque de membranas com volume útil de aproximadamente 3 L, consistindo, portanto, uma unidade de MBR do tipo Ludzack-Ettinger Modificado (MLE). Nesta unidade, avaliou-se a cinética do processo biológico, o desempenho hidráulico das membranas ao longo do tempo e a eficiência global do processo. A Figura 5 apresenta a vista frontal da unidade experimental.

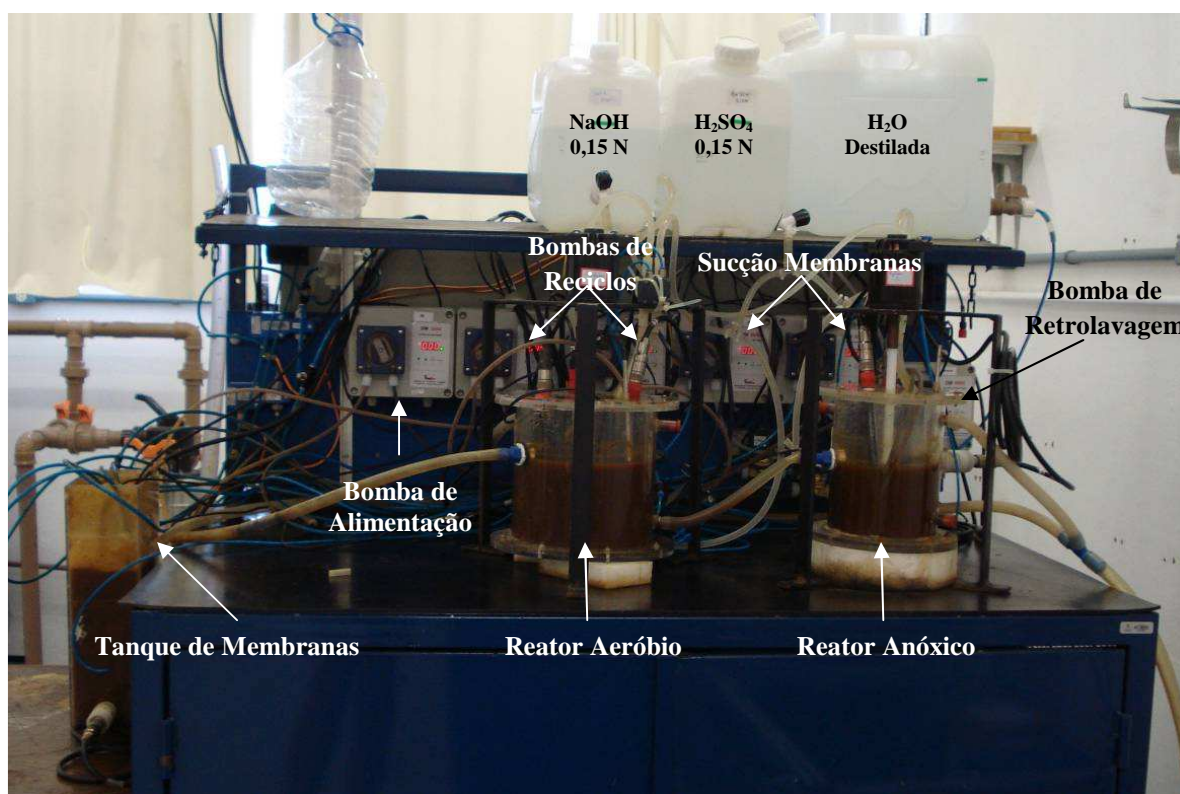


Figura 5: Unidade experimental – MBR submerso.

O processo de tratamento de efluentes empregado na unidade é a representação em escala experimental do processo biológico de tratamento utilizado na Estação de Tratamento de Efluentes Industriais da Refinaria do Vale do Paraíba (REVAP).

A alimentação da unidade experimental, com efluente bruto, foi realizada com auxílio de uma bomba dosadora peristáltica que conduz o efluente de armazenado em um tanque externo ao reator anóxico. O reciclo do reator aeróbio para o reator anóxico, o reciclo do tanque de membranas para o reator aeróbio, a sucção de permeado nos módulos de membranas e a retrolavagem eram realizados através da utilização de bombas dosadoras peristálticas. As vazões de reciclo permaneceram constantes durante todos os estudos e apresentação valores próximos às vazões de reciclo utilizadas na REVAP. A unidade experimental possui, no total, seis bombas em funcionamento.

Durante a operação da unidade, o pH foi mantido próximo a 7,0 no reator anóxico e próximo a 7,5 no reator aeróbio, uma vez que estes representam os valores médios da faixa usual de pH recomendada para os processos de desnitrificação e nitrificação, respectivamente, sendo utilizados como valores de *set point*. Este controle foi realizado através da dosagem automática de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,15 N e hidróxido de sódio (NaOH) 0,15N. O fluxo de ar comprimido do reator aeróbio foi controlado automaticamente para possibilitar, na maior parte do tempo, uma concentração de 2 mg/L de oxigênio dissolvido (OD), como valor de *set point*. Para tanto, introduziu-se uma pedra difusora de ar comprimido no interior deste reator. A válvula de controle de aeração era acionada apenas quando a concentração de OD estivesse inferior ao valor desejado.

Foram utilizados dois agitadores do tipo pás planas acionados através de motores elétricos para a promoção de mistura completa no interior dos reatores anóxico e aeróbio. No tanque de membranas esta mistura era realizada através do fluxo de ar comprimido em uma pedra porosa localizada no seu fundo.

Esta mistura realizada no tanque de membranas objetivava a geração de turbulência no, para diminuição da ocorrência do *fouling* reversível. Ainda, para possibilitar a diminuição da quantidade de compostos depositados na superfície das membranas através do seu relaxamento, foram realizadas retrolavagens com vazão de 600 mL/h de água destilada durante 30 segundos a cada 10 minutos nos módulos. O volume de água destilada que entra no tanque de membranas através da retrolavagem é mínimo, desta forma, desconsiderou-se este volume durante a avaliação da unidade experimental.

Foram utilizados no interior do tanque de membranas dois módulos de membrana de ultrafiltração ZeeWeed ZW 1-3 (Figura 6 - B) fabricados pela GE. Estes módulos posicionados em paralelo e feitos de PVDF (fluoreto de polivinilideno) possuem um diâmetro médio nominal de poro de 0,04 μm .

As membranas da Zenon utilizadas possuem morfologia assimétrica, são suportadas por um material polimérico poroso e apresentam extensão de 110 mm. Estes módulos de membranas possuem uma área de permeação de aproximadamente 0,047 m².

Também foi realizado o controle da pressão nos módulos de membranas, considerando-se a pressão máxima de sucção de 450 mBar. Desta forma, se a pressão apresentasse valores próximos à máxima pressão transmembrana estabelecida o sistema interrompia automaticamente a ultrafiltração.

Para possibilitar a manutenção de aproximadamente 32°C de temperatura no reator anóxico e no reator aeróbio, o que corresponde à temperatura média observada na Estação de Tratamento de Efluentes Industriais (EDTI) da REVAP, foram introduzidos aquecedores e sensores de temperatura no interior dos reatores.

O controle do nível do tanque de membranas era realizado com o auxílio de sensores magnéticos de nível capazes de detectar nível alto, médio e baixo. Este controle era necessário uma vez que as membranas em questão só podem realizar a sucção de permeado quando estiverem completamente submersas. Portanto, em situações de nível mínimo a filtração dos módulos de membranas era interrompida. Uma vez atingido o nível alto, a alimentação da unidade experimental com efluente bruto era automaticamente cessada. Em nível médio, ambas as atividades são reestabelecidas.

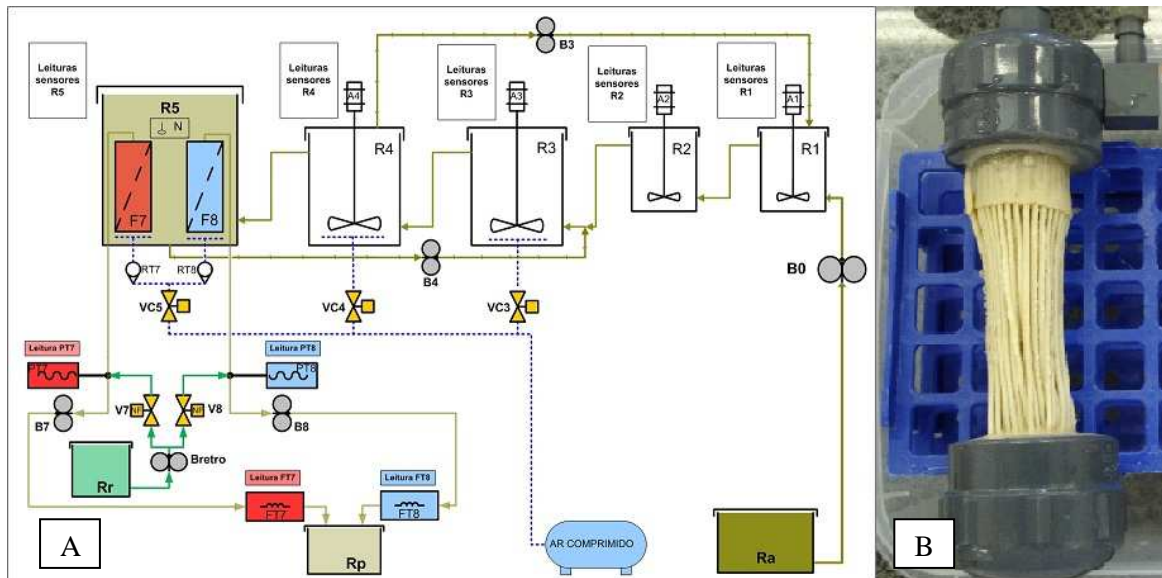


Figura 6: A – Tela principal do programa supervisor; B - Módulo de membranas utilizado.

A unidade experimental utilizada era controlada por um programa supervisor (Figura 6 - A) que foi desenvolvido especialmente para esta unidade em linguagem de programação C e construído utilizando-se como compilador o “Visual Basic”.

Este programa controlou o funcionamento de bombas, o acionamento de válvulas, a aeração, a dosagem de ácido e base para manutenção do valor de pH ideal para a operação. Ainda, este software possibilita a aquisição de dados *on line* de potencial redox (ORP), pH, OD, e condutividade elétrica e temperatura nos reatores a cada 30 segundos.

Este controle compreendia o funcionamento de bombas, acionamento de válvulas, aeração, controle de pressão nos módulos de membranas e dosagem de ácido e base para manutenção do pH ideal de operação. Ainda, este programa possibilitou a aquisição de dados *on line* como a vazão de permeado, pressão nos módulos de membrana, concentração de OD, potencial redox (ORP), pH, temperatura e condutividade elétrica nos reatores a cada 30 segundos através do sinal enviado pelos sensores.

A condutividade e o potencial redox dos reatores não eram controlados, mas apenas monitorados como parâmetro de avaliação de anomalias no sistema.

3.2 EFLUENTE E BIOMASSA

A PETROBRAS, mais especificamente a Refinaria do Vale do Paraíba (REVAP), localizada no município de São José dos Campos, São Paulo, disponibilizou, ao longo dos estudos, o efluente e a biomassa para a utilização na unidade experimental.

O efluente industrial, associado ao efluente doméstico produzido na refinaria, foi coletado na REVAP após o separador óleo-água API (*American Petroleum Institute*) para a remoção de óleos e graxas. Este efluente foi recebido em lotes de 2 m³ e permanecia armazenado durante a realização dos estudos em tanques com volume de 1 m³ cada, sendo posteriormente transferido para os tanques de alimentação do sistema que possuem volume para armazenamento de 200 L de efluente.

Realizou-se a caracterização semanal deste efluente, uma vez que o seu armazenamento provoca a diminuição das cargas orgânicas e nitrogenadas do mesmo.

A biomassa utilizada na unidade experimental para inoculação e reposição de volume de biomassa extraído para análises foi coletada no reator aeróbio da Estação de Tratamento de Efluentes Industriais (ETDI) da REVAP e acondicionada em bombonas de 20 L.

Após o recebimento da biomassa, a mesma foi transferida para um tambor de 200 L com aeração contínua e alimentação em batelada com efluente bruto para promover a sua ambientação.

3.3 METODOLOGIA ANALÍTICA

Parâmetros como a demanda química de oxigênio, os sólidos suspensos voláteis, os sólidos suspensos totais, NTK, nitrogênio amoniacal, alcalinidade total, fenol e sulfetos foram determinados de acordo com APHA (2005) (Quadro 1). As amostras foram preservadas conforme APHA (2005), quando necessário.

| Parâmetro | Abreviatura | Método analítico | Referência |
|-----------------------------|--------------------|---|--|
| Sólidos suspensos totais | SST | Gravimetria | 2540 (APHA, 2005) |
| Sólidos suspensos voláteis | SSV | Gravimetria | 2540 (APHA, 2005) |
| Demanda química de oxigênio | DQO | Refluxo fechado – Titulometria | 5220 (APHA, 2005) |
| Nitrogênio total kjeldahl | NTK | Titulometria | 4500N _{org} .C (APHA, 2005) |
| Nitrogênio amoniacal | NH ₄ -N | Titulometria | 4500.C (APHA, 2005) |
| Alcalinidade total | ----- | Titulometria | 2320.B (APHA, 2005) |
| Fenóis | ----- | Cromatografia gasosa | 5530 (APHA, 2005) |
| Sulfetos | S ²⁻ | Kit Chemetrics | |
| Hidrofobicidade | ----- | Diferença de absorvância – espectrofotômetro UV visível | Método proposto por Kraemer (2002) apud Geng e Hall (2007) |

Quadro 1: Metodologia analítica utilizada para os principais parâmetros.

Tais análises foram realizadas com amostras de permeado, de efluente bruto e de *liquor* filtrado do reator anóxico e do reator aeróbio. O processo de coleta realizado iniciava-se com a coleta de permeado. Quando o volume necessário para as análises era atingido, a sucção nos módulos de membranas era interrompida manualmente, uma vez que as mesmas não podem filtrar o *liquor* (biomassa + sobrenadante) se não estiverem completamente submersas. Em seguida, com auxílio de sifão, realizava-se a coleta do volume desejado de *liquor* do reator aeróbio e do reator anóxico, respectivamente. Estas amostras eram então filtradas a vácuo com papel filtro quantitativo de filtração média (faixa branca) e a biomassa retida retornava aos reatores. Após a reposição do volume dos reatores da unidade experimental, os módulos de membranas eram colocados novamente em funcionamento.

Conforme estudo realizados por Rosenberger et al. (2005), a melhor forma possível para se separar o lodo do sobrenadante na amostragem de sistemas de lodos ativados é através da filtração à vácuo com papel filtro quantitativo.

Análises de filtrabilidade foram realizadas com amostras de *liquor* do reator anóxico, do reator aeróbio e do tanque de membranas. Para a realização desta análise coletavam-se 50 mL de *liquor*. A amostra era então filtrada por cinco minutos cronometrados, com auxílio da gravidade,

em papel filtro quantitativo de filtração lenta (faixa azul). Após os cinco minutos realizava-se a leitura do volume filtrado.

A análise de hidrofobicidade da biomassa foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Kraemer (2002), na qual a diferença da absorbância é determinada utilizando-se um comprimento de onda de 400 nm em espectrofotômetro UV visível na amostra manipulada antes e depois da adição de n-hexadecano. Tal parâmetro foi determinado apenas para o tanque de membranas uma vez que uma maior hidrofobicidade da biomassa neste reator pode produzir o aumento da aderência das partículas dos flocos na superfície das membranas, potencializando a ocorrência de *fouling*.

O método adaptado de Frolund et al. (1996) foi utilizado para a extração das frações de substâncias poliméricas extracelulares (EPS). São elas: EPS solúvel, EPS fracamente ligado e EPS fortemente ligado. Na extração utilizou-se a resina catiônica (CER) Dowex Marathon Na⁺ 20-50 mesh 91973 da marca Sigma Aldrich.

Proteínas, ácidos húmicos e carboidratos foram determinados de acordo com as metodologias do Quadro 2.

| Parâmetro | Abreviatura | Método analítico | Referência |
|----------------|-------------|------------------|---|
| Proteínas | P | Colorimetria | Método de Lowry et al. (1951) modificado por Frolund et al. (1995) e modificado por Pomory (2008) |
| Ácidos húmicos | Ah | Colorimetria | Método de Lowry et al. (1951) modificado por Frolund et al. (1996) e modificado por Pomory (2008) |
| Carboidratos | C | Colorimetria | Método de Dubois et al. (1956) |

Quadro 2: Metodologia de determinação de EPS.

Os ensaios colorimétricos para a determinação de proteínas, ácidos húmicos e carboidratos foram realizados utilizando-se um espectrofotômetro UV visível da marca Shimadzu, modelo UV – 1800.

O tamanho de flocos foi determinado utilizando-se o analisador de distribuição de tamanho de partícula HORIBA, modelo LA-950V2. A avaliação visual da biomassa foi realizada utilizando-se um microscópio da marca ZEISS modelo Axio Scope.A1.

Na análise qualitativa da biomassa avaliou-se a presença de microrganismos filamentosos, rotíferos e protozoários em geral, relacionando-os com choques de carga, com a possível redução de oxigênio dissolvido e alteração do pH, bem como presença de compostos

tóxicos. A estrutura do floco também foi visualmente avaliada para verificar a dispersão ou a homogeneidade da sua estrutura.

Os estudos foram conduzidos da forma apresentada no Quadro 3.

| |
|---|
| Estudo 1: Cinética de remoção de matéria orgânica |
| Obtenção dos parâmetros cinéticos. Avaliação das propriedades do lodo e da membrana. Característica física e bioquímica da biomassa. Caracterização físico-química dos efluentes brutos, intermediários e tratado. |
| Estudo 2: Cinética de remoção de nitrogênio |
| Avaliação das propriedades do lodo e da membrana. Característica física e bioquímica da biomassa. Caracterização físico-química dos efluentes brutos, intermediários e tratado. Estudo do efeito de elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal. |
| Estudo 3: Efeito do OD sobre o sistema (dividido em 4 etapas distintas) |
| Avaliação das propriedades do lodo e da membrana. Característica física e bioquímica da biomassa. Caracterização físico-química dos efluentes brutos, intermediários e tratado. Estudo do efeito da variação da concentração de OD no reator aeróbio sobre a eficiência do sistema |

Quadro 3: Estudos de tratabilidade realizados na unidade experimental.

3.4 CINÉTICA DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

Durante o estudo da cinética de remoção de matéria orgânica foram utilizados quatro tempos de detenção hidráulicos diferentes, que resultaram em vazões de efluente bruto de: 0,5, 0,75, 1 e 1,5 L/h, para possibilitar a obtenção dos parâmetros desta cinética. A vazão de alimentação foi mantida em cada um destes valores por duas semanas, sendo a primeira semana destinada à ambientação da biomassa e a segunda semana destinada a análise e obtenção dos parâmetros, dando origem ao ponto cinético. A Tabela 2 apresenta o tempo de detenção hidráulico (TDH) para cada ponto cinético deste estudo.

Tabela 2: Tempo de detenção hidráulico para o estudo de cinética de DQO.

| Ponto Cinético | Tempo de detenção hidráulico (h) | | | TDH Global |
|----------------|----------------------------------|----------------|---------------------|------------|
| | Reator Anóxico | Reator Aeróbio | Tanque de Membranas | |
| 1º Ponto | 3,2 | 6,4 | 6 | 15,6 |
| 2º Ponto | 2,1 | 4,3 | 4 | 10,4 |
| 3º Ponto | 1,6 | 3,2 | 3 | 7,8 |
| 4º Ponto | 1,1 | 2,1 | 2 | 5,2 |

Optou-se pelo período de uma semana para a ambientação da biomassa considerando-se o elevado tempo de retenção celular de sistemas MBRs e a grande variabilidade das características do efluente bruto utilizado, o que inviabilizaria a observação de tais períodos. Ainda, considerou-se ocorrência de no mínimo 10 TDH na unidade experimental durante a ambientação.

Realizou-se a caracterização do efluente bruto semanalmente. Cabe destacar que o efluente utilizado foi coletado em uma refinaria de petróleo após o processo de remoção de óleos e graxas, e que foram realizadas correções da alcalinidade do efluente antes das caracterizações com o intuito de suprir a demanda de alcalinidade para a nitrificação. A Tabela 3 apresenta os valores obtidos para os parâmetros do efluente de refinaria de petróleo obtidos para o período de estudo.

Tabela 3: Parâmetros do efluente de refinaria de petróleo utilizado no estudo de cinética de remoção de DQO.

| Parâmetro | Valor Mínimo (mg/L) | Valor Médio (mg/L) | Valor Máximo (mg/L) |
|---------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| DQO | 510 | 597 | 686 |
| Nitrogênio Total Kjeldahl | 115 | 132 | 152 |
| Nitrogênio Amoniacal | 102 | 110 | 116 |
| Alcalinidade | 340 | 441 | 557 |
| Sulfeto | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| pH | 7,8 | 8,3 | 8,8 |
| SST | 23 | 37 | 49 |
| SSV | 19 | 28 | 32 |

Durante as quatro semanas de ponto cinético, as análises foram realizadas com a periodicidade apresentada na Tabela 4. Ao longo das semanas de ambientação da biomassa estas análises eram realizadas duas vezes por semana.

Tabela 4: Periodicidade de análises do estudo de cinética de remoção de matéria orgânica.

| Parâmetros | Reator Anóxico | Reator Aeróbio | Tanque de Membranas | Permeado | Efluente Bruto |
|---------------------------|----------------|----------------|---------------------|------------|----------------|
| Nitrogênio Amoniacal | 2 x ao dia | 2 x ao dia | | 2 x dia | 1 x sem |
| Nitrogênio Total Kjeldahl | 2 x ao dia | 2 x ao dia | | 2 x dia | 1 x sem |
| DQO | 2 x ao dia | 2 x ao dia | | 2 x dia | 1 x sem |
| SS | 1 x sem | 1 x sem | 1 x sem | | 1 x sem |
| Alcalinidade | 1 x ao dia | 1 x ao dia | | 1 x ao dia | 1 x sem |
| Sulfeto | 1 x sem | 1 x sem | | 1 x sem | 1 x sem |
| Tamanho de Partícula | 1 x sem | 1 x sem | 1 x sem | | |
| Filtrabilidade | 1 x sem | 1 x sem | 1 x sem | | |
| Análise ao microscópio | 3 x sem | 3 x sem | 3 x sem | | |

A cinética de remoção de DQO foi determinada de acordo com a metodologia proposta por Adams e Eckenfelder (1969); ou seja, em função das baixas concentrações de substrato considerou-se cinética de primeira ordem. Os resultados das análises semanais realizadas foram agrupados e deram origem a um ponto cinético por vazão de efluente bruto utilizada. Desta forma, foram determinados parâmetros como carga nitrogenada volumétrica (CNV); relação nitrogênio-microrganismo (N/M), carga orgânica volumétrica (COV), relação alimento-microrganismo (A/M), taxa de utilização de substrato (U), percentual de remoção de matéria orgânica, velocidade de crescimento celular específica geral (μ), idade do lodo (Θ_c) e suas

correlações estatísticas. O cálculo destes parâmetros foi realizado com o auxílio das Equações 20 a 27.

$$CNV = \frac{NH_3 - N_{P0} \times Q \times 24}{V_{Global} \times 1000} \quad \text{Equação (15)}$$

Sendo: CNV – Carga nitrogenada volumétrica, (kgN/m³.d);

NH₃-N_{P0} – Concentração de nitrogênio amoniacal no efluente bruto, (mg/L);

Q – Vazão de efluente bruto, (L/h);

V_{Global} – Somatório dos volumes dos reatores, (L);

24 – Fator de conversão, (h/d);

1000 – Fator de conversão, (L/m³).

$$N / M = \frac{Q \times NH_3 - N_{P0} \times 24}{V_{Global} \times SSV_{Global}} \quad \text{Equação (16)}$$

Sendo: N/M – Relação nitrogênio-microrganismo, (kgN/KgSSV.d);

SSV_{Global} – Concentração global ponderada de sólidos suspensos voláteis, (mg/L).

$$COV = \frac{Q \times 24 \times DQO_{P0}}{V_{Global} \times 1000} \quad \text{Equação (17)}$$

Sendo: COV – Carga orgânica volumétrica, (kgDQO/m³.d);

DQO_{P0} – Concentração de DQO do efluente bruto, (mg/L).

$$A / M = \frac{COV}{SSV_{Global}} \times 1000 \quad \text{Equação (18)}$$

Sendo: A/M – Relação alimento-microrganismo, (kgDQO/kgSSV.g)

$$U = \frac{(S_o - S_e)}{\frac{TDH}{24} \times SSV_{Global}} \quad \text{Equação (19)}$$

Sendo: U – Taxa de utilização de substrato, (kgDQO/kgSSV.d);

S_o – Concentração de substrato na entrada, (mg/L);

S_e – Concentração de substrato na saída, (mg/L);

TDH – Tempo de detenção hidráulico, (h).

$$RM(\%) = \frac{U}{A/M} \times 100 \quad \text{Equação (20)}$$

Sendo: RM (%) – Percentual de remoção de matéria orgânica, (%);

$$\mu = \frac{\Delta X_v}{X_{va} \times V_{Global}} \quad \text{Equação (21)}$$

Sendo: μ - Velocidade específica de crescimento;

ΔX_v – Produção diária de biomassa, (mgSSV/d);

X_{va} – Concentração de biomassa total na unidade experimental, (mg/L);

A unidade experimental funciona em regime pseudo estacionário, uma vez que a saída (purga) de lodo é realizada apenas pela retirada de amostra. Utiliza-se portanto a Equação 22 para a determinação do tempo de retenção celular, utilizada para regimes estacionários.

$$\theta_c = \frac{1}{\mu} \quad \text{Equação (22)}$$

Sendo: θ_c – Tempo de retenção celular, d.

3.5 CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

Durante o estudo da cinética de remoção de nitrogênio foram utilizadas quatro vazões de efluente bruto para promover a variação da carga nitrogenada volumétrica (CNV). A vazão de entrada de efluente bruto foi mantida constante durante duas semanas, sendo a primeira semana destinada à ambientação da biomassa e a segunda semana destinada à análise e à obtenção dos parâmetros, dando origem ao ponto cinético de nitrificação. Foram utilizadas relações nitrogênio-microrganismo (N/M) de 0,02; 0,025; 0,03; 0,035 kgNTK/(kgSSV.d), o que resultou nas vazões de 0,365, 0,445, 0,53, 0,626 L/h, respectivamente. Uma vez que houve decaimento celular durante o estudo devido à baixa carga de matéria orgânica, realizou-se a correção da concentração de biomassa, no início de cada semana de ambientação, objetivando o aumento progressivo da vazão e a obtenção de uma concentração de biomassa de aproximadamente 5.000 mgSSV/L. Esta correção foi realizada através da equivalência das concentrações de SSV desejadas na unidade experimental e a concentração de SSV da biomassa mantida externamente à unidade sob condições similares

A Tabela 5 apresenta o tempo de detenção hidráulico para cada ponto cinético deste estudo.

Tabela 5: Tempo de detenção hidráulico para o estudo de cinética de remoção de nitrogênio.

| Ponto Cinético | Tempo de detenção hidráulico (h) | | | TDH Global |
|-----------------|----------------------------------|----------------|---------------------|------------|
| | Reator Anóxico | Reator Aeróbio | Tanque de Membranas | |
| 1º Ponto | 4,4 | 8,8 | 8,2 | 21,4 |
| 2º Ponto | 3,6 | 7,2 | 7,0 | 17,5 |
| 3º Ponto | 3,0 | 6,0 | 5,7 | 14,7 |
| 4º Ponto | 2,6 | 5,1 | 4,8 | 12,5 |

Realizou-se semanalmente a caracterização do efluente bruto. Da mesma forma como no estudo anterior, foram realizadas correções da alcalinidade do efluente antes das caracterizações para suprir a demanda de alcalinidade para a nitrificação. A Tabela 6 apresenta os valores obtidos para os parâmetros do efluente de refinaria de petróleo obtidos para o período definido.

Tabela 6: Parâmetros do efluente de refinaria de petróleo utilizado no estudo de cinética de remoção de nitrogênio.

| Parâmetro | Valor Mínimo (mg/L) | Valor Médio (mg/L) | Valor Máximo (mg/L) |
|---------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| DQO | 150 | 245 | 330 |
| Nitrogênio Total Kjeldahl | 87 | 93 | 104 |
| Nitrogênio Amoniacal | 74 | 81 | 90 |
| Alcalinidade | 464 | 500 | 532 |
| Sulfeto | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| pH | 8,1 | 8,3 | 8,5 |
| SST | 11 | 21 | 63 |
| SSV | 9 | 16 | 34 |

Nas semanas de ambientação da biomassa as análises eram realizadas duas vezes por semana. A periodicidade analítica utilizada ao longo das semanas de ponto cinético é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7: Periodicidade de análises do estudo de cinética de remoção de nitrogênio.

| Parâmetros | Reator Anóxico | Reator Aeróbio | Tanque de Membranas | Permeado | Efluente Bruto |
|----------------------|----------------|----------------|---------------------|------------|----------------|
| NH ₃ -N | 2 x ao dia | 2 x ao dia | | 2 x dia | 1 x sem |
| NTK | 1 x ao dia | 1 x ao dia | | 1 x ao dia | 1 x sem |
| DQO | 2 x sem | 2 x sem | | 2 x sem | 1 x sem |
| SS | 1 x sem | 1 x sem | 1 x sem | | 1 x sem |
| Alcalinidade | 1 x ao dia | 1 x ao dia | | 1 x ao dia | 1 x sem |
| Sulfeto | 1 x sem | 1 x sem | | 1 x sem | 1 x sem |
| Tamanho de Partícula | 1 x sem | 1 x sem | 1 x sem | | |
| Filtrabilidade | 1 x sem | 1 x sem | 1 x sem | | |

Da mesma forma que o estudo da cinética de remoção de matéria orgânica, a cinética de consumo de matéria orgânica foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Adams e Eckenfelder (1969). Parâmetros como carga nitrogenada volumétrica (CNV), relação nitrogênio-microrganismo (N/M), carga orgânica volumétrica (COV), relação alimento-microrganismo (A/M), taxa de utilização de substrato (U), porcentagem de remoção de matéria orgânica, velocidade de crescimento específica geral (μ) e tempo de retenção celular (Θ_c) foram determinados com auxílio das Equações 21 a 27 descritas no subcapítulo 3.4 correspondente ao estudo de cinética de remoção de matéria orgânica. A cinética de remoção de nitrogênio foi ajustada utilizando-se a metodologia proposta por Monod (1949). Determinou-se, desta forma, a constante de saturação pelo substrato (K_s) e a velocidade de consumo máximo de nitrogênio

amoniacoal ($\mu_{S\text{máx}}$) experimentais através do modelo proposto por Lineweaver-Burk (Equações 28 e 29).

$$\mu = \mu_{S\text{máx}} \times \frac{S}{S + K_S} \quad \text{Equação (23)}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{S\text{máx}}} + \frac{K_S}{\mu_{S\text{máx}}} \times \frac{1}{S} \quad \text{Equação (24)}$$

Sendo: μ – Velocidade específica de consumo de substrato ($\text{NH}_3\text{-N}$), ($\text{kgNH}_3\text{-N/kgSSV.d}$);

$\mu_{\text{máx}}$ – Velocidade específica máxima de consumo de substrato, ($\text{kgNH}_3\text{-N/kgSSV.d}$);

S – Concentração de substrato, (mg/L);

K_S – Constante de saturação de substrato, (mg/L).

3.6 INFLUÊNCIA DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO

O estudo da influência da concentração de oxigênio dissolvido, realizado na unidade experimental de SMBR, tratando efluente de refinaria de petróleo foi dividido em quatro etapas distintas que serão apresentadas a seguir, conforme o Quadro 4.

| Etapa do estudo de OD | |
|-----------------------|---|
| 1ª Etapa | Redução progressiva da concentração de OD no reator aeróbio de 2 para 0 mg/L, com vazão de alimentação constante e igual à 0,620 L/h, 2 meses de duração |
| 2ª Etapa | Ausência total de OD na unidade experimental através da substituição do fluxo de ar comprimido por nitrogênio gasoso no tanque de membranas, 1 semana de duração |
| 3ª Etapa | Dois eventos de ausência de OD com fluxo de nitrogênio gasoso, 24 horas de duração por evento |
| 4ª Etapa | Dois eventos de ausência de OD, sendo o primeiro com fluxo de nitrogênio gasoso e o segundo sem fluxo de gás no tanque de membranas, duração de 2 horas cada evento |

Quadro 4: Divisão das etapas do estudo da influência da concentração de OD.

3.6.1 Primeira etapa do estudo da influência do OD

Inicialmente, o estudo de oxigênio dissolvido foi realizado por um período de dois meses. Ao longo desta etapa utilizou-se a vazão de 0,620 L/h, objetivando-se a obtenção de uma relação alimento-microrganismo (A/M) de 0,1 kgDQO/kgSSV.d, similar à relação adotada na estação de tratamento de efluentes industriais da REVAP. A vazão de entrada de efluente bruto foi mantida constante durante toda a duração do estudo. Esta vazão resultou em um tempo de retenção hidráulico de aproximadamente 2,6 h para o reator anóxico, 5, 2 h para o reator aeróbio e 4,8 h para o tanque de membranas, e por consequência em um tempo de retenção hidráulico global de 12,6 horas.

Durante as três primeiras semanas de estudo, utilizou-se a concentração base de 2 mgO₂/L de OD no reator aeróbio para a geração de dados analíticos comparativos. Na quarta semana, reduziu-se a concentração de OD do reator aeróbio para 1 mgO₂/L. Na quinta e na sexta semana, reduziu-se novamente a concentração de OD para 0,5 mgO₂/L e por fim, na última

semana utilizou-se uma concentração próxima à 0 mgO₂/L no reator aeróbio. Durante este período a aeração do tanque de membranas para a formação de turbulência foi mantida.

A caracterização do efluente bruto foi realizada semanalmente juntamente com as correções da concentração de fósforo do efluente bruto, considerando-se a necessidade de fósforo para a incorporação à biomassa na relação DQO:N:P de 100:5:1, através da adição de ácido fosfórico (H₃PO₄). A Tabela 8 apresenta os valores obtidos para os parâmetros do efluente de refinaria de petróleo obtidos para a primeira etapa do estudo de OD. A variação elevada no valor da alcalinidade ocorreu porque durante o estudo, conforme solicitado pela PETROBRAS foi interrompida a adição de bicarbonato de sódio no efluente bruto como fonte de alcalinidade.

Tabela 8: Parâmetros do efluente de refinaria de petróleo utilizado na primeira etapa do estudo de OD.

| Parâmetro | Valor Mínimo (mg/L) | Valor Médio (mg/L) | Valor Máximo (mg/L) |
|---------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| DQO | 140 | 176,1 | 197 |
| Nitrogênio Total Kjeldahl | 78 | 83,3 | 95 |
| Nitrogênio Amoniacal | 72,6 | 77,6 | 80,5 |
| Alcalinidade | 292 | 416 | 664 |
| Sulfeto | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| pH | 8,24 | 8,35 | 8,5 |
| SST | 14 | 57 | 108 |
| SSV | 6 | 37 | 63 |

Durante a ambientação foram realizadas duas baterias de análises. Durante a primeira semana realizada com concentração de OD igual à 0,5 mg/L foram realizadas extrações diárias de EPS para a verificação da existência de efeitos imediatos sobre estas substâncias. A periodicidade analítica geral é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9: Periodicidade de análises da primeira etapa estudo de OD.

| Parâmetros | Reator Anóxico | Reator Aeróbio | Tanque de Membranas | Permeado | Efluente Bruto | Tambor |
|-----------------------------|----------------|----------------|---------------------|----------|----------------|---------|
| NH ₃ -N | 2 x sem | 2 x sem | | 2 x sem | 1 x sem | |
| NTK | 2 x sem | 2 x sem | | 2 x sem | 1 x sem | |
| DQO | 2 x sem | 2 x sem | | 2 x sem | 1 x sem | |
| SS | 1 x sem | 1 x sem | 1 x sem | | 1 x sem | 1 x sem |
| Alcalinidade | 2 x sem | 2 x sem | | 2 x sem | 1 x sem | |
| S ₂ ⁻ | 1 x sem | 1 x sem | | 1 x sem | 1 x sem | |
| Tamanho de partícula | 1 x sem | 1 x sem | 1 x sem | | | 1 x sem |
| Hidrofobicidade | | | 3 x sem | | | 1 x sem |
| EPS (s, fr, fo) | 3 x sem | 3 x sem | 3 x sem | 3 x sem | | 1 x sem |
| Filtrabilidade | 1 x sem | 1 x sem | 1 x sem | | | 1 x sem |

Novamente, utilizou-se a metodologia proposta por Adams e Eckenfelder (1969) para determinação da cinética envolvida no processo. Parâmetros como carga nitrogenada volumétrica (CNV), relação nitrogênio-microrganismo (N/M), carga orgânica volumétrica (COV), relação alimento-microrganismo (A/M), taxa de utilização de substrato (U), porcentagem de remoção de matéria orgânica, velocidade específica de crescimento (μ) e tempo de retenção celular (Θ_c) foram determinados com auxílio das Equações 21 a 27 descritas no subcapítulo 3.4 correspondente ao estudo de cinética de remoção de matéria orgânica

3.6.2 Segunda etapa do estudo da influência do OD

Durante esta etapa do estudo, substituiu-se a utilização de fluxo de ar comprimido no tanque de membranas por fluxo de nitrogênio gasoso para promover a ausência total de OD na unidade experimental. Optou-se pela utilização de nitrogênio gasoso em função apenas da disponibilidade do mesmo no laboratório, podendo ser substituído por outro gás inerte. Desta forma, elimina-se a existência de concentrações residuais de OD oriundas do ciclo do tanque de membranas para o reator aeróbio. Os parâmetros de controle do processo, como a vazão, e os parâmetros operacionais da unidade experimental permaneceram iguais aos utilizados na primeira etapa.

A caracterização do efluente bruto foi realizada semanalmente, após a correção da concentração de fósforo.

A Tabela 10 apresenta os parâmetros do efluente de refinaria de petróleo utilizado na segunda etapa do estudo da influência do OD.

Tabela 10: Parâmetros do efluente utilizado na segunda etapa do estudo de OD.

| Parâmetro | Valor Mínimo (mg/L) | Valor Médio (mg/L) | Valor Máximo (mg/L) |
|-----------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| DQO | 255 | 290 | 320 |
| Nitrogênio Amoniacal | 67 | 68 | 69.5 |
| Alcalinidade | 298 | 313 | 330 |
| Sulfeto | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| pH | 7.7 | 7.9 | 8 |
| SST | 38 | 57 | 89 |
| SSV | 23 | 36 | 56 |

As diferenças verificadas nos valores dos parâmetros entre a primeira e a segunda etapa do estudo ocorreram em função do período de armazenamento do efluente. Na primeira etapa do

estudo utilizou-se um efluente que já estava armazenado há aproximadamente dois meses, e durante a repetição utilizou-se um efluente que estava armazenado há um mês.

Durante o primeiro dia desta segunda etapa realizou-se a análise de filtrabilidade de hora em hora. No segundo dia foram realizadas quatro análises de filtrabilidade, e no terceiro e quarto dia foram realizadas análise de filtrabilidade de manhã e à tarde.

Ao longo desta segunda etapa do estudo, em função do volume reduzido dos reatores e das coletas diárias de *liquor*, realizou-se a diariamente a reposição da concentração de biomassa retirada da unidade experimental com biomassa que estava sendo mantida em um tambor de 200 litros sob condições similares às condições de alimentação e aeração impostas ao sistema. A determinação do volume de reposição é dependente da quantidade de *liquor* removido e das concentrações de sólidos suspensos voláteis da biomassa envolvida, sendo obtida através da utilização da Equação 30.

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

Equação (25)

3.6.3 Terceira etapa do estudo da influência de OD

Para a terceira etapa do estudo da influência da concentração de oxigênio dissolvido (OD) na unidade experimental utilizou-se a vazão de 0,640 L/h, objetivando-se novamente a obtenção de uma relação alimento-microrganismo (A/M) de 0,1 kgDQO/kgSSV.d, similar à relação adotada na estação de tratamento de efluentes industriais da REVAP. Esta vazão de alimentação foi mantida constante durante toda a duração do estudo, o que resultou em um tempo de retenção hidráulico de aproximadamente 2,5 h para o reator anóxico, 5 h para o reator aeróbio e 4,7 h para o tanque de membranas, e por consequência em um tempo de retenção hidráulico global de 12,2 horas.

A unidade experimental de SMBR foi operada continuamente durante o mês que antecedeu este estudo utilizando-se as condições normais de operação descritas anteriormente, ou seja, com uma concentração de aproximadamente 2 mgO₂/L no reator aeróbio. Cabe ressaltar, que esta terceira etapa foi conduzida tendo como inóculo a biomassa extraída do tanque de membranas da ETDI da REVAP e como alimentação o efluente bruto da mesma refinaria após a separação de óleos e graxas, coletados no final do mês de maio de 2012.

Nesta terceira etapa, a unidade experimental foi monitorada através da realização das análises de rotina antes, durante e depois de conduzir o processo com 0 mgO₂/L de concentração de OD por 24 horas na unidade. Para tanto, a aeração do reator aeróbio foi interrompida e foi utilizado nitrogênio gasoso para geração de turbulência no interior do tanque de membranas. Este procedimento foi realizado duas vezes no período de duas semanas seguidas.

A periodicidade analítica realizada durante o monitoramento desta fase é apresentada na Tabela 11. Durante o primeiro evento de 24 horas na ausência de OD, realizou-se a determinação da filtrabilidade do *liquor* de 30 em 30 minutos. No segundo evento de ausência de OD, realizou-se a determinação deste parâmetro de hora em hora. Nos dias que antecederam os eventos de ausência de OD e nos dias seguintes destes eventos determinou-se a filtrabilidade do *liquor* dos reatores diariamente.

Tabela 11: Periodicidade de análises da terceira etapa do estudo de OD.

| Parâmetros | Reator Anóxico | Reator Aeróbio | Tanque de Membranas | Permeado | Efluente Bruto | Tambor |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------|-----------------------|---------------|
| NH₃-N | diário | diário | | diário | 1 x sem | |
| DQO | diário | diário | | diário | 1 x sem | |
| SS | 1 x sem | 1 x sem | 1 x sem | | 1 x sem | 1 x sem |
| Alcalinidade | diário | diário | | diário | 1 x sem | |
| Tamanho de partícula | diário | diário | diário | | | 1 x sem |
| Hidrofobicidade | diário | diário | diário | | | 1 x sem |
| EPS (s, fr, fo) | diário | diário | diário | diário | | 1 x sem |
| Filtrabilidade | variada | variada | variada | | | 1 x sem |
| Análise ao microscópio | diário | diário | diário | | | |

A concentração de biomassa extraída do sistema para a realização de análises como EPS e hidrofobicidade foi reposta com concentração de biomassa mantida externamente a unidade experimental em condições similares de alimentação e aeração às submetidas a mesma.

A Tabela 12 apresenta os parâmetros do efluente de refinaria de petróleo utilizado na terceira etapa do estudo da influência do OD na unidade de SMBR experimental.

Tabela 12: Parâmetros do efluente utilizado na terceira etapa do estudo de OD.

| Parâmetro | Valor Mínimo (mg/L) | Valor Médio (mg/L) | Valor Máximo (mg/L) |
|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| DQO | 208 | 248 | 287 |
| Nitrogênio Amoniacal | 75,7 | 78,5 | 82 |
| Alcalinidade | 241 | 255 | 270 |
| Sulfeto | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| pH | 7,3 | 7,5 | 7,7 |
| SST | 13 | 35 | 62 |
| SSV | 5 | 25 | 51 |

3.6.4 Quarta etapa do estudo da influência do OD

Na quarta etapa do estudo da influência da concentração de oxigênio dissolvido (OD) na unidade experimental utilizou-se novamente a vazão de 0,640 L/h.

A unidade experimental de SMBR foi operada continuamente durante o período que antecedeu este estudo utilizando-se uma concentração de aproximadamente 2 mgO₂/L no reator aeróbio. Cabe-se ressaltar, que esta quarta etapa foi conduzida tendo como inóculo a biomassa extraída do tanque de membranas da ETDI da REVAP e como alimentação o efluente bruto da mesma refinaria após a separação de óleos e graxas, coletados no início do mês de agosto de 2012.

Nesta etapa foram realizados dois eventos de 2 horas na ausência de oxigênio dissolvido na unidade experimental. Estes eventos foram monitorados através da realização das análises de filtrabilidade, EPS, hidrofobicidade, tamanho de partícula, sólidos suspensos, alcalinidade, DQO e nitrogênio amoniacal antes, durante e depois da realização dos mesmos. Durante o primeiro evento interrompeu-se a aeração do reator aeróbio e substituiu-se o ar comprimido no tanque de membranas por nitrogênio gasoso como forma de produzir turbulência no interior do mesmo. Durante o segundo evento de ausência de OD por duas horas o sistema foi mantido sem fluxo de gás no tanque de membrana.

A concentração de biomassa extraída do sistema para a realização de análises como EPS e hidrofobicidade foi repostada com concentração de biomassa mantida externamente a unidade experimental em condições similares às aplicadas a mesma.

A Tabela 13 apresenta os parâmetros médios do efluente na quarta etapa do estudo.

Tabela 13: Parâmetros médios do efluente utilizado na quarta etapa do estudo de OD.

| Parâmetro | Valor Mínimo (mg/L) | Valor Médio (mg/L) | Valor Máximo (mg/L) |
|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| DQO | 218 | 250 | 287 |
| Nitrogênio Amoniacal | 87 | 90 | 94 |
| Alcalinidade | 247 | 280 | 302 |
| Sulfeto | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| pH | 7,0 | 7,5 | 7,9 |
| SST | 34 | 54 | 62 |
| SSV | 30 | 34 | 45 |

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A unidade experimental operou por um período de aproximadamente 18 meses. Durante este período foram realizadas pausas na operação para a realização da manutenção do sistema.

Os resultados e as discussões estão divididos de acordo com a sequência de estudos realizada.

4.1 CINÉTICA DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

Este subcapítulo apresenta os resultados obtidos no estudo da cinética de remoção de matéria orgânica do efluente típico da Refinaria do Vale do Paraíba (REVAP) realizado na unidade experimental de SMBR. Este estudo foi realizado entre o final de junho de 2011 e o início de setembro do mesmo ano.

4.1.1 Sólidos suspensos na unidade

A concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) é utilizada como estimativa da concentração biomassa presente. Por sua vez, a relação SSV/SST representa o grau de mineralização do lodo. Deve-se considerar que, geralmente, sistemas com idade de lodo elevada possuem relação SSV/SST mais baixas. A Tabela 14 apresenta as concentrações médias ponderadas totais de sólidos na unidade experimental para cada semana de ponto cinético, bem como a relação SSV/SST global obtida para cada ponto.

Tabela 14: Concentração média total de sólidos para os pontos cinéticos de remoção de DQO.

| | 1º Ponto | 2º Ponto | 3º Ponto | 4º Ponto |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|
| SSV Total (mg/L) | 3.795,1 | 3.202,1 | 3.984,6 | 4.903,8 |
| SST Total (mg/L) | 4.910,8 | 3.700,9 | 4.709,6 | 7.694,9 |
| SSV Total/SST Total | 0,773 | 0,865 | 0,846 | 0,637 |

Pode-se verificar que houve decréscimo da concentração de biomassa apenas durante o segundo ponto cinético. Provavelmente este decréscimo tenha sido ocasionado pelo consumo descontrolado de água destilada para retrolavagem observado durante um dia da semana de ambientação para este ponto, provocando a extravasamento da biomassa para fora dos reatores.

Ainda, pode-se observar que houve o aumento contínuo da relação SSV/SST até o final do terceiro ponto cinético.

4.1.2 Desempenho e cinética do processo

Os valores obtidos para os parâmetros de processo monitorados neste estudo são apresentados na Tabela 15. A unidade experimental operou com valores de CNV, de relação N/M, de COV, de relação A/M crescentes e elevados em função do aumento progressivo da vazão de efluente bruto na unidade experimental. Entretanto, parâmetros de processo como eficiência de remoção de matéria orgânica, eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal apresentaram comportamento decrescente.

Tabela 15: Parâmetros do processo no decorrer do estudo de cinética de remoção de DQO.

| | 1º Ponto | 2º Ponto | 3º Ponto | 4º Ponto |
|--|----------|----------|----------|----------|
| Carga Nitrogenada Volumétrica CNV (kgN/m³.d) | 0,173 | 0,240 | 0,343 | 0,498 |
| Relação N/M (kgN/kgSSV.d) | 0,046 | 0,075 | 0,086 | 0,102 |
| Carga Orgânica Volumétrica (kgDQO/m³.d) | 0,784 | 1,417 | 1,698 | 3,167 |
| Relação A/M (kgDQO/kgSSV.d) | 0,206 | 0,443 | 0,426 | 0,646 |
| Taxa de Utilização de Substrato (U) (kgDQO/kgSSV.d) | 0,184 | 0,381 | 0,360 | 0,514 |
| Remoção de DQO (%) | 82,67 | 80,04 | 77,58 | 72,47 |
| Remoção de Nitrogênio Amoniacal (%) | 80,1 | 44,6 | 26,2 | 14,1 |
| Tamanho de Floco Global (µm) | 41,17 | 40,95 | 47,39 | 51,30 |

Conforme pode ser observado na Tabela 15, foram aplicadas cargas orgânicas volumétricas elevadas no sistema, principalmente se considerar-se que os compostos orgânicos presentes em efluentes de refinaria de petróleo não são facilmente biodegradados. Os elevados valores de COV aplicados produziram, conseqüentemente, relação A/M crescente e elevadas, sendo em todos os momentos superior a relação A/M de 0,1 kgDQO/m³.d utilizada na Estação de Tratamento de Efluentes (ETDI) da REVAP. Deve-se considerar que esta relação representa a quantidade de alimento fornecida por dia por unidade de biomassa e que os microrganismos possuem limitação na capacidade de consumo de substrato em um determinado período de tempo. Valores elevados de relações A/M significam que há muito mais alimento disponível do que microrganismos para realizar o consumo do mesmo, portanto a utilização de relações A/M

elevadas pode resultar em um efluente tratado com concentrações altas de substrato, no caso, DQO.

O percentual de remoção de matéria orgânica variou de 72,47 a 82,67% de acordo com a carga orgânica e com a relação A/M aplicada. O maior percentual de remoção de matéria orgânica ocorreu na semana do primeiro ponto cinético, que utilizou os valores de COV e relação A/M mais baixos do estudo, reduzindo a sobrecarga da unidade experimental e diminuindo desta forma a concentração residual de DQO no permeado.

Autores como Kornboonraksa & Lee (2009) e Khoshfetrat et al. (2011) verificaram que o aumento da COV aplicada provocou a diminuição da eficiência de remoção de matéria orgânica. Johir et al. (2012) estudaram o efeito do aumento da COV sobre a qualidade do permeado em um sistema MBR tratando efluente sintético. Os autores aplicaram cargas orgânicas volumétricas de 0,5 a 3 kgDQO/m³.d, similares às cargas utilizadas no presente estudo de cinética de DQO. Da mesma forma como os demais autores, eles verificaram a diminuição progressiva da eficiência de remoção de matéria orgânica que, em seu estudo, variou de 94 a 45%. Ainda, Viero et al. (2008), obtiveram resultados de eficiência de remoção de matéria orgânica, similares aos obtidos neste estudo, durante o estudo de diferentes cargas orgânicas em um MBR submerso tratando efluente de refinaria de petróleo.

A Figura 7 apresenta a concentração de DQO para o efluente bruto e para o permeado durante o estudo.

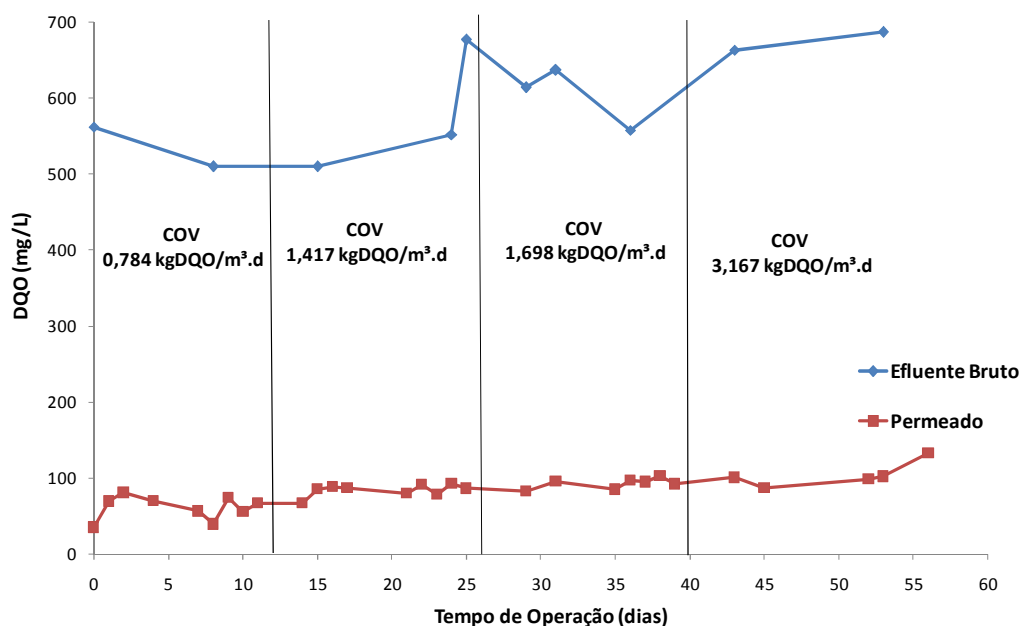


Figura 7: Comportamento da concentração de DQO ao longo do estudo de cinética de remoção de DQO.

Pode-se observar que a concentração de DQO do permeado variou de 35 a 140 mg/L, apresentando um perfil levemente crescente de concentrações ao longo do estudo cinético. Provavelmente, concentrações de DQO inferiores não foram obtidas no permeado em função da COV elevada aplicada e da presença de compostos recalcitrantes, que são tipicamente encontrados em efluentes de refinaria de petróleo, tais compostos não são adequadamente removidos através do tratamento biológico. Ainda, verificou-se que os picos de DQO no efluente bruto não afetaram a concentração de DQO do permeado. Isto ocorreu provavelmente, conforme Witzig et al. (2002), devido à retenção da matéria orgânica particulada nos módulos de membrana, que juntamente com o tempo de retenção celular elevado possibilitou que os microrganismos removessem inclusive a matéria orgânica de degradação lenta. Holler & Trösch (2001) verificaram durante sua pesquisa que o sistema MBR lidou facilmente com as variações da concentração de DQO do efluente bruto, resultando em concentrações baixas e consistentes de DQO no permeado.

Recentemente, em um estudo de tratamento de efluente petroquímico utilizando MBR submerso, Qin et al. (2007) verificaram que a DQO no permeado era em geral inferior a 100 mg/L, apesar da variação de 700 a 2000 mg/L ocorrida na concentração de DQO durante o período. Ainda, observaram valores mínimos de concentração de DQO do permeado próximos a 50 mg/L.

Obteve-se uma correlação de -0,99 entre a remoção de matéria orgânica e a carga orgânica volumétrica aplicada ao sistema e uma correlação de -0,94 entre a remoção de matéria orgânica e a relação A/M. Conforme o esperado, considerando-se que os microrganismos heterótrofos possuem limitação de consumo de substrato por unidade de tempo. Estes valores demonstram que existe uma forte correlação inversa entre tais parâmetros. Este resultado indica que, para as condições utilizadas, o processo apresenta maior eficiência de remoção de matéria orgânica para valores mais baixos de COV. Conhecer o comportamento destas correlações é extremamente importante para que se estabeleçam critérios de projeto de sistemas de tratamento para este tipo de efluente.

A Figura 8 apresenta a relação obtida entre o percentual de remoção de matéria orgânica e a relação alimento-microrganismo (A/M).

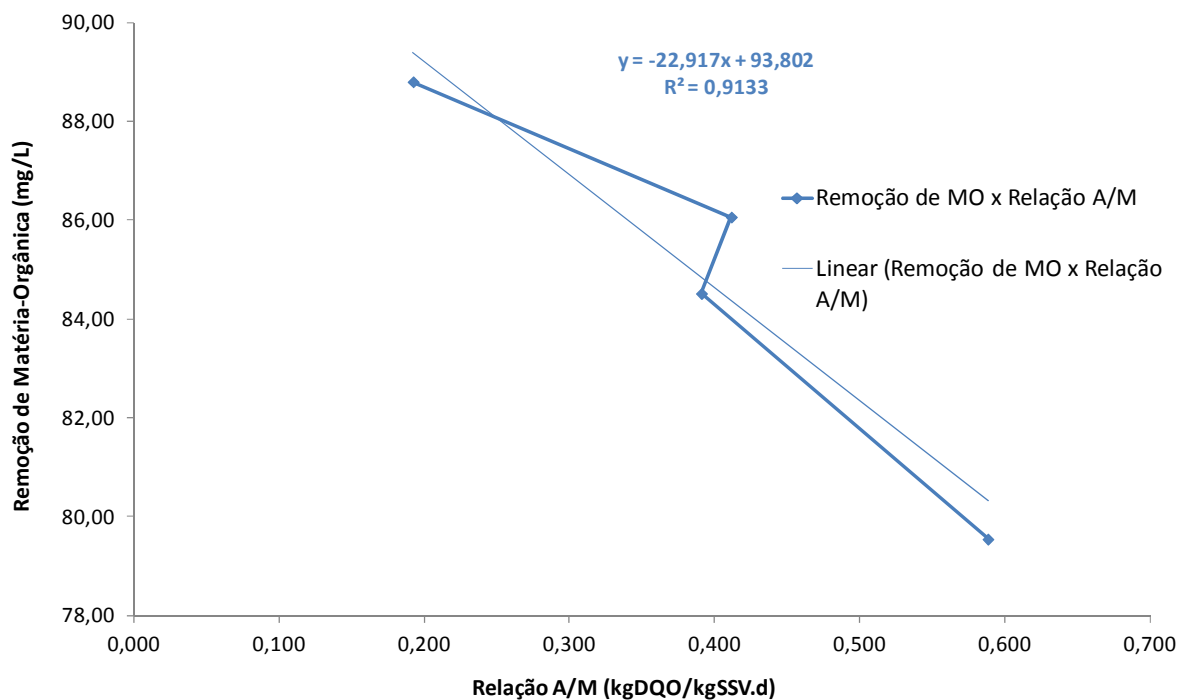


Figura 8: Relação obtida entre a remoção de matéria orgânica e a relação A/M durante o estudo de cinética de remoção de DQO.

Com o auxílio da Figura 8, observou-se a existência de uma relação aproximadamente linear, uma vez que a relação A/M influencia diretamente o metabolismo das bactérias heterotróficas responsáveis pela degradação da matéria orgânica. O aumento da relação alimento-microrganismo provocou a diminuição do consumo de matéria orgânica, apesar do aumento na concentração da biomassa presente. Resultados similares foram observados por Jhir et al. (2012).

Ainda, pode-se inferir, neste caso, que o processo deve ser operado com tempos de detenção hidráulicos que permitam a obtenção de valores de relação A/M inferiores à 0,165 kgDQO/kgSSV.d para que se obtenha uma eficiência de remoção de DQO superior à 90%.

Através da Figura 9, verificou-se a existência de uma relação linear forte entre a carga orgânica volumétrica do (COV) aplicada e o percentual de remoção de matéria orgânica.

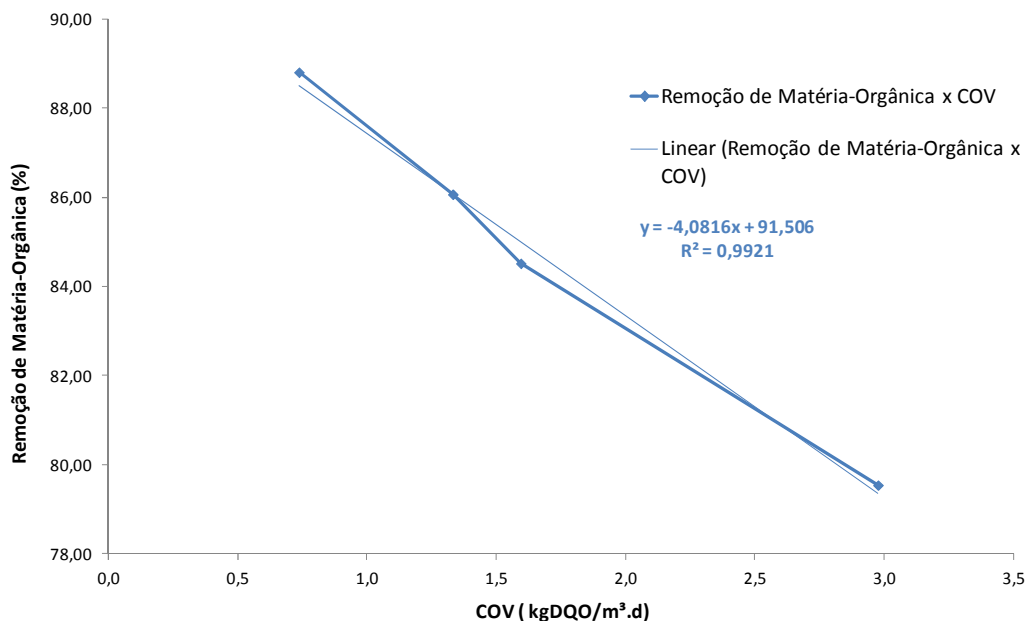


Figura 9: Relação obtida entre a remoção de matéria orgânica e a COV aplicada no estudo de cinética de remoção de DQO.

É importante que se estabeleça a relação entre a COV aplicada e a remoção de matéria orgânica porque mesmo utilizando uma relação A/M baixa, a COV aplicada ao sistema pode ser elevada, reduzindo desta forma a eficiência do processo. Portanto, observou-se que este processo deve operar com valores de COV entre 0,35 e 0,7 kgDQO/m³.d para que se obtenham eficiências de remoção de matéria orgânica superiores a 90%. A utilização dos resultados apresentados nas Figuras 8 e 9 como parâmetros de projeto é interessante porque possibilita o estabelecimento da concentração de biomassa e a utilização do tempo de retenção celular mais adequado para o processo.

A taxa de utilização de DQO foi obtida com o auxílio da Equação 26 descrita no subcapítulo 3.2. Efluentes de refinaria de petróleo possuem concentrações de DQO consideradas baixas, e para baixas concentrações de substrato a equação de Monod (1949) pode ser considerada de primeira ordem. Desta forma obtêm-se a Equação 26.

$$U = \frac{Q \times (S_0 - S_e)}{V_r \times SSV} = k \times (S_e - S_n) \quad \text{Equação (26)}$$

Sendo: U – Taxa de utilização de DQO, (kgDQO/kgSSV.d);

- Q – Vazão de alimentação, (m³/d);
 S₀ – Concentração de DQO na entrada; (kg/m³);
 S_e – Concentração de DQO na saída, (kg/m³);
 S_n – Concentração de DQO recalcitrante, (kg/m³);
 V_r – Volume global dos reatores, (m³);
 SSV – Concentração global de sólidos suspensos voláteis, (kg/m³);
 k – Constante cinética de remoção de DQO.

Esta simplificação da Equação de Monod é realizada, então, uma vez que a concentração de substrato, neste caso de DQO, é muito menor do que a constante de saturação (K_s). Desta forma, a velocidade de crescimento celular específica passa a ser limitada e dependente da concentração de substrato. Esta situação normalmente ocorre em sistemas com tempo de retenção celular elevados, que é o caso de sistemas MBRs.

A Figura 10 apresenta a simplificação linear da equação de Monod obtida entre a taxa de utilização de DQO para o reator anóxico e a concentração residual de DQO no permeado, desconsiderando-se o quarto ponto cinético. Esta desconsideração foi realizada uma vez que este ponto apresentou concentrações de DQO muito elevadas em relação aos demais pontos cinéticos provavelmente pela inibição da atividade dos microrganismos em função do elevado aumento das cargas aplicadas na unidade experimental, o que pode também ter provocado o acúmulo de alguma substância tóxica.

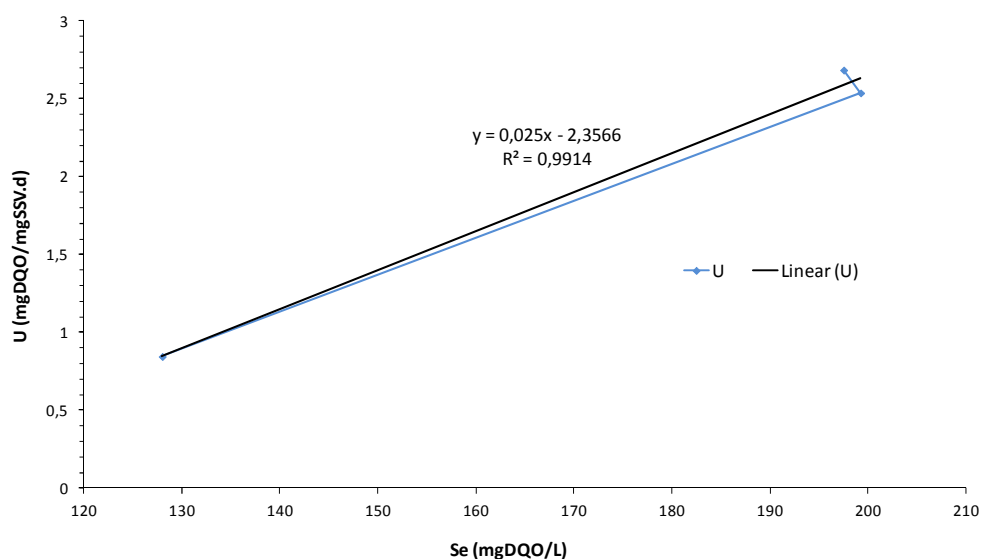


Figura 10: Simplificação de primeira ordem da equação de Monod para o reator anóxico.

Obteve-se uma constante cinética de remoção de DQO para o reator anóxico de 0,025 L/mgSSV.d. É neste reator que há o maior consumo de matéria orgânica, devido a utilização de carbono orgânico como fonte de carbono necessária para o metabolismo das bactérias heterotróficas desnitrificantes.

A Figura 11 apresenta a simplificação linear obtida entre a taxa de utilização de DQO para o reator aeróbio e a concentração residual de DQO no permeado, novamente desconsiderando-se o quarto ponto cinético.

No reator aeróbio obteve-se, conforme o esperado, uma constante cinética de remoção de DQO de aproximadamente 0,0138 L/mgSSV.d, quase duas vezes inferior à obtida para o reator anóxico. Isto ocorre porque neste reator as bactérias autotróficas nitrificantes, que estão presentes em maior quantidade em função das condições aeróbias do meio, utilizam carbono inorgânico como fonte de carbono necessária para o seu metabolismo.

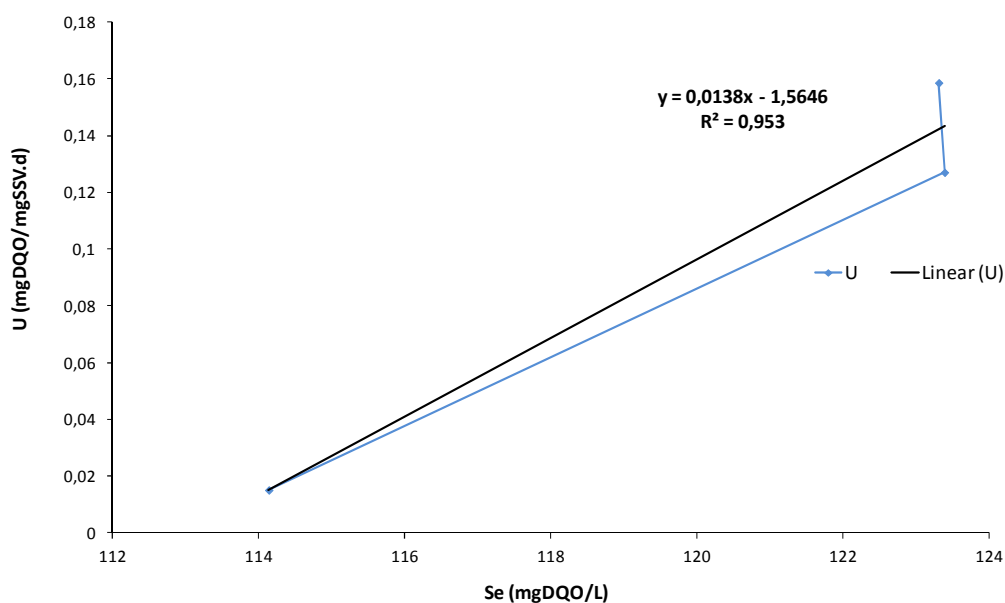


Figura 11: Simplificação de primeira ordem da equação de Monod para o reator aeróbio.

A Figura 12 apresenta a cinética global de utilização de DQO para a unidade experimental através da simplificação linear da equação de Monod (1949) obtida entre a taxa de utilização de DQO global e a concentração residual de DQO do permeado. Esta cinética considera também o tanque de membranas, uma vez que o mesmo faz parte do processo.

Em função da incorporação do tanque de membranas e do quarto ponto cinético, no qual se observou uma concentração residual de DQO elevada, obteve-se uma constante cinética de utilização de DQO de aproximadamente 0,0037 L/mgSSV.d. Este valor é baixo e quase oito vezes inferior a constante cinética obtida somente para o reator anóxico, no qual há o maior consumo de carbono orgânico.

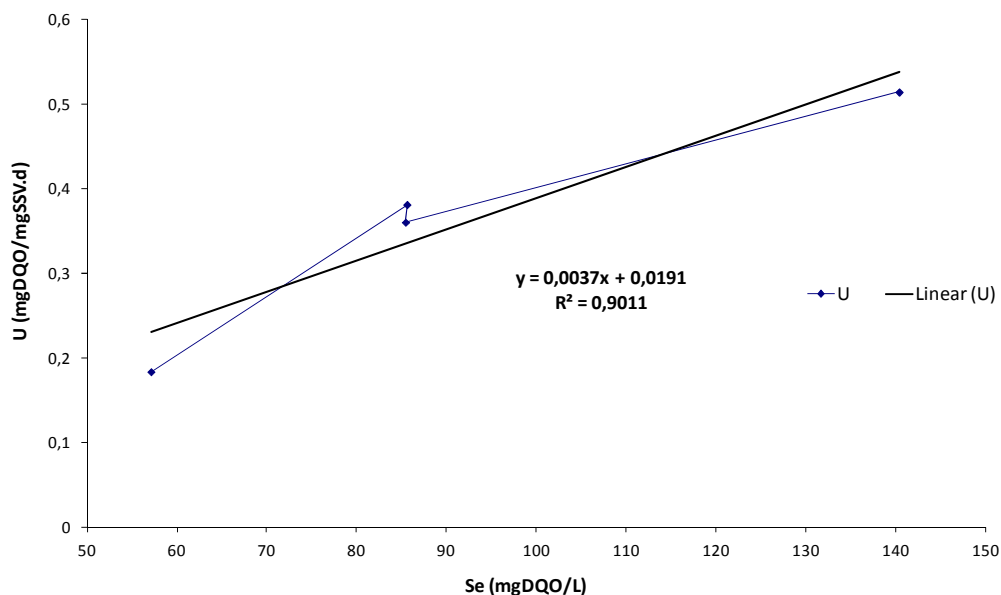


Figura 12: Simplificação de primeira ordem da equação de Monod para a unidade experimental.

Ainda, observou-se uma correlação média de aproximadamente 0,78 entre a taxa de utilização de DQO (U) e a velocidade de crescimento celular específica geral (μ) para os quatro pontos cinéticos. Esta correlação indica que quão maior for a velocidade de crescimento dos microrganismos, e por consequência sua concentração no reator, maior será o consumo de substrato (DQO).

As Figuras 13 e 14 apresentam a variação da concentração de nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e da concentração de nitrogênio amoniacal obtidos para o efluente bruto e para o permeado durante o período de estudo de cinética de remoção de matéria orgânica.

Efluentes de refinaria de petróleo são, em geral, caracterizados pela presença de nitrogênio amoniacal. O efluente tratado neste estudo é uma composição do efluente industrial com o efluente doméstico produzido na refinaria. As Figuras 13 e 14 evidenciam uma diferença média de aproximadamente 18% entre a concentração de NTK e a concentração de nitrogênio amoniacal.

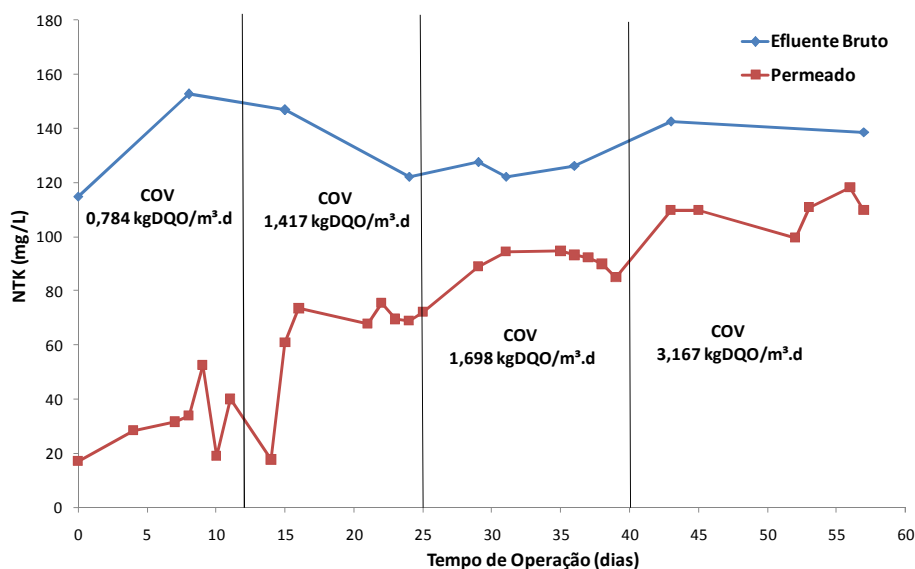


Figura 13: Comportamento da concentração de NTK durante o estudo de cinética de remoção de DQO.

A modificação repentina da concentração de matéria orgânica ou da carga orgânica volumétrica (COV) aplicada pode desestabilizar o desempenho da remoção de nutrientes durante o tratamento do efluente. Portanto, o efeito do aumento da COV aplicado ao processo deve ser avaliado cuidadosamente (MORA et al., 2003).

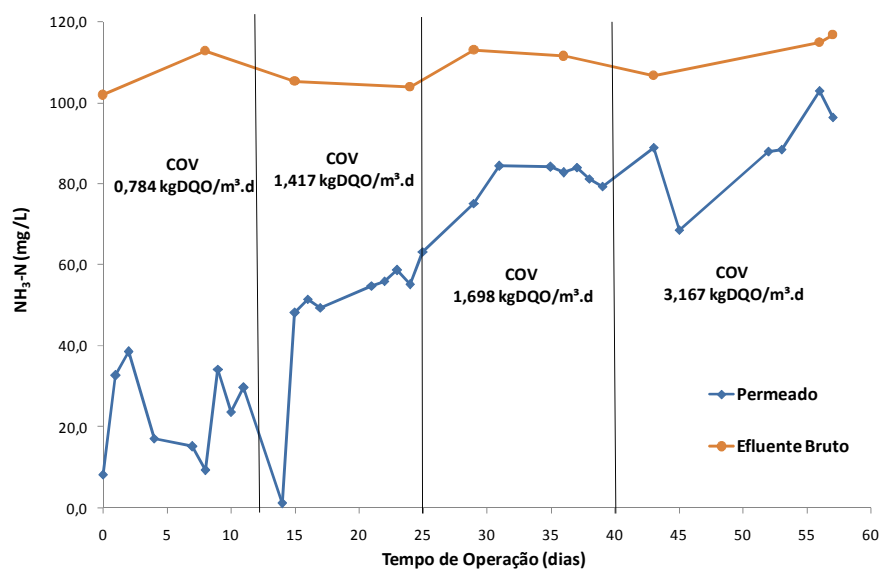


Figura 14: Comportamento da concentração de nitrogênio amoniacal durante o estudo de cinética de remoção de DQO.

As eficiências de conversão de nitrogênio amoniacal observadas nos quatro pontos cinéticos foram 80,1, 44,6, 26,2 e 14,1%, respectivamente. Obteve-se uma correlação indireta elevada 0,91 entre a CNV e a eficiência de conversão de nitrogênio amoniacal, indicando que o valor elevado desta carga pode ter provocado uma situação de inibição por substrato. Conforme Grady et al. (2011), esta redução ocorre comumente quando o efluente bruto apresenta cargas ou concentrações muito elevadas de nitrogênio amoniacal, ocasionando inibição por substrato e por produto.

O aumento observado na concentração de nitrogênio amoniacal como consequência do aumento progressivo da CNV indica, então, taxas pobres de nitrificação. De acordo com Sharma & Ahlert (1977) se parâmetros como temperatura, pH e oxigênio dissolvido são mantidos constantes, geralmente a eficiência de nitrificação diminuiu significativamente com o aumento da CNV. Analogamente, Laera et. al (2005), verificaram uma queda na atividade autotrófica com o aumento da CNV.

Ainda, deve-se considerar, conforme Cheremisinoff (1996), que choques causados pelo aumento significativo da carga orgânica volumétrica (COV) aplicada podem causar a inibição do processo de nitrificação. O aumento abrupto desta carga pode acelerar a velocidade específica de crescimento das bactérias heterotróficas e provocar a excreção por estas bactérias de um subproduto intermediário que apresenta efeito inibitório sobre as bactérias nitrificantes. De acordo com Hanaki et al. (1990a), este efeito inibitório causado pela produção de compostos tóxicos produzidos por bactérias heterotróficas é conhecido há bastante tempo e já havia sido estudado por Sharma & Ahlert (1977).

Johir et al. (2012), verificaram que o aumento da COV aplicada (0,5 a 3 kgDQO/m³.d) provocou também uma diminuição significativa na eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal (84 a 10%). Estes valores de COV aplicada e de eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal são similares aos valores verificados neste estudo. Os autores atribuem esta redução de eficiência ao efeito de competição gerado entre os microrganismos heterotróficos e os autotróficos (bactérias nitrificantes), uma vez que o aumento da COV provoca o aumento da quantidade de carbono orgânico disponível. Conclusões similares também foram obtidas por Lee et al. (2002), Shen et al. (2010) e Khoshfetrat et al. (2011).

A competição entre as populações de microrganismos autotróficos e heterotróficos é também diretamente influenciada pela relação entre a concentração de DQO e a concentração de nitrogênio amoniacal (DQO/N) do efluente bruto, sendo um parâmetro crítico para o processo de

nitrificação (CHENG & CHENG, 1994; HANAKI et al., 1990a). O aumento da relação DQO/N pode prejudicar o processo de nitrificação, entretanto, este aumento beneficia a ocorrência da desnitrificação, favorecendo a remoção efetiva de nitrogênio (Gieseke et al., 2001).

Durante o presente estudo de cinética de remoção de matéria orgânica, esta relação oscilou entre aproximadamente 5,91 e 5, podendo ter contribuído para a redução crescente da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal observada.

Portanto, pode-se atribuir a diminuição progressiva da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal ao aumento progressivo da CNV e COV aplicadas à unidade experimental.

A Tabela 16 apresenta as correlações feitas entre a concentração de nitrogênio amoniacal do permeado alguns parâmetros operacionais.

Tabela 16: Correlações estabelecidas com a concentração de nitrogênio amoniacal durante a cinética de remoção de DQO.

| Parâmetros Correlacionados | Correlação |
|--|------------|
| $r_{\text{NH}_3\text{PERMEADO} \times \text{CNV}}$ | 0,916 |
| $r_{\text{NH}_3\text{PERMEADO} \times \text{N/M}}$ | 0,989 |
| $r_{\text{NH}_3\text{PERMEADO} \times \text{COV}}$ | 0,868 |
| $r_{\text{NH}_3\text{PERMEADO} \times \text{A/M}}$ | 0,912 |

As correlações obtidas indicam que todos os parâmetros operacionais apresentados na Tabela 16 apresentam relação direta com a concentração de nitrogênio amoniacal no permeado. Ainda, parâmetro que apresentou maior correlação estatística é a relação nitrogênio-microrganismo (N/M) obtida, indicando que o aumento progressivo da quantidade de nitrogênio disponível por microrganismos causou a diminuição da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal.

O processo de nitrificação, além de consumir oxigênio dissolvido e carbono inorgânico, requer também alcalinidade uma vez que na reação de nitrificação há consumo de dióxido de carbono (CO_2) ou bicarbonato. Conforme Metcalf & Eddy (2003) a reação total de oxidação do nitrogênio amoniacal requer 7,14 gramas de CaCO_3 por grama de nitrogênio oxidado. Entretanto, durante o processo de desnitrificação há a reposição de parte da alcalinidade consumida através da produção alcalinidade, aproximadamente 3,57 gramas de CaCO_3 por grama de nitrogênio.

A Figura 15 apresenta o comportamento da alcalinidade durante o estudo de cinética de remoção de matéria orgânica.

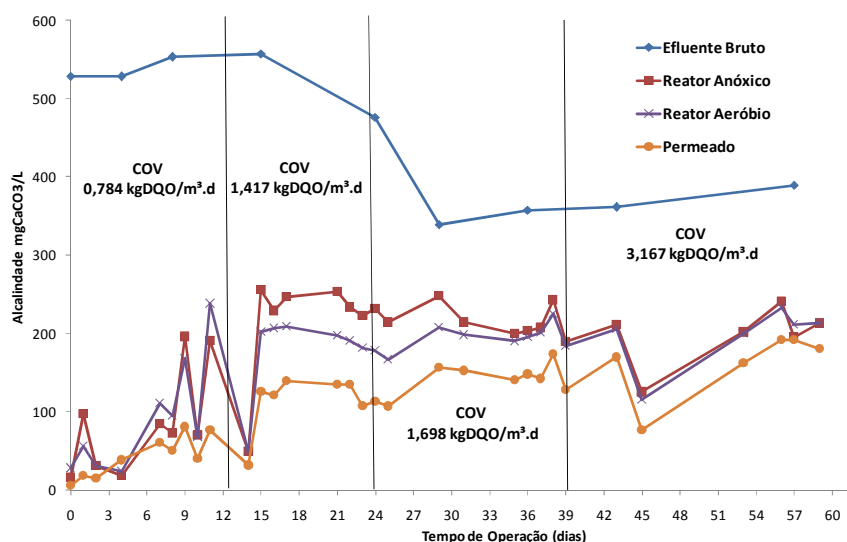


Figura 15: Comportamento da alcalinidade durante o estudo de cinética de remoção de DQO.

A alcalinidade do efluente bruto apresentou uma diminuição significativa ao longo do estudo (39%), variando entre aproximadamente 550 e 340 mgCaCO₃/L. Esta diminuição ocorreu em função da utilização de dois lotes diferentes de efluente de refinaria de petróleo durante este estudo. O consumo de alcalinidade na unidade experimental é realizado pela ocorrência do processo de nitrificação, que pode ser observado na Figura 15. Foram obtidos valores de alcalinidade entre aproximadamente 31 e 205 mgCaCO₃/L no permeado durante o estudo, apresentando um consumo médio de aproximadamente 69%. As menores concentrações de alcalinidade no permeado foram obtidas durante o primeiro ponto cinético, no qual foram aplicadas as menores cargas nitrogenadas volumétricas (CNV), o que também resultou nas maiores eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal (nitrificação).

A Tabela 17 apresenta as correlações estabelecidas entre a conversão de nitrogênio amoniacal e a alcalinidade na unidade experimental durante o estudo de cinética de remoção de matéria orgânica.

Tabela 17: Correlações estabelecidas entre a alcalinidade e a remoção de nitrogênio amoniacal durante o estudo de cinética de remoção de DQO.

| Parâmetros | Correlação |
|--|------------|
| r Alcalinidade x Remoção de NH ₃ -N Reator Anóxico | -0,828 |
| r Alcalinidade x Remoção de NH ₃ -N no Reator Aeróbio | -0,800 |
| r Alcalinidade x Remoção de NH ₃ -N na saída da unidade | -0,908 |

Foram obtidas correlações inversas entre a remoção de nitrogênio amoniacal e a alcalinidade para cada reator da unidade experimental. Isto ocorre uma vez que há o consumo de alcalinidade durante o processo de nitrificação, e portanto, quanto menos consumo houver, menores serão as eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal. Conforme Li & Irvin (2007) a alcalinidade está relacionada à remoção de nitrogênio amoniacal, os testes de variação de alcalinidade realizados pelos autores foram exatos na indicação da ocorrência de nitrificação e desnitrificação em reatores sequenciais em batelada tratando efluente sintético.

Pode-se verificar, ainda, que com o crescente aumento da CNV aplicada foi observada a diminuição no consumo de alcalinidade no interior do reator anóxico em função da inibição do processo de nitrificação. Quando o processo de nitrificação é inibido, automaticamente a alcalinidade e o pH aumentarão até que se criem novamente condições favoráveis para a nitrificação (VAN HAANDEL et al., 2009 In: PROSAB – Livro 2, Capítulo 6).

A Figura 16 apresenta a relação obtida entre a remoção de nitrogênio amoniacal e carga nitrogenada volumétrica (CNV). A taxa de conversão de nitrogênio amoniacal segue, em geral, uma cinética de ordem zero, e conseqüentemente, o aumento da carga nitrogenada volumétrica não é sempre acompanhado pelo aumento da eficiência de remoção deste nitrogênio. A relação indiretamente proporcional obtida entre a remoção de nitrogênio amoniacal e a CNV é justificada também pelo balanço de massa de nitrogênio, uma vez que o mesmo é consumido para incorporação à biomassa e para nitrificação. Portanto, não havendo bactérias nitrificantes em quantidade suficiente ou excesso de nitrogênio, haverá concentração de nitrogênio residual no permeado. Ainda, deve-se considerar que o período de tempo de uma semana entre um ponto cinético e o outro pode ter sido inferior ao tempo necessário para que a concentração de microrganismos nitrificantes desejável fosse estabelecida, uma vez que tais microrganismos apresentam baixas velocidades específicas de crescimento.

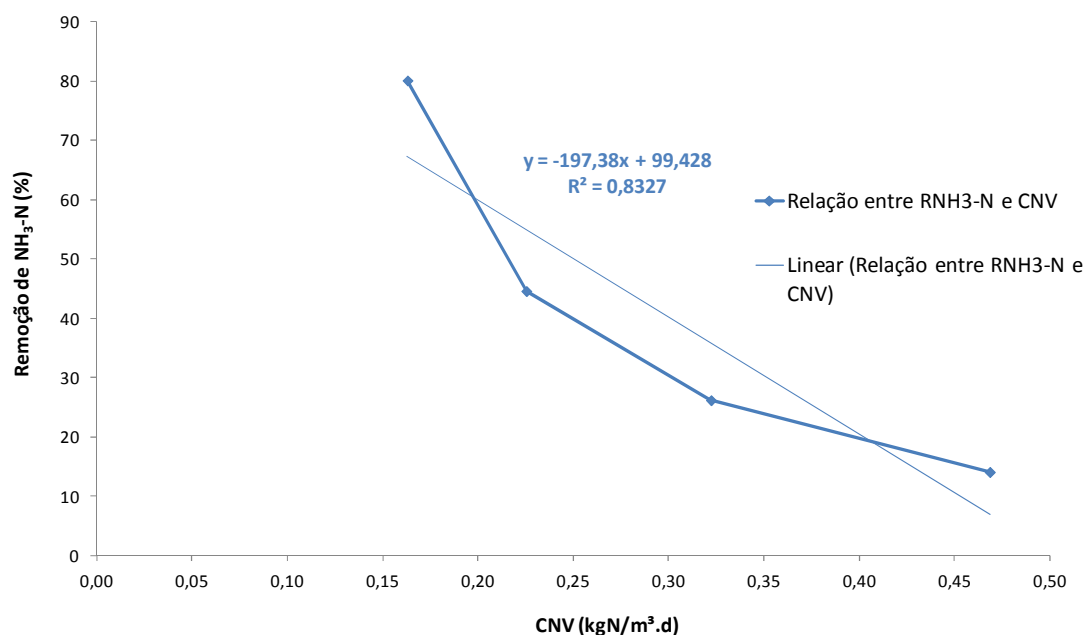


Figura 16: Relação obtida entre a remoção de NH₃-N e CNV para o estudo de cinética de remoção de DQO.

Verificou-se ainda que para a obtenção de eficiências elevadas de remoção de nitrogênio amoniacal o processo deveria ser operado com cargas nitrogenadas volumétricas inferiores a 0,173 kgN/m³.d e relação N/M inferior à 0,046 kgN/kgSSV.d.

A Tabela 18 apresenta a concentração e a produção de biomassa ao longo do estudo. Conforme os resultados obtidos, houve produção de biomassa no primeiro, terceiro e quarto ponto cinético. Observou-se o decaimento na concentração de biomassa apenas no segundo ponto. Este decaimento provavelmente ocorreu em função de problemas operacionais ocorridos na unidade experimental ao longo da semana de ambientação para este ponto. Pode-se, portanto, afirmar que, para as três semanas com crescimento celular, a matéria orgânica presente no efluente bruto foi suficiente para suprir as necessidades de crescimento e manutenção da biomassa.

Resultados similares de aumento de concentração de biomassa em sistemas MBRs em função do aumento das cargas orgânicas volumétricas foram também obtidos por Pollice et al. (2004) e por Domínguez et al. (2012). Segundo os autores, pode-se considerar que, com baixas cargas orgânicas, as substâncias decorrentes do metabolismo produzidas pelas bactérias são degradadas mais rapidamente do que são geradas, resultando em pouco aumento da concentração de biomassa. Por outro lado, sob condições de cargas orgânicas elevadas, a alimentação torna-se

mais disponível nos reatores, permitindo que os microrganismos se desenvolvam muito mais rápido.

A velocidade de crescimento celular específica geral e a idade de lodo foram, quando possível, determinadas.

Tabela 18: Concentração e produção de biomassa durante o estudo de cinética de remoção de DQO.

| | SSV (mg/L) Reator Anóxico | SSV (mg/L) Reator Aeróbico | SSV (mg/L) Tanque de Membranas | SSV Valor Global (mg/L) | Produção de Biomassa (mgSSV/semana) | ΔX_v (mgSSV/d) | μ (d ⁻¹) | Idade do Lodo (d) |
|-----------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|---|---------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 1º Ambientação | 3.580 | 3.090 | 3.660 | 3.409,7 | | | | |
| 1º Ponto | 3.390 | 3.440 | 4.390 | 3.795,1 | 3.006 | 429,4 | 0,0145 | 68,9 |
| 2º Ambientação | 2.170 | 3.240 | 3.970 | 3.301,3 | | | | |
| 2º Ponto | 1.840 | 3.360 | 3.760 | 3.202,1 | -774 | ----- | ----- | ----- |
| 3º Ambientação | 2.140 | 3.810 | 6.540 | 4.517,4 | | | | |
| 3º Ponto | 1.980 | 3.510 | 5.560 | 3.984,6 | 6.104 | 436 | 0,0140 | 71,3 |
| 4º Ambientação | 4.530 | 4.860 | 5.400 | 5.000 | | | | |
| 4º Ponto | 3.250 | 4.840 | 6.900 | 5.306,1 | 10.308 | 736,3 | 0,0178 | 56,2 |

Na Tabela 18 pode-se observar que a velocidade de crescimento celular específica geral (μ) da biomassa permaneceu praticamente constante do primeiro ao terceiro ponto cinético. Ao longo do quarto ponto cinético, conduzido com as maiores cargas de matéria orgânica e nitrogênio verificou-se o aumento desta velocidade e por consequência a maior produção de lodo observada durante o estudo. Ainda, verificou-se que a idade de lodo obtida durante todo o estudo seria suficientemente alta (variando de 56,2 a 71,3 dias) para garantir a presença dos microrganismos nitrificantes, uma vez que são necessários pelo menos 20 dias para o estabelecimento desta biomassa. Entretanto, considerando-se a competição gerada entre microrganismos heterotróficos e autotróficos, em condições de COV elevadas citada anteriormente, a baixa eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal deve estar relacionada à baixa concentração de microrganismos nitrificantes durante este estudo.

4.1.3 Tamanho de floco

A Figura 17 apresenta os valores médios do tamanho de floco ao longo do estudo. Verificou-se que o tamanho médio dos flocos aumentou ao longo do tempo, variando de aproximadamente 40 μm a 52 μm . Isto provavelmente ocorreu devido ao aumento da carga orgânica volumétrica (COV) e do aumento da carga nitrogenada volumétrica (CNV). Deve-se considerar que a distribuição do tamanho dos flocos em um sistema de tratamento biológico de efluentes depende das condições operacionais utilizadas.

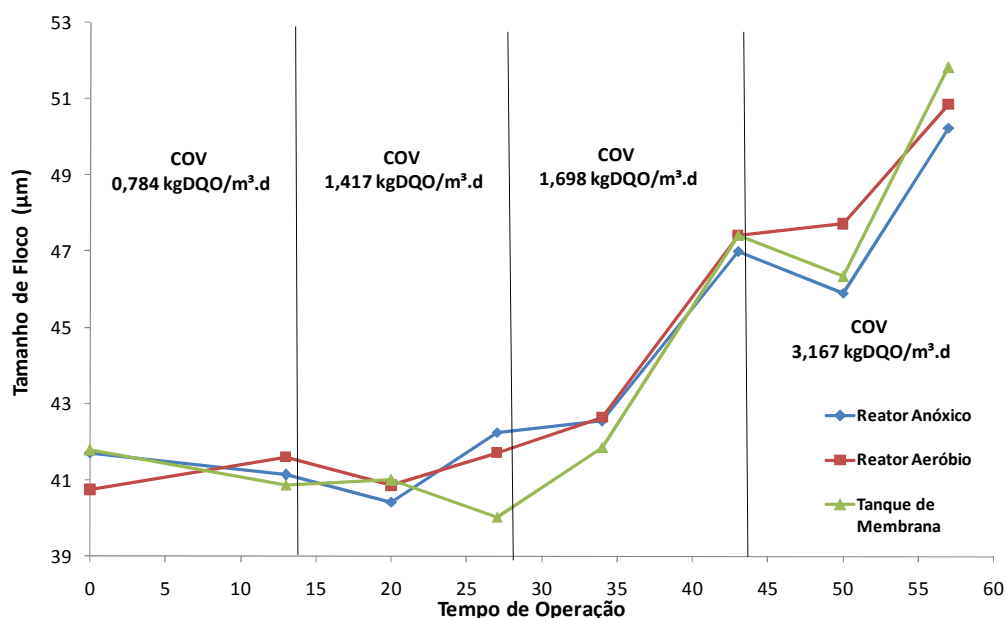


Figura 17: Valores médios do tamanho de floco para todos reatores durante o estudo de cinética de remoção de DQO.

Wu et al. (2011) obtiveram, no estudo da comunidade microbiana presente em MBR com membranas de fibras ocas tratando efluente doméstico, resultados similares do efeito do aumento da COV no tamanho de flocos. Pode-se, também, observar que os tamanhos médios de flocos obtidos ao longo do estudo são valores próximos aos encontrados na literatura para MBRs. Conforme Harper et al. (2006) os MBRs operam, em geral, com tamanhos de flocos inferiores à 50 μm . Sistemas MBR, principalmente os que utilizam processo Ludzack-Ettinger modificado, operam com tamanho de flocos até dez vezes inferior ao tamanho de flocos encontrados em sistemas de lodos ativados. Isto ocorre em função da pressão aplicada aos

módulos de membrana e em função da utilização de ciclos de lodo, produzindo tensões de cisalhamento que reduzem o tamanho dos flocos presentes. Segundo Cicek et al. (1999) e Ng & Hermanowicz (2005), em MBRs a retenção completa da biomassa e as elevadas condições de cisalhamento produzem uma biomassa com flocos menores e uma maior quantidade de microrganismos dispersos em comparação com sistemas de lodos ativados convencionais.

O tamanho de flocos é muito importante em sistemas MBRs, isto porque, de acordo Meng et al. (2006), a diminuição do tamanho dos flocos provoca o aumento da ocorrência de *fouling*, principalmente em função da deposição de partículas pequenas e coloidais na superfície das membranas.

Bai & Leow (2002) verificaram no estudo dos efeitos dos parâmetros operacionais sobre o *fouling* em um sistema com membranas de microfiltração que partículas inferiores a 50 μm provocam o aumento da resistência específica, aumentando a ocorrência de *fouling*.

As correlações feitas entre o tamanho de flocos e a COV, a taxa de utilização de substrato (U), a relação A/M, a CNV, e a relação N/M são apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19: Parâmetros de processo que afetaram o tamanho de floco durante a cinética de remoção de DQO.

| Parâmetros Correlacionados | Correlações |
|----------------------------|-------------|
| r Tamanho de Floco x COV | 0,906 |
| r Tamanho de Floco x U | 0,745 |
| r Tamanho de Floco x A/M | 0,793 |
| r Tamanho de Floco x CNV | 0,967 |
| r Tamanho de Floco x N/M | 0,854 |

Os resultados obtidos indicam que existe correlação entre o tamanho de floco e todos os fatores correlacionados. Obteve-se uma correlação direta de aproximadamente 0,91 entre o tamanho de floco e a COV aplicada, ou seja, o incremento da carga orgânica volumétrica provocou o aumento do tamanho de floco. Resultados similares foram encontrados por Barbusínski & Kóscielniak (1995), em sistemas de lodos ativados em escala de bancada tratando efluente doméstico. Os autores observaram uma relação direta de proporcionalidade entre o tamanho de floco e a carga orgânica, sendo que o aumento desta carga provocou o aumento do tamanho dos flocos. Li & Ganczarzyk (1993) realizaram um estudo intenso de avaliação das condições operacionais no tamanho e dispersão dos flocos de lodos ativados. Os autores concluíram que a carga orgânica volumétrica e a disponibilidade de oxigênio dissolvido apresentaram uma grande influência sobre o tamanho de floco.

Entretanto, no estudo realizado, o tamanho de floco foi influenciado com maior intensidade pela CNV, uma vez que quanto maior for a CNV aplicada, maiores serão as concentrações de proteínas. Desta forma, pode-se inferir que o nitrogênio possui um importante papel na estruturação dos flocos considerando que o aumento da concentração das proteínas provoca o aumento na concentração das substâncias poliméricas extracelulares (EPS) presentes, as quais são responsáveis pela microestrutura dos flocos.

4.1.4 Filtrabilidade

A Figura 18 apresenta o comportamento da filtrabilidade ao longo deste estudo. Pode-se verificar que ocorreu o decréscimo não linear da filtrabilidade dos reatores ao longo do estudo. A maior perda de filtrabilidade, em todos os reatores, ocorreu na última semana do estudo de cinética de remoção de matéria orgânica, realizada com COV de aproximadamente 3,17 kgDQO/m³.d e CNV de aproximadamente 0,468 kgN/m³.d. Os valores de COV e CNV do quarto ponto cinético são aproximadamente 4 e 2,9 vezes superior aos respectivos valores obtidos no primeiro ponto cinético. Estes resultados são contraditórios uma vez que o aumento progressivo da COV e CNV provocou o aumento do tamanho de flocos, o que deveria aumentar o volume de sobrenadante filtrado em cinco minutos.

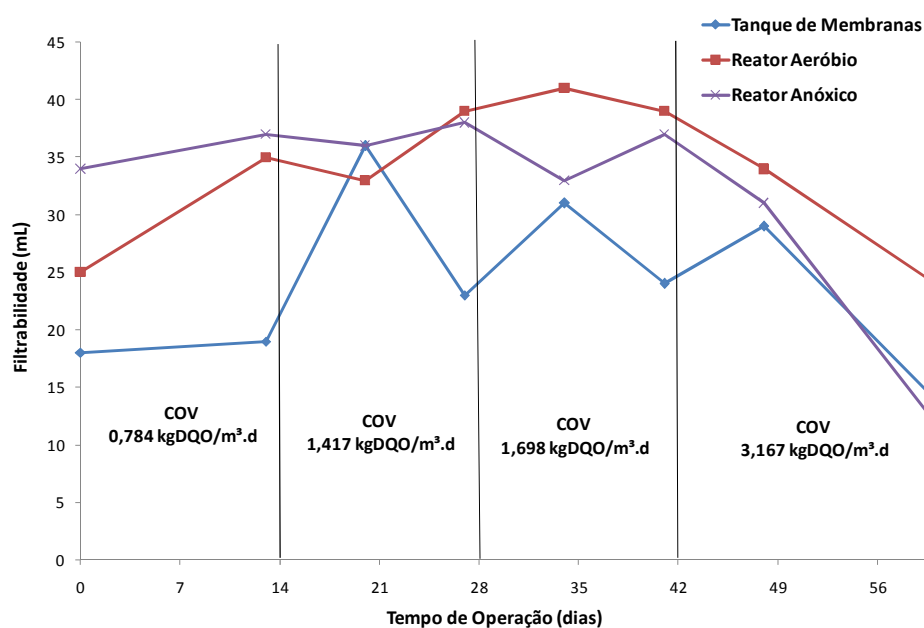


Figura 18: Comportamento de filtrabilidade ao longo do estudo de cinética de remoção de DQO.

A Tabela 20 apresenta as correlações obtidas entre a filtrabilidade de cada um dos reatores e o tamanho de flocos dos mesmos.

Tabela 20: Correlações estabelecidas entre a filtrabilidade dos reatores e o tamanho de floco durante a cinética de remoção de DQO.

| Parâmetros | Correlações |
|---|--------------------|
| r Filtrabilidade Tanque de Membranas x Tamanho de Floco no Tanque de Membranas | -0,549 |
| r Filtrabilidade Reator Aeróbio x Tamanho de Floco no Reator Aeróbio | -0,810 |
| r Filtrabilidade Reator Anóxico x Tamanho de Floco no Reator Anóxico | -0,667 |

Ao contrário do esperado, verificou-se a existência de correlação inversa entre a filtrabilidade e o tamanho de flocos em cada reator durante o período do estudo. Isto significa que ocorreu a diminuição da filtrabilidade com o aumento do tamanho médio dos flocos. A maior correlação encontrada entre estes parâmetros ocorreu no reator aeróbio.

A Tabela 21 apresenta as correlações obtidas entre a filtrabilidade de cada um dos reatores e a COV e a CNV aplicadas ao sistema.

Tabela 21: Correlações estabelecidas entre a filtrabilidade dos reatores e a CNV e COV durante a cinética de remoção de DQO.

| Parâmetros Correlacionados | Correlações |
|---|--------------------|
| r Filtrabilidade Tanque de Membranas x CNV | -0,556 |
| r Filtrabilidade Tanque de Membranas x COV | -0,636 |
| r Filtrabilidade Reator Aeróbio x CNV | -0,872 |
| r Filtrabilidade Reator Aeróbio x COV | -0,922 |
| r Filtrabilidade Reator Anóxico x CNV | -0,735 |
| r Filtrabilidade Reator Anóxico x COV | -0,796 |

Conforme a Tabela 21, verificou-se que, para todos os reatores, há a existência de correlação estatística indireta entre a carga orgânica volumétrica (COV) e a carga nitrogenada volumétrica (CNV) aplicadas à unidade experimental. Constatou-se, desta forma, que o aumento da COV e da CNV provocou a diminuição da filtrabilidade. Observou-se, ainda, que o comportamento da filtrabilidade para cada um dos reatores apresentou maior correlação com a COV aplicada. Segundo Johir et al. (2012), da mesma forma como o tempo de detenção celular e

o tempo de detenção hidráulico, a carga orgânica volumétrica possui um importante papel no tratamento de efluentes através de sistemas MBRs.

A filtrabilidade do tanque de membranas apresentou correlações estatísticas com o tamanho de floco, a CNV, a COV inferiores aos demais reatores. Isto provavelmente ocorre devido a degradação da matéria orgânica e do nitrogênio no reator anóxico e no reator aeróbio, fazendo com que o tanque de membranas possua COV e CNV inferiores. Considerando-se a importância de valores elevados de filtrabilidade para o desempenho hidrodinâmico satisfatório das membranas, verificou-se que a utilização dos módulos de membranas em tanque separado apresenta vantagens no processo.

4.1.5 Avaliação visual da biomassa

A Figura 19 apresenta imagens microscópicas, com aumento de duzentas vezes, da estrutura observada dos flocos durante o presente estudo.

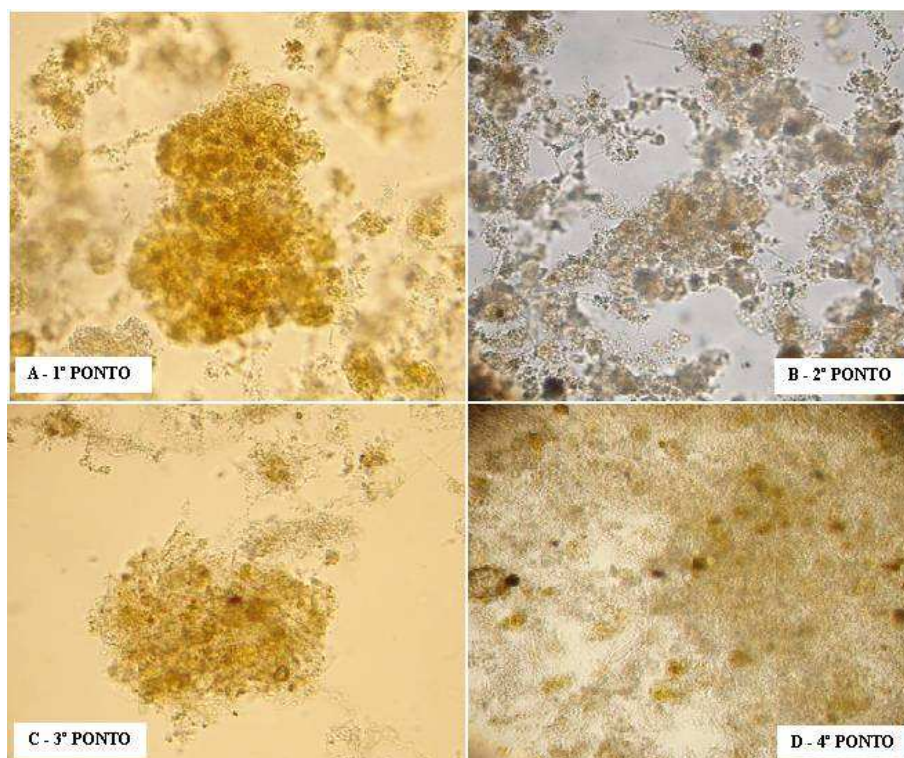


Figura 19: Estrutura dos flocos em cada ponto da cinética de DQO com aumento de 200x.

Através do monitoramento da estrutura dos flocos, pode-se observar que não houve grandes modificações morfológicas nos flocos durante o período. Ao longo do estudo verificou-se a presença de flocos densos e de flocos abertos e a predominância de uma relação equilibrada entre a concentração de bactérias filamentosas presentes e os flocos formados. Conforme Chang & Lee (1998), flocos normais de lodos ativados apresentam um bom balanço entre a quantidade de microrganismos em geral e a quantidade de bactérias filamentosas. Não foram encontradas bactérias livres em quantidade significativa, o que prejudicaria a eficiência do tratamento biológico e a qualidade do efluente tratado.

A Figura 20 apresenta uma compilação de imagens microscópicas, com aumento de duzentas vezes, dos microrganismos encontrados na unidade experimental ao longo dos quatro pontos cinéticos.

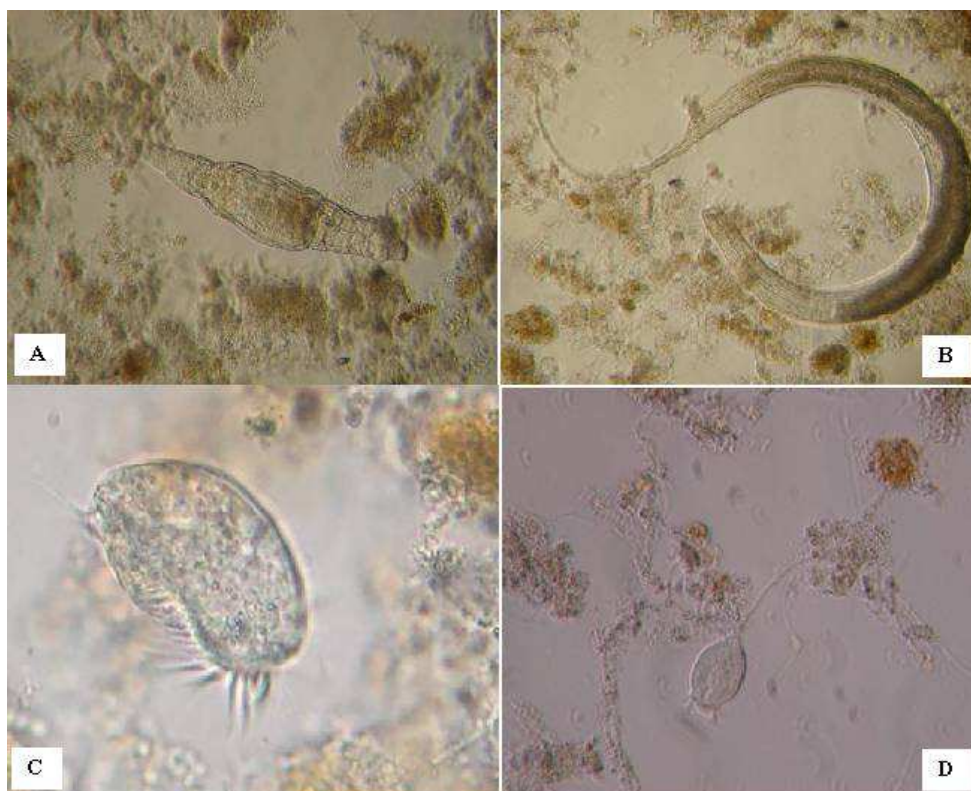


Figura 20: Imagens do microscópio ótico com aumento de 200x. A – rotífero; B – nematóide; C – ciliado nadador livre; D – ciliado fixo, *Vorticella sp.*

Os microrganismos metazoários e os protozoários, como os rotíferos, nematoides, ciliados de vida livre e ciliados fixos, como a *Vorticella sp.*, foram encontrados em maior quantidade ao longo do estudo. Durante o período, não se observou uma quantidade significativa

de microrganismos filamentosos nos reatores. Dentre os microrganismos observados, verificou-se a predominância de metazoários rotíferos, que estão associados à estabilização e remoção de matéria orgânica. A predominância de rotíferos e a presença de nematoides é característica, de acordo com Metcalf & Eddy (2003), de lodos ativados com tempo de retenção celular elevado.

Deve-se considerar que os protozoários e os metazoários não participam diretamente da remoção dos poluentes, como carga orgânica e nitrogênio. Estes microrganismos são responsáveis pelo polimento do efluente, sendo utilizados como indicadores do desempenho do sistema de tratamento.

4.1.6 Desempenho hidrodinâmico das membranas

As Figuras 21 até 28 apresentam o desempenho hidrodinâmico dos módulos de membranas ZW21 e ZW28 através da pressão exercida e do fluxo corrigido para uma temperatura de 20°C, para as semanas de ponto cinético do estudo da cinética de remoção de matéria orgânica. Esta correção da temperatura é realizada uma vez que a mesma influencia a viscosidade do fluido e, portanto, influencia o desempenho hidrodinâmico das membranas.

De acordo com 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 para que esta seja efetiva sobre a superfície das membranas. Durante a operação da unidade experimental, a vazão de ar permaneceu próxima a 500 nL/h, que equivale à aproximadamente 2,0 mL/s por segmento para os módulos ZW21 e ZW28, atendendo os requisitos de aeração estabelecidos. Pode-se observar que durante o primeiro ponto cinético, a pressão aplicada ao módulo de membranas ZW21 oscilou entre -220 e 430 mBar e para o módulo ZW28 oscilou entre aproximadamente -180 e 375 mBar. Apesar do módulo ZW28 ter apresentado menor amplitude de pressão transmembrana, verificou-se que a pressão variou mais ao longo do tempo neste módulo. Os valores de pressão negativa observados correspondem às constantes retrolavagens realizadas. A oscilação de pressão observada em ambos os módulos corresponde à oscilação do fluxo. Isto porque o aumento na pressão dos módulos ocorre quando há uma queda do fluxo de permeado fazendo com que o software supervisorie mande um sinal para que as bombas de sucção funcionem com rotações superiores, o que resultará no aumento a pressão e, estando o fluxo na região controlada pela pressão, haverá o aumento desejado do fluxo de permeado. Durante este ponto cinético foi observado o aumento da pressão transmembrana em função de problemas no

funcionamento do compressor utilizado. A interrupção do fluxo de ar comprimido no tanque de membranas provoca o aumento da deposição de biomassa e sólidos suspensos na superfície da membrana. Ainda, por problemas no controle do nível do tanque de membranas houve a interrupção, em mais de um momento, da ultrafiltração. Ao longo deste período, houve a necessidade da realização da limpeza física dos módulos, realizada externamente ao reator, com água destilada.

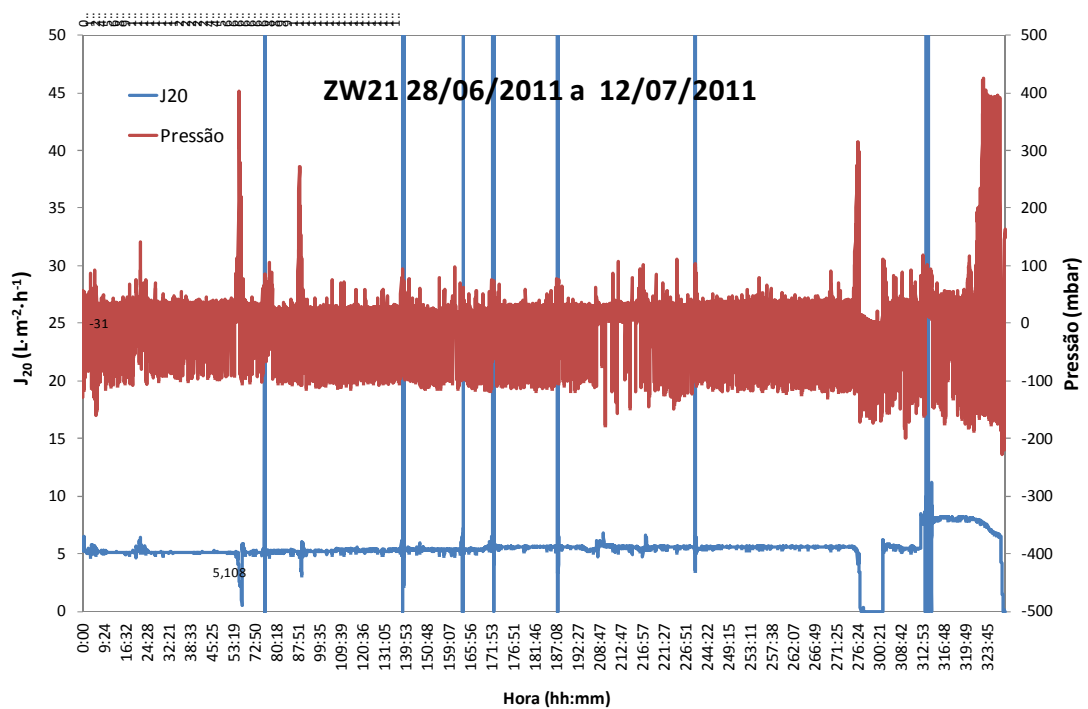


Figura 21: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW21 (1) – cinética de remoção de DQO.

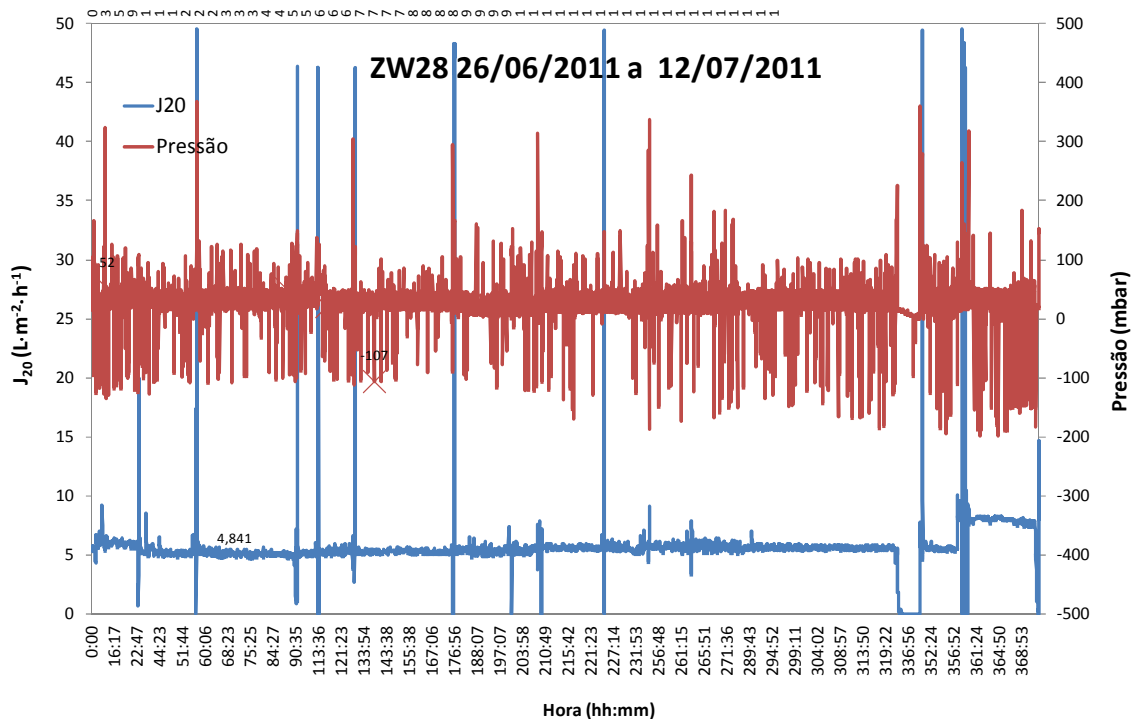


Figura 22: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW28 (1) – cinética de remoção de DQO.

As Figuras 23 e 24 apresentam o desempenho hidrodinâmico dos módulos ZW21 e ZW28 para o período do segundo ponto da cinética de remoção de matéria orgânica.

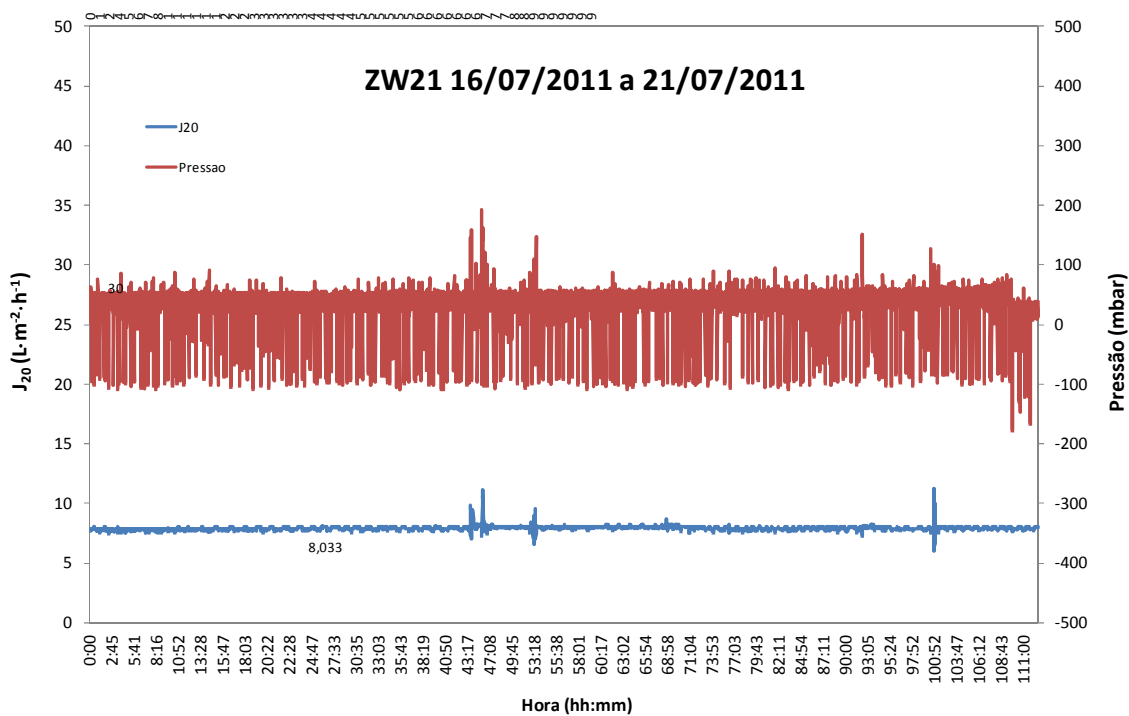


Figura 23: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW21 (2) – cinética de remoção de DQO.

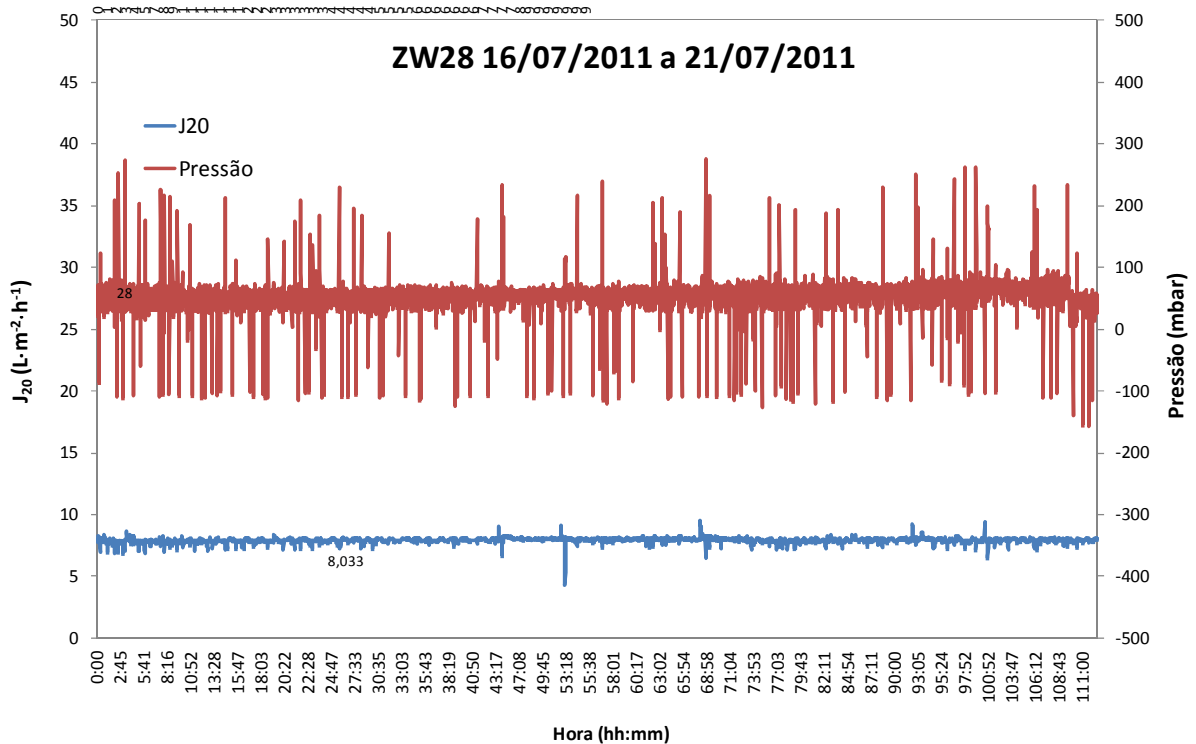


Figura 24: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW28 (2) – cinética de remoção de DQO.

Analisando os dados apresentados nas Figuras 23 e 24 verificou-se que durante o segundo ponto cinético houve pouca oscilação da pressão transmembrana do módulo ZW21 e do fluxo de permeado e ambos os módulos. A pressão variou de aproximadamente -165 a 200 mBar no módulo ZW21 e de aproximadamente -150 a 280 mBar no módulo ZW28. Novamente, pode-se observar que há maior variação da pressão ao longo do tempo no módulo ZW28. Esta diferença entre o comportamento da pressão nos dois módulos ocorre porque o módulo ZW28 operou continuamente por mais tempo que o ZW21 em um projeto anterior. O fluxo de permeado, por sua vez, variou de aproximadamente 6 a 12 L/m².h no módulo ZW21 e de aproximadamente 4 a 8,5 L/m².h no módulo ZW28, não apresentando problemas com o nível e aeração do tanque de membranas. No último dia do segundo ponto cinético realizou-se a limpeza física dos módulos de membranas.

As Figuras 25 e 26 apresentam o desempenho hidrodinâmico dos módulos ZW21 e ZW28 para o terceiro ponto cinético.

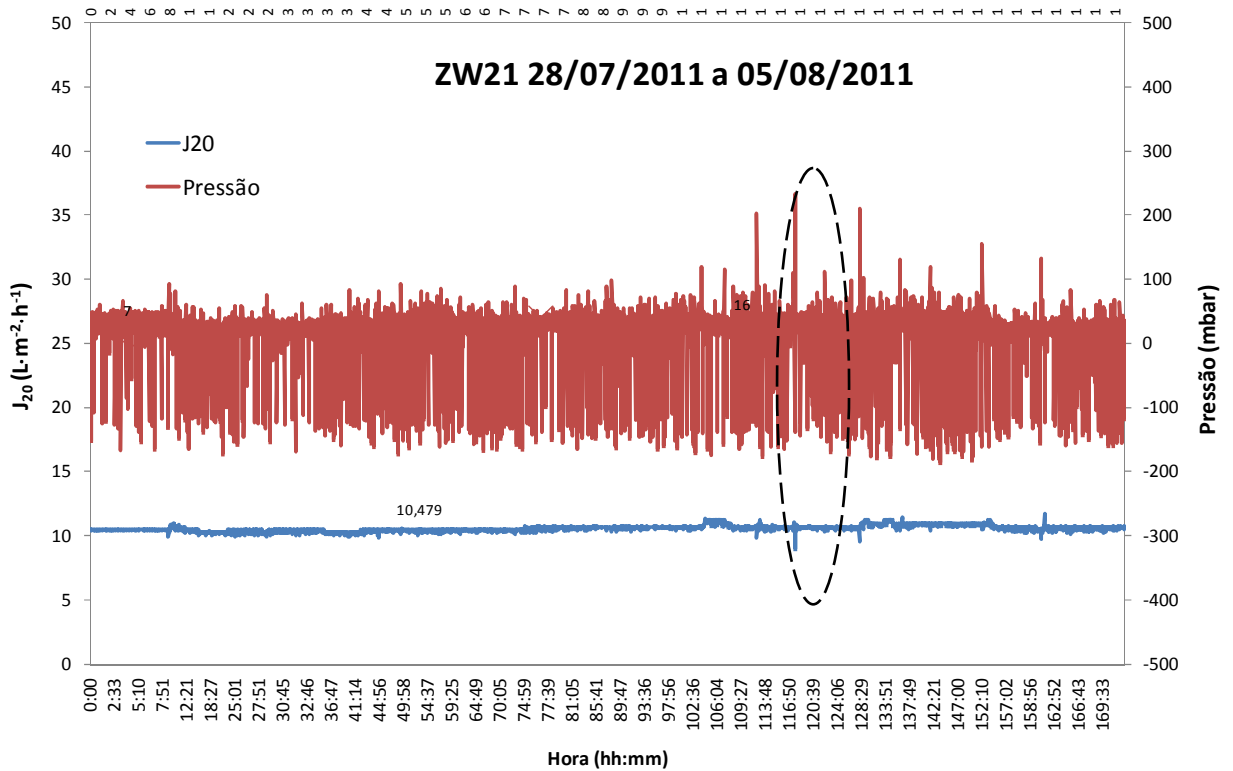


Figura 25: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW21 (3) – cinética de remoção de DQO.

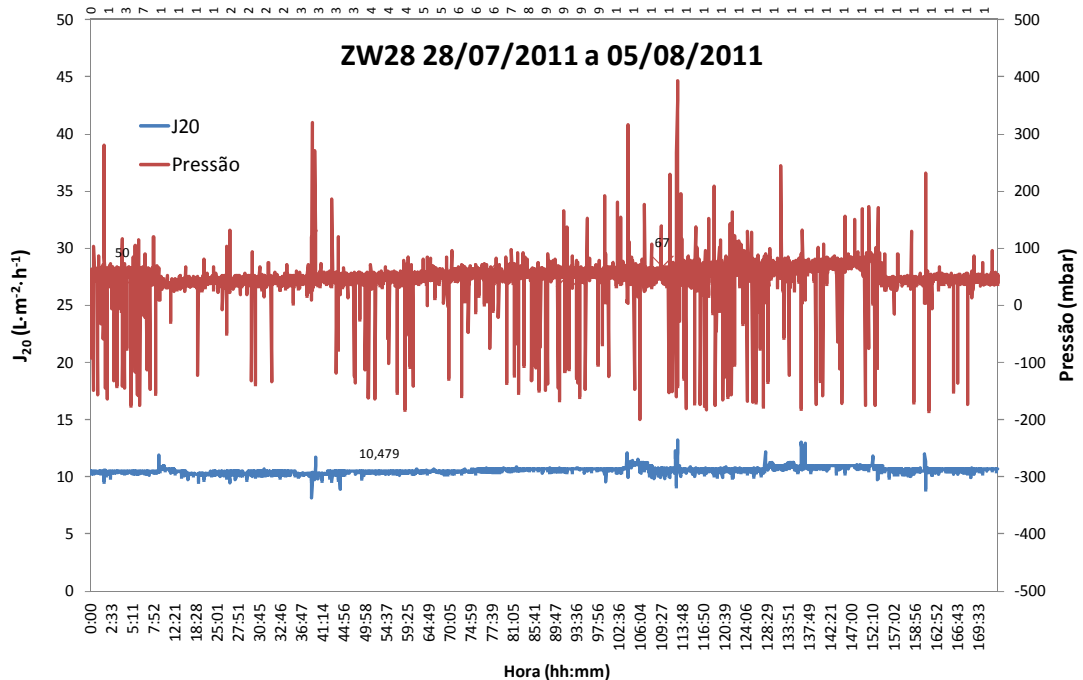


Figura 26: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW28 (3) – cinética de remoção de DQO.

Ao longo do terceiro ponto cinético pode-se observar a estabilidade do fluxo de

permeado, apresentando durante o período valores próximos à 10,5 L/m².h para ambos os módulos. A pressão transmembrana, por sua vez, oscilou entre -150 e 220 mBar para o módulo ZW21 e entre -180 e 400 mBar para o módulo ZW28. O pico de 220 mBar do módulo ZW21 ocorreu momentaneamente em função da queda do fluxo de permeado, conforme o detalhe da Figura 25. O mesmo comportamento de picos de pressão e queda do fluxo de permeado é observado no desempenho do módulo ZW28. Novamente, realizou-se limpeza física dos módulos de membrana ao final deste ponto cinético, durante a coleta de amostras.

As Figuras 27 e 28 apresentam o desempenho hidrodinâmico dos módulos ZW21 e ZW28 para o quarto e último ponto cinético do estudo de remoção de matéria orgânica. Durante este ponto houve grande variação da pressão transmembrana e do fluxo de permeado obtido em ambos os módulos. Em função da carga orgânica aplicada neste ponto, cada módulo de membrana operou com vazão de 750 mL/h, três vezes o valor da vazão exigida durante o primeiro ponto. A vazão elevada exigida, que produz um fluxo de aproximadamente 15 L/m².h, contribuiu para as oscilações do fluxo e da pressão. Conforme Guglielmi et al. (2007), o aumento da ocorrência de *fouling* e por consequência o aumento da resistência ao fluxo de permeado apresenta uma relação exponencial com o aumento da vazão aplicada ao sistema. A pressão transmembrana do módulo ZW28 atingiu a pressão máxima admitida de 450 mBar (detalhe da Figura 28), chegando neste período, conforme a Figura 28, a região de fluxo controlada pela transferência de massa. Nesta região, o incremento da pressão não é capaz de produzir um incremento no fluxo de permeado obtido. Após este momento, realizou-se a limpeza física dos módulos para permitir o reestabelecimento do fluxo desejado.

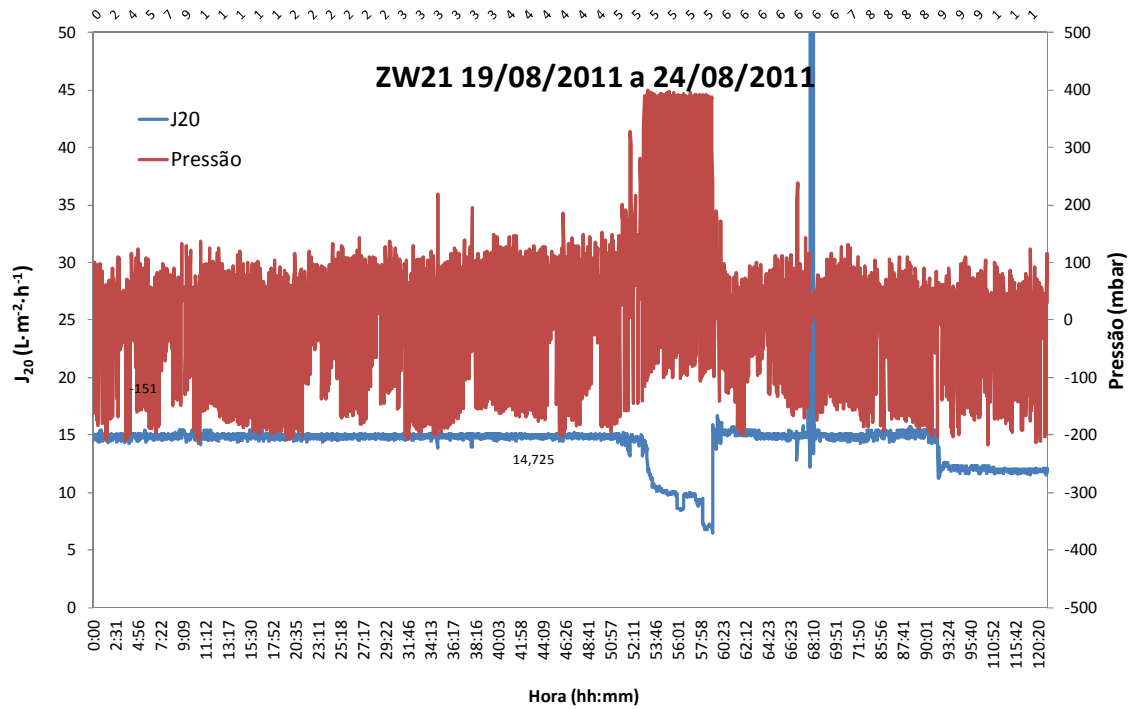


Figura 27: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW21 (4) – cinética de remoção de DQO.

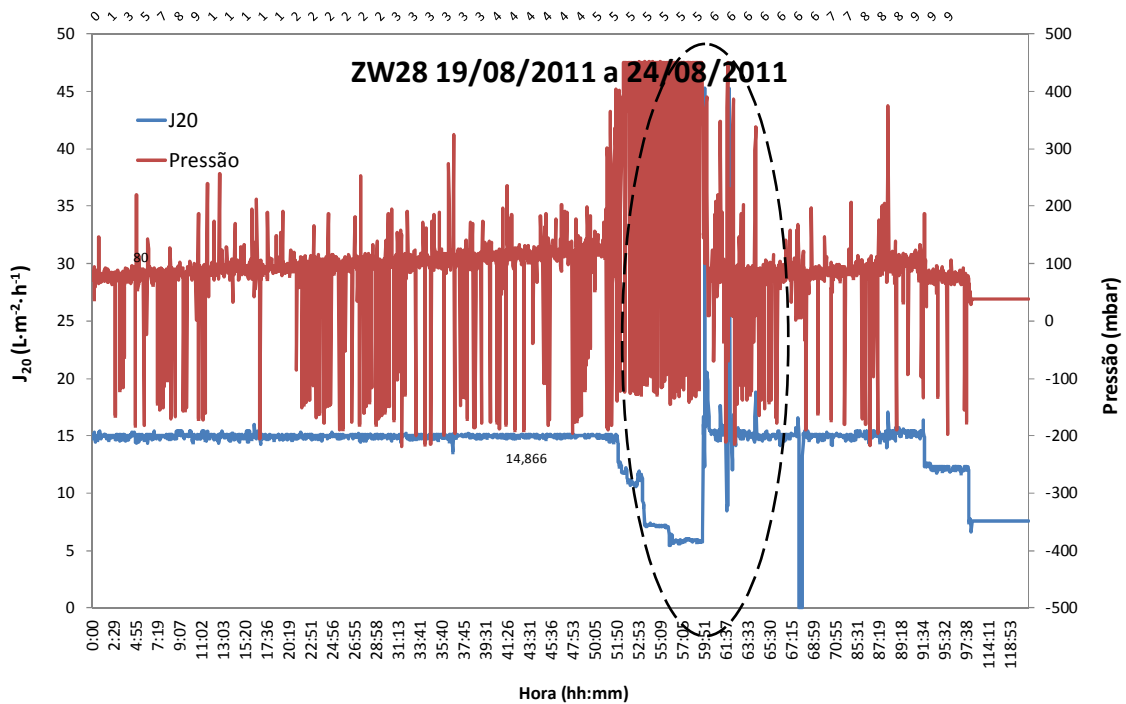


Figura 28: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW28 (4) – cinética de remoção de DQO.

Apesar do incremento progressivo e significativo verificado no tamanho médio dos flocos ao longo do estudo de cinética de remoção de matéria orgânica, o que segundo Meng et al. (2006), diminui a ocorrência de *fouling* na superfície das membranes, observou-se o acréscimo da pressão transmembranas dos módulos. Isto ocorreu provavelmente devido o aumento da carga

orgânica volumétrica e da carga nitrogenada volumétrica em decorrência do crescente aumento da vazão de alimentação do sistema, o que provocou o aumento da pressão nos módulos de membranas e conseqüentemente a queda do fluxo de permeado. Da mesma forma, autores como Cicek et al. (2001) e Trussel et al. (2006) observaram a diminuição da permeabilidade das membranas em função do aumento da ocorrência de *fouling*, o que ocasiona o aumento da pressão nas mesmas, com o aumento da COV e da relação alimento-microrganismo aplicadas ao sistema MBR.

Ao contrário da literatura em geral, e de forma análoga aos resultados obtidos, Arabi & Nakhla (2009), verificaram em seu estudo que o aumento do tamanho dos flocos não melhorou o desempenho hidrodinâmicas das membranas, e que em função das condições operacionais utilizadas observou-se uma tendência de aumento da ocorrência de *fouling*.

Segundo Huelgas et al. (2009), a ascensão da pressão transmembrana em decorrência do aumento do *fouling* possui relação direta com o aumento da COV aplicada em função do aumento da ocorrência do bloqueamento dos poros da membrana. Ainda, conforme Chang & Kim (2005), Cicek et al. (1999) e Ng & Hermanowicz (2005) o aumento da pressão transmembrana como consequência do aumento da COV aplicada pode ser ocasionado pelo aumento na concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) e pelo crescimento de microrganismos não flocculantes que, com o aumento da relação A/M, se aderem à superfície das membranas. Portanto, o aumento de aproximadamente 23% observado na concentração de SSV ao longo do estudo pode ter contribuído para o aumento verificado na pressão transmembrana durante o quarto ponto cinético.

4.2 CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

Conforme Cabezas (2005), o desempenho da população de microrganismos nitrificantes que compõe uma cultura mista de microrganismos, como em um sistema de lodos ativados, pode ser avaliado através da determinação de seus parâmetros cinéticos.

Este subcapítulo apresenta os resultados obtidos no estudo da cinética de remoção de nitrogênio do efluente típico da Refinaria do Vale do Paraíba (REVAP) realizado na unidade experimental de SBR. Este estudo foi realizado entre o final de outubro de 2011 e a metade de dezembro do mesmo ano.

4.2.1 Sólidos suspensos na unidade

A Tabela 22 apresenta as concentrações médias totais para a unidade experimental, ponderadas de sólidos para cada semana de ponto cinético, bem como a relação SSV/SST total obtida para cada ponto.

Tabela 22: Concentração média global de sólidos para os pontos cinéticos de nitrificação.

| | 1º Ponto | 2º Ponto | 3º Ponto | 4º Ponto |
|----------------------------|----------|----------|----------|----------|
| SSV Total (mg/L) | 3.654 | 4.063 | 4.636 | 4.283 |
| SST Total (mg/L) | 5.630 | 6.166 | 6.947,2 | 6.461 |
| SSV Total/SST Total | 0,65 | 0,66 | 0,66 | 0,66 |

Pode-se observar que, com exceção do último ponto cinético, houve o aumento da concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV). O comportamento da concentração de sólidos suspensos totais (SST) foi similar ao comportamento dos SSV. A relação SSV/SST manteve-se constante durante todo o estudo. Resultados similares foram obtidos por Pollice et al. (2004), que durante o período de 100 dias em bancada com MBR tratando efluente doméstico obtiveram relação SSV/SST constante.

4.2.2 Desempenho e cinética do processo

Os valores obtidos para os parâmetros de processo monitorados neste estudo são apresentados na Tabela 23. Para a realização deste estudo e determinação de parâmetros cinéticos, foi realizado o aumento progressivo da vazão de efluente bruto para promover o aumento gradual da carga nitrogenada volumétrica (CNV) e da carga orgânica volumétrica (COV) aplicada à unidade experimental. Porém, em função da degradação da matéria orgânica ocorrida no efluente bruto armazenado, apesar do aumento considerável de vazão, no quarto ponto cinético observou-se a diminuição da carga orgânica volumétrica aplicada. Este problema não é observado em relação à CNV aplicada, uma vez que não ocorre a biodegradação do nitrogênio amoniacal durante o seu armazenamento.

Tabela 23: Parâmetros de processo observados no decorrer do estudo de cinética de remoção de nitrogênio.

| | 1º Ponto | 2º Ponto | 3º Ponto | 4º Ponto |
|--|----------|----------|----------|----------|
| Carga Nitrogenada Volumétrica CNV (kgN/m³.d) | 0,087 | 0,110 | 0,126 | 0,169 |
| Relação N/M (kgN/kgSSV.d) | 0,024 | 0,027 | 0,027 | 0,039 |
| Carga Orgânica Volumétrica (kgDQO/m³.d) | 0,304 | 0,372 | 0,473 | 0,294 |
| Relação A/M (kgDQO/kgSSV.d) | 0,083 | 0,092 | 0,102 | 0,069 |
| Taxa de Utilização de Substrato (U) - DQO (kgDQO/kgSSV.d) | 0,071 | 0,078 | 0,086 | 0,051 |
| Taxa de Utilização de Substrato (U) – NH₃-N (kgNH₃-N/kgSSV.d) | 0,023 | 0,027 | 0,027 | 0,039 |
| Remoção de DQO (%) | 84,8 | 84,9 | 84,3 | 74,8 |
| Remoção de Nitrogênio Amoniacal (%) | 97,5 | 100 | 99,9 | 100 |
| Remoção de Nitrogênio Total Kjeldahl (%) | 95,7 | 98,6 | 97 | 98,6 |
| Tamanho de Floco Global(μm) | 29,42 | 27,93 | 27,25 | 27,57 |

Conforme a Tabela 23 o sistema operou com valores médios de carga nitrogenada volumétrica, valores estes bem inferiores às CNV aplicadas no estudo de cinética de remoção de matéria orgânica, aonde no último ponto utilizou-se uma CNV de aproximadamente 0,5 kgN/m³.d.. Com exceção do último ponto no qual a diminuição da COV, provocada pela degradação de uma parcela da DQO rapidamente biodegradável durante o armazenamento do

efluente provocou a diminuição da relação A/M, obteve-se uma relação A/M próxima a relação de 0,1 kgDQO/m³.d utilizada como parâmetro de projeto para a estação de tratamento de efluentes biológico da REVAP.

A eficiência de remoção de matéria orgânica permaneceu praticamente constante e próxima à 84% até o terceiro ponto cinético. A diminuição de aproximadamente 10% na eficiência de remoção de matéria orgânica durante o quarto ponto cinético ocorreu concomitantemente em função da redução da relação A/M, que apresentou um valor bem abaixo da relação de 0,1 kgDQO/kgSSV.d.

A eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal foi ligeiramente superior à eficiência de remoção de NTK para todos os pontos, uma vez que a fração de nitrogênio orgânico é muito inferior à fração de nitrogênio amoniacal presente no efluente bruto. Os menores valores de eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal e de nitrogênio total Kjeldahl ocorrem durante o primeiro ponto cinético, no qual foram aplicadas as menores CNVs. Ainda, verificou-se que a unidade experimental apresentou eficiência de remoção de nitrogênio superior à eficiência de remoção de matéria orgânica nas condições operacionais utilizadas. Isto ocorre provavelmente devido à presença de compostos recalcitrantes, comuns em efluentes de refinarias de petróleo.

A Figura 29 apresenta o comportamento da concentração da demanda química de oxigênio (DQO) para o efluente bruto e para o permeado durante o estudo. Pode-se observar que a concentração de DQO do efluente bruto variou de aproximadamente 380 a 133 mg/L em função da degradação de parte da matéria orgânica presente no efluente armazenado. Entretanto, observou-se pouca variação (27 a 59,5 mg/L) nas concentrações de DQO obtidas no permeado. Não foi obtida correlação estatística entre a concentração de DQO do efluente bruto e a concentração de DQO do permeado. Isto porque parte da matéria orgânica presente é recalcitrante, não sendo, portanto, removida através de tratamento biológico.

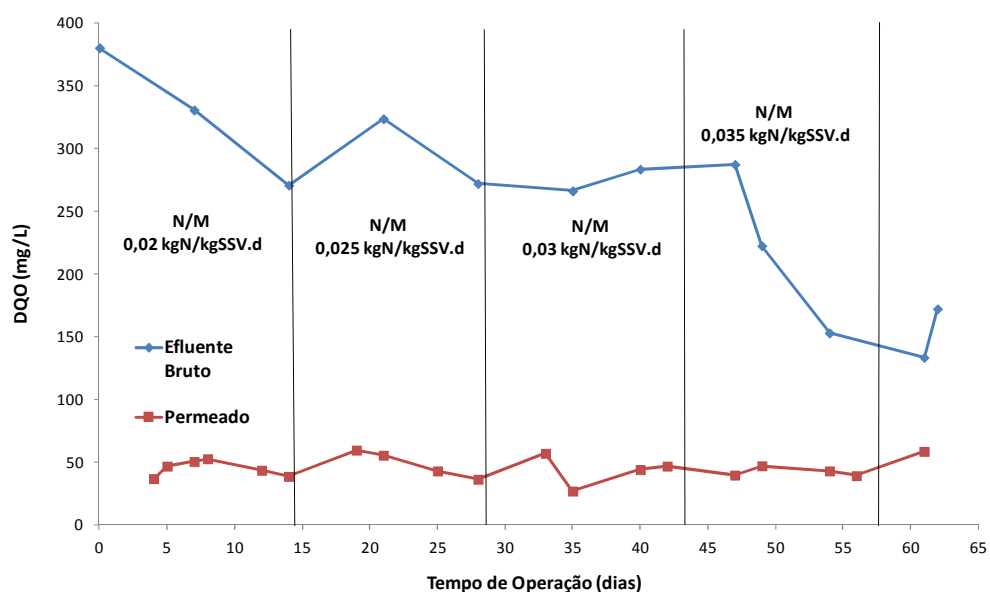


Figura 29: Comportamento da concentração de DQO ao longo do estudo de cinética de remoção de nitrogênio.

Obeve-se uma correlação baixa, de 0,501 entre a remoção de matéria orgânica e a carga orgânica volumétrica aplicada ao sistema. Este resultado foi, novamente, influenciado pela presença de compostos orgânicos recalcitrantes no efluente bruto. Ainda, foi obtida uma correlação direta de 0,813 entre o percentual de remoção de matéria orgânica e a relação A/M, o que demonstra que ocorreu maior remoção de matéria orgânica com o aumento limitado da disponibilidade de alimento para os microrganismos heterótrofos. Estes resultados divergem dos resultados obtidos para as condições de operação da unidade experimental no estudo da cinética de remoção de matéria orgânica, quando foram obtidas correlações indiretas entre os parâmetros. Isto provavelmente ocorre devido à utilização de cargas inferiores às aplicadas anteriormente à unidade experimental.

A Figura 30 apresenta a DQO solúvel, uma vez que as amostras de *liquor* são filtradas antes da realização da análise para a remoção da biomassa, obtida para o reator anóxico e para o reator aeróbio.

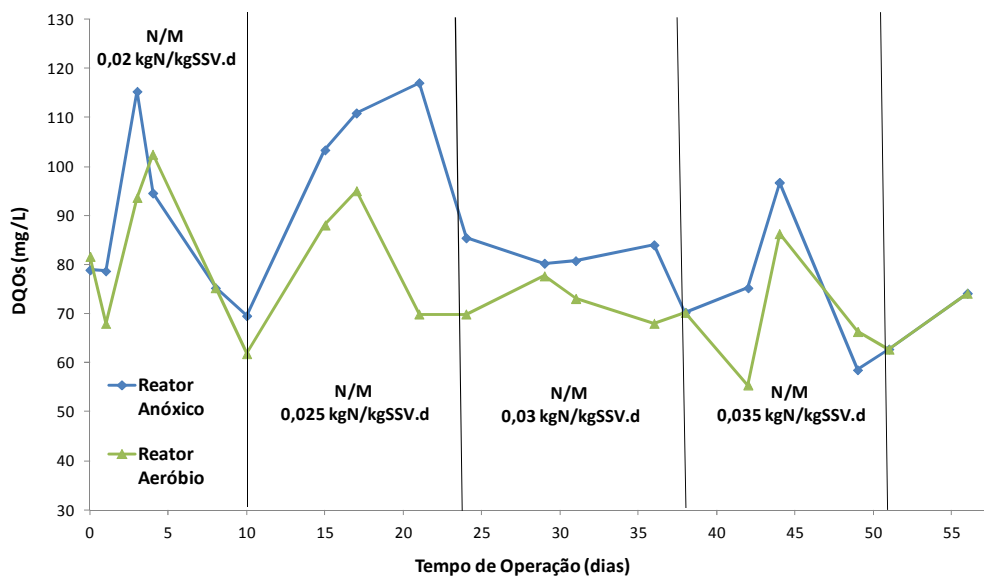


Figura 30: Comportamento da DQOs para os reatores anóxico e aeróbio ao longo da cinética de remoção de nitrogênio.

Conforme o processo utilizado, de tratamento de efluentes com MBR submerso associado a Luzack-Ettinger modificado (MLE), a alimentação do sistema ocorre diretamente no reator anóxico para garantir a presença de carbono orgânico necessário para que ocorra a desnitrificação. Pode-se observar, com o auxílio da Figura 30, que este reator apresenta concentrações de DQO solúvel superiores às concentrações do reator aeróbio, aonde ocorre principalmente o consumo de carbono inorgânico pelas bactérias nitrificantes.

A Figura 31 relaciona a eficiência de remoção de matéria orgânica com a relação alimento-microrganismo (A/M), aplicada à unidade experimental. Verificou-se que, para este estudo, relações A/M próximas a 0,1 kgDQO/kgSSV.d resultaram em melhores eficiências de remoção de matéria orgânica e que a diminuição deste valor provocou a queda desta eficiência de remoção. Este decréscimo ocorreu em função da redução na oferta de alimento para os microrganismos heterotróficos que utilizam compostos orgânicos como sua principal fonte de carbono.

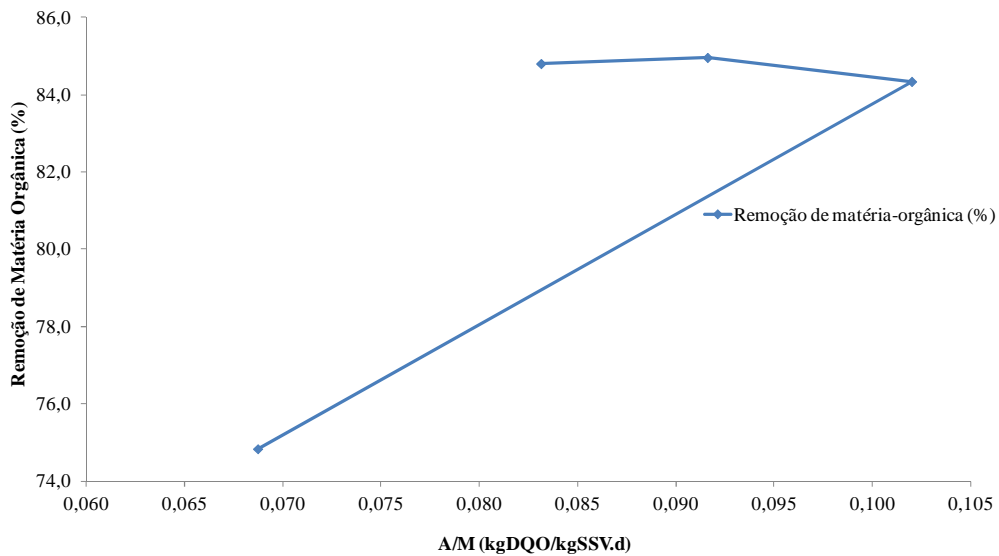


Figura 31: Relação entre a remoção de matéria orgânica e a relação A/M para a cinética de remoção de nitrogênio.

As Figuras 32 e 33 apresentam o comportamento da concentração de nitrogênio total kjeldahl (NTK) e da concentração de nitrogênio amoniacal para o efluente bruto e para o permeado durante o estudo de cinética de remoção de nitrogênio.

A fração de nitrogênio orgânico oriunda do efluente doméstico gerado na REVAP presente no efluente tratado na ETDI da refinaria durante este estudo é de aproximadamente 24%. Pode-se verificar que, a diferença média observada entre a concentração de NTK e nitrogênio amoniacal no permeado variou bastante. Inicialmente, quando havia concentrações médias de nitrogênio amoniacal no permeado de aproximadamente 25 mg/L a diferença média percentual entre estas duas concentrações foi de 19%. Com o aumento da eficiência de nitrificação houve o aumento da diferença média percentual entre as concentrações de NTK e nitrogênio amoniacal do permeado para aproximadamente 96%, mesmo apresentando baixas concentrações de NTK na saída. Entretanto, houve pouca diferença entre a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal e NTK durante o período.

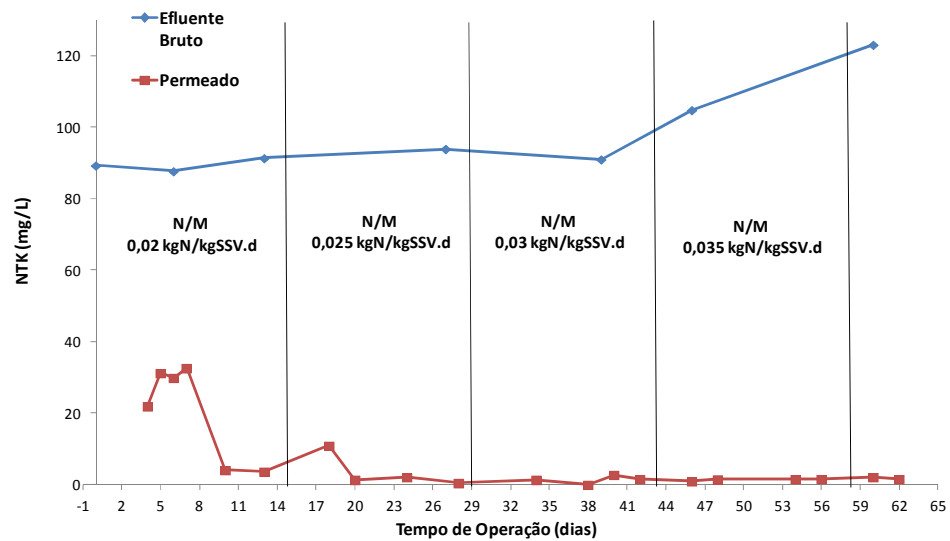


Figura 32: Comportamento da concentração de NTK ao longo do estudo de cinética de remoção de nitrogênio.

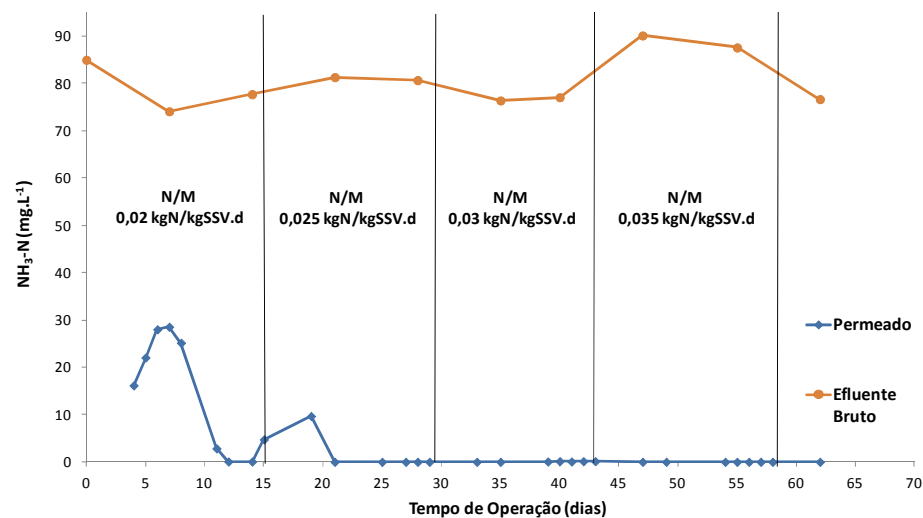


Figura 33: Comportamento da concentração de nitrogênio amoniacal ao longo do estudo de cinética de remoção de nitrogênio.

As eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal observadas nos quatro pontos da cinética de remoção de nitrogênio foram de aproximadamente 97,5, 100, 99,9 e 100%, respectivamente. Eficiências similares de remoção de nitrogênio amoniacal foram obtidas por Galil et al. (2009), durante o estudo da eficiência de remoção de nutrientes em um sistema MBR com reatores anóxico e aeróbio no tratamento de efluente doméstico, utilizando para tanto membranas com as mesmas características das membranas utilizadas na unidade experimental e condições de relação A/M e N/M também similares.

A Tabela 24 apresenta as correlações estabelecidas entre a concentração de nitrogênio amoniacal do permeado e a CNV, a relação nitrogênio-microrganismo (N/M), a carga orgânica volumétrica (COV) e a relação alimento-microrganismo (A/M).

Tabela 24: Correlações estabelecidas com a concentração de nitrogênio amoniacal para a cinética de remoção de nitrogênio.

| Parâmetros Correlacionados | Correlação |
|--|------------|
| $r_{\text{NH}_3\text{PERMEADO} \times \text{CNV}}$ | -0,703 |
| $r_{\text{NH}_3\text{PERMEADO} \times \text{N/M}}$ | -0,555 |
| $r_{\text{NH}_3\text{PERMEADO} \times \text{COV}}$ | -0,426 |
| $r_{\text{NH}_3\text{PERMEADO} \times \text{A/M}}$ | -0,121 |

De acordo com as correlações obtidas pode-se observar que a carga nitrogenada volumétrica apresentou maior influência na eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal. O aumento desta carga durante o estudo provocou um pequeno aumento na eficiência de remoção de nitrogênio, causando a diminuição da concentração de nitrogênio amoniacal no permeado. Verificou-se ainda a existência de uma correlação inversa entre a concentração de nitrogênio amoniacal no permeado e a relação nitrogênio-microrganismo.

As Figuras 34 e 35 apresentam o comportamento da concentração de NTK e de nitrogênio amoniacal, respectivamente, no interior do reator anóxico e do reator aeróbio ao longo do estudo.

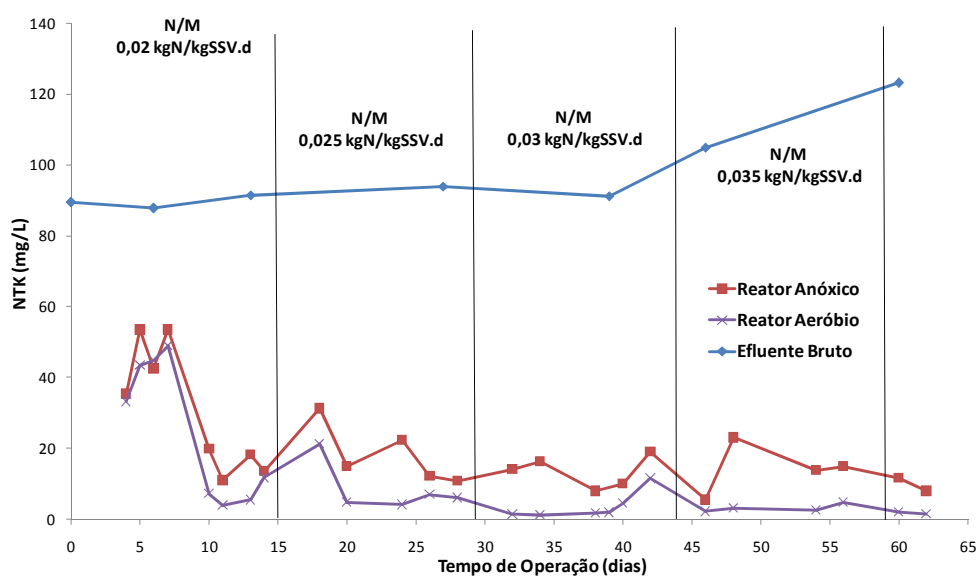


Figura 34: Comportamento da concentração de NTK nos reatores anóxico e aeróbio durante o estudo.

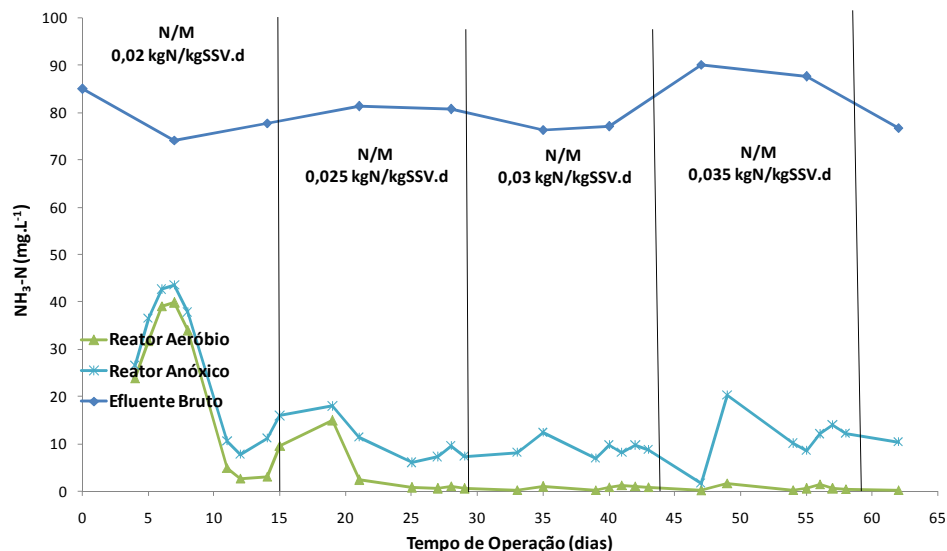


Figura 35: Comportamento da concentração de nitrogênio amoniacal nos reatores anóxico e aeróbio durante o estudo de cinética de remoção de nitrogênio.

Assumindo-se a cinética de Monod (1949) e o modelo proposto por Lineweaver-Burk pode-se obter a velocidade de consumo de nitrogênio amoniacal. A Figura 36 apresenta o gráfico obtido da taxa de utilização de nitrogênio amoniacal (U) versus a carga nitrogenada volumétrica (CNV). Utilizou-se a CNV ao invés da concentração de nitrogênio amoniacal uma vez que utilizando-se efluente de refinaria de petróleo não podemos variar suas concentrações, deve-se então variar a sua carga de nitrogênio amoniacal aplicada a unidade experimental.

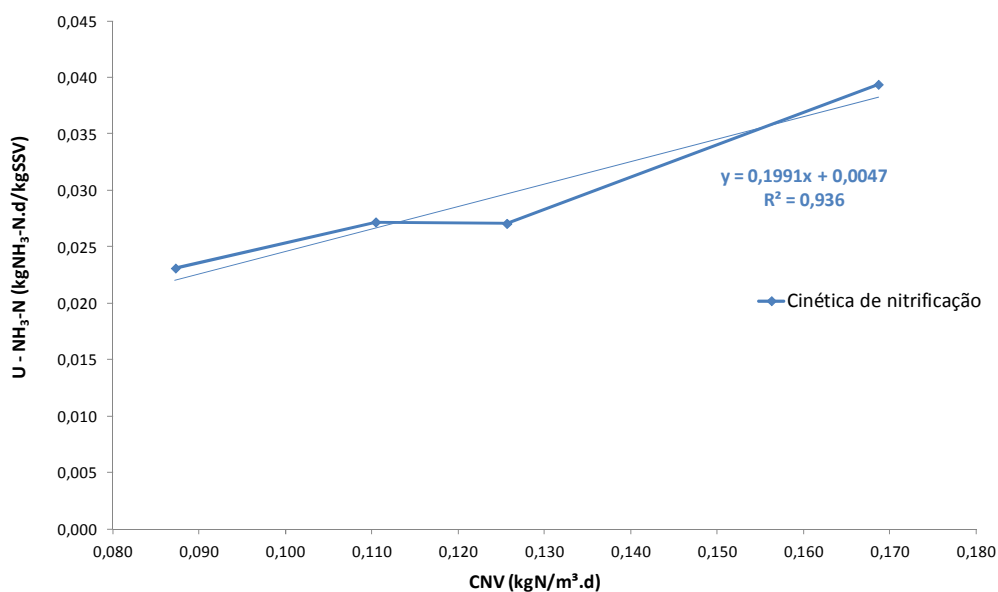


Figura 36: Determinação da cinética global de nitrificação.

Obteve-se um R quadrado de aproximadamente 0,936, indicando a obtenção de um ajuste adequado, uma vez que não houve inibição pelo aumento da carga de substrato (nitrogênio amoniacal) aplicado à unidade experimental.

Para a determinação dos parâmetros cinéticos da biomassa nitrificante utilizou-se a linearização de Lineweaver-Burk. A Figura 37 apresenta o gráfico do inverso da taxa de utilização de nitrogênio amoniacal em função do inverso da carga nitrogenada volumétrica. Considerando-se a equação da reta obtida, pode-se determinar através das Equações 28 e 29 descritas no capítulo 3, subcapítulo 3.5, a velocidade máxima de consumo de nitrogênio amoniacal e a constante de saturação de substrato (K_s). O valor de K_s é utilizado como um indicativo da afinidade dos microrganismos em relação ao substrato de interesse, ou seja, quanto maior for o valor desta constante menor será a velocidade específica de crescimento por causa da baixa afinidade entre os microrganismos e o substrato.

Outra importante característica das bactérias nitrificantes é que o valor do coeficiente de Monod (K_s) é muito baixo, o que significa que reatores contendo estas bactérias apresentarão baixas concentrações de nitrogênio amoniacal quando a idade de lodo for suficientemente elevada para produzir crescimento estável de biomassa (GRADY et al., 2011).

Obteve-se então uma velocidade máxima de consumo de nitrogênio amoniacal ($\mu_{sm\acute{a}x}$) de 0,109 mgNH₃-N/mgSSV.d e uma constante de saturação (K_s) de 0,333 mg/L.

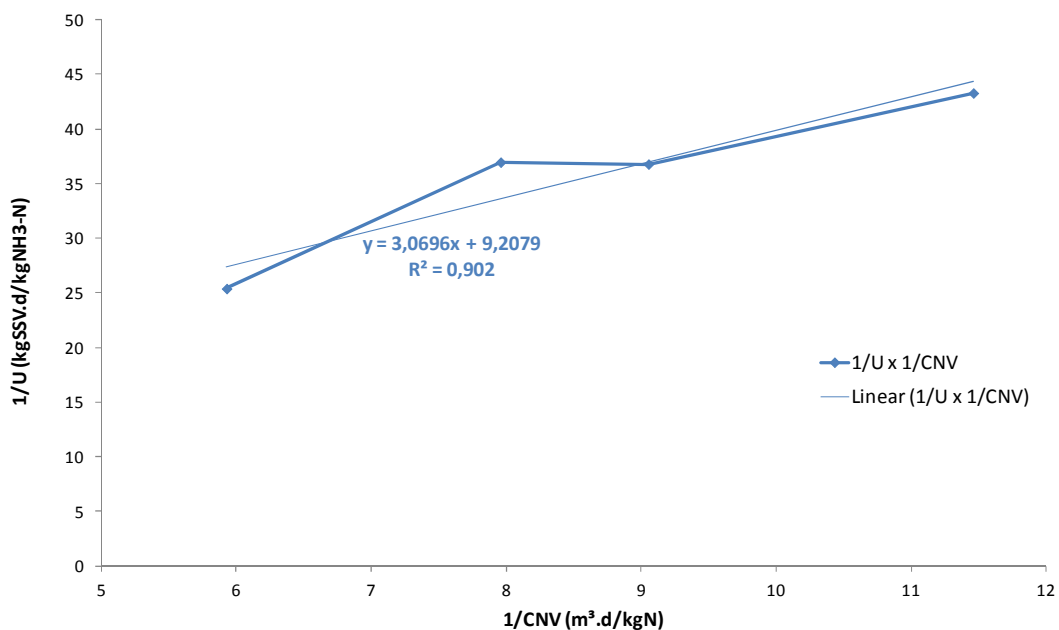


Figura 37: Linearização de Lineweaver-Burk para a nitrificação.

A velocidade máxima de consumo de nitrogênio amoniacal, conforme Campos et al. (1999), obtida é inferior às velocidades máximas de consumo de substrato para microrganismos nitrificantes, indicando portanto que neste caso a atividade deste microrganismos é limitada pelas cargas de nitrogênio amoniacal presentes. Ainda, a baixa velocidade máxima de consumo pode estar relacionada a fase de crescimento destes microrganismos, que devido à elevada idade de lodo equivalente à 88,5 dias provavelmente encontram-se em fase estacionária, havendo menor consumo de substrato. Entretanto, deve-se considerar que apesar deste baixo valor, observou-se uma elevada capacidade de remoção de nitrogênio amoniacal na unidade experimental.

De forma análoga aos resultados obtidos, Campos et al. (1999) também relatam a obtenção de elevadas eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal, em condições de cargas nitrogenadas volumétricas elevadas, apesar de terem obtido um baixo valor de velocidade máxima de consumo de nitrogênio amoniacal.

Conforme Grady et al. (2011) os valores de K_s para microrganismos autotróficos nitrificantes pode variar de 0,06 a 5,6 mg/L, porém, em geral são obtidos valores entre 0,5 e 1 mg/L. Logo, o valor obtido é um pouco inferior a faixa mais comum de intervalo de valores para K_s , representando a afinidade do nitrogênio amoniacal com a biomassa nitrificante presente.

A Figura 38 apresenta o comportamento da alcalinidade na unidade experimental durante o estudo da cinética de remoção de nitrogênio.

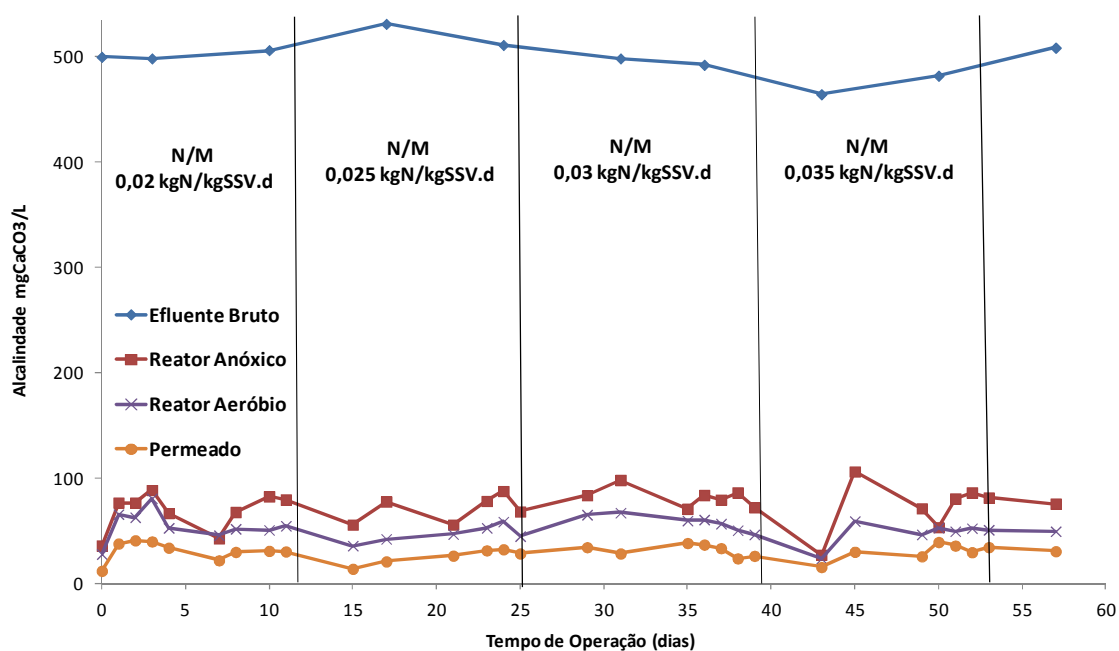


Figura 38: Comportamento da alcalinidade durante o estudo da cinética de remoção de nitrogênio.

As maiores concentrações de carbonato de cálcio (CaCO_3) foram observadas no interior do primeiro reator da unidade experimental (reator anóxico). Isto ocorre uma vez que é este reator que recebe a alimentação (efluente bruto) do sistema e porque neste reator há a produção de alcalinidade durante a desnitrificação (3,57 grama de CaCO_3 por grama de N). Ainda, pode-se verificar o elevado consumo de alcalinidade pela nitrificação na unidade experimental, uma vez que o efluente bruto apresentou concentrações de alcalinidade entre 465 e 530 mgCaCO_3/L e que as concentrações no permeado oscilaram entre 11 e 39 mgCaCO_3/L , resultando em um consumo médio de aproximadamente 94%.

A Tabela 25 apresenta as correlações obtidas entre a alcalinidade e a remoção de nitrogênio amoniacal na unidade experimental para o estudo de cinética de remoção de nitrogênio.

Tabela 25: Correlações estabelecidas entre a alcalinidade e a remoção de nitrogênio amoniacal durante o estudo de cinética de remoção de nitrogênio.

| Parâmetros | Correlação |
|---|-------------------|
| r Alcalinidade x Remoção de $\text{NH}_3\text{-N}$ Reator Anóxico | 0,137 |
| r Alcalinidade x Remoção de $\text{NH}_3\text{-N}$ Reator Aeróbio | 0,282 |
| r Alcalinidade x Remoção de $\text{NH}_3\text{-N}$ na saída da Unidade Experimental | 0,210 |

O consumo de alcalinidade está relacionado à ocorrência de nitrificação, porém, ao longo do estudo de cinética de remoção de nitrogênio foram obtidas eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal sempre próximas a 100%. Considerando as elevadas eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal pode se verificar que as concentrações residuais de carbonato de cálcio (CaCO_3) na unidade corresponderam ao excesso da oferta da mesma e não a ausência do consumo pelo processo de nitrificação. Foram, então, obtidas correlações fracas entre a alcalinidade e a remoção de nitrogênio amoniacal.

A Tabela 26 apresenta a concentração de biomassa para cada reator ao longo do estudo. Em função da diminuição de concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) durante as semanas de ponto cinético, foi possível determinar a produção de biomassa, a velocidade específica de crescimento e a idade do lodo apenas para as semanas de ambientação.

Tabela 26: Concentração e produção de biomassa durante o estudo da cinética de remoção de nitrogênio.

| | SSV (mg/L) Reator Anóxico | SSV (mg/L) Reator Aeróbico | SSV (mg/L) Tanque de Membranas | SSV Valor Global (mg/L) | Produção de Biomassa (mgSSV/semana) | ΔX_v (mgSSV/d) | μ (d ⁻¹) | Idade do Lodo (d) |
|-----------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|---|---------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 1º Ambientação | 3.730 | 3.730 | 4.590 | 4.060,7 | | | | |
| 1º Ponto | 3.350 | 3.530 | 3.950 | 3.654,6 | | | | |
| 2º Ambientação | 4.440 | 4.470 | 4.880 | 4.621,5 | 7.542 | 1.077,4 | 0,0299 | 33,5 |
| 2º Ponto | 3.610 | 4.030 | 4.340 | 4.063,1 | | | | |
| 3º Ambientação | 4.230 | 4.830 | 5.500 | 4.964,6 | 7.032 | 1.004,6 | 0,0259 | 38,5 |
| 3º Ponto | 4.210 | 4.650 | 4.850 | 4.636,6 | | | | |
| 4º Ambientação | 4.250 | 4.860 | 5.640 | 5.034,8 | 3.106 | 443,7 | 0,0113 | 88,5 |
| 4º Ponto | 3.860 | 4.190 | 4.610 | 4.283,8 | | | | |

De acordo com Grady et. al (2011) a idade de lodo mínima necessária para as bactérias nitrificantes é muito superior a idade de lodo mínima necessária para as bactérias heterotróficas. Ainda, conforme Vukovic et al. (2006) a nitrificação em sistemas de lodos ativados é obtida quando condições como tempo de retenção celular e a acumulação dos organismos nitrificantes são mantidas, uma vez que estes microrganismos possuem um tempo de geração mais longo. Logo, verificou-se que a idade de lodo obtida para a segunda e a terceira semana de ambientação variou entre 33,5 e 38,5 dias, o que corresponde a valores de idade de lodo suficientes para garantir a presença das bactérias autotróficas nitrificantes.

Embora não tenham se passado 88 dias de estudo, durante a quarta semana de ambientação a redução de aproximadamente 50% na velocidade de crescimento celular específica fez com que a idade de lodo equivalesse a aproximadamente 88 dias. Deve-se considerar ainda que biomassas com idade de lodo elevada apresentam velocidades específicas de crescimento (μ) inferiores, uma vez que a maioria destes microrganismos não se encontra mais na fase exponencial de crescimento. A produção de biomassa varia de acordo com as condições ambientais, com a velocidade de crescimento dos microrganismos e com a respiração endógena. Pode-se verificar, conforme o esperado, que a redução de cerca de 56% na velocidade específica de crescimento geral de biomassa é acompanhada por uma redução de aproximadamente 56% na produção de lodo.

4.2.3 Filtrabilidade

A Figura 39 apresenta o comportamento da filtrabilidade nos reatores da unidade experimental ao longo do estudo de cinética de remoção de nitrogênio.

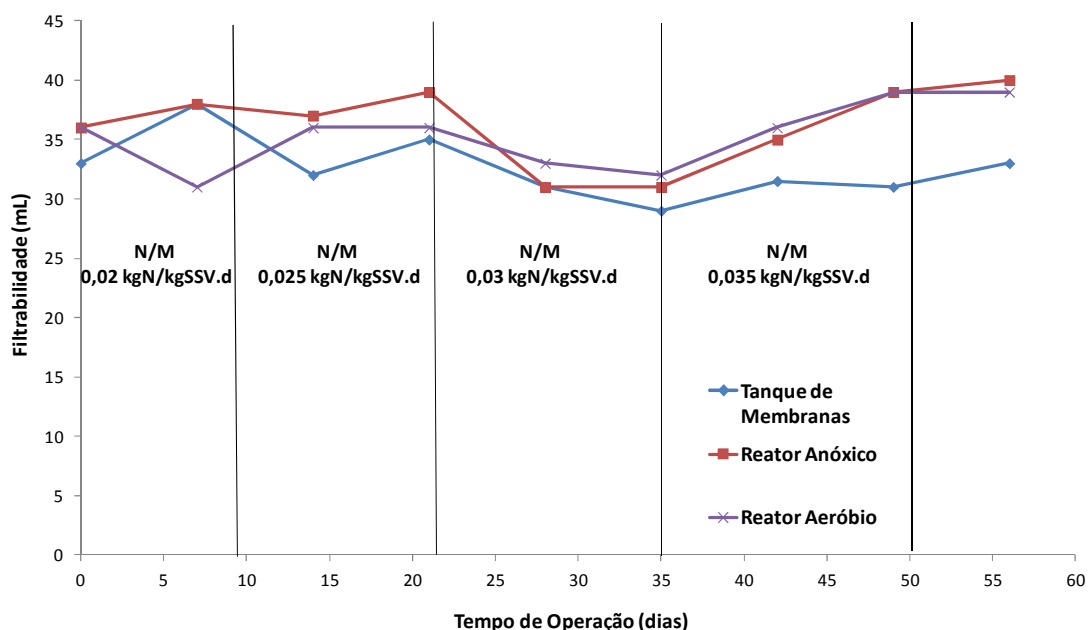


Figura 39: Comportamento de filtrabilidade ao longo do estudo de cinética de remoção de nitrogênio.

Conforme a Figura 39, a filtrabilidade oscilou entre 29 e 39 mL nos três reatores, apresentando uma diminuição geral do valor obtido durante o terceiro ponto cinético. Em seguida, observou-se a recuperação deste parâmetro.

Não foram observadas correlações significativas entre a CNV e COV aplicadas a unidade experimental e a filtrabilidade do *liquor* no interior dos reatores. Através da comparação do comportamento da filtrabilidade durante o presente estudo e durante o estudo anterior de cinética de remoção de matéria orgânica pode-se inferir que estes parâmetros operacionais exercem maior influência sobre a filtrabilidade e sedimentabilidade da biomassa em condições extremas de carga.

4.2.4 Tamanho de floco

A Figura 40 apresenta os valores médios obtidos para o tamanho de floco ao longo do estudo.

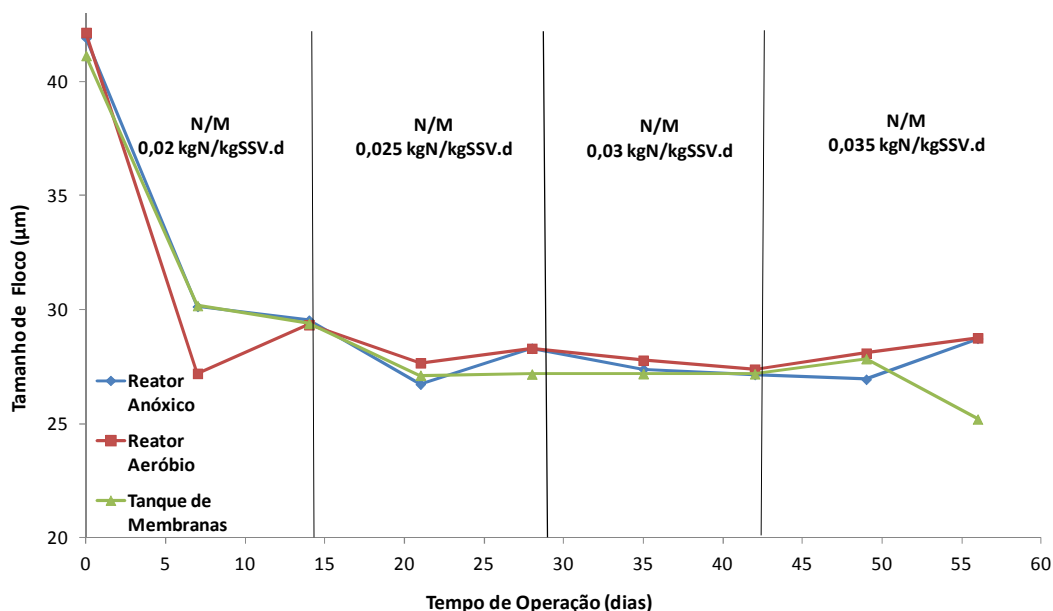


Figura 40: Valores médios do tamanho de floco para todos reatores durante o estudo de cinética de remoção de nitrogênio.

Analisando-se a Figura 40 pode-se observar a uma redução acentuada no tamanho médio de flocos no início deste estudo, variando de aproximadamente 42 µm para valores próximos a 30 µm. Esta queda ocorreu devido à diminuição da relação alimento-microrganismo (A/M) que durante o estudo de cinética de remoção de matéria orgânica realizado anteriormente estava próxima a 0,1 e foi reduzida à aproximadamente 0,02 kgN/kgSSV.d. Ainda, verificou-se que o tamanho médio dos flocos variou de aproximadamente 25 µm à 29,5 µm. Ocorreu uma pequena diminuição no tamanho médio do diâmetro dos flocos em todos os reatores ao longo deste estudo, porém, esta diminuição foi significativa apenas no tanque de membranas que possuía inicialmente um tamanho médio de floco de 29,4 µm e passou a apresentar um tamanho médio de 25,2 µm durante o quarto ponto cinético.

As correlações feitas entre o tamanho de flocos e: a COV; a taxa de utilização de substrato (U-DQO e U-NH₃-N); a relação A/M; a CNV; e a relação N/M são apresentadas na

Tabela 27. Os resultados obtidos indicam que existe correlação inversa fraca entre o tamanho de floco e a COV, N/M e taxa de utilização de nitrogênio amoniacal.

Tabela 27: Fatores que afetaram o tamanho de floco durante a cinética de remoção de nitrogênio.

| Parâmetros Correlacionados | Correlações |
|-----------------------------------|--------------------|
| r Tamanho de Floco x COV | -0,581 |
| r Tamanho de Floco x A/M | -0,227 |
| r Tamanho de Floco x CNV | -0,723 |
| r Tamanho de Floco x N/M | -0,519 |

Foram estabelecidos valores elevados e diretos de correlação entre o tamanho de flocos e parâmetros como CNV, relação N/M, COV e relação A/M durante o estudo de cinética de remoção de matéria orgânica. Entretanto, este estudo foi realizado com relações N/M variando entre 0,05 e 0,1 kgN/kgSSV.d e relações A/M variando entre 0,2 e 0,65 kgDQO/kgSSV.d, valores consideravelmente superiores aos utilizados durante este estudo (N/M 0,02; 0,025; 0,03 e 0,035 kgN/kgSSV.d e A/M 0,1 kgDQO/kgSSV.d). No estudo de cinética de remoção de nitrogênio, com a diminuição destes parâmetros operacionais observou-se a diminuição significativa da correlação dos mesmos com o tamanho médio de flocos. Isto permite inferir que o tamanho de floco é mais influenciado e sofre aumento em situações de operação com cargas orgânicas e nitrogenadas elevadas.

Verificou-se neste estudo que o fator que mais influenciou o tamanho de flocos, analogamente ao estudo da cinética de remoção de matéria orgânica, foi a CNV. Porém, neste estudo a correlação obtida indica que para a faixa de valores de CNV aplicados o aumento nesta carga provocou a redução do tamanho médio de floco. Este resultado reforça a significância do nitrogênio para a estruturação dos flocos.

4.2.5 Desempenho hidrodinâmico das membranas

As Figuras 41 até 46 apresentam o desempenho hidrodinâmico dos módulos de membranas ZW21 e ZW28 através da pressão exercida e do fluxo corrigido para uma temperatura de 20°C, para as semanas de ponto cinético do estudo da cinética de remoção de nitrogênio. Durante o primeiro ponto cinético, por questões técnicas, operou-se o sistema utilizando o módulo ZW28 com a vazão total de saída da unidade experimental.

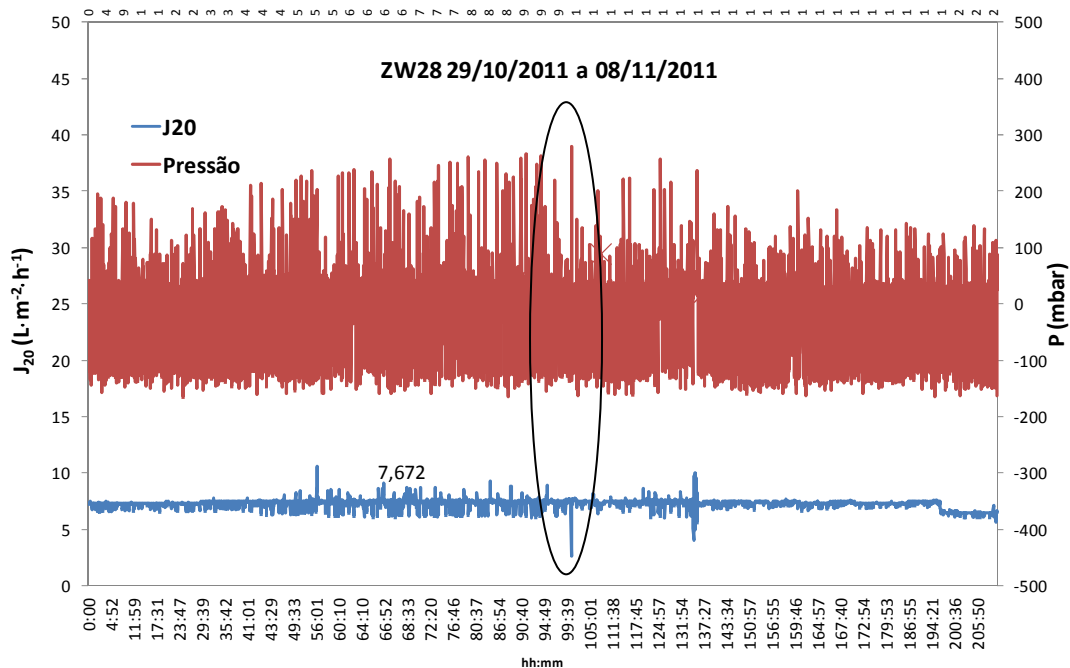


Figura 41: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW28 (1) – estudo de cinética de remoção de nitrogênio.

Pode-se observar que durante o primeiro ponto cinético a pressão aplicada ao módulo de membranas ZW28 oscilou entre aproximadamente -170 e 280 mBar. Os valores de pressão negativa correspondem as retrolavagem com água destilada a cada 10 minutos durante 30 segundos. A oscilação de pressão de ultrafiltração observada corresponde à oscilação do fluxo, uma vez que quando ocorre uma queda do fluxo de permeado há o aumento da pressão para se atinja o fluxo de permeado desejado. Se o fluxo estiver na região controlada pela pressão, este aumento ocorrerá. O fluxo de permeado se manteve em aproximadamente 7,6 L/m².h ao longo do ponto. O maior pico de pressão (em destaque) correspondeu a maior queda do fluxo de permeado, causada pela obstrução da válvula de fluxo de permeado. Ao longo deste ponto, não houve a necessidade da realização da limpeza física do módulo de membrana.

Os dois módulos de membranas, ZW21 e ZW28, foram utilizados durante a ambientação e a semana de ponto cinético. As Figuras 42 e 43 apresentam o desempenho hidrodinâmico para este ponto.

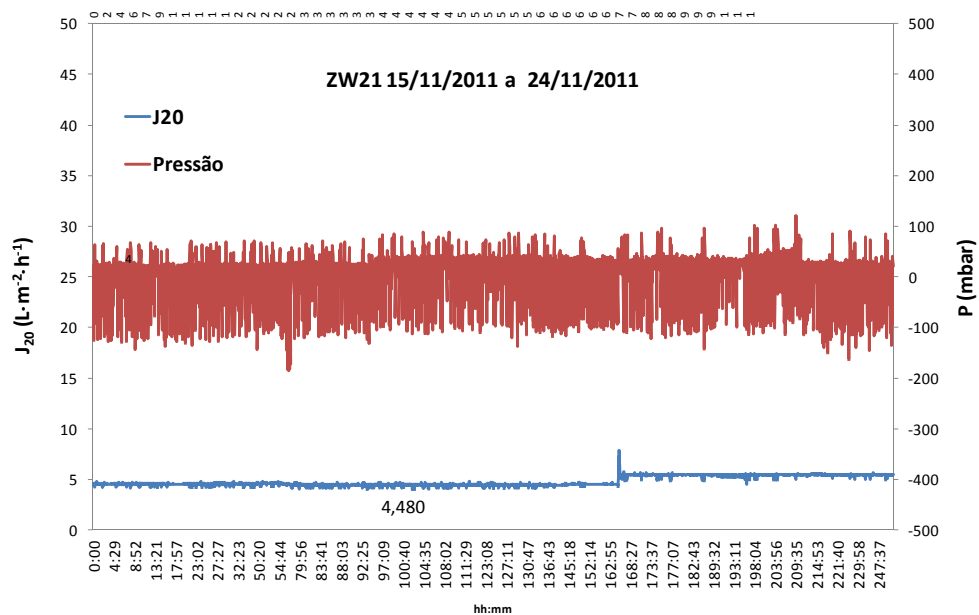


Figura 42: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW21 (1) – estudo de cinética de remoção de nitrogênio.

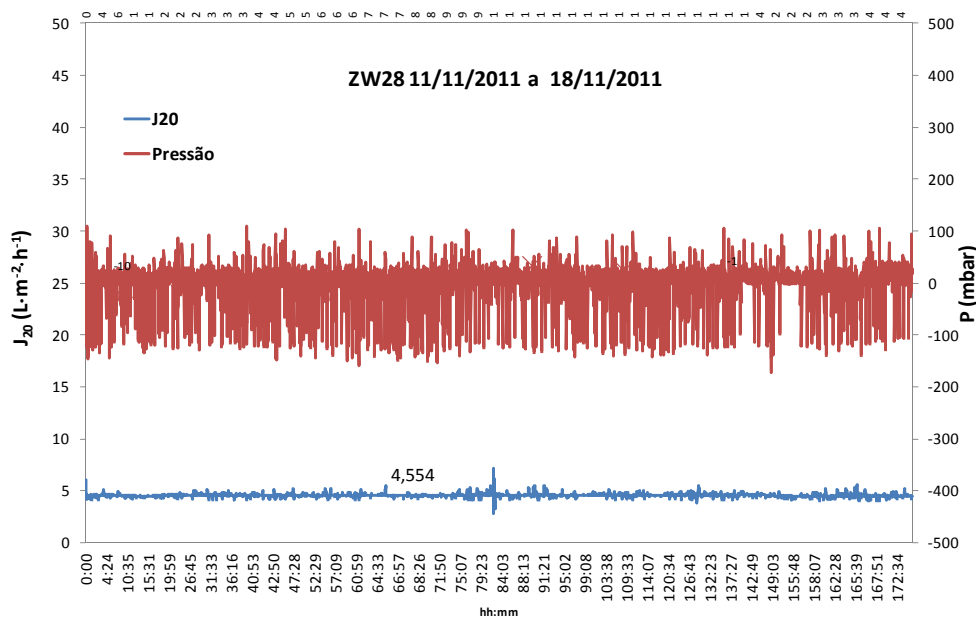


Figura 43: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW28 (2) – estudo de cinética de remoção de nitrogênio.

Durante o segundo ponto cinético de nitrificação a pressão variou entre -120 e 120 mBar no módulo ZW21 e entre -150 e 110 mBar no módulo ZW28. Houve pouca oscilação de fluxo de permeado e de pressão transmembrana ao longo deste ponto. O fluxo manteve-se em aproximadamente 4,5 $L/m^2 \cdot h$ para os dois módulos. Realizou-se a limpeza física dos módulos antes da semana de ambientação da biomassa.

O desempenho hidrodinâmico durante o terceiro ponto cinético é apresentado nas Figuras 44 e 45.

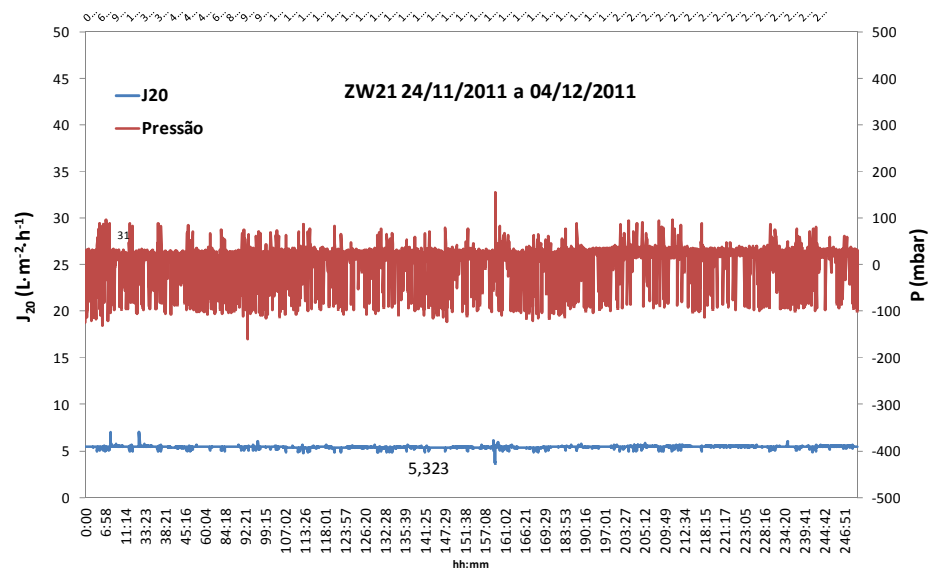


Figura 44: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW21 (2) – estudo de cinética de remoção de nitrogênio.

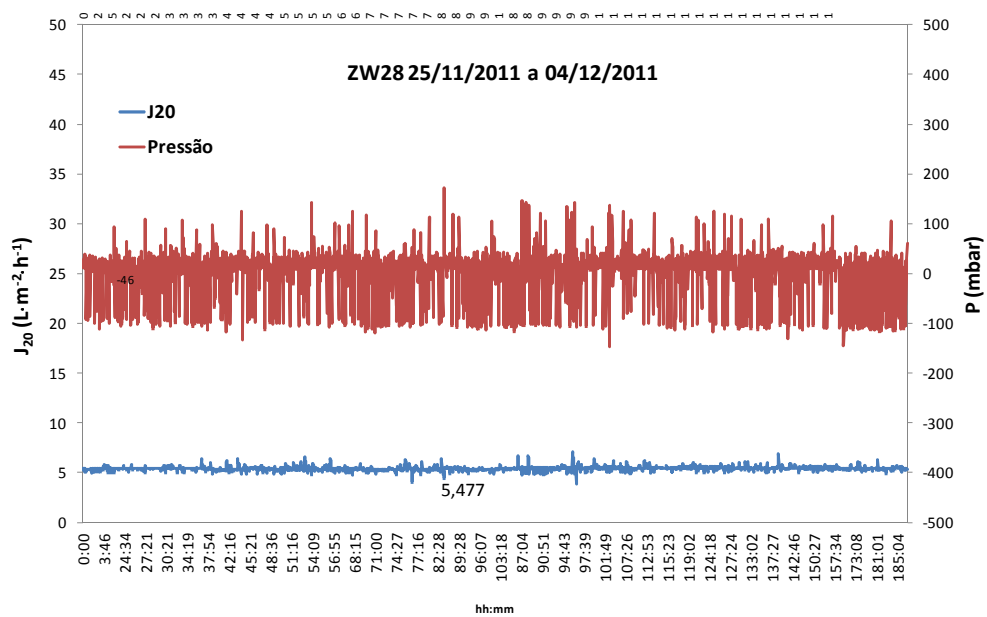


Figura 45: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW 28 (3) – estudo de cinética de remoção de nitrogênio.

A pressão transmembrana oscilou entre -115 e 170 mBar no módulo ZW21 e entre -120 e 160 mBar no módulo ZW28. Novamente, foram observadas poucas oscilações de fluxo de permeado e pressão. Realizou-se limpeza física dos módulos no início da semana de ambientação da biomassa. O fluxo de permeado manteve-se aproximadamente em 5,4 L/m².h ao longo do período do ponto cinético.

Por questões técnicas, durante a semana de ambientação e o quarto ponto da cinética de remoção de nitrogênio todo o módulo de membranas ZW21 foi responsável por todo o fluxo de permeado. A Figura 46 apresenta o desempenho hidrodinâmico deste módulo durante o período.

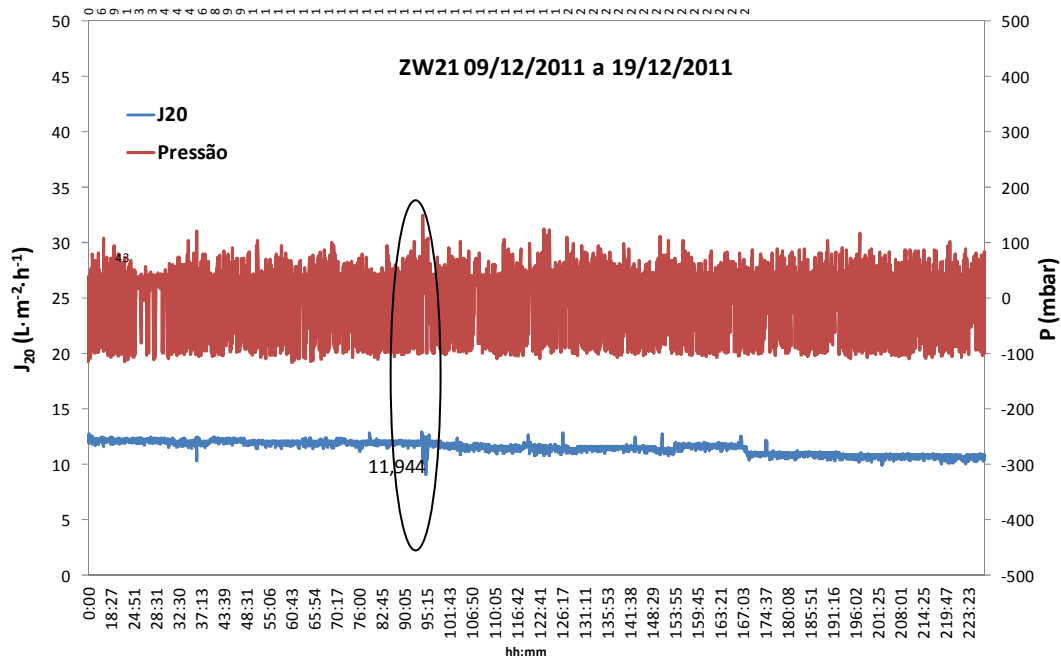


Figura 46: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW21 (3) – estudo de cinética de remoção de nitrogênio.

Durante a ambientação e o último ponto cinético a pressão variou entre -100 e 160 mBar, não foram observados picos significativos de pressão. Ainda, deve-se considerar que a pressão máxima de 160 mBar ocorreu em resposta a uma queda no fluxo de permeado (em destaque). O fluxo de permeado permaneceu próximo à 12 $L/m^2 \cdot h$ durante o período. Realizou-se limpeza física dos módulos no início da semana de ambientação da biomassa.

Galil et al. (2009), obtiveram um desempenho hidrodinâmico similar ao observado ao longo do estudo de cinética de remoção de nitrogênio no que diz respeito à manutenção do fluxo, aumento da pressão transmembrana e necessidade de limpeza física. Os autores realizaram um estudo de eficiência de remoção de nutrientes em uma unidade de SMBR similar à unidade experimental com módulos de membranas de ultrafiltração ZeeWeed®, fabricadas pela GE.

4.3 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO

Os itens a seguir apresentam os resultados obtidos durante as diferentes etapas do estudo da influência da concentração de oxigênio dissolvido na unidade experimental de MBR submerso tratando o efluente típico da Refinaria do Vale do Paraíba (REVAP).

4.3.1 Primeira e segunda etapa do estudo da influência de OD

Os itens a seguir apresentam os resultados obtidos durante as duas primeiras etapas do estudo da influência da concentração de OD na unidade experimental.

4.3.1.1 Sólidos suspensos na unidade

A Tabela 28 apresenta as concentrações totais de sólidos suspensos voláteis e sólidos suspensos totais, bem como a relação SSV/SST obtida ao longo do estudo para a unidade experimental.

Tabela 28: Concentração de sólidos durante a primeira e a segunda etapa do estudo de OD.

| Concentração de OD (mgO ₂ /L) | 2 | 2 | 2 | 1 | 0,5 | 0,5 | 0 | 2 ^o etapa 0 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------|
| SSV Total | 5.677 | 4.933 | 2.890 | 4.740 | 3.545 | 3.857 | 3.219 | 3.532 |
| SST Total | 8.112 | 8.502 | 3.930 | 7.189 | 5.798 | 5.978 | 4.747 | 5.512 |
| SSV/SST Total | 0,70 | 0,58 | 0,74 | 0,66 | 0,61 | 0,65 | 0,68 | 0,64 |

Pode-se observar que, com exceção da segunda semana da primeira etapa do estudo, a relação SSV/SST oscilou pouco durante o estudo.

Conforme observado na Tabela 29, verificou-se que houve produção durante as semanas de estudo que apresentaram concentrações de 1 e 0,5 mgO₂/L e durante a segunda etapa do estudo de OD. Porém, este último dado deve ser analisado com cautela, uma vez que na semana em questão foram realizadas coletas diárias de *liquor* e por consequência, reposição diária de biomassa mantida em condições similares às condições impostas à biomassa da unidade experimental.

Determinou-se também, quando possível, a velocidade específica de crescimento celular e a idade do lodo.

Tabela 29: Produção de biomassa durante a primeira e a segunda etapa do estudo de OD.

| | SSV Anóxico | SSV Aeróbio | SSV Tanque de Membranas | SSV Média Global | Produção de biomassa (mgSSV/d) | μ (d ⁻¹) | Θ_c (d) |
|--------------------------------|----------------|----------------|-------------------------------|------------------------|--------------------------------------|--------------------------|----------------|
| 2 mgO ₂ /L | 4.800 | 5.720 | 6.100 | 5.677 | | | |
| 2 mgO ₂ /L | 4.460 | 4.630 | 5.510 | 4.933 | | | |
| 2 mgO ₂ /L | 2.410 | 2.680 | 3.370 | 2.890 | | | |
| 1 mgO ₂ /L | 4.010 | 4.760 | 5.110 | 4.741 | 2.062,3 | 0,055 | 17,9 |
| 0,5 mgO ₂ /L | 3.070 | 3.450 | 3.900 | 3.545 | | | |
| 0,5 mgO ₂ /L | 3.380 | 3.550 | 4.440 | 3.857 | 348 | 0,012 | 86,4 |
| 0 mgO ₂ /L | 2.510 | 3.100 | 3.724 | 3.219 | | | |
| Ambientação | 2.860 | 3.300 | 3.720 | 3.371 | | | |
| 2º Etapa 0 mgO ₂ /L | 3.100 | 3.600 | 3.690 | 3.532 | 179,1 | 0,006 | |

Verificou-se a redução de aproximadamente 78% na velocidade de crescimento celular específica após a diminuição da concentração de OD no reator aeróbio de 1 para 0,5 mg/L. Este decréscimo na velocidade de crescimento resultou em uma idade de lodo equivalente à aproximadamente 86 dias. Durante a segunda etapa do estudo de OD, pode-se observar que a ausência de OD no reator aeróbio aliada à substituição do fluxo de ar comprimido no tanque de membranas por nitrogênio gasoso diminuiu consideravelmente a produção de biomassa em função da diminuição da velocidade de crescimento celular específica. Esta velocidade apresentou um valor aproximadamente 56% inferior à velocidade de crescimento celular específica obtida na primeira etapa com a concentração de 0,5 mgO₂/L no reator aeróbio.

Ainda, deve-se considerar que a diminuição da concentração de sólidos suspensos voláteis observada na terceira semana da primeira etapa do estudo de OD ocorreu devido a dosagem descontrolada de ácido e base no sistema, provocando a perda de biomassa pelo extravazamento de *liquor* dos reatores.

4.3.1.2 Desempenho e cinética do processo

A Tabela 30 apresenta os valores obtidos para os parâmetros de processo monitorado nesta etapa. Apesar de a unidade experimental ter operado com valores constantes de vazão, pode-se perceber que o sistema operou com uma relação nitrogênio-microrganismo que variou bastante, oscilando entre 0,024 kgN/kgSSV.d e 0,053 kgN/kgSSV.d. Esta variação ocorreu devido a diminuição da concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) na unidade em função da diminuição da concentração de oxigênio dissolvido no reator aeróbio e em função de problemas operacionais no controle do pH dos reatores ocorrido durante a terceira semana da primeira etapa do estudo. A relação A/M, calculada com base na DQO, variou entre 0,057 e 0,157 kgDQO/kgSSV.d em função da oscilação da DQO do efluente de entrada e da variação na concentração de biomassa do sistema. A remoção média de DQO variou de 91,73 a 58,03%. O menor percentual de remoção de matéria orgânica obtido ocorreu ao longo da semana em que houve o descontrole da dosagem de H₂SO₄ e NaOH 0,15 N, utilizados para o controle de pH, causando perda de biomassa por extravazamento de *liquor* e choque de pH na biomassa remanescente. Isto ocorre porque esta dosagem descontrolada além de provocar perda de biomassa, impactou intensamente os microrganismos de forma geral, ao contrário da ausência de oxigênio dissolvido na unidade, que impacta principalmente a biomassa autotrófica nitrificante. Portanto, observou-se também a diminuição da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal durante esta terceira semana da primeira etapa do estudo.

Tabela 30: Parâmetros de processo obtidos no decorrer da primeira e segunda etapa do estudo de OD.

| Concentração de OD | 2 | 2 | 2 | 1 | 0,5 | 0,5 | 0 | 2ª Etapa |
|----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------|
| | mgO ₂ /L | mgO ₂ /L | mgO ₂ /L | mgO ₂ /L | mgO ₂ /L | mgO ₂ /L | mgO ₂ /L | 0 mg/L |
| CNV (kgN/m ³ .d) | 0,138 | 0,147 | 0,154 | 0,149 | 0,148 | 0,152 | 0,145 | 0,130 |
| N/M (kgN/kgSSV.d) | 0,024 | 0,029 | 0,053 | 0,032 | 0,042 | 0,039 | 0,045 | 0,037 |
| COV (kgDQO/m ³ .d) | 0,324 | 0,324 | 0,325 | 0,375 | 0,264 | 0,370 | 0,374 | 0,553 |
| A/M (kgDQO/kgSSV.d) | 0,057 | 0,066 | 0,112 | 0,079 | 0,074 | 0,096 | 0,116 | 0,157 |
| U (kgDQO/kgSSV.d) | 0,052 | 0,045 | 0,065 | 0,063 | 0,047 | 0,064 | 0,094 | 0,125 |
| U (kgNH ₃ -N/kgSSV.d) | 0,024 | 0,028 | 0,045 | 0,031 | 0,042 | 0,039 | 0,041 | 0,012 |
| Remoção MO (%) | 91,73 | 67,81 | 58,03 | 79,89 | 63,10 | 66,89 | 80,97 | 79,79 |
| Remoção NH ₃ -N (%) | 99,95 | 93,73 | 86,31 | 99,85 | 100 | 100 | 92,33 | 33,00 |
| Tamanho de Floco Global (µm) | 27,67 | 27,32 | 28,59 | 27,37 | 27,22 | 28,13 | 26,93 | 25,32 |

A Figura 47 apresenta a eficiência de remoção de matéria orgânica para todo o período de estudo.

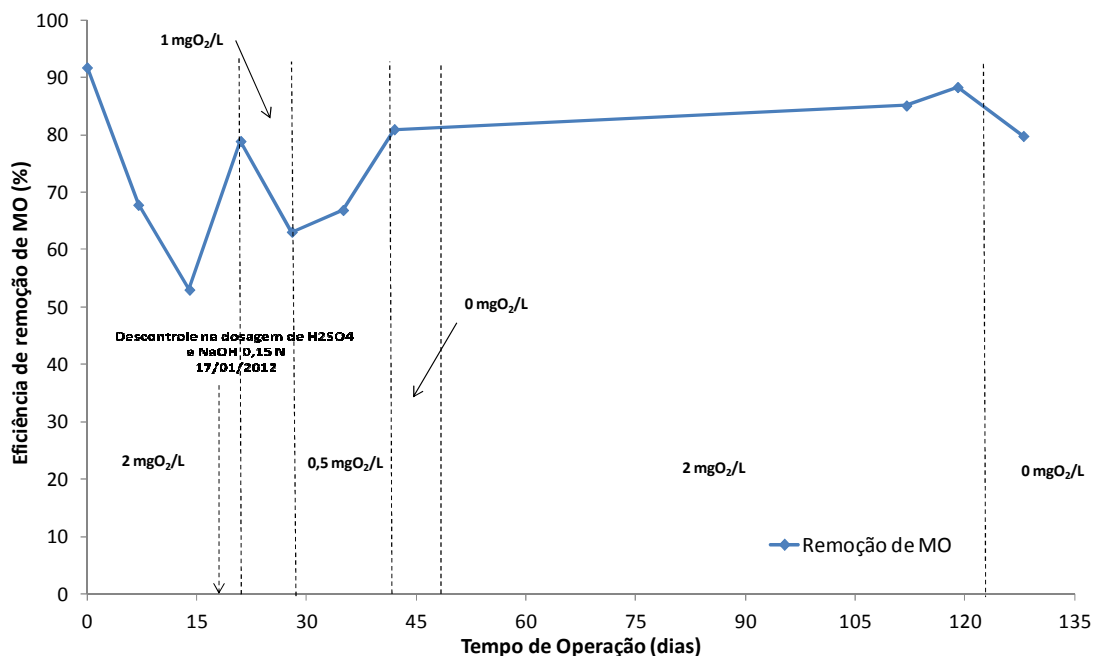


Figura 47: Eficiência de remoção de DQO durante a primeira e a segunda etapa do estudo de OD.

Novamente, pode-se verificar que a menor eficiência de remoção de matéria orgânica ocorreu durante o excesso de dosagem de ácido e base no sistema, o que provocou o extravasamento e choque da biomassa. Este evento reduziu intensamente a eficiência de remoção de matéria orgânica porque o choque e o extravasamento prejudicaram também os microrganismos heterotróficos, que não são significativamente impactados pela ausência de oxigênio dissolvido na unidade. Deve-se considerar que a principal remoção de matéria orgânica na unidade experimental é realizada pelas bactérias heterotróficas desnitrificantes, que consomem carbono orgânico também na ausência de oxigênio dissolvido. Ainda, observou-se na primeira etapa do estudo que a diminuição da concentração de OD de 1 para 0,5 mgO₂/L provocou inicialmente uma grande redução na eficiência de remoção de DQO. Esta redução poderia ainda estar relacionada com a diminuição significativa (aproximadamente 30%) da carga orgânica volumétrica aplicada ao sistema em função da diminuição da concentração da DQO rapidamente biodegradável do efluente armazenado. O sistema operou com tal concentração durante duas semanas. No final da primeira semana com 0,5 mgO₂/L pode-se verificar a recuperação do sistema e o aumento desta eficiência, mantendo-se aproximadamente constante durante a semana seguinte com concentração de aproximadamente 0 mgO₂/L no reator aeróbio.

Este aumento da eficiência de remoção de DQO durante a semana conduzida sem aeração no reator aeróbio pode ter sido ocasionado pela ambientação da biomassa como um todo a tais condições e pelo aumento da COV aplicada através da utilização de uma nova remessa de efluente bruto, com concentrações de DQO superiores às do efluente armazenado.

Durante a repetição da semana de concentração $0 \text{ mgO}_2/\text{L}$ no reator aeróbio, correspondente à segunda etapa do estudo de OD, realizada com fluxo de nitrogênio no tanque de membranas para promoção de turbulência em seu interior, verificou-se uma queda de aproximadamente 10% na eficiência de remoção de DQO em relação à eficiência observada na semana anterior à repetição.

O gráfico da eficiência de conversão de nitrogênio amoniacal ao longo do estudo é apresentado na Figura 48.

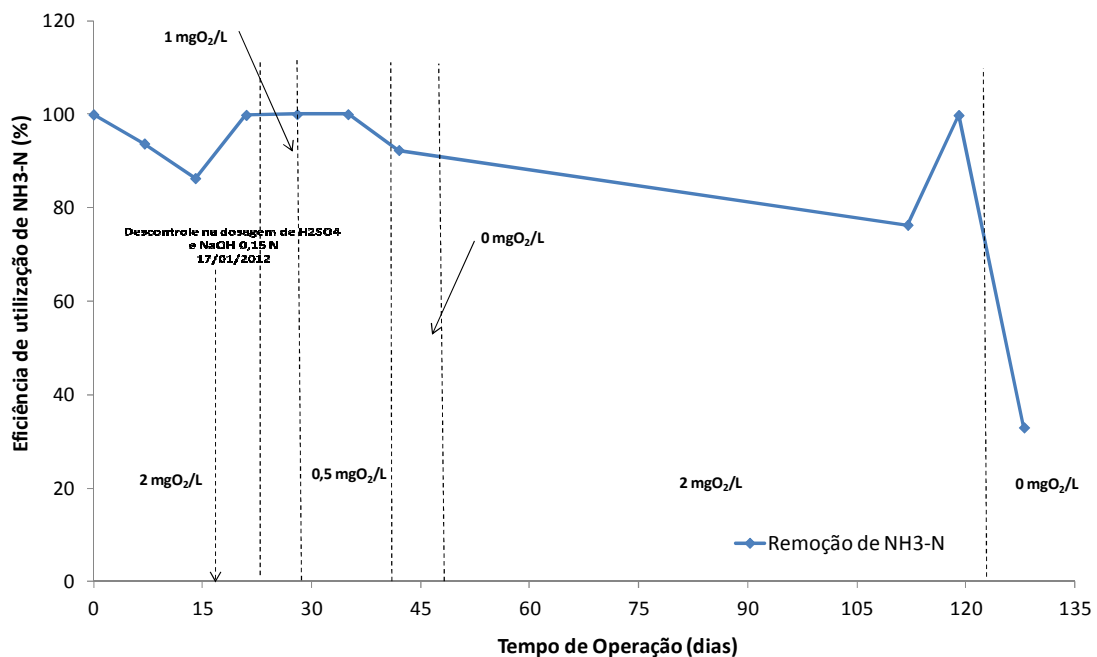


Figura 48: Eficiência de utilização de $\text{NH}_3\text{-N}$ durante a primeira e a segunda etapa do estudo de OD.

Conforme a Figura 48, verificou-se que para a primeira e a segunda etapa do estudo de OD, desconsiderando-se a semana de descontrole na dosagem de ácido e base do sistema, as menores eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal ocorreram nas semanas com concentração de $0 \text{ mgO}_2/\text{L}$ no interior do reator aeróbio. Isto ocorre em função da ausência de oxigênio dissolvido, necessário para a atividade das bactérias nitrificantes. Conforme Grady et al. (2011) concentrações de OD abaixo de $2,0 \text{ mg/L}$ começam a apresentar efeitos sobre as bactérias nitrificantes e concentrações inferiores a $0,5 \text{ mg/L}$ podem produzir efeitos drásticos na

nitrificação. Ainda, durante a segunda etapa do estudo de OD, realizada com adição de nitrogênio no tanque de membranas observou-se uma queda brusca na eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal. Devido à ausência de concentração residual de OD no reator aeróbio, que anteriormente entrava neste reator através do reciclo oriundo do tanque de membranas.

Conforme o esperado, através das Figuras 47 e 48 observou-se que a eficiência de utilização de nitrogênio amoniacal é mais afetada pela diminuição e/ou ausência de oxigênio dissolvido (OD) do que a eficiência de remoção de matéria orgânica. Isto ocorre porque a quantidade de oxigênio necessária para a nitrificação ($4,6 \text{ mgO}_2/\text{mgNH}_3\text{-N}$) é elevada e devido a degradação de matéria orgânica na ausência de OD.

A Figura 49 apresenta o comportamento da alcalinidade durante a primeira e a segunda etapa do estudo da influência da concentração de oxigênio dissolvido.

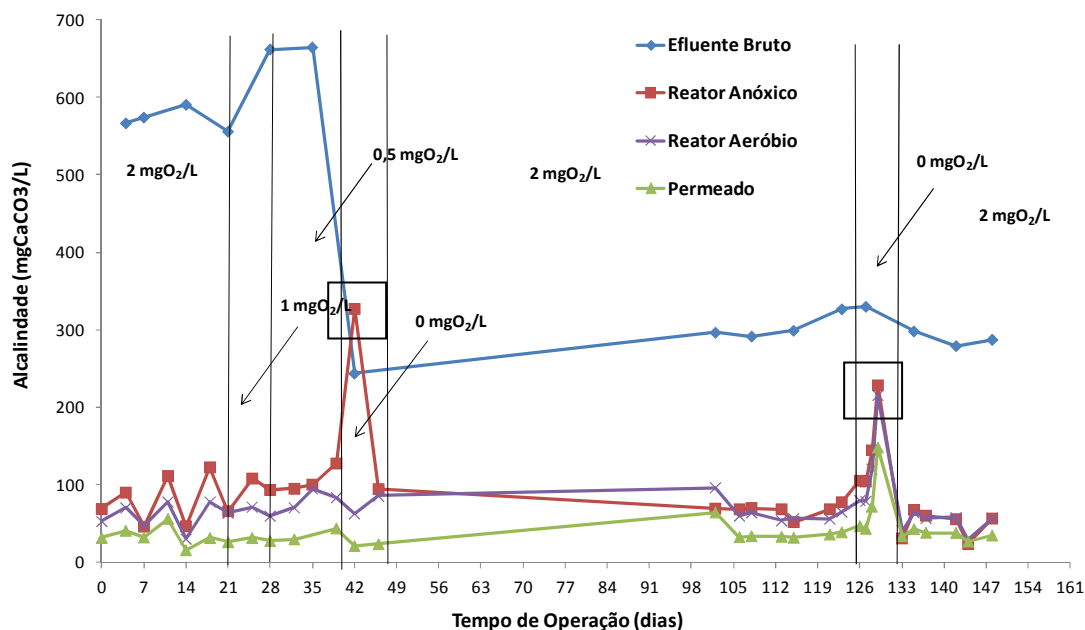


Figura 49: Comportamento da alcalinidade durante a primeira e a segunda etapa do estudo de OD.

Através da Figura 49 pode-se verificar que durante estas etapas a alcalinidade do efluente bruto variou entre aproximadamente 245 e 665 mgCaCO₃/L. Pode-se ainda observar uma queda significativa na alcalinidade do efluente bruto após 40 dias de operação. Esta queda de aproximadamente 55% ocorreu pela interrupção da adição de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) na alimentação do sistema como fonte de alcalinidade, considerando-se para tanto a relação de 7,14 gramas de CaCO₃ por grama de nitrogênio amoniacal a ser oxidado. Conforme solicitado pela Petrobras, esta correção deixou de ser realizada ao longo do estudo. Entretanto, verificou-se que

a diminuição desta alcalinidade não provocou a redução da alcalinidade presente no interior dos reatores. A alcalinidade no interior no primeiro reator variou entre aproximadamente 46 e 230 mgCaCO₃. As maiores alcalinidades observadas corresponderam às duas etapas do estudo realizadas com concentração 0 mgO₂/L no reator aeróbio, ocasionando a inibição do processo de nitrificação e, portanto, reduzindo o consumo de alcalinidade na unidade experimental (em destaque).

A correspondência entre a alcalinidade e a ocorrência do processo de nitrificação pode também ser verificada através da Tabela 31, que apresenta as correlações estabelecidas entre a alcalinidade e a remoção de nitrogênio amoniacal durante a primeira e a segunda etapa deste estudo. Foram obtidas correlações indiretas médias entre os dois parâmetros para toda a unidade experimental, o que indica que o aumento da eficiência da remoção de nitrogênio amoniacal provoca o consumo da alcalinidade pela ocorrência do processo de nitrificação.

Tabela 31: Correlações estabelecidas entre a alcalinidade e a remoção de nitrogênio amoniacal durante a primeira e a segunda etapa do estudo de OD.

| Parâmetros | Correlação |
|--|-------------------|
| r Alcalinidade x Remoção de NH₃-N no Reator Anóxico | -0,771 |
| r Alcalinidade x Remoção de NH₃-N no Reator Aeróbio | -0,731 |
| r Alcalinidade x Remoção de NH₃-N na saída da Unidade Experimental | -0,700 |

4.3.1.3 Potencial de Oxi-redução

A Figura 50 apresenta o comportamento do potencial de oxi-redução em função da concentração de oxigênio dissolvido para o reator anóxico durante a primeira etapa do estudo da influência do OD.

Segundo Peddie et al. (1990), o monitoramento do potencial de oxi-redução (ORP) pode ser utilizado como indicador do progresso das reações de nitrificação e desnitrificação no interior dos reatores da unidade experimental. Conforme Veja et al. (2012), em processos de tratamento biológico o potencial de oxi-redução reflete as variações na concentração de oxigênio dissolvido, matéria orgânica e atividade dos microrganismos. Durante o processo de desnitrificação os sensores de ORP registram valores negativos, uma vez que se trata de uma reação de redução, e

durante a nitrificação registram valores positivos e mais elevados. Porém, conforme Chang & Hao (1996), mesmo em condições controladas de processo as leituras dos sensores de ORP podem oscilar bastante uma vez que este potencial é afetado por vários parâmetros de processo.

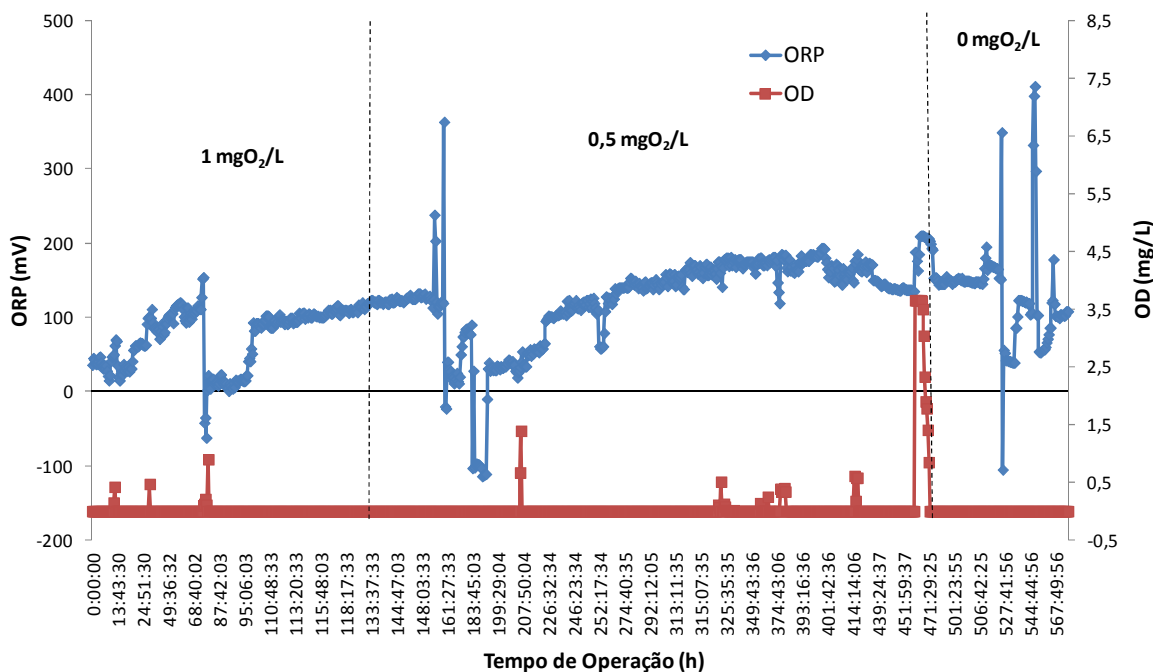


Figura 50: Comportamento do ORP para o reator anóxico na primeira etapa do estudo de OD.

Durante a primeira etapa deste estudo, conforme o esperado uma vez que não existem grandes oscilações na concentração de OD, não se observou uma correlação entre a concentração de OD no reator aeróbio e o ORP obtido no reator anóxico. Os picos de concentração de OD observados até as semanas de concentração 0,5 mgO₂/L no reator aeróbio correspondem à reposição da biomassa, extraída dos reatores para as análises de EPS e hidrofobicidade, realizada diretamente no reator anóxico com biomassa mantida sob condições de aeração contínua e alimentação por batelada.

A Figura 51 apresenta o comportamento do ORP no reator aeróbio durante a primeira etapa do estudo da influência da concentração de OD.

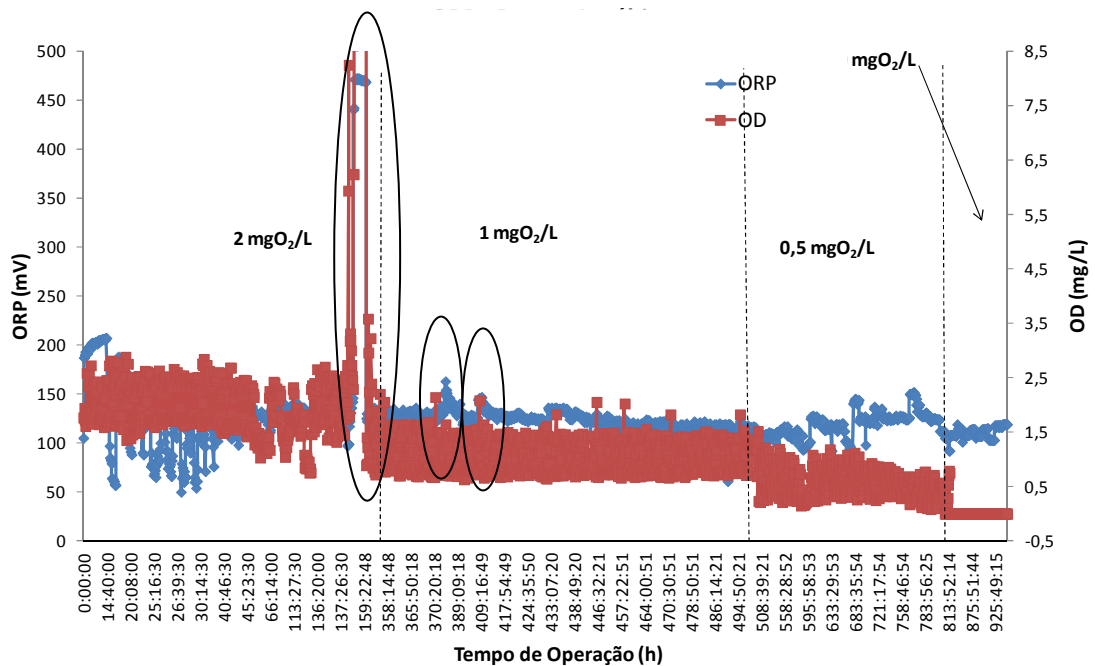


Figura 51: Comportamento do ORP para o reator aeróbio na primeira etapa do estudo de OD.

Nesta etapa do estudo, o reator aeróbio apresentou uma correlação de 0,74 entre a concentração de OD e o valor de ORP. Pode-se verificar que o aumento da concentração de OD provocou um aumento no valor do potencial de oxi-redução (em destaque). Peddie et al. (1990), também verificou a existência de uma relação linear entre a concentração de OD e o comportamento do potencial de oxi-redução. A concentração elevada de OD observada no reator aeróbio corresponde ao período de dosagem descontrolada de ácido e base, ocorrido na terceira semana da primeira etapa do estudo, que através do choque da biomassa fez com que não houvesse consumo de OD.

A Figura 52 apresenta o comportamento do ORP durante a segunda etapa do estudo da influência da concentração de OD para o reator anóxico.

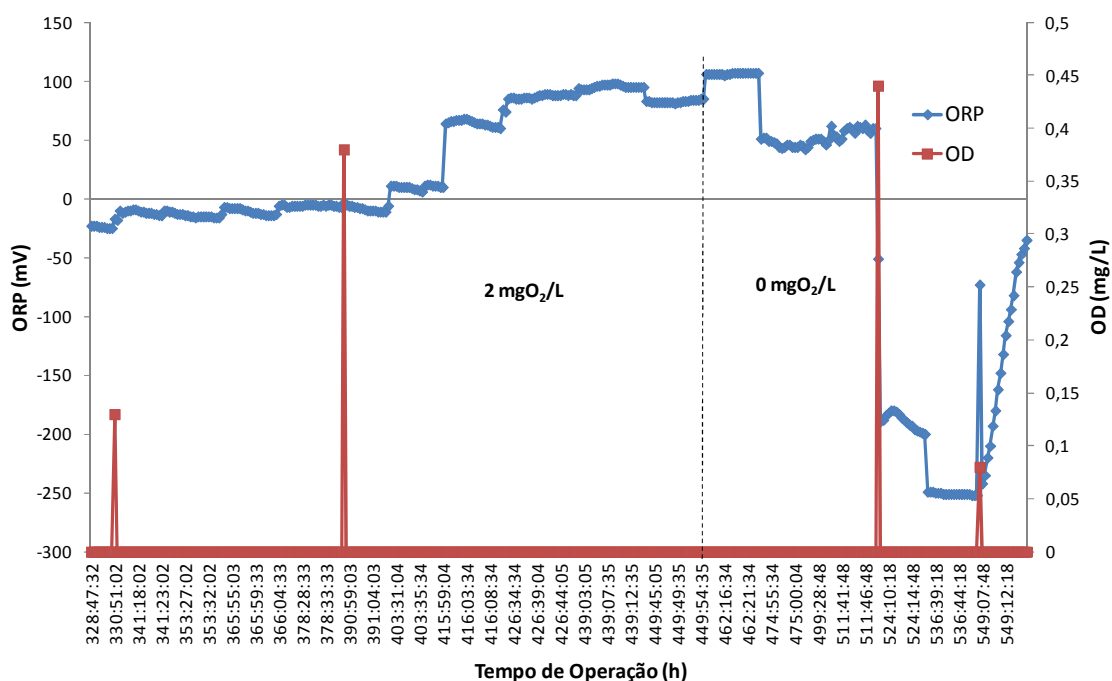


Figura 52: Comportamento do ORP para o reator anóxico na segunda etapa do estudo de OD.

Novamente, não se verificou correlação entre a concentração de OD e o ORP no reator anóxico. Entretanto, verificou-se uma brusca queda do potencial de oxi-redução neste reator durante o período no qual o reator aeróbio foi operado na ausência de OD. Deve-se considerar a existência do reciclo da biomassa presente no reator aeróbio para o interior reator anóxico, o que pode contribuir para que haja alguma concentração residual de OD neste reator. Portanto, o valor de ORP pode ter diminuído em função da ausência desta contribuição, aumentando provavelmente a eficiência da desnitrificação.

A Figura 53 apresenta o comportamento do ORP no reator aeróbio na segunda etapa do estudo da influência do OD.

Nesta segunda etapa, obteve-se novamente uma correlação de aproximadamente 0,82 entre o potencial de oxi-redução e a concentração de oxigênio dissolvido no reator. Esta interação pode ser claramente observada na Figura 53, aonde a brusca diminuição da concentração de OD provocou a diminuição do ORP, indicando a diminuição da ocorrência do processo de nitrificação.

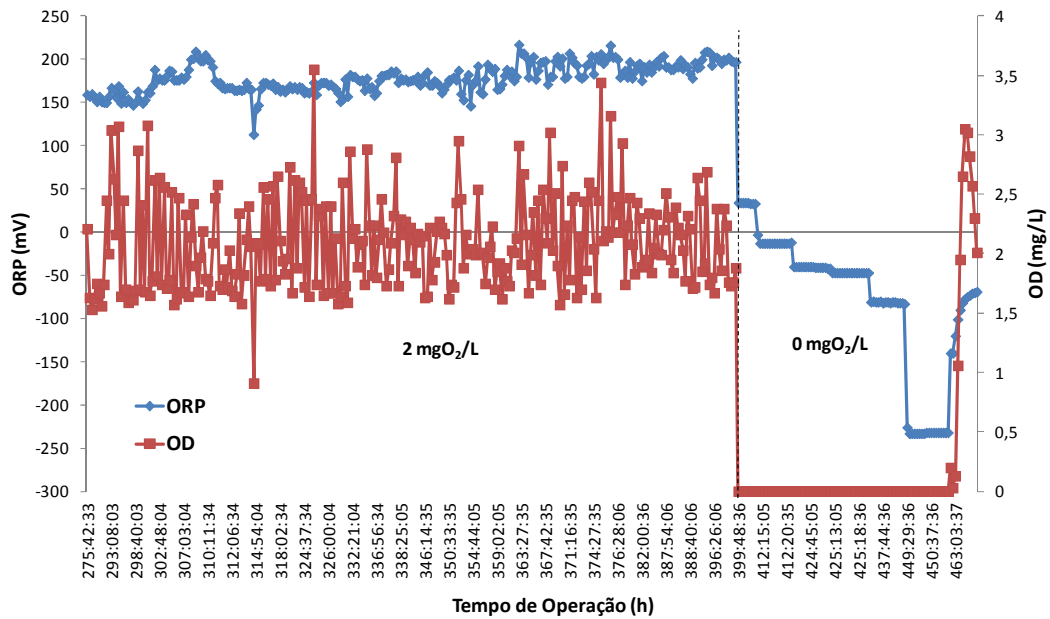


Figura 53: Comportamento do ORP para o reator aeróbico na segunda etapa do estudo de OD.

4.3.1.4 Filtrabilidade

A Figura 54 apresenta o gráfico completo do comportamento da filtrabilidade durante a primeira e a segunda etapa do estudo.

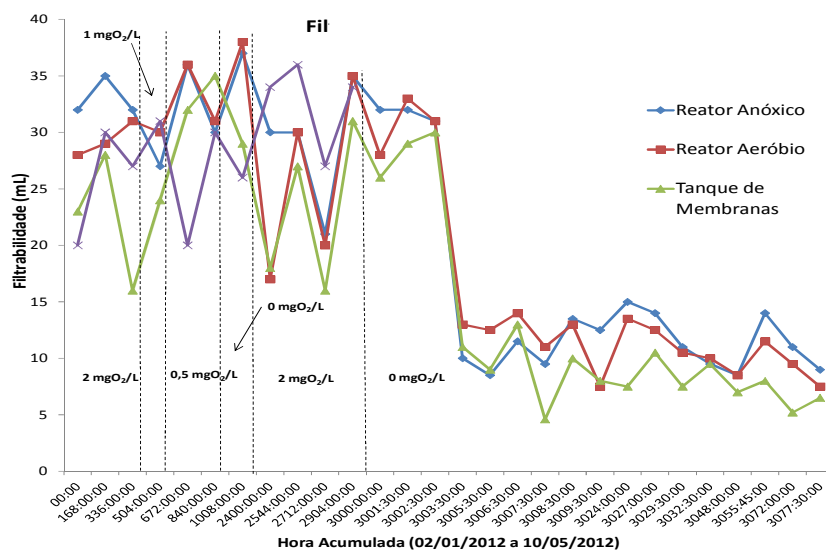


Figura 54: Gráfico da filtrabilidade para a primeira e segunda etapa do estudo de OD.

Durante a primeira etapa do estudo, provavelmente em função da manutenção da aeração do tanque de membranas, observou-se apenas a correlação indireta de aproximadamente $-0,86$ entre a filtrabilidade do reator aeróbio e a concentração de oxigênio dissolvido no interior do reator. Nesta etapa a filtrabilidade da biomassa presente nos reatores da unidade experimental apresentou um comportamento irregular, oscilando entre 15 e 38 μm .

Verificou-se a ocorrência da queda acentuada da filtrabilidade da biomassa durante a segunda etapa do estudo de OD, realizada na ausência de OD na unidade experimental. Para esta etapa foram obtidos valores de filtrabilidade inferiores a 15 mL. A Figura 55 apresenta o gráfico da filtrabilidade apenas para a segunda etapa do estudo.

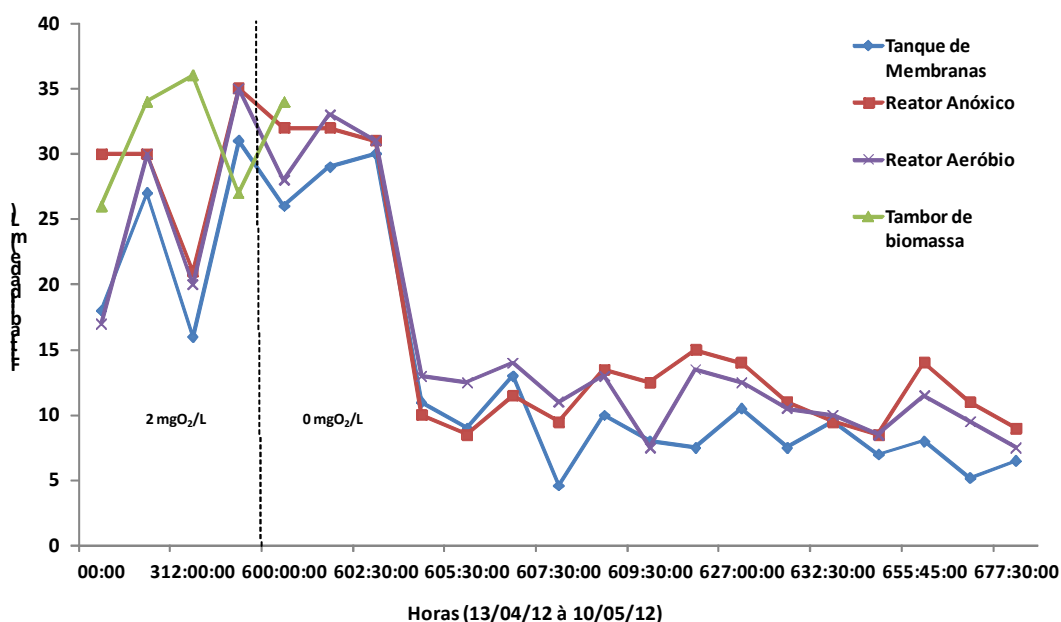


Figura 55: Gráfico da filtrabilidade para a segunda etapa do estudo de OD.

Com o auxílio da Figura 55, pode-se observar a diminuição contínua da filtrabilidade da biomassa dos reatores ao longo da segunda etapa do estudo de OD, conduzida na ausência de oxigênio dissolvido na unidade experimental. Em geral, segundo Lee et al. (2003) e Le-Clech et al. (2006) melhores resultados de filtrabilidade são obtidos com concentrações elevadas de oxigênio dissolvido.

Verificou-se que não houve efeito da ausência de OD sobre a filtrabilidade da biomassa contida no tanque de membranas durante as primeiras duas horas e meia. Após este período, houve um decréscimo rápido na filtrabilidade, de 30 mL/5 min. para 11 mL/5min, alcançando 7,5

horas após a interrupção da aeração um mínimo de 4,6 mL/5 min. O valor médio da filtrabilidade após 24 sem aeração foi de 7,7 mL/5 min.

A filtrabilidade da biomassa é importante principalmente como parâmetro de controle principalmente no interior do tanque de membranas. Considera-se que valor de filtrabilidade inferiores a 15 mL/5min podem prejudicar o desempenho hidrodinâmico dos módulos de membrana. No entanto, Rosenberger et al. (2005), verificaram que a concentração de EPS neste reator é muito mais significativa do que a filtrabilidade para o desempenho da filtração.

O rápido efeito da ausência de oxigênio dissolvido na filtrabilidade não foi observado durante o estudo do stress de oxigênio dissolvido (OD) em amostras de lodos ativados realizado por Geivolt (2010), que verificou uma queda significativa na filtrabilidade apenas após vários dias de ausência de OD.

Nos reatores anóxico e aeróbio, o decréscimo observado acompanhou o decréscimo do tanque de membranas, embora tenham apresentado valores superiores de filtrabilidade. O maior valor de filtrabilidade durante a ausência de OD foi observado no reator anóxico (15 ml/5 min.), após 27 horas sem aeração. O valor médio de filtrabilidade obtido durante este período para o reator anóxico foi de 11,2 mL/5min.

A Tabela 32 apresenta as correlações estabelecidas entre a filtrabilidade e os parâmetros de processos obtidos.

Tabela 32: Correlações da filtrabilidade no período de repetição do teste de ausência de OD.

| Parâmetros Correlacionados | Correlações | Parâmetros Correlacionados | Correlações | Parâmetros Correlacionados | Correlações |
|--|--------------------|--|--------------------|--|--------------------|
| rFiltrabilidade R5 x COV | -0,041 | rFiltrabilidade R1 x COV | -0,721 | rFiltrabilidade R3 x COV | -0,085 |
| rFiltrabilidade R5 x A/M | -0,041 | rFiltrabilidade R1 x A/M | -0,721 | rFiltrabilidade R3 x A/M | -0,085 |
| rFiltrabilidade R5 x U | 0,633 | rFiltrabilidade R1 x U | -0,091 | rFiltrabilidade R3 x U | 0,604 |
| rFiltrabilidade R5 x RMO (%) | 0,964 | rFiltrabilidade R1 x RMO (%) | 0,560 | rFiltrabilidade R3 x RMO (%) | 0,968 |
| rFiltrabilidade R5 x CNV | 0,947 | rFiltrabilidade R1 x CNV | 0,525 | rFiltrabilidade R3 x CNV | 0,953 |
| rFiltrabilidade R5 x N/M | 0,947 | rFiltrabilidade R1 x N/M | 0,525 | rFiltrabilidade R3 x N/M | 0,953 |
| rFiltrabilidade R5 x RNH3-N (%) | 0,854 | rFiltrabilidade R1 x RNH3-N (%) | 0,204 | rFiltrabilidade R3 x RNH3-N (%) | 0,826 |

Legenda:

R1 – Reator Anóxico;

R3 – Reator Aeróbio;

R5 – Tanque de Membranas.

Através dos resultados apresentados na Tabela 32, verifica-se que além da ausência de oxigênio dissolvido, a filtrabilidade da biomassa no tanque de membranas (R5) e no reator aeróbio (R3), também foi afetada significativamente pela remoção de matéria orgânica (RMO); pela carga nitrogenada volumétrica (CNV); pela relação nitrogênio/microrganismo (N/M) e pela remoção de nitrogênio amoniacal.

Entretanto, para o reator anóxico as correlações obtidas são fracas, não permitindo o estabelecimento de conclusões. Esse comportamento distinto talvez possa ser explicado devido ao fato de que a alimentação da unidade experimental, realizada neste reator, possa influenciar os testes de correlação.

4.3.1.5 Recuperação do sistema

A Figura 56 apresenta o comportamento da filtrabilidade na semana posterior à segunda etapa do estudo da influência do OD. Pode-se, então, observar a recuperação progressiva da filtrabilidade dos reatores.

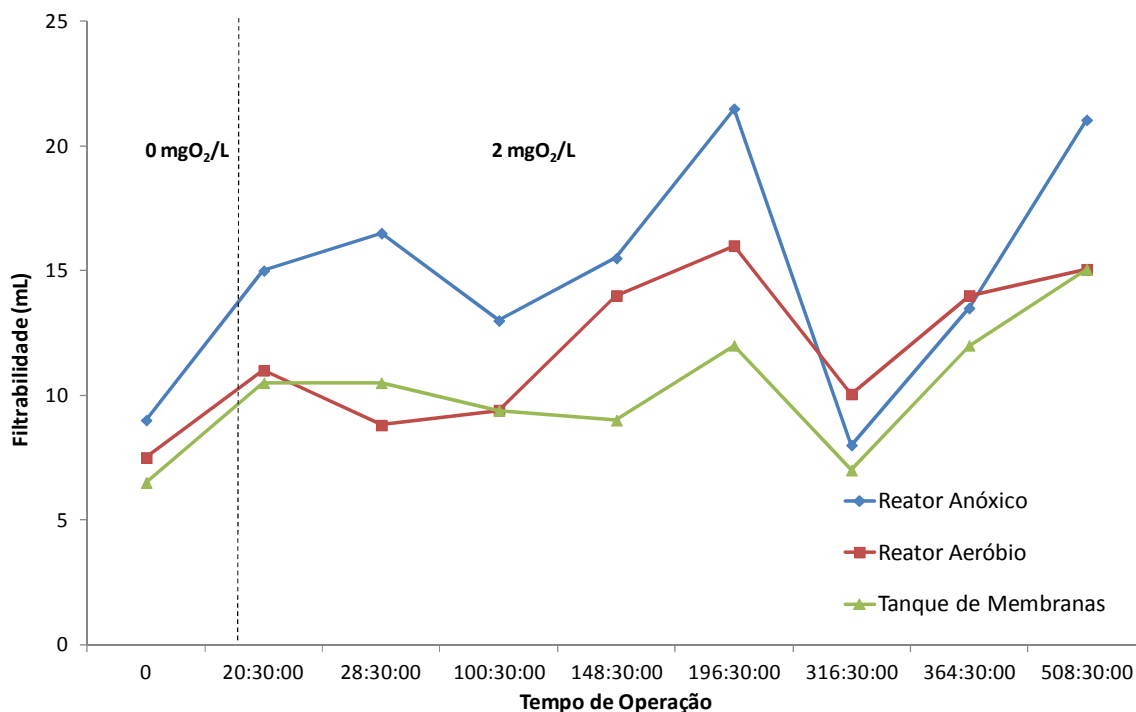


Figura 56: Recuperação da filtrabilidade após a segunda etapa do estudo de OD.

A Figura 57 apresenta o comportamento da concentração de DQO do efluente bruto e do permeado durante e após a realização da segunda etapa do estudo. Novamente, observou-se a rápida recuperação da eficiência de remoção de matéria orgânica. Após um período de aproximadamente quatro dias verificou-se a obtenção de concentrações de DQO variando entre 25 e 38 mg/L no permeado.

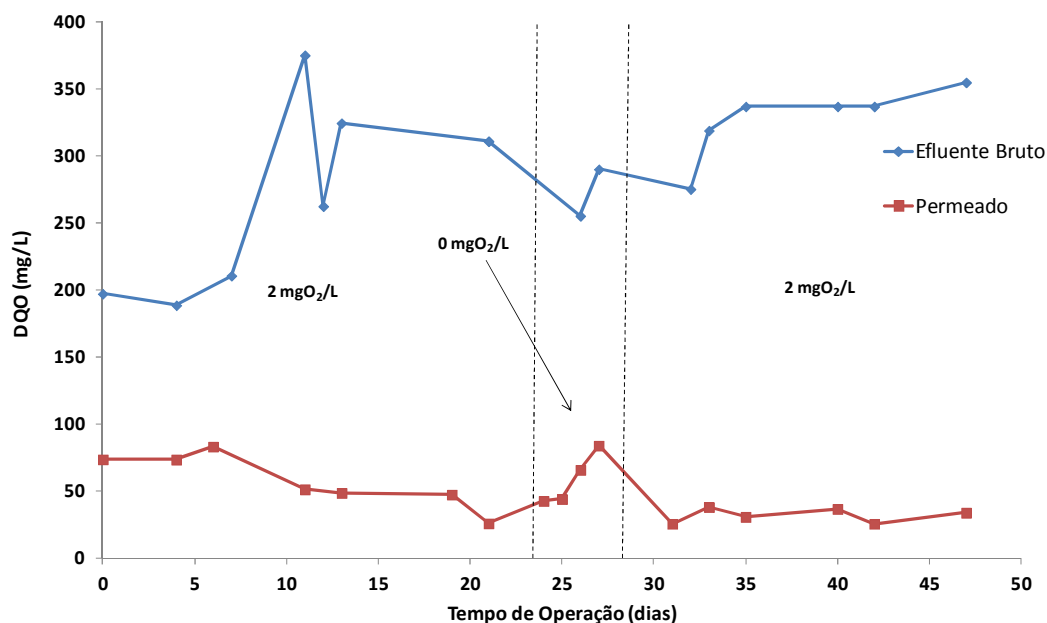


Figura 57: Concentração de DQO durante e após a segunda etapa do estudo de OD.

A Figura 58 apresenta o comportamento da concentração de nitrogênio amoniacal durante e após a realização da segunda etapa do estudo da influência do OD.

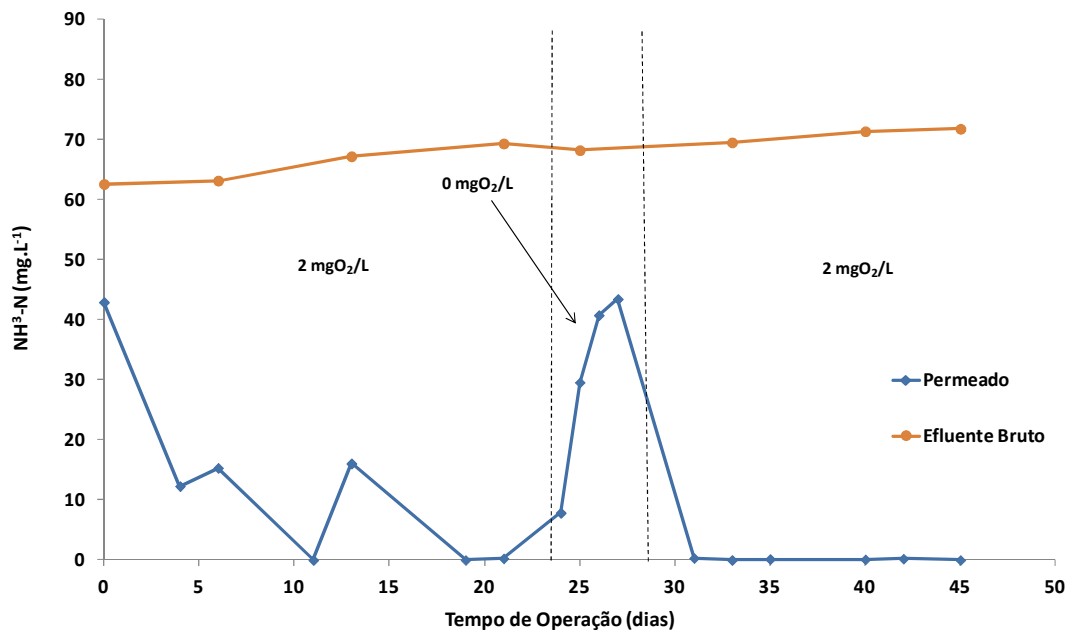


Figura 58: Concentração de nitrogênio amoniacal durante e após a segunda etapa do estudo de OD.

Através da Figura 58, verificou-se que, da mesma forma como ocorreu com a eficiência de remoção de matéria orgânica, após quatro dias do reestabelecimento da concentração de $2 \text{ mgO}_2/\text{L}$ houve a recuperação da eficiência de utilização de nitrogênio amoniacal, resultando em um permeado com concentrações aproximadamente nulas desta espécie de nitrogênio. Ainda, pode-se observar que a recuperação das eficiências de remoção de DQO e de nitrogênio amoniacal ocorreu com maior rapidez do que a recuperação da filtrabilidade da biomassa para o mesmo período.

4.3.1.6 Tamanho de floco

A Figura 59 apresenta a variação do tamanho de flocos ao longo de todo o período do estudo. Os primeiros dois meses de estudo foram concluídos no dia 17 de fevereiro de 2012. A repetição da semana com concentração de OD igual a 0 mg/L iniciou-se no dia 07 de maio de 2012. Por esta razão, são também apresentados neste gráfico os tamanhos de flocos obtidos no intervalo destas datas.

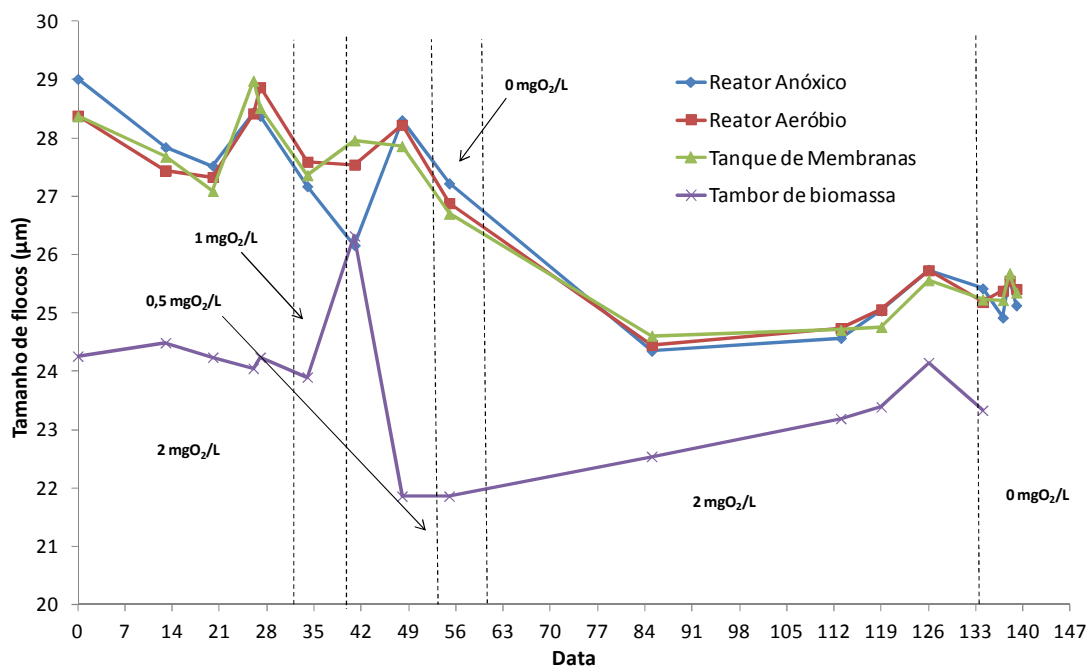


Figura 59: Tamanho médio dos flocos durante a primeira e a segunda etapa do estudo de OD.

Pode-se observar, analisando a Figura 59, que o tamanho médio dos flocos começou a diminuir com a redução da concentração de OD do reator aeróbio de 2 mgO₂/L para 1 mgO₂/L, realizada em 23 de janeiro de 2012. Entretanto, foram obtidas correlações estatísticas baixas, da ordem de 0,5, entre o tamanho médio dos flocos e a concentração de OD. Wilén & Balmér (1999) verificaram a inexistência de uma correlação clara entre o tamanho médio de floco e a concentração de OD no estudo do efeito da variação destas concentrações em sistemas de lodos ativados. Entretanto, os autores observaram a presença de flocos maiores em concentração de OD mais elevadas.

Após aproximadamente 80 dias de operação, o sistema começou a operar com biomassa nova, enviada pela REVAP no início de março. O atraso para o reinício da operação ocorreu em função de problemas com a ambientação da biomassa enviada e manutenção da unidade experimental. Pode-se observar que o tamanho de floco da biomassa nova é inferior à biomassa utilizada anteriormente. Nesta segunda etapa de operação houve um pequeno aumento do tamanho de floco com a ausência de OD, e a variação deste parâmetro ao longo da semana de estudo foi pequena.

De acordo com Ji & Zhou (2006) as correlações obtidas entre o tamanho médio de floco e as concentrações de OD ocorrem devido à redução ou ao aumento da tensão de cisalhamento provocada pela aeração, ou seja, o aumento da intensidade de aeração causa também o aumento

das tensões de cisalhamento e, portanto a diminuição do tamanho dos flocos. Provavelmente, durante este estudo, a manutenção da aeração no interior do tanque de membranas fez com que tal associação não fosse observada.

As correlações estabelecidas entre o tamanho de floco e COV; taxa de utilização de substrato (U); relação alimento-microrganismo (A/M); CNV e relação nitrogênio-microrganismo (N/M) e realizadas entre o percentual de remoção de matéria orgânica, COV e relação A/M, para os dois primeiros meses do estudo de OD, são apresentadas na Tabela 33. Para este período, verificou-se a existência de correlação entre relação alimento-microrganismo e taxa de utilização de substrato e uma correlação fraca entre tamanho de floco e a carga nitrogenada volumétrica.

Tabela 33: Correlações estabelecidas para a primeira etapa do estudo de OD.

| Parâmetros Correlacionados | Correlações |
|----------------------------|-------------|
| r TF x COV | 0,021 |
| r TF x U (DQO) | -0,125 |
| r TF x A/M | 0,271 |
| r TF x CNV | 0,529 |
| r TF x N/M | 0,372 |
| rRMO x COV | 0,375 |
| rRMO x A/M | -0,359 |
| rA/M x U | 0,819 |

4.3.1.7 EPS e hidrofobicidade

As Figuras 60, 61, e 62 apresentam as concentrações presentes de substâncias semelhantes a proteínas, carboidratos e ácidos húmicos; constituintes das frações solúveis, fracamente e fortemente ligadas das substâncias poliméricas extracelulares (EPS), para o reator anóxico durante a primeira etapa do estudo de OD.

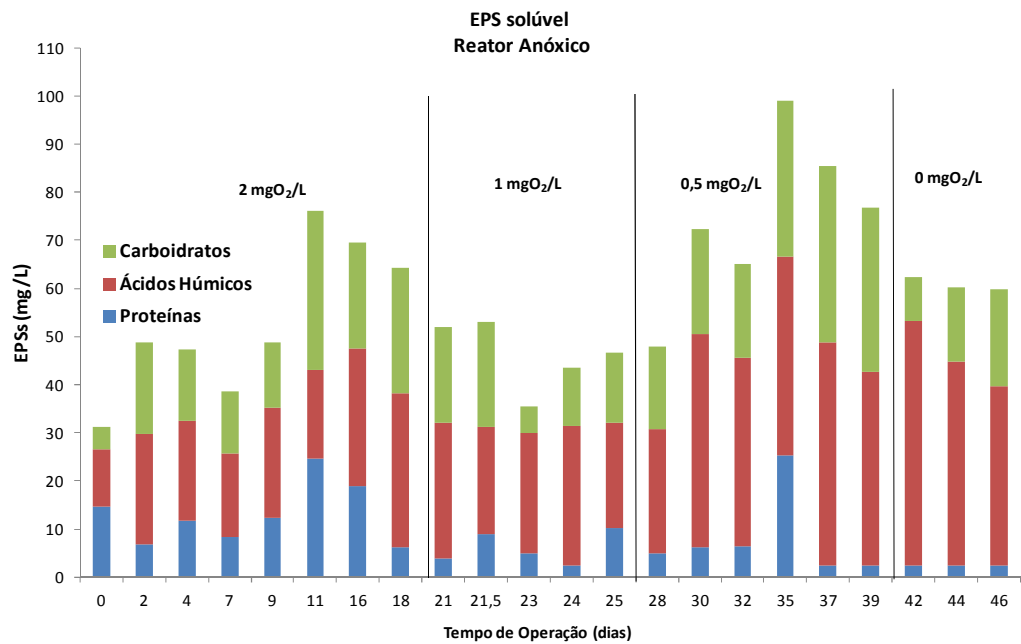


Figura 60: EPS solúvel presente no reator anóxico – primeira etapa do estudo de OD.

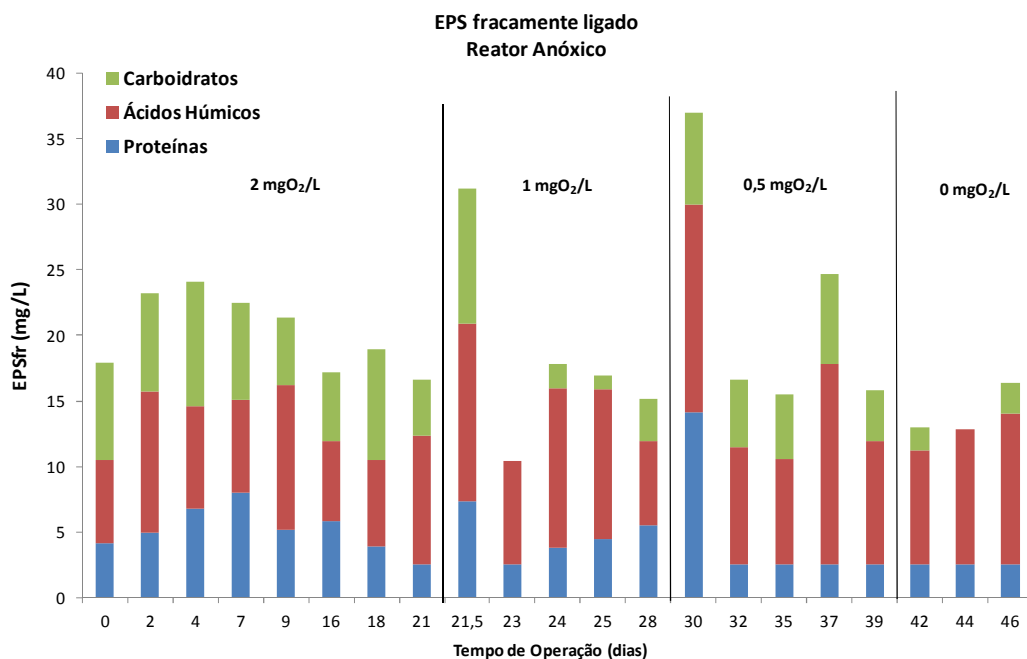


Figura 61: EPS fracamente ligado presente no reator anóxico – primeira etapa do estudo de OD.

Uma grande variedade de polímeros extracelulares pode ser encontrada no *liquor* de lodos ativados, resultantes do tratamento biológico do efluente. As substâncias poliméricas extracelulares (EPS) são formadas pela secreção natural das bactérias, pela lise celular e pela hidrólise de produtos. As proteínas, os carboidratos e os ácidos húmicos são os componentes que aparecem em maior quantidade nestas substâncias (LASPIDOU; RITMAN, 2002),(LIU;FANG,

2002), (ROJAS et al., 2005). Conforme Ji & Zhou (2006) as taxas de aeração influenciam a quantidade e a composição das frações solúveis, fracamente e fortemente ligadas das EPS.

Obteve-se uma correlação direta e média de aproximadamente 0,51, entre a concentração de proteínas presentes na fração solúvel do EPS presente no reator anóxico e a concentração de oxigênio dissolvido no interior do reator aeróbio. Entretanto, verificou-se a existência de uma correlação forte e indireta, de aproximadamente -0,82, entre a concentração de ácidos húmicos presente nesta fração e a concentração de OD do reator aeróbio (Figura 60).

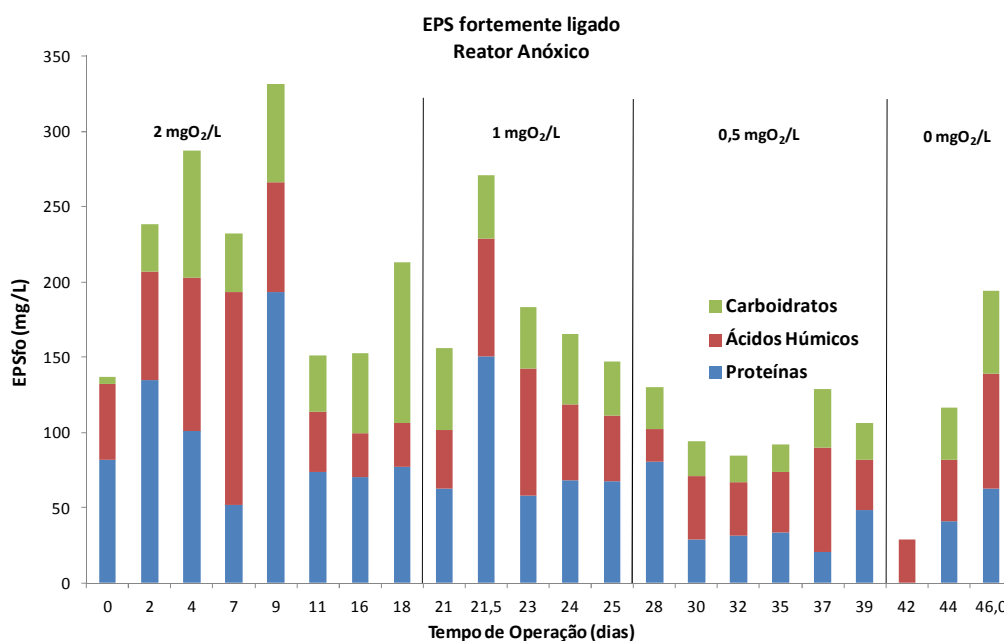


Figura 62: EPS fortemente ligado presente no reator anóxico – primeira etapa do estudo de OD.

Conforme a Figura 60, os ácidos húmicos são, em geral, predominantes na fração solúvel de EPS no interior do reator anóxico. Da mesma forma, verificou-se que para a fração de EPS fracamente ligada presente neste reator a predominância é também dos ácidos húmicos. Entretanto, para a fração de EPS fortemente ligada no interior do reator anóxico, em geral, observou-se a predominância das proteínas. Resultados similares foram obtidos por Lovatel (2011) no tratamento de efluente de refinaria de petróleo oriundo da REPAR em uma unidade experimental de MBR.

Ainda, obteve-se uma correlação direta e média de aproximadamente 0,57, entre a concentração de proteínas da fração fortemente ligada do EPS presente no reator anóxico com a concentração de oxigênio dissolvido do reator aeróbio.

As Figuras 63, 64, e 65 apresentam as concentrações das frações de EPS no interior do reator aeróbio durante a primeira etapa do estudo de OD.

Conforme a Figura 63, verificou-se que em dezenove das vinte e duas extrações de EPS solúvel para o reator aeróbio os ácidos húmicos predominaram. No entanto, Frolund et al. (1996), identificaram a composição das substâncias extracelulares poliméricas e verificaram, que em geral, as proteínas são as principais constituintes das EPSs. Ainda, conforme Sponza (2003), sabe-se que a composição do EPS depende principalmente do tipo de efluente e das condições operacionais da planta de tratamento. Ainda, observou-se que a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido no reator provocou o aumento da concentração de ácidos húmicos nesta fração de EPS.

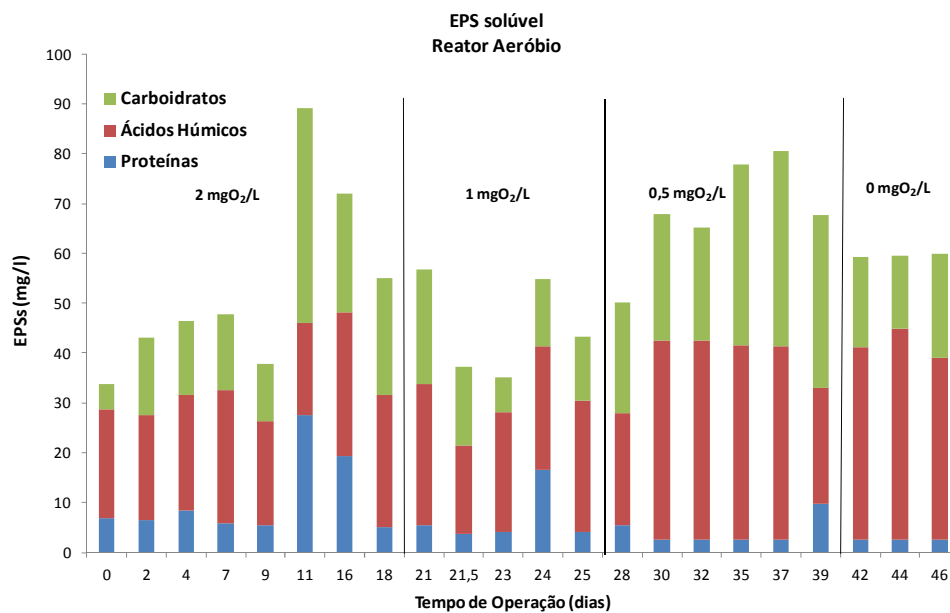


Figura 63: EPS solúvel presente no reator aeróbio – primeira etapa do estudo de OD.

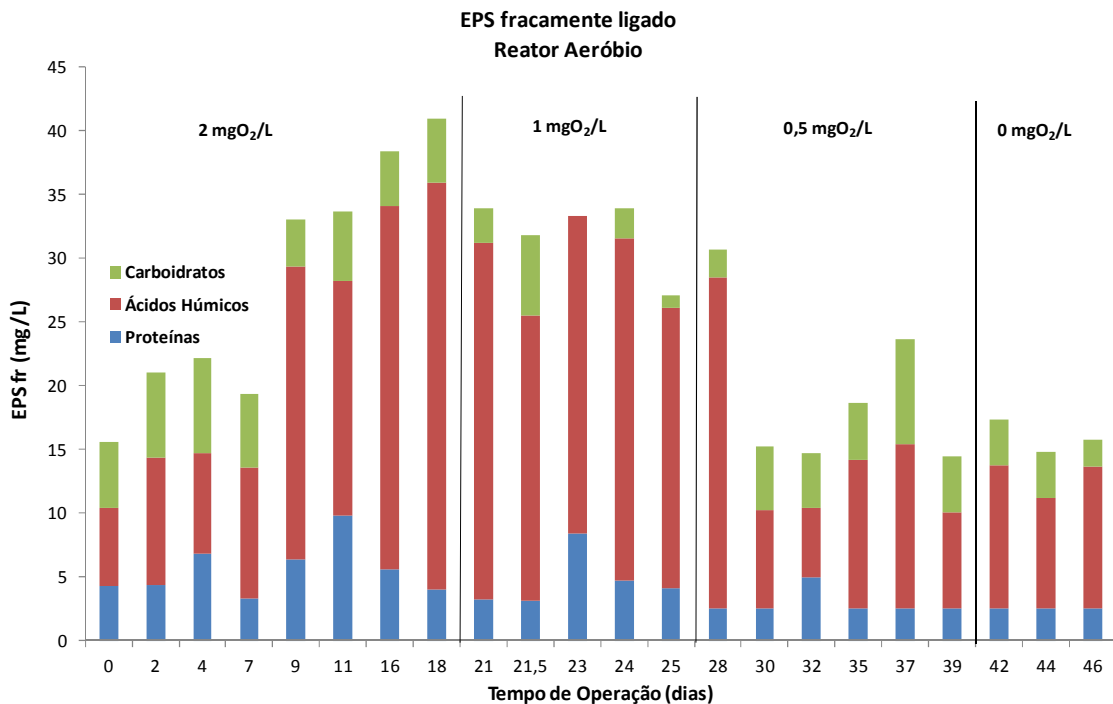


Figura 64: EPS fracamente ligado presente no reator aeróbio – primeira etapa do estudo de OD.

Analogamente à fração solúvel de EPS do reator aeróbio, de acordo com a Figura 64, verificou-se a predominância de ácidos húmicos na fração fracamente ligada de EPS no interior deste reator. Das vinte e duas amostras analisadas, vinte apresentaram tal predominância. Entretanto, observou-se a diminuição da concentração de ácidos húmicos, e por consequência, a diminuição da concentração de EPS fracamente ligado, com a redução da concentração de oxigênio dissolvido no reator. Observou-se a existência de uma correlação indireta de aproximadamente -0,71 entre a concentração de ácidos húmicos da fração solúvel do EPS presente no reator aeróbio e a concentração de OD utilizada no reator.

Verificou-se, ainda, que a redução da aeração provocou a diminuição da concentração de proteínas e o aumento da concentração de carboidratos na fração solúvel das EPS. Obteve-se uma correlação média direta de 0,57 entre a concentração de proteínas da fração solúvel de EPS no reator aeróbio e a concentração de oxigênio dissolvido aplicado ao mesmo. Resultados similares foram obtidos por Ji & Zhou (2006), aonde o aumento da aeração provocou o aumento da concentração de proteínas e a diminuição da concentração de carboidratos no EPS solúvel.

Conforme Liao et al. (2001) a modificação repentina da concentração de EPS pode ser ocasionada por modificações na velocidade de crescimento dos microrganismos presentes e na comunidade microbológica.

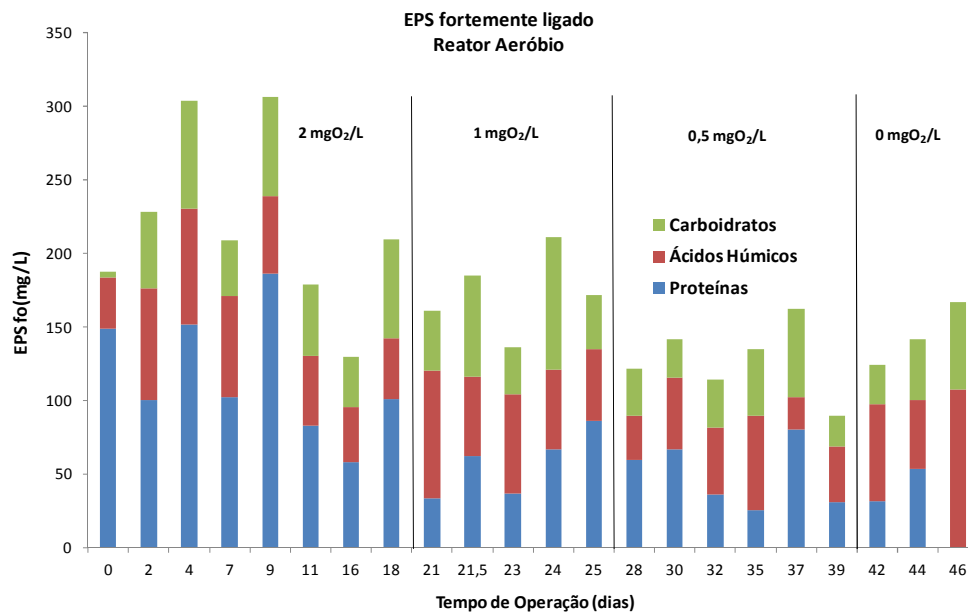


Figura 65: EPS fortemente ligado presente no reator aeróbio – primeira etapa do estudo de OD.

Da mesma forma como observado no interior do reator anóxico, na fração fortemente ligada de EPS no interior do reator aeróbio a predominância é das proteínas. Neste caso, das vinte e duas amostras analisadas, treze apresentam concentrações mais elevadas de proteínas. Verificou-se, ainda, que as maiores concentrações de EPS fortemente ligado foram obtidas com as maiores concentrações de oxigênio dissolvido no interior do reator, obtendo-se uma correlação estatística direta de aproximadamente 0,72 entre os dois parâmetros.

As Figuras 66 e 67 apresentam o comportamento da concentração de EPS total (somatório das frações solúveis, fracamente e fortemente ligadas) para o reator anóxico e para o reator aeróbio durante a primeira etapa do estudo de OD. Verificou-se que a concentração de EPS presente no reator anóxico apresentou um comportamento muito similar ao da concentração de EPS no interior do reator aeróbio. Por esta razão, não foi possível estabelecer, durante esta etapa, uma tendência de maior ou de menor produção de EPS nas condições anóxicas ou aeróbias. Ainda, conforme o esperado, verificou-se a predominância da fração de EPS fortemente ligada em todas as amostras.

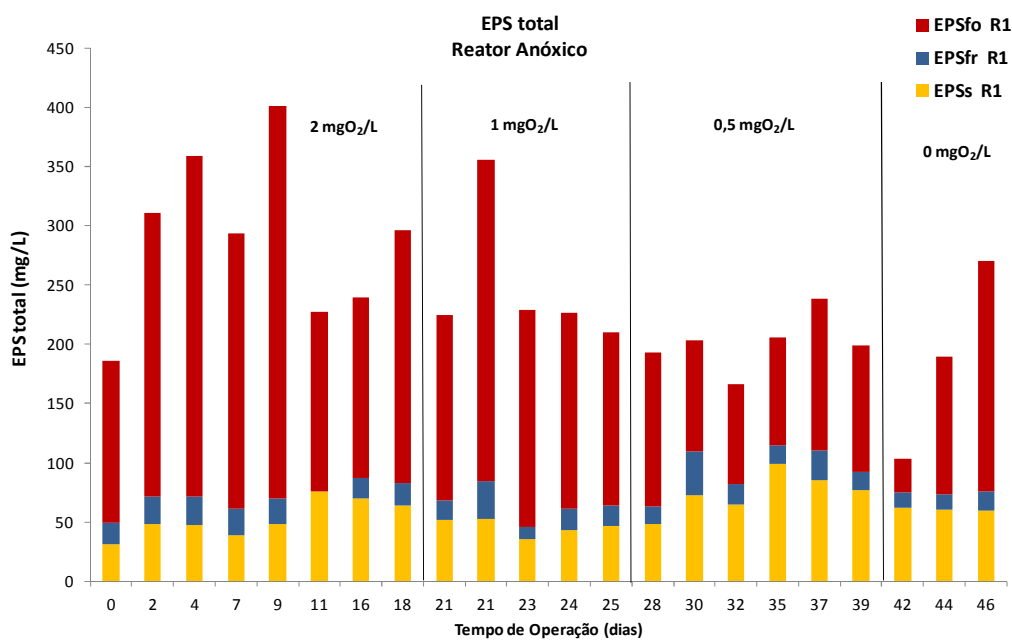


Figura 66: EPS total presente no reator anóxico – primeira etapa do estudo de OD.

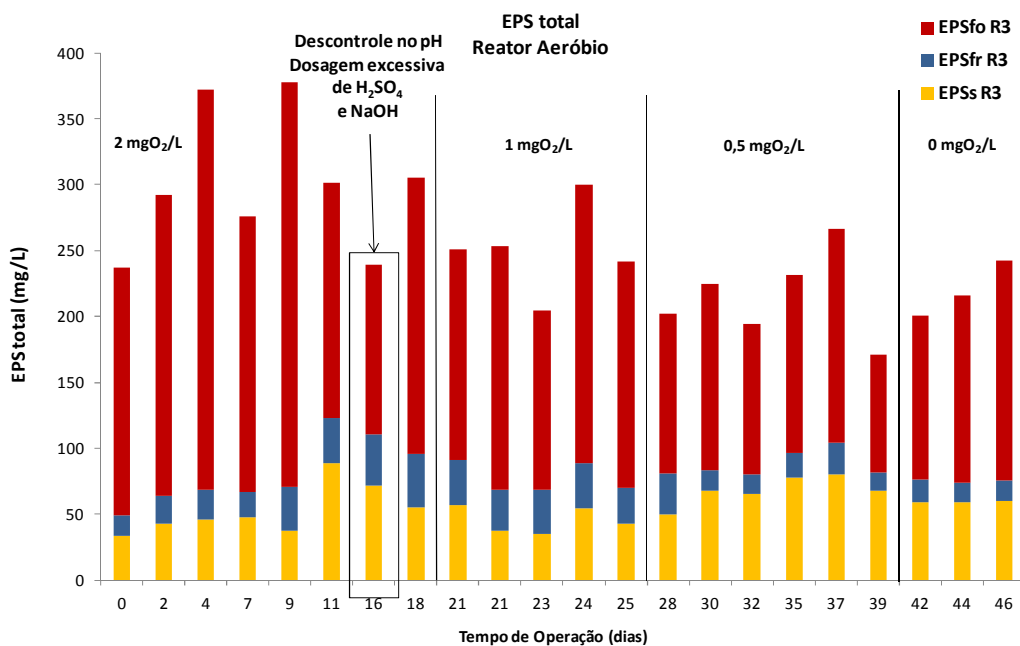


Figura 67: EPS total presente no reator aeróbio – primeira etapa do estudo de OD.

Conforme Arabi & Nakhla (2009) o efeito das condições anóxicas na produção de EPS é controverso. Uma das principais diferenças entre o comportamento dessas concentrações nos dois reatores é referente ao descontrole de dosagem de ácido e base, ocorrido no reator aeróbio após 16 dias de operação. Este descontrole provocou a extravasão da biomassa presente no reator e a diminuição da concentração de EPS no mesmo (Figura 66 e 67). Ribonson et al. (1984),

mostraram que a produção de EPS é inversamente proporcional à velocidade específica de crescimento dos microrganismos.

As Figuras 68, 69, e 70 apresentam o perfil de concentrações das frações dos EPS presentes no interior do tanque de membranas no decorrer da primeira etapa do estudo de OD.

De acordo com a Figura 68, pode-se verificar que ocorreu a diminuição da concentração de EPS solúvel com a redução da concentração de $2 \text{ mgO}_2/\text{L}$ para $1 \text{ mgO}_2/\text{L}$. Ainda, observou-se que a fração de proteínas presentes no EPS solúvel do tanque de membranas apresentou uma diminuição significativa de sua concentração com a redução da concentração de OD, permanecendo aproximadamente constante após a sua redução. Obteve-se uma correlação estatística direta e média de 0,62 e uma correlação indireta de aproximadamente -0,73 entre a concentração de proteínas e a concentração de ácidos húmicos desta fração, respectivamente, e a concentração de oxigênio dissolvido no reator aeróbio.

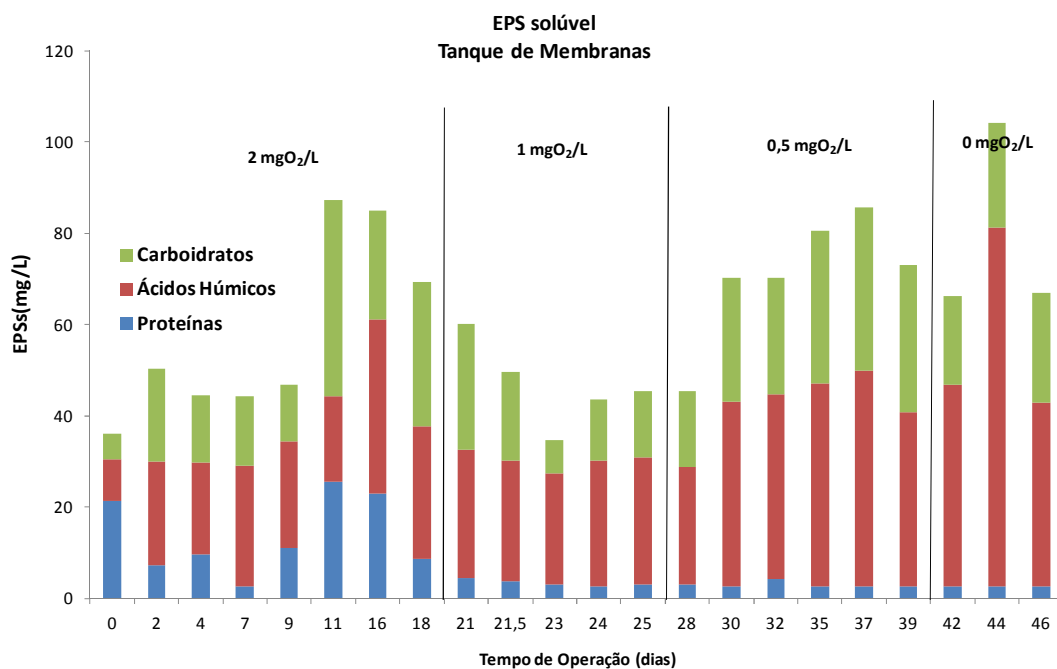


Figura 68: EPS solúvel presente no tanque de membranas – primeira etapa do estudo de OD.

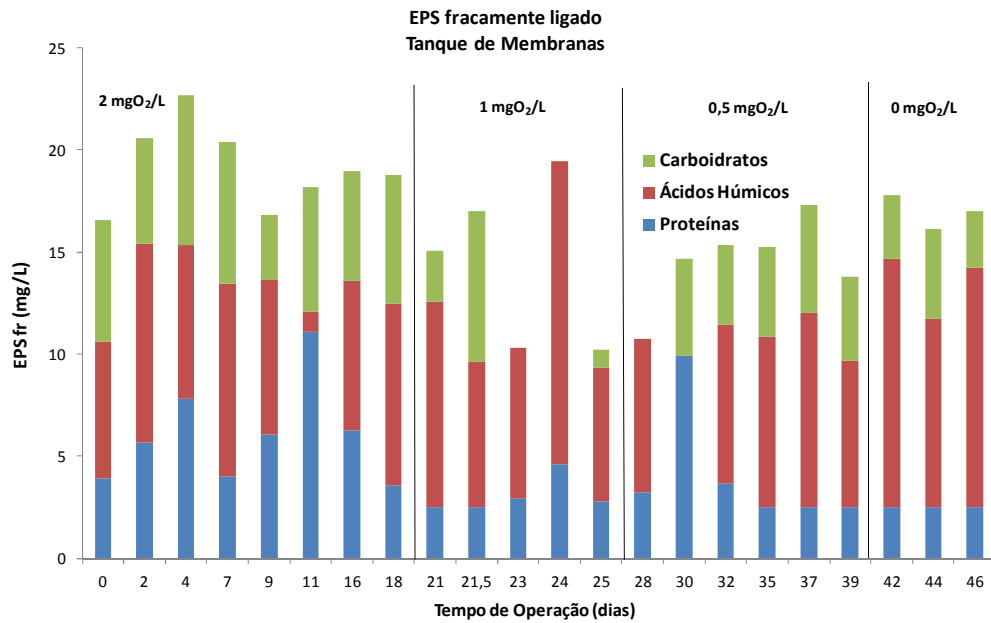


Figura 69: EPS fracamente ligado presente no tanque de membranas – primeira etapa do estudo de OD.

Analogamente ao observado nos demais reatores, verificou-se a existência de uma correlação estatística direta e média de aproximadamente 0,61 entre a concentração de proteínas da fração fortemente ligada presente no tanque de membranas e a concentração de OD utilizada no reator aeróbio, o que demonstra claramente a influência da inibição da nitrificação neste reator em todo o tratamento biológico realizado na unidade experimental.

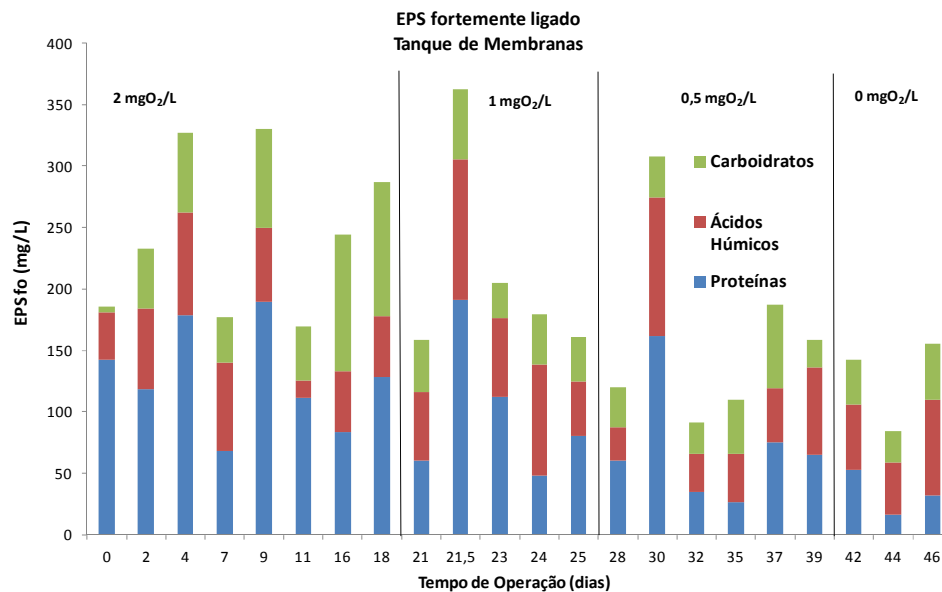


Figura 70: EPS fortemente ligado presente no tanque de membranas – primeira etapa do estudo de OD.

O comportamento da concentração de EPS solúvel no permeado durante a primeira etapa do estudo de oxigênio dissolvido é apresentado na Figura 71.

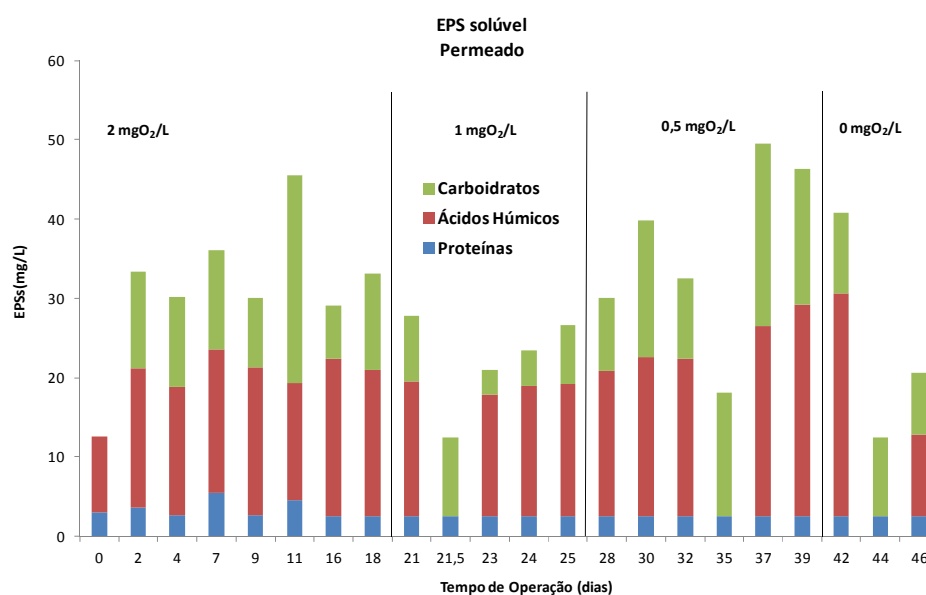


Figura 71: EPS solúvel presente no permeado – primeira etapa do estudo de OD.

De acordo com a Figura 71, das vinte e duas amostras de EPS solúvel presente no tanque de membranas, vinte apresentaram predominância de ácidos húmicos em sua constituição. Analogamente, para as extrações de EPS solúvel no permeado verificou-se que dezoito amostras apresentaram predominância de ácidos húmicos e apenas quatro apresentaram predominância de carboidratos.

A tendência de preponderância de substâncias semelhantes a ácidos húmicos foi também observada nas frações fracamente e fortemente ligadas do tanque de membranas. Do total de vinte e duas amostras de extração de EPS fracamente ligado e de EPS fortemente ligado presentes no tanque de membranas, dezoito apresentaram predominância de ácidos húmicos.

Em geral, observou-se a diminuição da concentração de proteínas em todas as frações de EPS e no interior dos três reatores da unidade experimental. Conforme Frolund et al. (1996) e Sponza (2002), o decréscimo na concentração de proteínas causa o enfraquecimento dos flocos e por consequência a diminuição de seu diâmetro, o que pode também explicar a diminuição do tamanho médio de flocos verificada anteriormente.

Através da comparação das concentrações de EPS solúvel obtidas para o tanque de membranas e para o permeado pode-se ainda verificar que, para todas as amostras a concentração da fração solúvel de EPS do tanque de membranas era superior à concentração obtida no permeado. Este resultado era esperado, uma vez que parte desta fração é retida pelas membranas, havendo sua acumulação no interior deste reator. Segundo Kimura et al. (2005) a

presença de concentrações elevadas de EPS solúvel provocam o aumento significativo da ocorrência de *fouling* nas membranas. Entretanto, conforme Chu & Li (2005) e Lesjean et al. (2005), os ácidos húmicos e substâncias com moléculas pequenas permeam pela superfície das membranas, não sendo portanto responsáveis pelo aumento da ocorrência de *fouling*, ao contrário dos polissacarídeos, das proteínas e dos colóides orgânicos, que são retidos completamente.

Ainda, Jefferson et al. (2004) e Ji & Zhou (2006), acreditam que a composição das substâncias poliméricas extracelulares é mais importante para a ocorrência de *fouling* nas membranas do que a concentração de EPS presente.

A produção e o acúmulo de EPS em sistemas MBRs são processos complexos, e segundo Chang & Lee (1998), Rosenberger & Kraume (2003) e Rojas et al. (2005), podem ser influenciados por vários fatores, como tensões de cisalhamento, carga orgânica aplicada, composição do substrato, concentração de SSV, concentração de EPS solúvel, propriedades das membranas, entre outros.

A Figura 72 apresenta a relação entre a concentração de DQO do permeado e a concentração da fração solúvel do EPS presente no tanque de membranas durante a primeira etapa do estudo de OD.

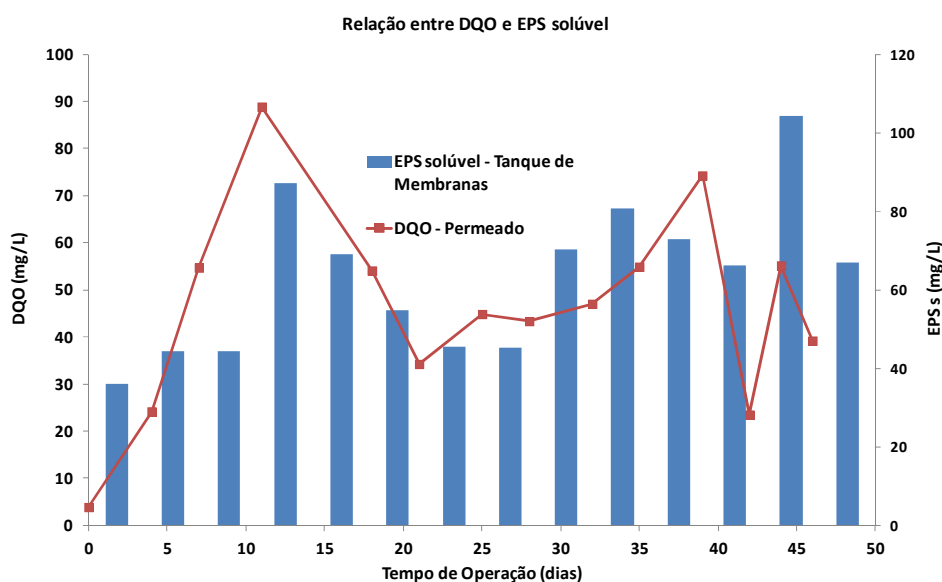


Figura 72: Relação obtida entre a concentração de DQO do permeado e o EPSs no tanque de membranas – primeira etapa do estudo de OD.

Obteve-se uma correlação estatística direta de aproximadamente 0,63 entre a concentração de DQO no permeado e a concentração de EPS solúvel no interior do tanque de

membranas. Esta correlação direta média pode ser também observada na Figura 72. Conforme Ji & Zhou (2006), esta correspondência ocorre porque a diminuição da concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV), que representam a biomassa, juntamente com a lise celular provoca o aumento da concentração de EPS solúvel no meio. A diminuição da concentração de SSV, por sua vez, também provoca o aumento da concentração de DQO do permeado.

Apesar das elevadas concentrações de EPS total (Figura 73) e das concentrações observadas da fração solúvel presentes no tanque de membranas, em função da predominância de ácidos húmicos em sua constituição, o aumento da ocorrência de *fouling* motivado pela presença destas substâncias não é esperado. Esta afirmação foi confirmada posteriormente através da obtenção dos gráficos de desempenho hidrodinâmico dos módulos de membrana (Figuras 98 até 109).

Rojas et al. (2005), em experimentos com MBRs tratando efluente sintético, mostraram a ocorrência do acúmulo de EPS solúvel no interior do tanque de membranas, o que provoca a resistência ao fluxo nas membranas. Conforme Zhang et al. (2008), o aumento da resistência ao fluxo provocado pelo aumento do *fouling* ocorre devido à formação de uma camada de biofilme na superfície das membranas. Esta camada, por sua vez, é formada devido a presença de dos EPS, que cercam os microrganismos.

A Figura 73 apresenta a concentração total de EPS no interior do tanque de membranas durante a primeira etapa do estudo de OD.

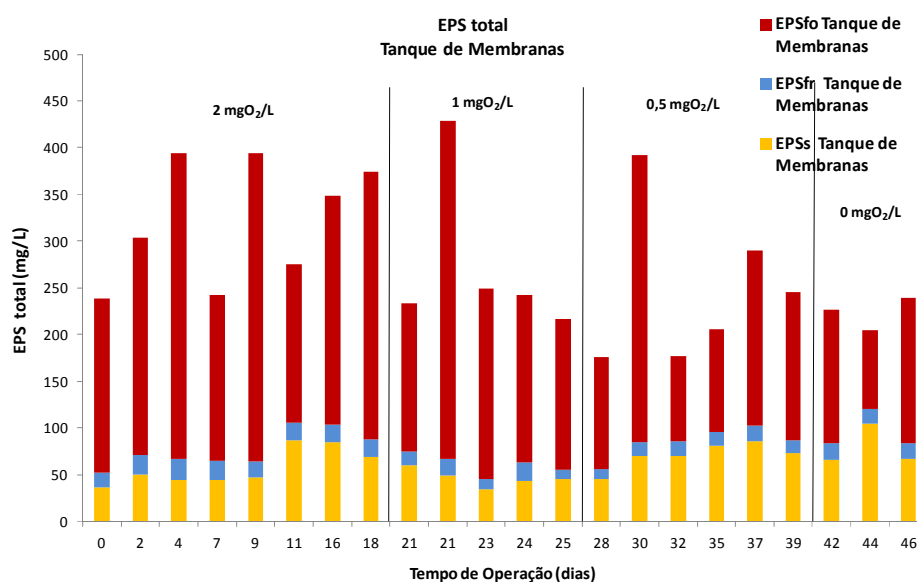


Figura 73: EPS total presente no tanque de membranas – primeira etapa do estudo de OD.

Para o tanque de membranas, a Figura 74 ilustra que a fração de EPS fortemente ligada se sobrepõe as demais frações de EPS. O mesmo comportamento foi observado nos demais reatores.

Conforme as Figuras 66, 67 e 73, que apresentam o comportamento das concentrações de EPS total no interior dos reatores, verificou-se que as menores concentrações de EPS foram obtidas na primeira semana do estudo. Durante esta primeira semana a unidade experimental operou com a menor relação A/M, aproximadamente 0,057 kgDQO/kgSSV.d aplicada. De acordo com Dvorak et al. (2011), as concentrações de EPS diminuem com a diminuição da relação A/M, com o aumento da viscosidade e com a diminuição das tensões de cisalhamento provocadas pela aeração.

A Tabela 34 apresenta as correlações estabelecidas entre a filtrabilidade de cada reator e a concentração de EPS total nos mesmos ao longo da primeira etapa do estudo de OD.

Tabela 34- Correlações entre a concentração de EPS e a filtrabilidade durante a primeira etapa do estudo de OD.

| Parâmetros | Correlação |
|--|------------|
| r EPS t x Filtrabilidade Reator Anóxico | 0,040 |
| r EPS t x Filtrabilidade Reator Aeróbio | -0,753 |
| r EPS t x Filtrabilidade Tanque de Membranas | -0,025 |

Conforme alguns autores, o aumento das concentrações de EPS pode ser correlacionado com a diminuição da filtrabilidade e da sedimentação do lodo (AL-HALBOUNI et al., 2008), (BARKEY; STUCKEY, 1999).

Evenblij (2006) observou durante seus experimentos com três MBRs pilotos de que a diminuição na filtrabilidade ocorreu em paralelo com o aumento da concentração de EPS na fase líquida. Da mesma forma, autores como Nagaoka et al. (1996); Kim et al. (2001) e Rosenberger & Kraume (2002) também verificaram a diminuição da filtrabilidade com o aumento da concentração de EPS no meio líquido.

Conforme a Tabela 35 e a Figura 74, obteve-se correlação inversa entre a concentração de EPS e a filtrabilidade do reator aeróbio, porque durante a primeira etapa do estudo de OD modificou-se apenas as condições operacionais de aeração deste reator, o que provavelmente ocasionou a diminuição da produção de EPS pela ocorrência do *stress* ambiental. Neste reator, da mesma forma como verificado pelos autores citados anteriormente, o aumento observado na filtrabilidade foi correspondente à diminuição na concentração de EPS.

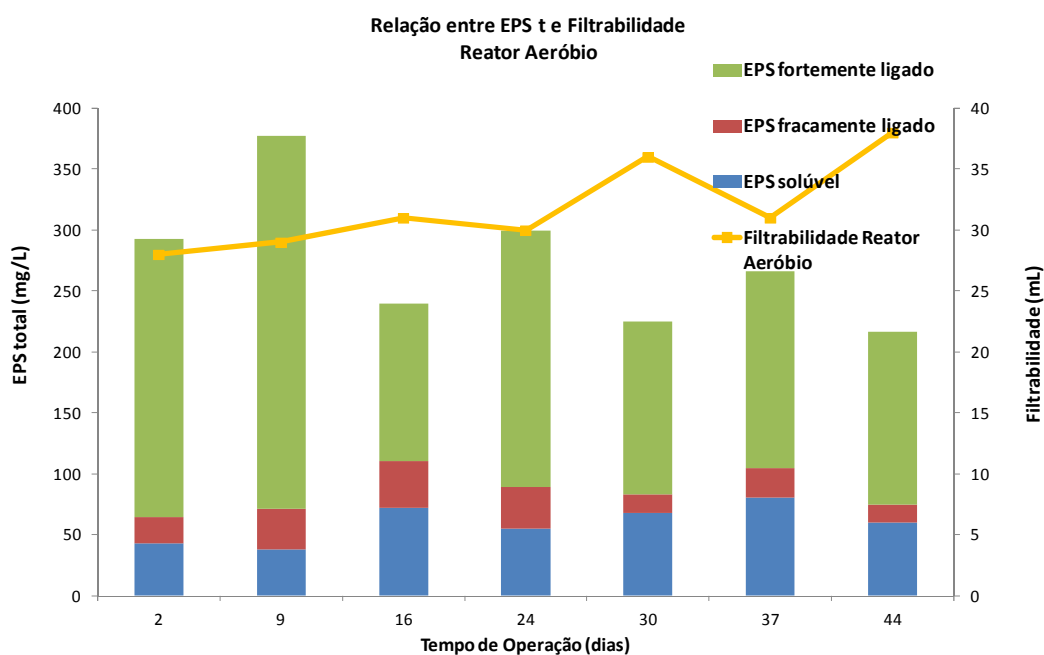


Figura 74: Relação entre a concentração de EPS total e a filtrabilidade do reator aeróbio durante a 1ª etapa.

A Tabela 35 apresenta os resultados das correlações estatísticas estabelecidas entre as concentrações das diferentes frações de EPS e parâmetros como a concentração de oxigênio dissolvido (OD) no reator aeróbio, o tamanho de floco (TF) e a concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) em cada reator.

Tabela 35: Correlações estabelecidas com EPS para a primeira etapa do estudo de OD.

| Parâmetros | Correlação | Parâmetros | Correlação |
|------------------------------------|---------------|-----------------------------------|---------------|
| r EPS s x OD Reator Aeróbio | -0,305 | r EPS s x TF Reator Anóxico | 0,192 |
| r EPS fr x OD Reator Aeróbio | 0,506 | r EPS fr x TF Reator Anóxico | -0,503 |
| r EPS fo x OD Reator Aeróbio | 0,642 | r EPS fo x TF Reator Anóxico | 0,252 |
| r EPS total x OD Reator Aeróbio | 0,661 | r EPS t x TF Reator Anóxico | 0,270 |
| r EPS s x SSV Reator Anóxico | -0,617 | r EPS s x TF Reator Aeróbio | 0,612 |
| r EPS fr x SSV Reator Anóxico | 0,112 | r EPS fr x TF Reator Aeróbio | 0,594 |
| r EPS fo x SSV Reator Anóxico | 0,699 | r EPS fo x TF Reator Aeróbio | -0,374 |
| r EPS s x SSV Reator Aeróbio | -0,761 | r EPS t x TF Reator Aeróbio | -0,159 |
| r EPS fr x SSV Reator Aeróbio | 0,035 | r EPS s x TF Tanque de Membranas | 0,041 |
| r EPS fo x SSV Reator Aeróbio | 0,755 | r EPS fr x TF Tanque de Membranas | 0,217 |
| r EPS s x SSV Tanque de Membranas | -0,839 | r EPS fo x TF Tanque de Membranas | 0,407 |
| r EPS fo x SSV Tanque de Membranas | 0,224 | r EPS t x TF Tanque de Membranas | 0,488 |
| r EPS fr x SSV Tanque de Membranas | 0,499 | | |

Foram obtidas correlações diretas médias entre as concentrações de OD e as frações de EPS fracamente e fortemente ligadas presentes no reator aeróbio e com a concentração de EPS total neste reator. Da mesma forma como observado na Tabela 36, Yigit et al. (2008), verificaram a existência de correlações médias e fracas entre a concentração de EPS e o tamanho dos flocos. Observou-se também a existência de correlação estatística indireta média entre a concentração de EPS solúvel e a concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) no interior do reator anóxico. Ainda, verificou-se a existência de correlações estatísticas forte, para todos os reatores, entre as concentrações de SSV e algumas frações de EPS.

Conforme Laspidou & Rittmann (2002) a fração solúvel do EPS é produzida através de uma variedade de processos biológicos, incluindo degradação de substrato e a lise celular. Portanto, a obtenção de correlações indiretas entre a concentração de SSV e a fração solúvel de EPS ocorre, uma vez que o aumento desta fração está associado com a lise celular e, desta forma, associado à diminuição da concentração de biomassa.

A Figura 75 apresenta a relação inversa verificada anteriormente entre a concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) e a concentração da fração solúvel de EPS presente no interior do tanque de membranas durante a primeira etapa do estudo de OD.

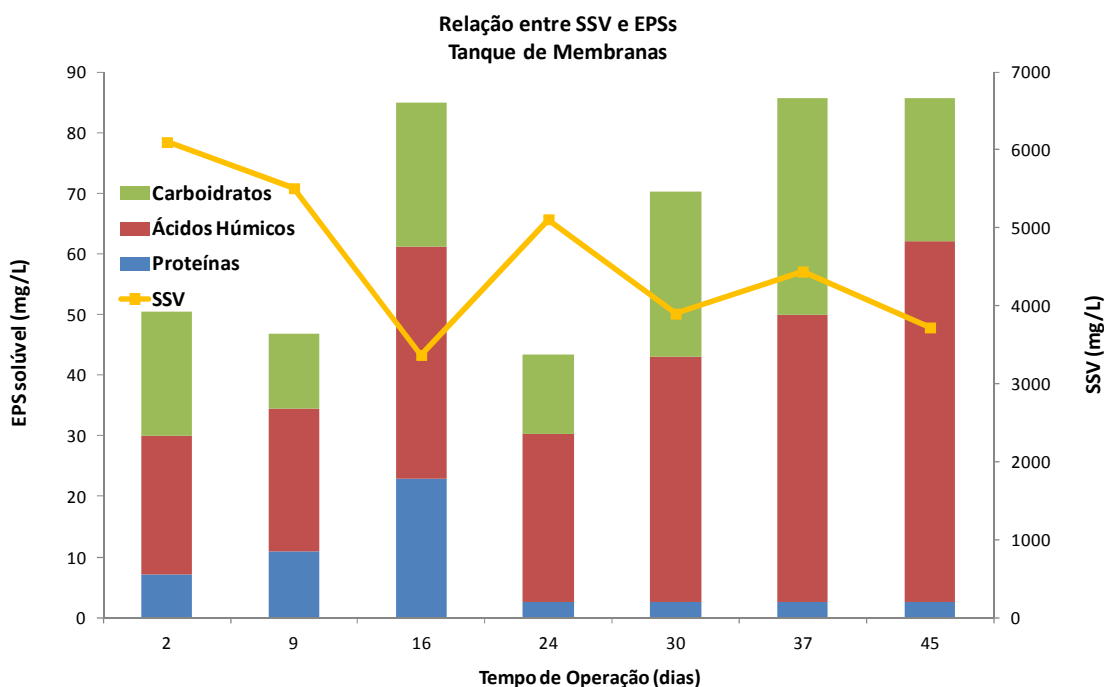


Figura 75: Relação entre a concentração de SSV e a concentração de EPS no tanque de membranas durante a primeira etapa do estudo de OD.

Liu & Fang (2003) e Urbain et al. (1993) verificaram que o aumento da hidrofobicidade de lodos ativados provoca o aumento a biofloculação, resultando em flocos maiores e mais permeáveis e portanto, Wisniewski & Grasmick (1998), reduzindo o efeito do *fouling* sobre as membranas. Entretanto, Le-Clech et al. (2006) verificaram o aumento da ocorrência de *fouling* com o aumento da hidrofobicidade dos flocos microbianos. Geng & Hall (2007), não observaram relação entre a ocorrência de *fouling* e a hidrofobicidade da biomassa.

De acordo com Chang & Lee (1998) e Arabi & Nakhla (2008), essas contradições ocorrem principalmente porque apesar do aumento da hidrofobicidade provocar o aumento da biofloculação, também provoca o aumento da deposição da biomassa na superfície das membranas. Então, apesar de o aumento no tamanho de flocos diminuir, a ocorrência de *fouling* como resultado da diminuição da resistência hidráulica, o aumento da deposição de biomassa sobre as membranas intensifica o *fouling* aumentando a resistência ao fluxo.

A Figura 76 apresenta o perfil da hidrofobicidade da biomassa contida no interior do tanque de membranas para a primeira etapa do estudo.

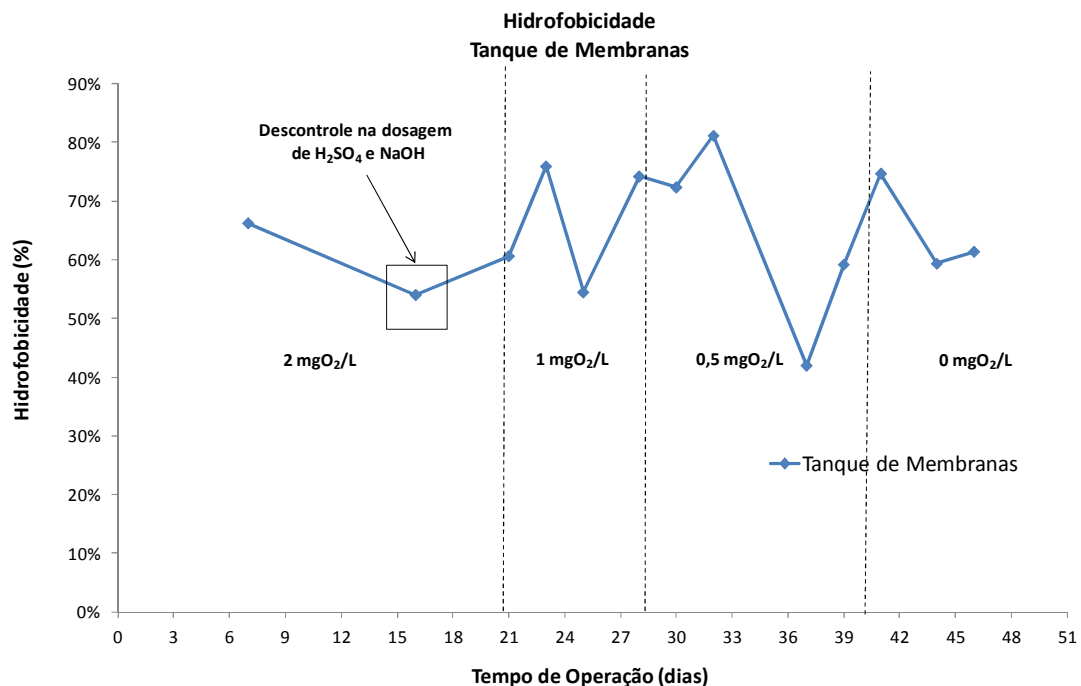


Figura 76: Comportamento da hidrofobicidade durante a primeira etapa do estudo de OD.

Conforme demonstrado na Figura 76 o valor da hidrofobicidade da biomassa contida no tanque de membranas variou de aproximadamente 42% à aproximadamente 81%. O valor médio de hidrofobicidade obtido para o período é de 66%. O menor valor de hidrofobicidade ocorreu

nove dias após a redução da concentração de oxigênio dissolvido no reator aeróbio de 1 mgO₂/L para 0,5 mgO₂/L. Em contrapartida, o maior valor de hidrofobicidade (81,2%) também foi obtido com 0,5 mgO₂/L, cinco dias após a modificação desta concentração. Observou-se, ainda, que a diminuição da concentração de sólidos suspensos voláteis, em função do descontrole na dosagem de ácido e base na unidade experimental, provocou uma diminuição de aproximadamente 12,3% na hidrofobicidade (em destaque). Obteve-se uma correlação de -0,197 entre a concentração de OD no reator aeróbio e a hidrofobicidade. Este valor indica que não houve relação entre a variação dos dois parâmetros. A Tabela 36 apresenta as correlações estabelecidas entre a concentração das frações de EPS e a hidrofobicidade do tanque de membranas.

Tabela 36: Correlações estabelecidas entre EPS e hidrofobicidade na 1ª etapa do estudo de OD.

| Parâmetros Correlacionados | Correlação | Parâmetros Correlacionados | Correlação |
|--|------------|---|------------|
| r EPS s x Hidrofobicidade Tanque de Membranas | -0,363 | r EPS fo x Hidrofobicidade Tanque de Membranas | -0,047 |
| r EPS fr x Hidrofobicidade Tanque de Membranas | 0,111 | r EPS total x Hidrofobicidade Tanque de Membranas | -0,143 |

As Figuras 77, 78, e 79 apresentam as concentrações das substâncias constituintes das frações de EPS presentes no reator anóxico durante a segunda etapa do estudo de OD.

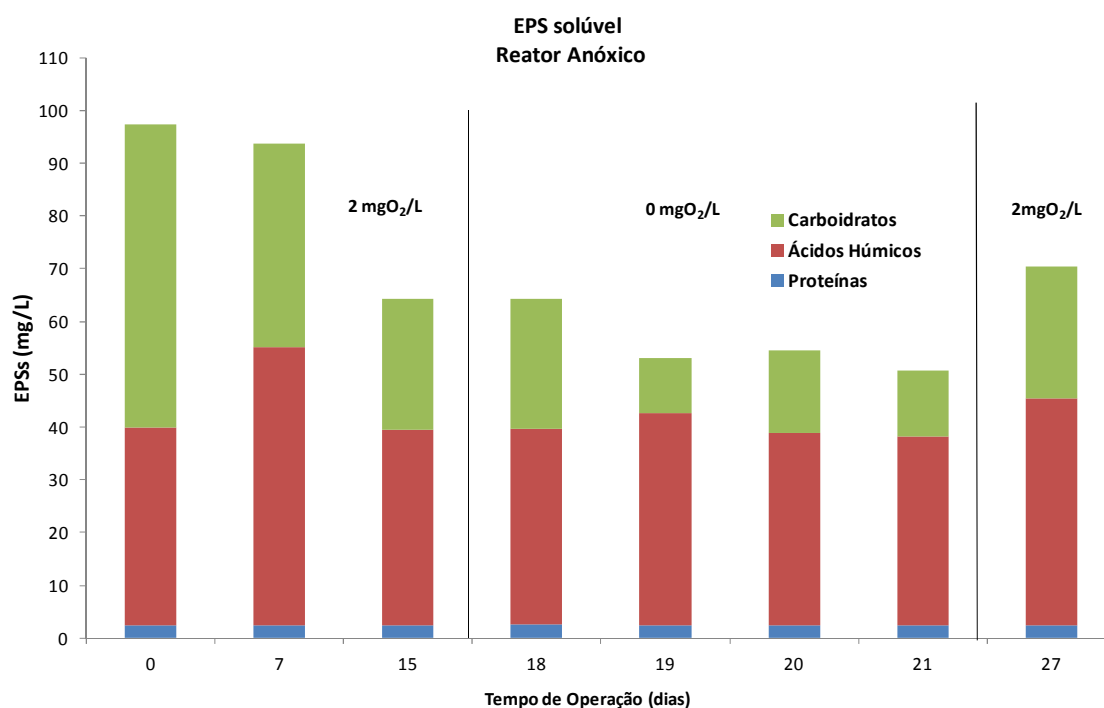


Figura 77: EPS solúvel presente no reator anóxico – segunda etapa do estudo de OD.

Verificou-se que a concentração de carboidratos na fração de EPS solúvel presente no reator anóxico diminuiu durante a ausência de OD na unidade experimental. Obteve-se, portanto, uma correlação direta de aproximadamente 0,78 entre a concentração de carboidratos da fração solúvel de EPS no interior do reator anóxico e a concentração de oxigênio dissolvido na unidade experimental.

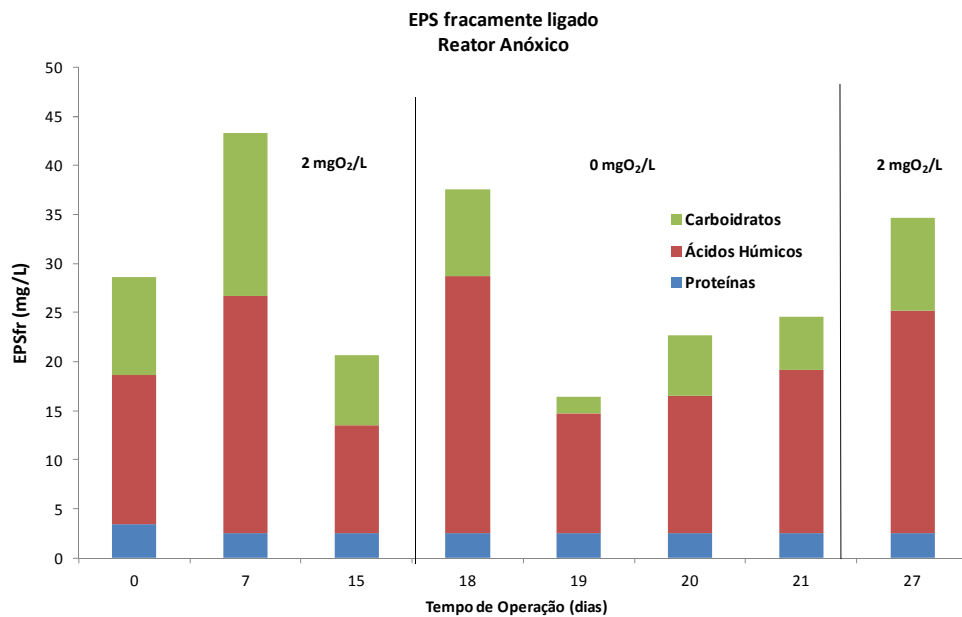


Figura 78: EPS fracamente ligado presente no reator anóxico – segunda etapa do estudo de OD.

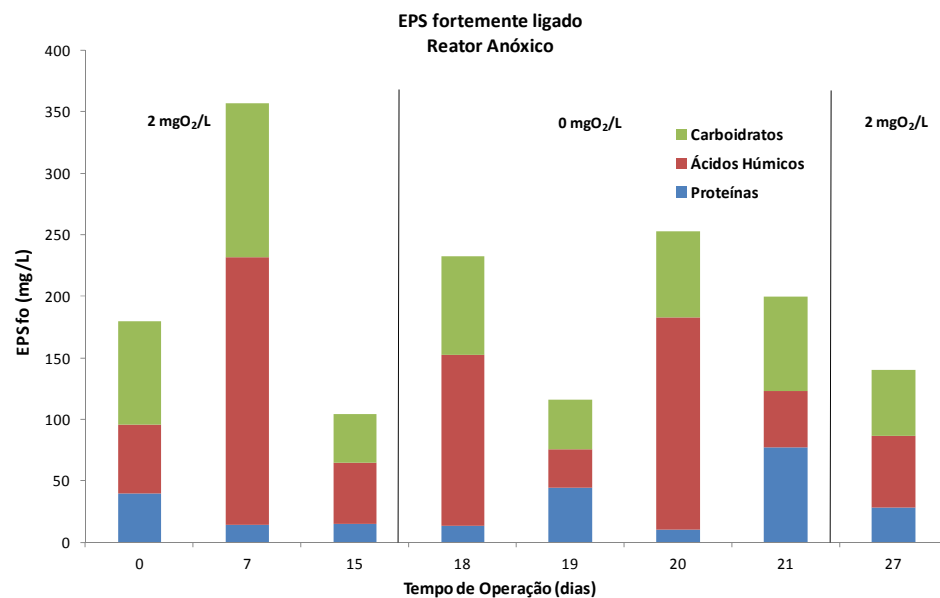


Figura 79: EPS fortemente ligado presente no reator anóxico – segunda etapa do estudo de OD.

Conforme a Figura 78, os ácidos húmicos foram, da mesma forma que para a primeira etapa do estudo, predominantes na fração solúvel de EPS no interior do reator anóxico. Ainda,

verificou-se uma pequena diminuição da concentração da fração solúvel de EPS no período de ausência de oxigênio dissolvido na unidade experimental.

Da mesma forma que para a fração solúvel, verificou-se que para a fração de EPS fracamente ligada presente neste reator a predominância em todas as amostras avaliadas foi também dos ácidos húmicos. Esta fração apresentou um perfil irregular de concentrações.

Ao contrário da relação observada na primeira etapa do estudo de OD para a fração de EPS fortemente ligada no interior do reator anóxico, verificou-se que cinco das oito amostras apresentavam predominância também da presença de ácidos húmicos, divergindo dos resultados obtidos anteriormente. Ainda, pode-se observar que a concentração de carboidratos na fração de EPS fracamente ligado, no interior do reator anóxico, diminuiu durante a ausência de OD na unidade experimental. Desta forma, obteve-se uma correlação direta de aproximadamente 0,65 entre a concentração de carboidratos da fração fracamente ligada de EPS do reator anóxico com a concentração de oxigênio dissolvido na unidade experimental.

A concentração da fração fortemente ligada oscilou significativamente ao longo do período, não apresentando correlação aparente com a concentração de oxigênio dissolvido da unidade experimental.

As Figuras 80, 81, e 82 apresentam as concentrações das substâncias constituintes das frações de EPS presentes no reator aeróbio durante a segunda etapa do estudo de OD.

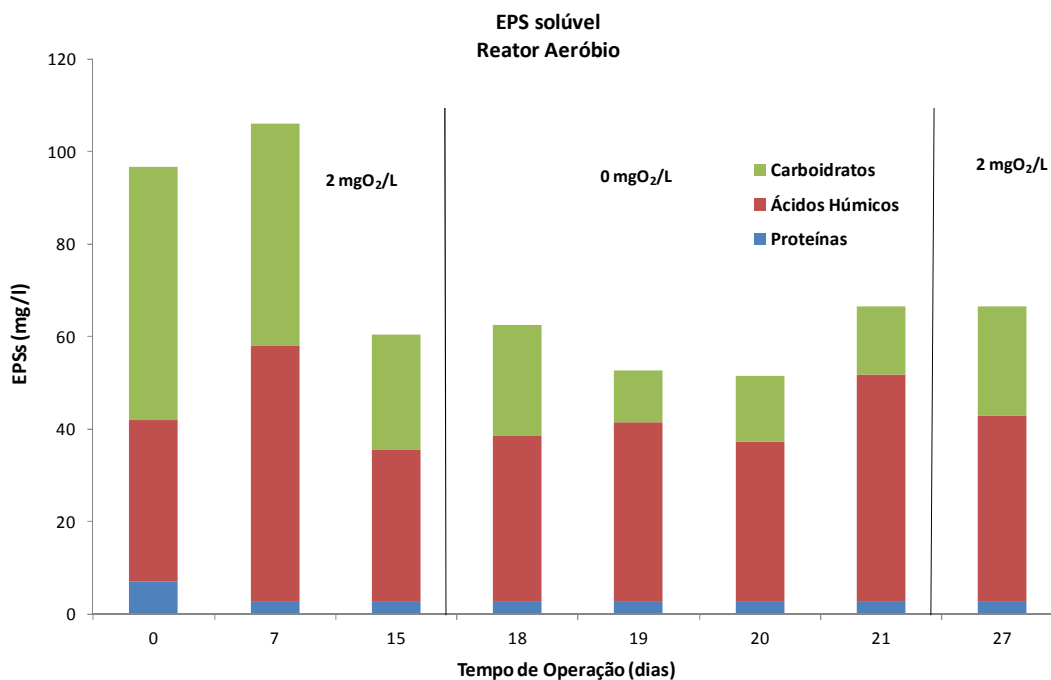


Figura 80: EPS solúvel presente no reator aeróbio – segunda etapa do estudo de OD.

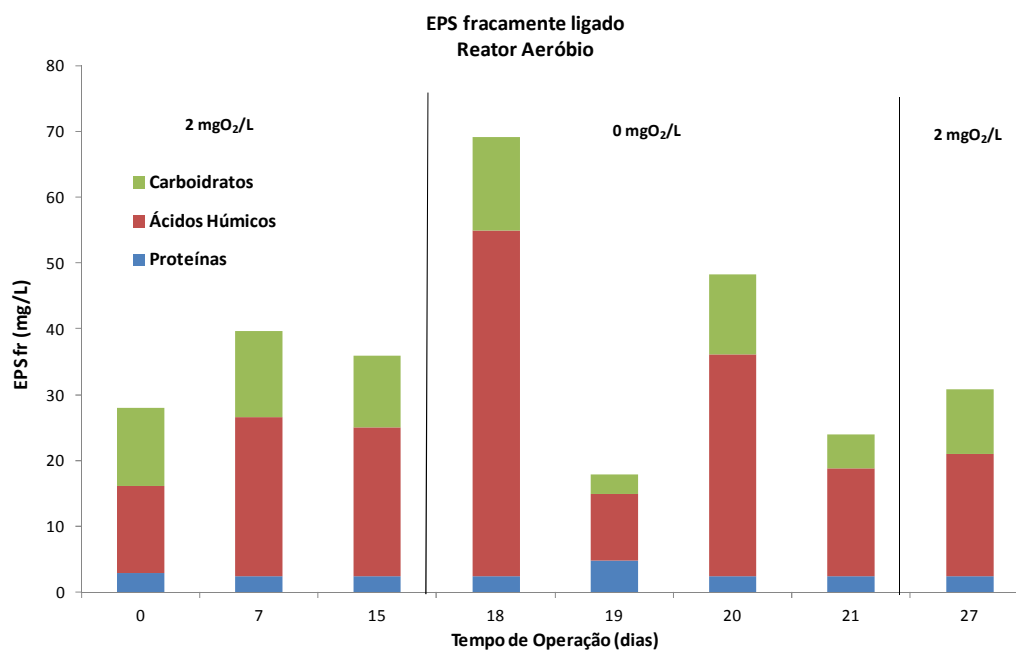


Figura 81: EPS fracamente ligado presente no reator aeróbio – segunda etapa do estudo de OD.

Conforme a Figura 80, verificou-se que em sete das oito extrações de EPS solúvel para o reator aeróbio os ácidos húmicos predominaram, resultados semelhantes aos obtidos na etapa anterior. Observou-se, ainda, que a concentração de proteínas nesta fração apresentou valores baixos e próximos ao limite de detecção (2,5 mg/L). De acordo com as Figuras 77 e 80, verificou-se que o comportamento da fração solúvel no interior do reator aeróbio durante esta segunda é similar ao comportamento da fração solúvel presente no reator anóxico. A diminuição, e em seguida o reestabelecimento, da concentração de carboidratos da fração solúvel do EPS na ausência de oxigênio dissolvido também foi verificada no interior do reator aeróbio, obtendo-se, desta forma, uma correlação estatística direta forte de aproximadamente 0,82 entre os dois parâmetros.

Analogamente à fração solúvel de EPS do reator aeróbio, de acordo com a Figura 81, verificou-se a predominância de ácidos húmicos na fração fracamente ligada de EPS no interior deste reator. Das oito analisadas, sete apresentaram tal predominância. Entretanto, diferente da observação realizada durante a primeira etapa do estudo, não foram encontradas correlações entre a concentração de EPS fracamente ligado e a ausência de oxigênio dissolvido na unidade experimental.

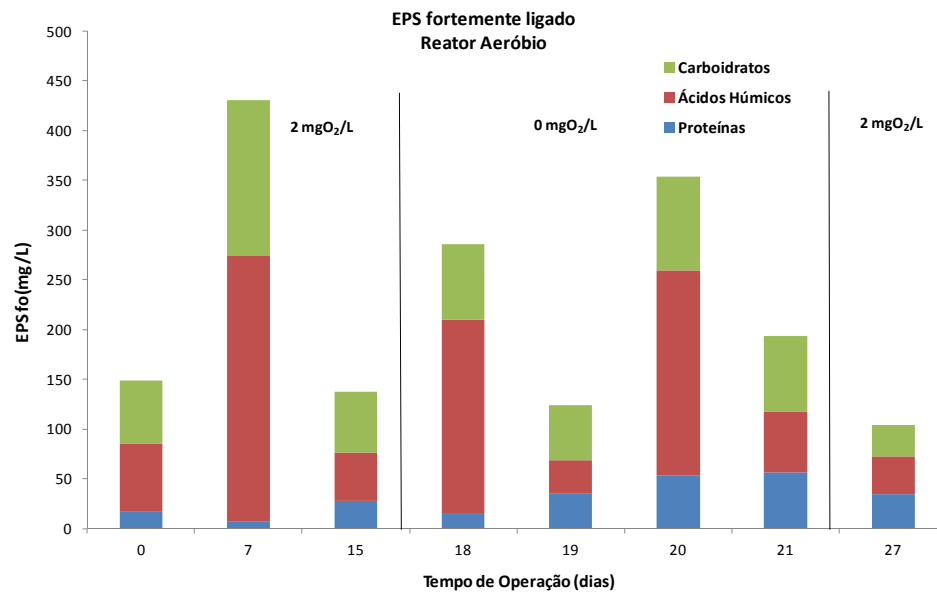


Figura 82: EPS fortemente ligado presente no reator aeróbio – segunda etapa do estudo de OD.

Diferentemente do observado até então, verificou-se que das oito amostras de extração da fração fortemente ligada do EPS presente no reator aeróbio, três apresentam para a fração predominância clara de ácidos húmicos e três apresentam predominância de carboidratos. Obteve-se uma correlação indireta de aproximadamente -0,55 entre a concentração de proteínas da fração de EPS fortemente ligado do reator aeróbio e a concentração de oxigênio dissolvido no interior deste reator.

As Figuras 83 e 84 apresentam o comportamento da concentração de EPS total no reator anóxico e no reator aeróbio durante a segunda etapa do estudo de OD, respectivamente.

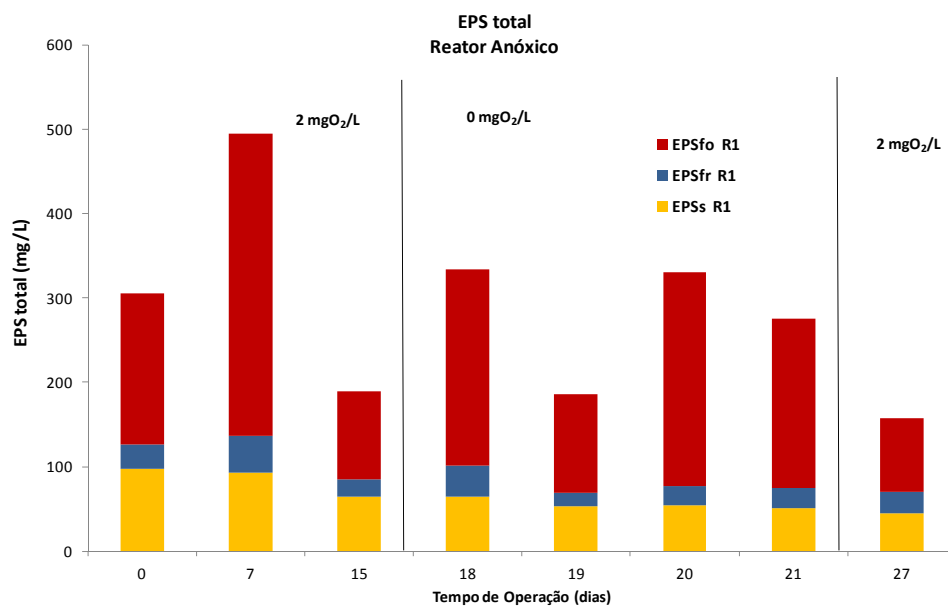


Figura 83: EPS total presente no reator anóxico – segunda etapa do estudo de OD.

Verificou-se a ausência de uma relação entre a concentração de oxigênio dissolvido na unidade experimental e a concentração de EPS total tanto no reator anóxico como no reator aeróbio durante o período analisado.

Ainda, com o auxílio das Figuras 83 e 84, verificou-se novamente que a concentração de EPS total presente no reator anóxico apresentou um comportamento muito similar ao da concentração de EPS total no interior do reator aeróbio, inclusive em relação à concentração das frações presentes.

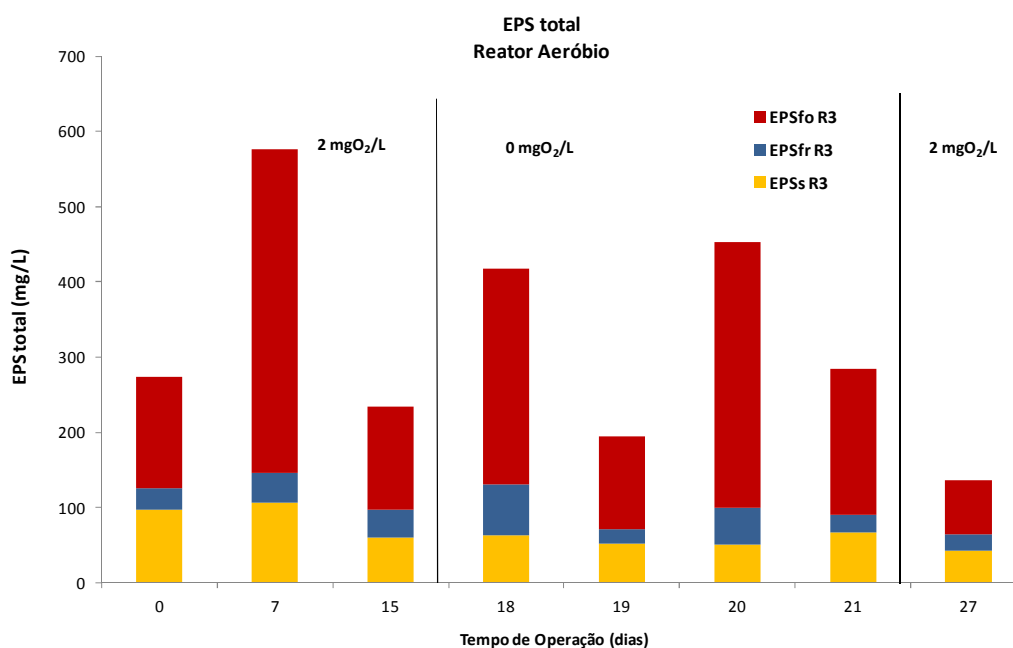


Figura 84: EPS total presente no reator aeróbio – segunda etapa do estudo de OD.

As Figuras 85, 86, e 87 apresentam o comportamento das concentrações das frações solúvel, fracamente ligada e fortemente ligada dos EPS presentes no interior do tanque de membranas no decorrer da segunda etapa do estudo de OD.

Obteve-se uma correlação estatística direta forte de aproximadamente 0,80 entre a concentração de carboidratos na fração solúvel de EPS presente no tanque de membranas com a concentração de oxigênio dissolvido utilizada na unidade experimental, indicando que a ausência de OD provocou a diminuição da concentração de carboidratos neste reator.

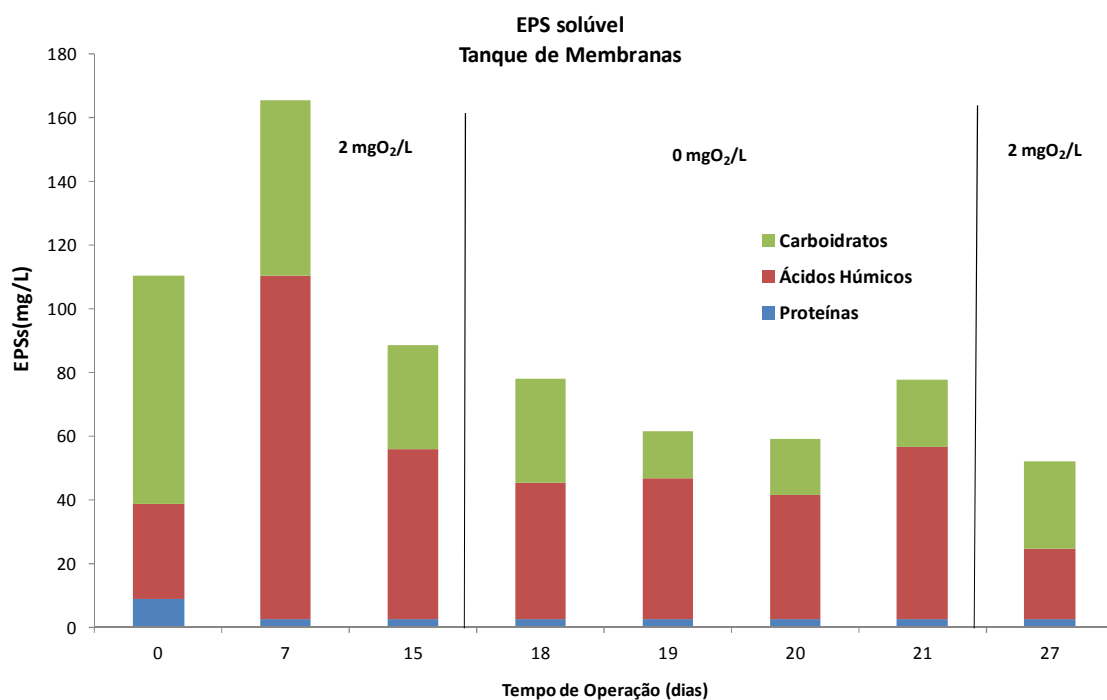


Figura 85: EPS solúvel presente no tanque de membranas – segunda etapa do estudo de OD.

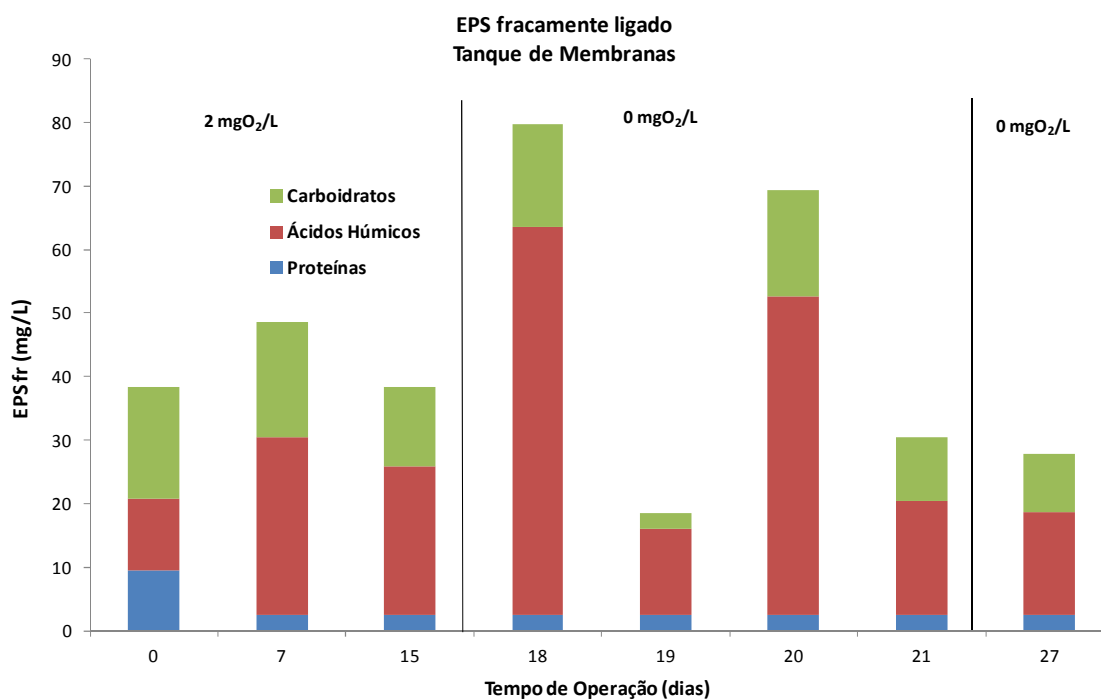


Figura 86: EPS fracamente ligado presente no tanque de membranas – segunda etapa do estudo de OD.

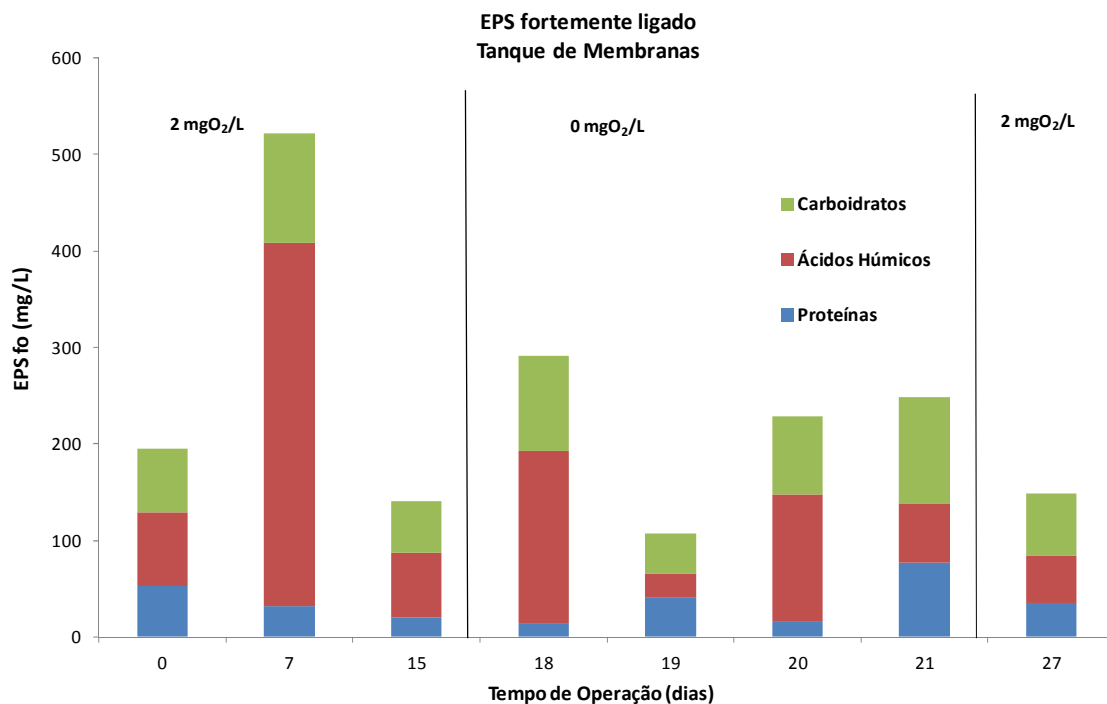


Figura 87: EPS fortemente ligado presente no tanque de membranas – segunda etapa do estudo de OD.

O comportamento da concentração de EPS solúvel no permeado durante a segunda etapa do estudo de oxigênio dissolvido é apresentado na Figura 88.

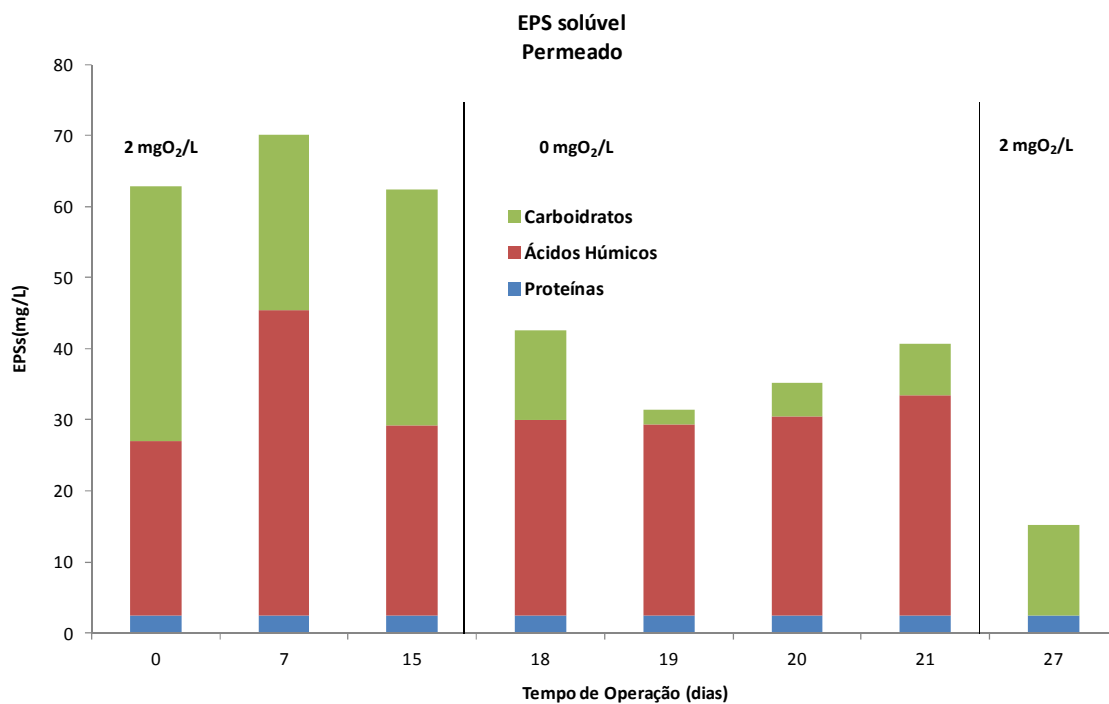


Figura 88: EPS solúvel presente no permeado – segunda etapa do estudo de OD.

Da mesma forma que para os outros reatores, e similar aos resultados obtidos na primeira etapa do estudo, das oito amostras analisadas de EPS solúvel presente no tanque de membranas, sete apresentaram predominância de ácidos húmicos em sua constituição. Analogamente, para as extrações de EPS solúvel no permeado verificou-se que cinco amostras apresentaram predominância de ácidos húmicos e duas apresentaram predominância de carboidratos (Figura 88). Ainda, observou-se que a ausência de oxigênio dissolvido na unidade experimental provocou a diminuição da concentração de carboidratos nestas frações solúveis de EPS, obtendo-se uma correlação direta elevada de 0,94, entre a concentração de carboidratos da fração solúvel de EPS presente no permeado e a concentração de OD imposta à unidade experimental.

Similar aos demais reatores, observou-se que a ausência de oxigênio dissolvido na unidade experimental provocou a diminuição da concentração de carboidratos das frações solúveis de EPS presente no tanque de membranas e por consequência, no permeado. Após o reestabelecimento das condições normais de aeração, verificou o aumento desta concentração.

A tendência de preponderância de substâncias semelhantes a ácidos húmicos foi também observada na fração fracamente ligada de EPS (Figura 86) presente no tanque de membranas. Entretanto, na fração fortemente ligada de EPS no interior do tanque de membranas esta predominância não foi tão evidente. Do total de oito amostras de extração de EPS fortemente ligado, apenas quatro apresentaram predominância de ácidos húmicos. Analogamente, Dvorák et al. (2011), também observaram a dominância dos ácidos húmicos na composição das EPS produzidas pelo lodo ativado durante a operação de duas plantas de tratamento de efluente em escala piloto.

Da mesma forma como observado durante a primeira etapa deste estudo, através da comparação das concentrações de EPS solúvel obtidas para o tanque de membranas e para o permeado, em função da retenção desta fração pelas membranas, pode-se observar que, para todas as amostras a concentração da fração solúvel de EPS do tanque de membranas foi superior à concentração obtida no permeado. Apesar da fração solúvel de EPS apresentar concentrações significativamente inferiores às concentrações da fração fortemente ligada, conforme Rojas et al. (2005), a fração fortemente ligada dos EPSs não apresenta efeito sobre as variações da resistência específica das membranas. No entanto, a fração solúvel é considerada a principal responsável pela ocorrência de *fouling*. Os autores demonstram, ainda, a ocorrência do acúmulo de EPS solúvel no interior dos tanques de membranas.

O pico de concentração de EPS total, observado em todos os reatores durante à segunda semana inicial com concentração de 2 mgO₂/L no reator aeróbio demonstra que a concentração

das substâncias poliméricas extracelulares (EPS) foram mais influenciadas por outros parâmetros operacionais do que pela concentração de OD. Durante esta segunda semana, a unidade experimental teve sua alimentação interrompida por um período de 8 horas devido à problemas operacionais de nível no tanque de membranas, o que provavelmente causou o aumento significativo da concentração de EPS.

A Figura 89 apresenta a concentração total de EPS no interior do tanque de membranas durante a segunda etapa do estudo de OD, ilustrando que para o tanque de membranas a fração de EPS fortemente ligada se sobrepõe as demais frações de EPS.

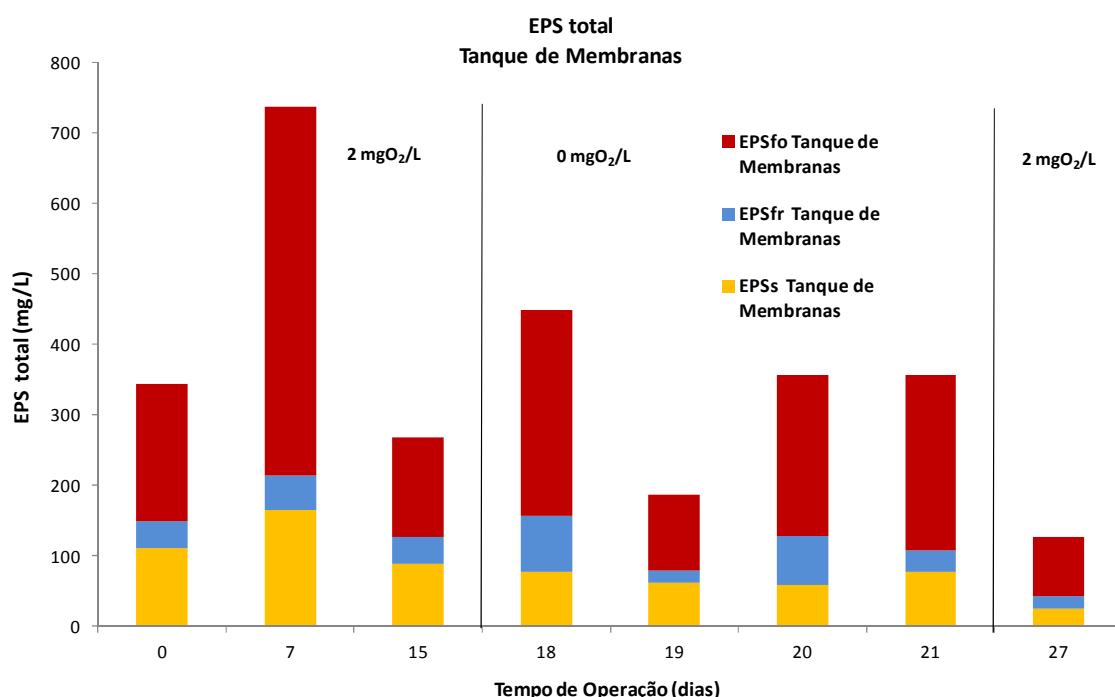


Figura 89: EPS total presente no tanque de membranas – segunda etapa do estudo de OD.

A Tabela 37 apresenta as correlações estatísticas estabelecidas entre a filtrabilidade de cada reator e a concentração de EPS total nos mesmos ao longo da segunda etapa do estudo de OD.

Tabela 37: Correlações entre a concentração de EPS e a filtrabilidade durante a segunda etapa do estudo de OD.

| Parâmetros | Correlação |
|--|------------|
| r EPS t x Filtrabilidade Reator Anóxico | -0,016 |
| r EPS t x Filtrabilidade Reator Aeróbio | -0,069 |
| r EPS t x Filtrabilidade Tanque de Membranas | 0,106 |

Conforme a Tabela 37, pode-se verificar, ao contrário do observado por Nagaoka et al. (1996); Barkey & Stuckey (1999); Rosenberger & Kraume (2002) e Al-Halbouni et al. (2008), a inexistência de correlações significativas entre os parâmetros.

A Tabela 38 apresenta os resultados das correlações estatísticas estabelecidas entre as concentrações das diferentes frações de EPS e parâmetros como a concentração de oxigênio dissolvido (OD) no reator aeróbio, o tamanho de floco (TF) e a concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) em cada reator.

Tabela 38: Correlações estabelecidas com EPS para a segunda etapa do estudo de OD.

| Parâmetros | Correlação | Parâmetros | Correlação |
|------------------------------------|--------------|--|---------------|
| r EPS s x OD Reator Aeróbio | 0,436 | r EPS s x Tamanho de Floco Reator Anóxico | -0,638 |
| r EPS fr x OD Reator Aeróbio | -0,272 | r EPS fr x Tamanho de Floco Reator Anóxico | -0,150 |
| r EPS fo x OD Reator Aeróbio | -0,178 | r EPS fo x Tamanho de Floco Reator Anóxico | -0,171 |
| r EPS total x OD Reator Aeróbio | -0,116 | r EPS total x Tamanho de Floco Reator Anóxico | 0,268 |
| r EPS s x SSV Reator Anóxico | 0,861 | r EPS s x Tamanho de Floco Reator Aeróbio | -0,505 |
| r EPS fr x SSV Reator Anóxico | 0,680 | r EPS fr x Tamanho de Floco Reator Aeróbio | 0,110 |
| r EPS fo x SSV Reator Anóxico | 0,652 | r EPS fo x Tamanho de Floco Reator Aeróbio | 0,023 |
| r EPS s x SSV Reator Aeróbio | 0,849 | r EPS total x Tamanho de Floco Reator Aeróbio | -0,044 |
| r EPS fr x SSV Reator Aeróbio | 0,258 | r EPS s x Tamanho de Floco Tanque de Membranas | -0,700 |
| r EPS fo x SSV Reator Aeróbio | 0,534 | r EPS fr x Tamanho de Floco Tanque de Membranas | 0,103 |
| r EPS s x SSV Tanque de Membranas | 0,580 | r EPS fo x Tamanho de Floco Tanque de Membranas | -0,442 |
| r EPS fo x SSV Tanque de Membranas | 0,559 | r EPS total x Tamanho de Floco Tanque de Membranas | -0,474 |
| r EPS fr x SSV Tanque de Membranas | 0,534 | | |

Não foram obtidas correlações entre a concentração de OD dissolvido no reator aeróbio e a concentração de EPS presentes no mesmo. Obteve-se correlação direta forte entre a concentração de EPS solúvel e a concentração de SSV no reator anóxico e correlação inversa média entre a concentração de EPS solúvel e o tamanho de floco no interior do tanque de membranas. Esta divergência ocorreu provavelmente porque a biomassa do tanque de membranas nos períodos de aeração sofre tensões de cisalhamento superiores às tensões sofridas durante a injeção de nitrogênio gasoso em função das vazões aplicadas. Portanto, a diminuição

destas tensões, causou provavelmente a diminuição da concentração de EPS solúvel em função da redução da ocorrência de lise celular. Ainda, foram obtidas correlações indiretas médias e fracas entre as concentrações das frações de EPS e as concentrações de SSV nos reatores, e entre a concentração de EPS solúvel e o tamanho de floco no interior dos reatores. Resultados similares de correlação com o tamanho de flocos foram obtidos durante a primeira etapa do estudo de OD. Arabi & Nakhla (2008) verificaram uma correlação indireta entre a concentração de EPS e o tamanho de floco.

A Figura 90 apresenta a relação inversa obtida entre a concentração de SSV e a concentração da fração solúvel de EPS presente no interior do tanque de membranas durante a segunda etapa do estudo.

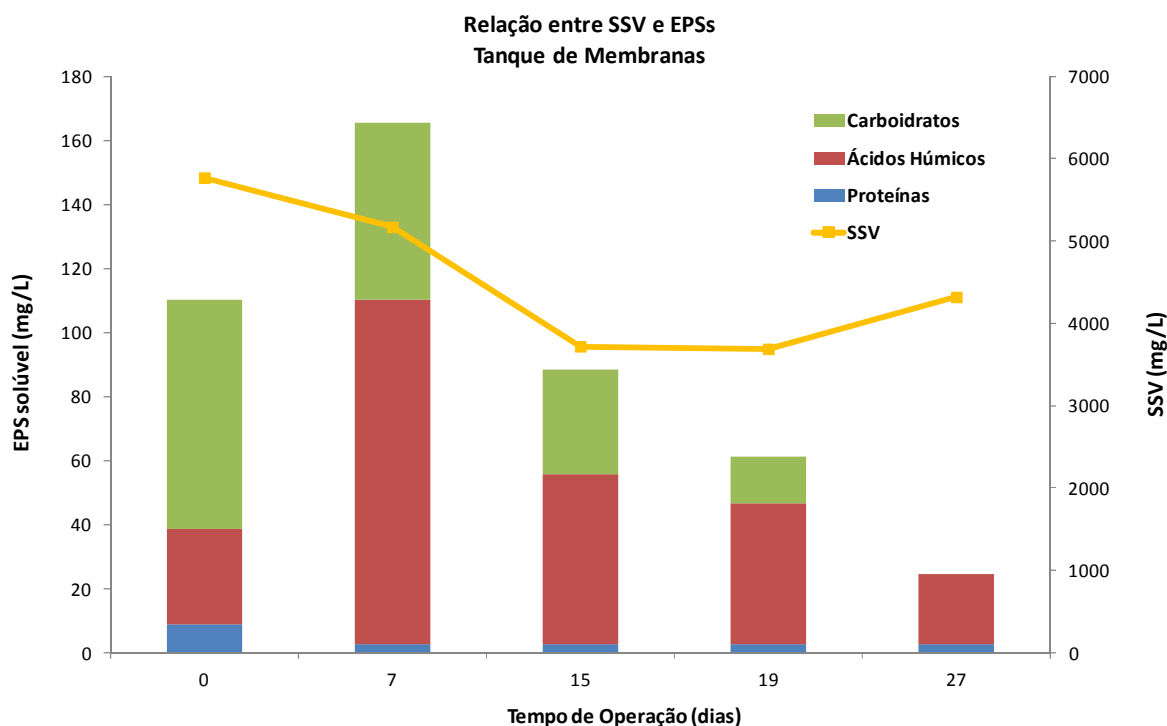


Figura 90: Relação entre SSV e EPS no tanque de membranas durante a segunda etapa do estudo de OD.

A Figura 91 apresenta o comportamento da hidrofobicidade da biomassa acumulada no tanque de membranas para a segunda etapa do estudo, conduzida na ausência de OD.

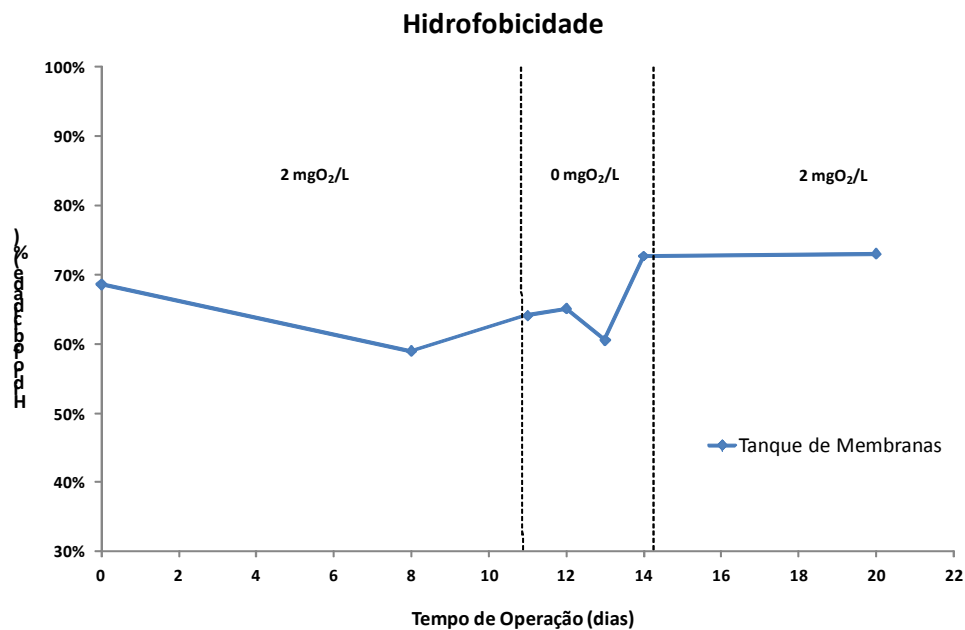


Figura 91: Comportamento da hidrofobicidade durante a segunda etapa do estudo de OD.

Durante a segunda etapa do estudo, a hidrofobicidade variou de aproximadamente 59% à aproximadamente 73%. Nesta etapa, a variação da hidrofobicidade foi inferior à variação observada anteriormente. O valor mínimo (59%) foi obtido para uma concentração de OD de 2 mgO₂/L no reator aeróbio e saturação de OD no tanque de membranas. Novamente, verificou-se a inexistência de correlação (0,121) entre a variação da concentração de OD e a hidrofobicidade da biomassa.

Azami et al. (2011) verificaram, no estudo do comportamento da hidrofobicidade de amostras de biomassa de um sistema de lodos ativados de escala de bancada tratando efluente sintético, que a hidrofobicidade dos flocos diminui com o aumento da mortalidade de células no biorreator. Entretanto, obteve-se, para os primeiros dois meses de estudo, uma correlação de 0,183 entre a hidrofobicidade da biomassa do tanque de membranas e a concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) do mesmo reator. O resultado obtido indica que, ao contrário de Azami et al. (2011) não foi obtida uma relação indireta entre os dois parâmetros. Ainda, diferentemente dos autores, obteve-se uma correlação de 0,562 entre a hidrofobicidade e a concentração de SSV para o tanque de membranas durante a repetição do período conduzido na ausência de OD. Este valor indica a existência de uma relação direta fraca entre os dois parâmetros.

A Tabela 39 apresenta as correlações estabelecidas entre a concentração de EPS e a hidrofobicidade do tanque de membranas ao longo da segunda etapa do estudo de OD.

Tabela 39: Correlações estabelecidas entre EPS e hidrofobicidade para a segunda etapa do estudo de OD.

| Parâmetros Correlacionados | Correlação | Parâmetros Correlacionados | Correlação |
|--|--------------|---|------------|
| r EPS s x Hidrofobicidade Tanque de Membranas | -0,071 | r EPS fo x Hidrofobicidade Tanque de Membranas | 0,099 |
| r EPS fr x Hidrofobicidade Tanque de Membranas | 0,502 | r EPS total x Hidrofobicidade Tanque de Membranas | -0,001 |

Obteve-se uma correlação de -0,502 entre a concentração de EPS fracamente ligado e a hidrofobicidade do tanque de membranas, indicando a existência de uma interrelação fraca entre os dois parâmetros. Não foram observadas outras correlações nas condições avaliadas.

4.3.1.8 Avaliação visual da biomassa

Por problemas técnicos, realizou-se a avaliação visual da biomassa apenas para a segunda etapa, realizada na ausência de oxigênio dissolvido.

A Figura 92 apresenta imagens microscópicas, com aumento de 400 vezes, obtidas três dias antes da interrupção da aeração na unidade experimental.

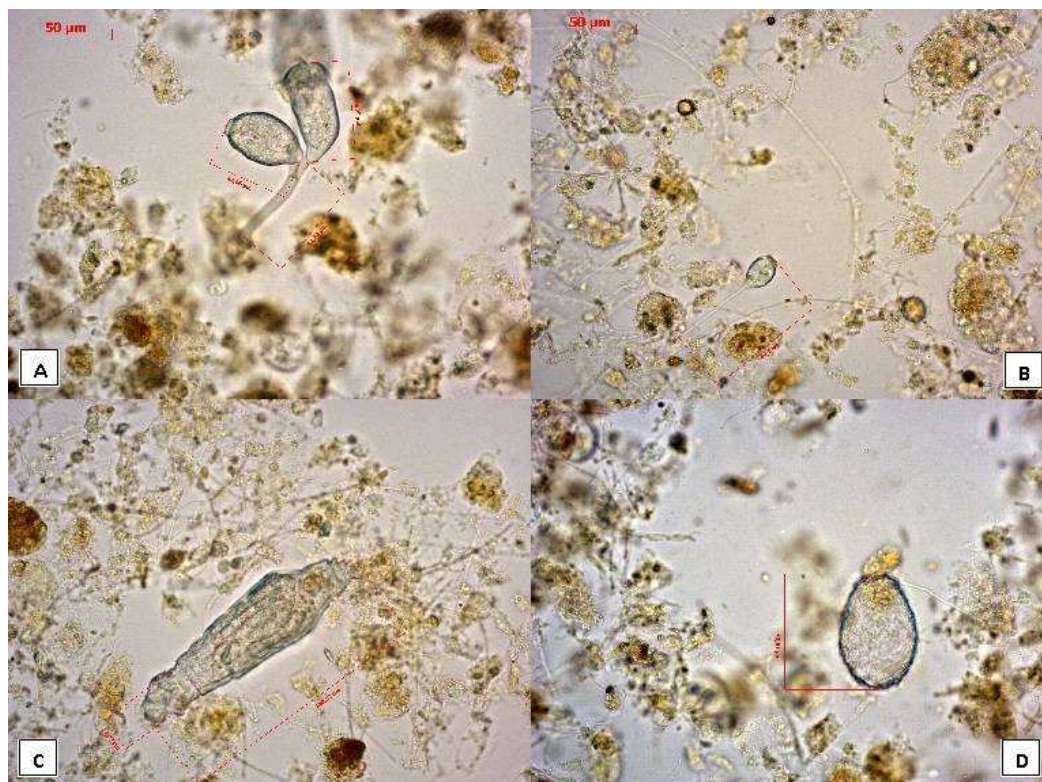


Figura 92: Imagens microscópio ótico com aumento de 400x - antes da interrupção da aeração. A – Ciliado fixo, *Opercularia sp.*; B – Ciliado fixo, *Vorticella sp.*; C – Metazoário rotífero; D – Protozoário, *Euglypha sp.*

Observou-se, neste período, uma grande quantidade de ciliados fixos, ciliados nadadores livres e metazoários rotíferos. Ainda, verificou-se a ausência de flagelados e de bactérias filamentosas em quantidade significativa. De acordo com Mara & Horan (2003) a presença em quantidade apreciável de ciliados pedunculados e ciliados fixos, na ausência de flagelados, indica que o lodo em questão é maduro, facilitando a ocorrência e nitrificação e resultando em baixos valores de DQO no efluente tratado. Ainda, sabe-se que a presença dos rotíferos está associada à ocorrência de nitrificação e que estes microrganismos são responsáveis pela estabilização da matéria orgânica do efluente. Tais afirmações foram comprovadas pelos resultados de eficiência de remoção de DQO e de nitrogênio amoniacal obtidos para o período.

A Figura 93 apresenta duas imagens da estrutura de flocos, com aumento de 400 vezes, obtidas antes da interrupção da aeração na unidade experimental.

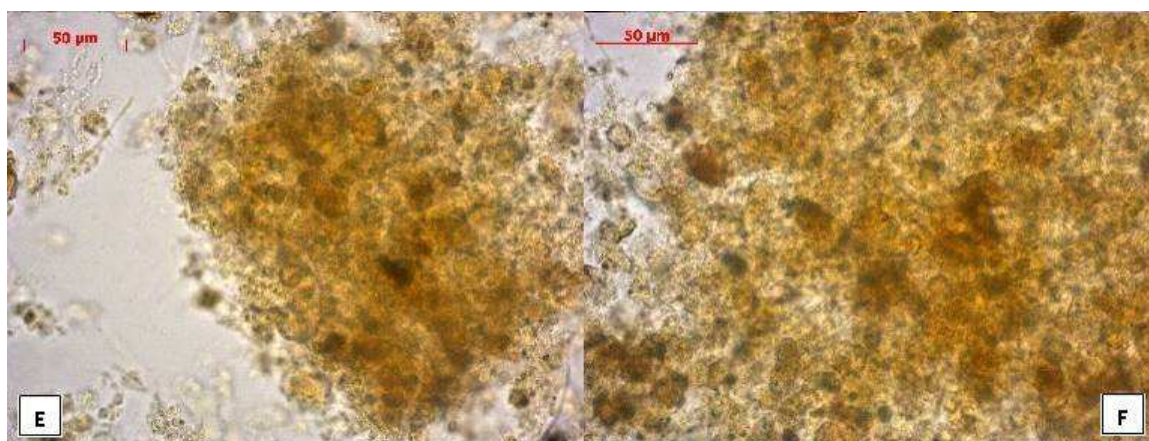


Figura 93: Imagens microscópio ótico com aumento de 400x – Estrutura dos flocos. E – Reator aeróbio; F – Reator anóxico.

Conforme apresentado na Figura 93, observou-se a presença de flocos densos, bem formados, sem a presença de bactérias filamentosas atuando como auxiliar da estruturação dos flocos. Não foram observadas diferenças morfológicas significativas entre as estruturas dos flocos do reator aeróbio e do reator anóxico. Ainda, não foram encontradas partículas inorgânicas no lodo, bem como não foi observada uma quantidade significativa de bactérias livres, o que prejudicaria a sedimentação e a qualidade do efluente tratado.

A Figura 94 apresenta imagens obtidas com auxílio de microscópio ótico e aumento de 400x durante a repetição da semana conduzida na ausência de oxigênio dissolvido.

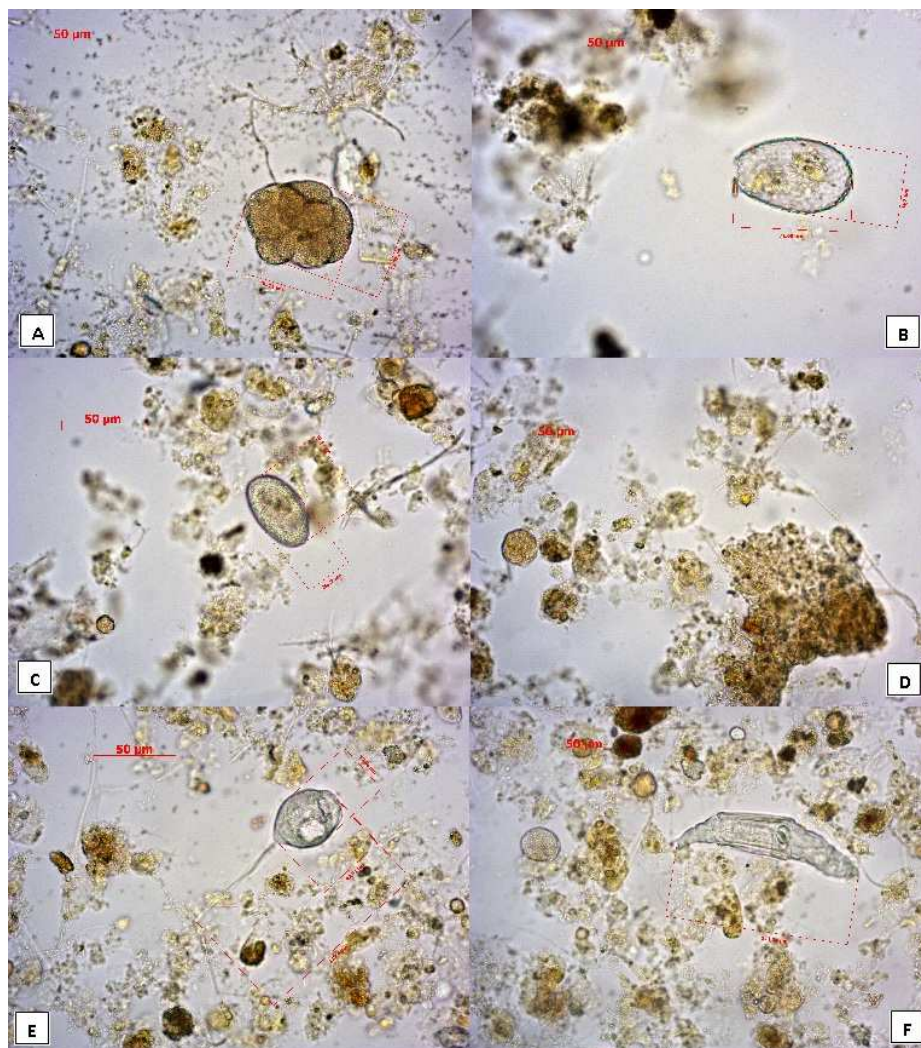


Figura 94: Imagens microscópio óptico com aumento de 400x. A – Colônia de bactérias nitrificantes; B – Protozoário – ameba encapsulada, *Euglypha sp*; C – Protozoário; D – Estrutura do floco; E – Ciliado fixo, *Vorticella sp*; F – Metazoário rotífero.

Durante o período de ausência de oxigênio dissolvido na unidade experimental verificou-se a dispersão dos flocos e a diminuição na quantidade de metazoários rotíferos e protozoários em geral. Segundo Madoni et al. (1993), as espécies de microrganismos presentes em sistemas de tratamento de efluentes diferem de acordo com a quantidade de OD disponível. Analogamente, conforme Metcalf & Eddy (2003) a diminuição na população de protozoários pode indicar a ocorrência de limitação de oxigênio dissolvido. Isto porque protozoários apresentam, em geral, necessidade OD superior às dos demais microrganismos. Não foram encontrados microrganismos flagelados e bactérias filamentosas em quantidade significativa. Ainda, pode-se observar a presença de protozoários inativos, o que é característico de sistemas em choque.

A Figura 95 apresenta imagens microscópicas obtidas sete dias após o reestabelecimento da aeração do reator aeróbio e do tanque de membranas na unidade experimental.

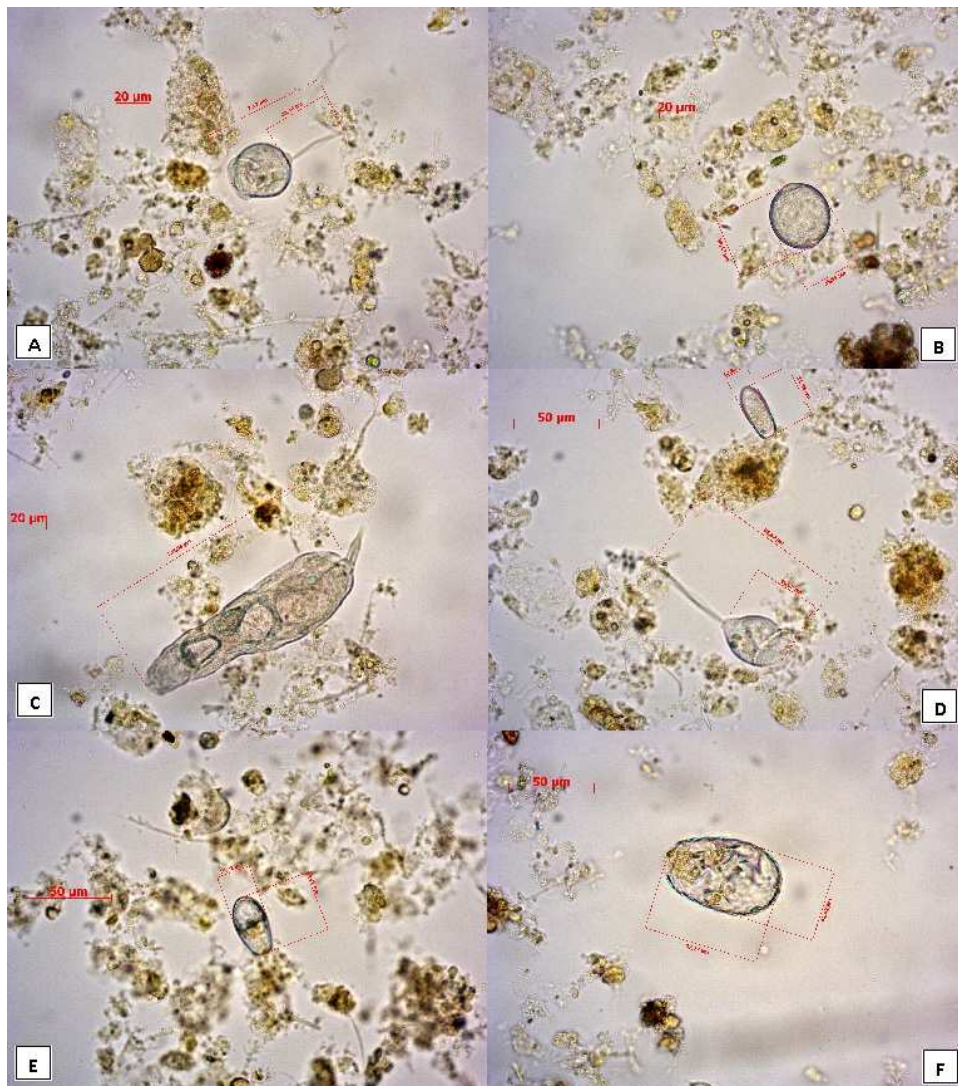


Figura 95: Imagens microscópio óptico com aumento de 400x – Recuperação da biomassa. A – Ciliado fixo, *Vorticella sp*; B – Protozoário; C – Metazoário rotífero; D – *Vorticella sp* e *Euglypha sp*; E – Protozoário, *Euglypha sp*; F – *Euglypha sp*.

Novamente não foram encontrados neste período protozoários inativos, microrganismos flagelados ou filamentosos. A Figura 96 por sua vez, apresenta a recuperação da estrutura dos flocos. Esta recuperação foi acompanhada pelo aumento do tamanho dos mesmos.

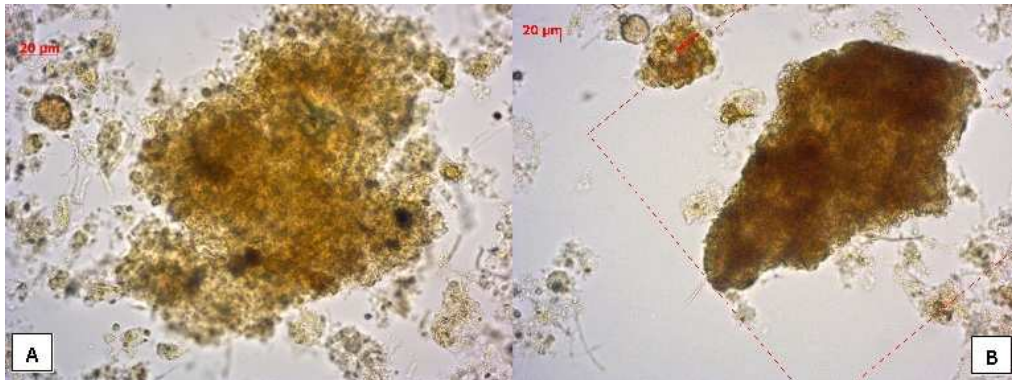


Figura 96: Imagens microscópicas com aumento 400x – Estrutura dos flocos. A e B – Flocos encontrados no tanque de membranas.

4.3.1.9 Desempenho hidrodinâmico das membranas

As Figuras 97 até 108 apresentam o desempenho hidrodinâmico dos módulos de membranas ZW21 e ZW28 através da pressão exercida e do fluxo corrigido para uma temperatura de 20°C, durante a primeira etapa do estudo da influência da concentração de oxigênio dissolvido. Durante os primeiros oito dias de estudo foram utilizados os dois módulos de membranas.

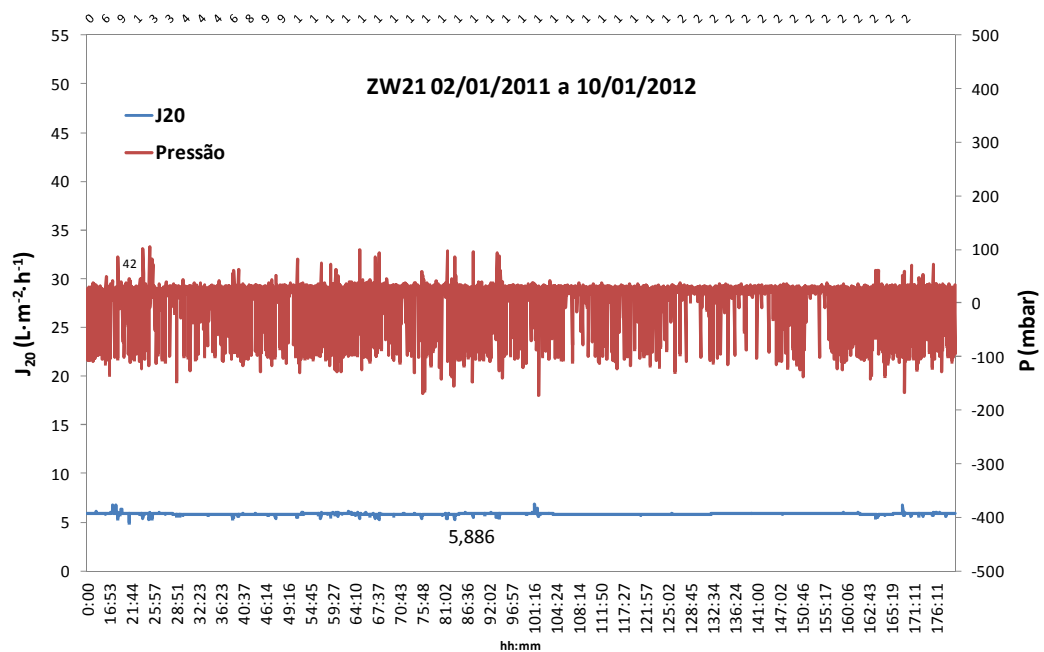


Figura 97: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW21 – Estudo de OD (1) – 1ª etapa do estudo de OD.

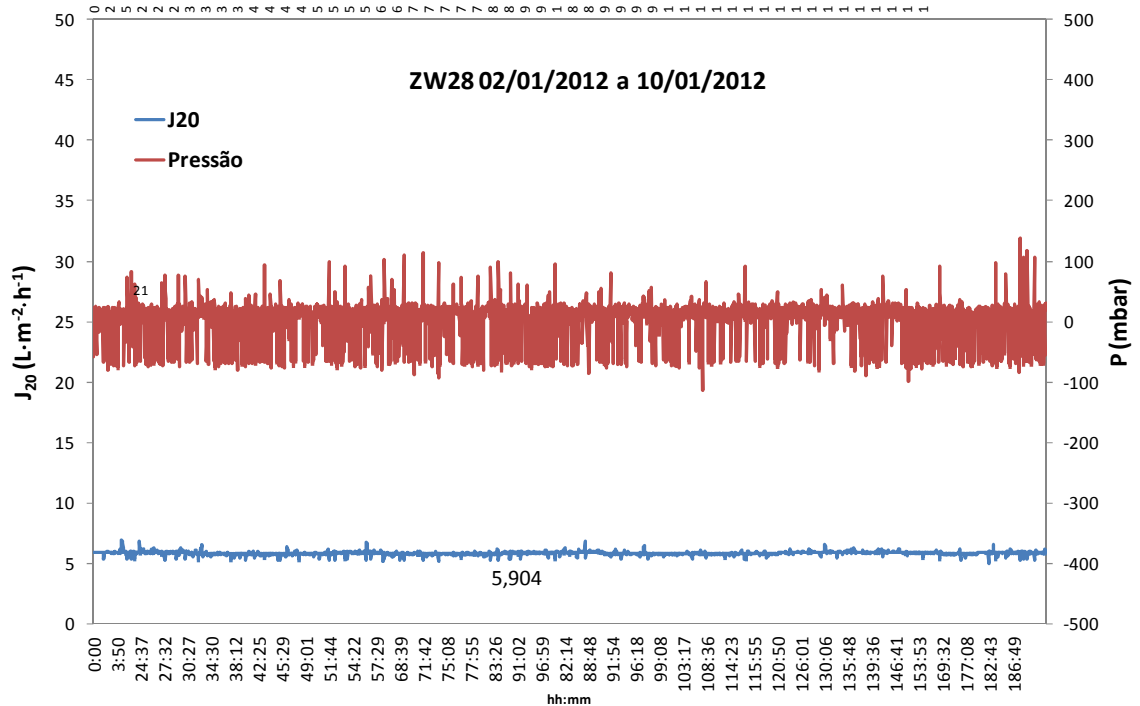


Figura 98: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW28 – Estudo de OD (1) – 1ª etapa do estudo de OD.

Pode-se verificar que neste período inicial de estudo a pressão transmembrana oscilou entre -160 e 110 mBar no módulo ZW21 e entre -110 e 120 mBar no módulo ZW28. Os valores de pressão negativos correspondem às retrolavagens com água destilada, realizadas a cada dez minutos, durante trinta segundos para promover o relaxamento das membranas e diminuir a deposição de materiais na superfície das mesmas. Não foram observados picos de pressão durante o período. O fluxo de permeado se manteve em aproximadamente 5,9 L/m².h em ambos os módulos.

No período de 10 de janeiro à 17 de janeiro de 2012, por razões técnicas, a ultrafiltração do *liquor* foi realizada apenas pelo módulo ZW21. A Figura 99 apresenta o desempenho hidrodinâmico deste módulo durante este período.

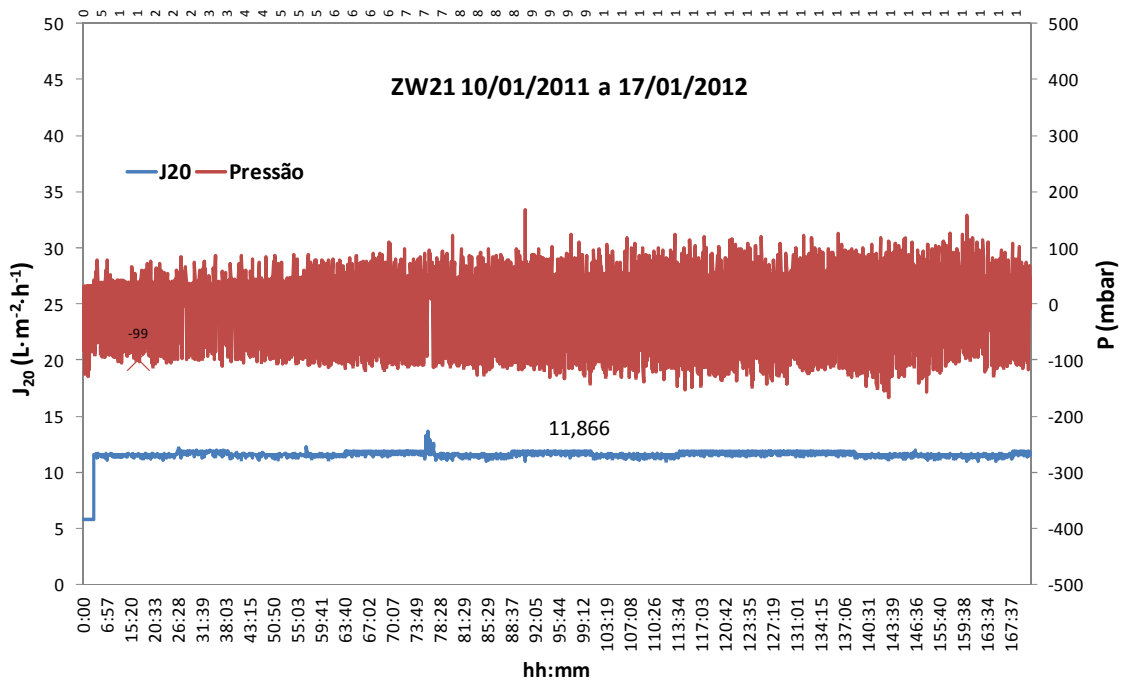


Figura 99: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW21 – Estudo de OD (2) – 1ª etapa do estudo de OD.

Foi realizada limpeza física no módulo ZW21 no início deste período. Pode-se observar que apesar do módulo ZW21 ter dobrado seu fluxo de permeado, sua pressão transmembrana oscilou entre -150 e 140 mBar, variação similar a obtida no período anterior aonde o fluxo de permeado desejado era inferior. Novamente, não foram observados picos de pressão, uma vez que o fluxo de permeado se manteve aproximadamente constante com valores próximos à 11,9 L/m².h.

As Figuras 100 e 101 apresentam o desempenho hidrodinâmico dos módulos de membranas ZW21 e ZW28, avaliados de 17 de janeiro à 31 de janeiro de 2012.

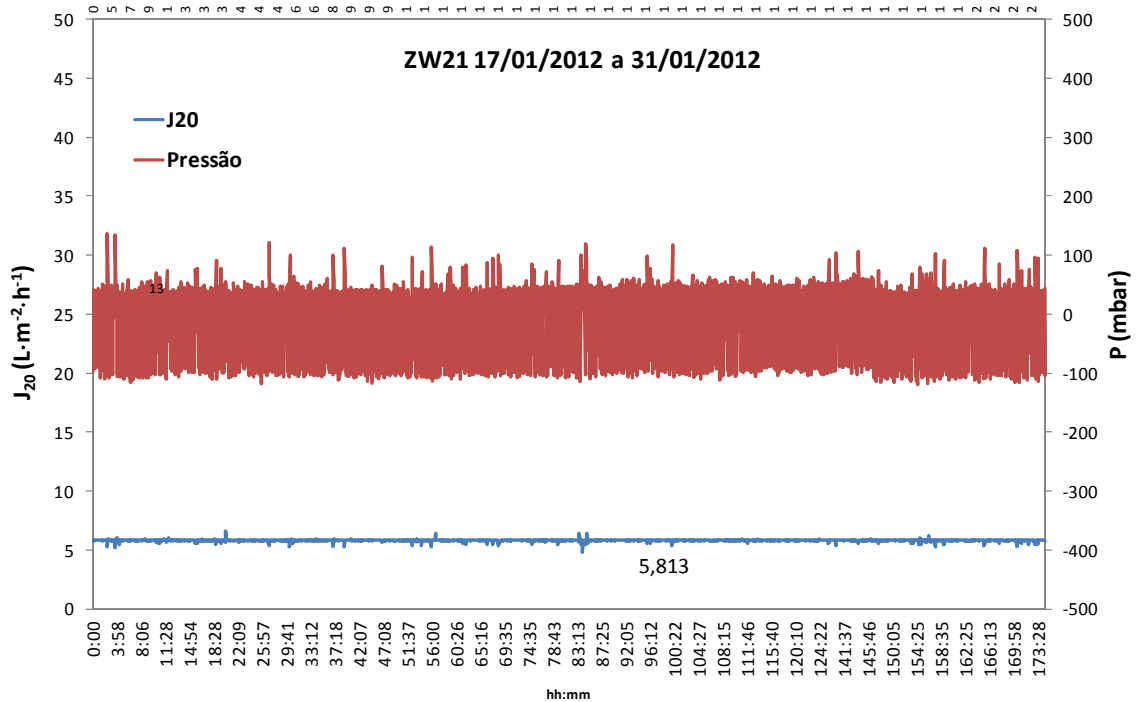


Figura 100: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW21 – Estudo de OD (3) – 1ª etapa do estudo de OD.

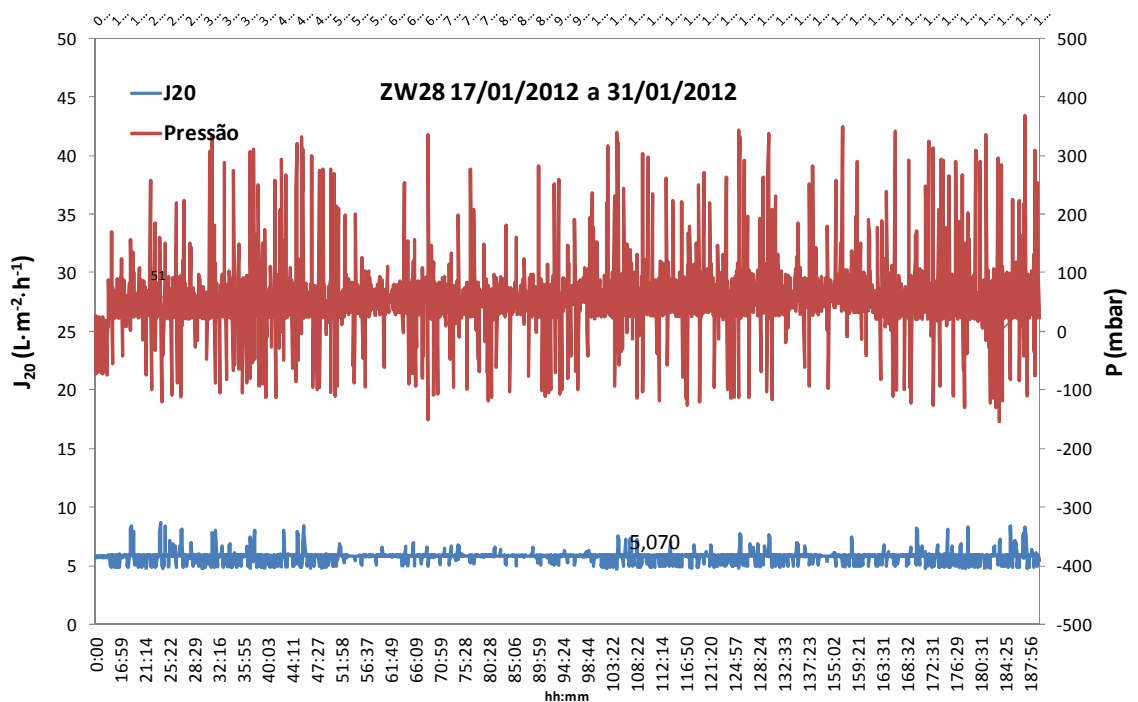


Figura 101: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW28 – Estudo de OD (2) – 1ª etapa do estudo de OD.

Durante o período a pressão transmembrana do módulo ZW21 variou pouco, oscilando entre -105 e 110 mBar em função das retrolavagens. O fluxo de permeado neste módulo se

manteve em aproximadamente 5,8 L/m².h ao longo do tempo. Entretanto, no módulo ZW28 a pressão aplicada às membranas variou bastante por causa da queda do fluxo de permeado neste módulo, oscilando entre -150 e 380 mBar.

As Figuras 102 e 103 apresentam o desempenho dos módulos de membrana de 31 de janeiro à 17 de fevereiro de 2012.

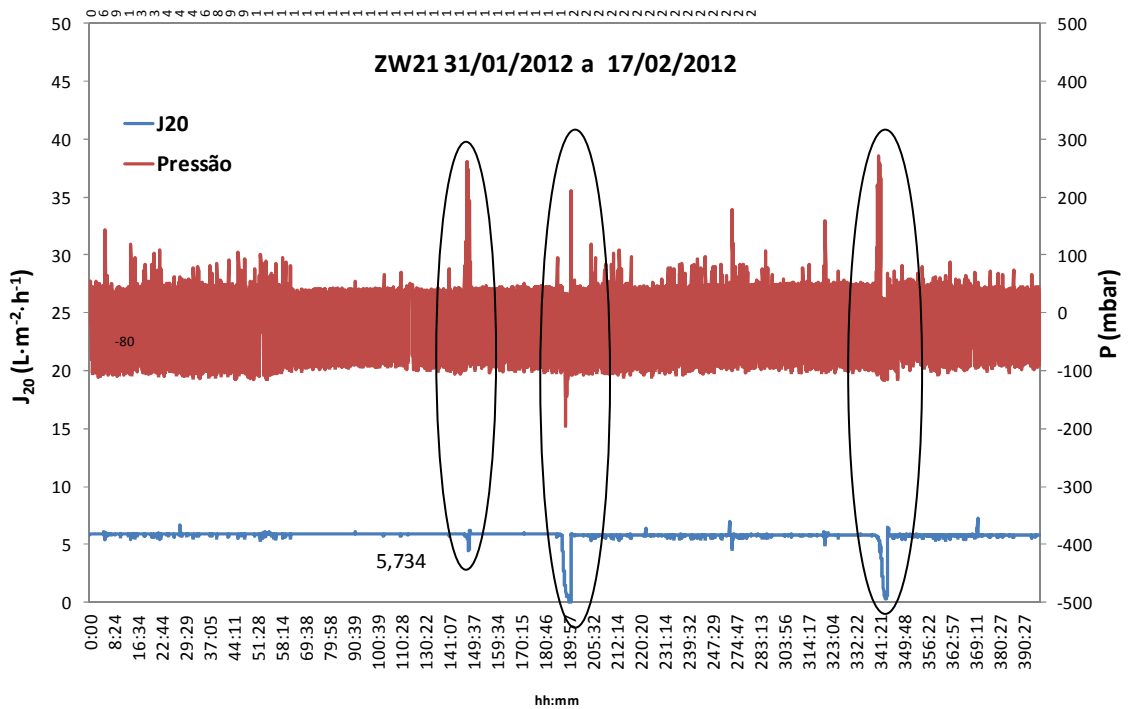


Figura 102: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW21 – Estudo de OD (4) – 1ª etapa do estudo de OD.

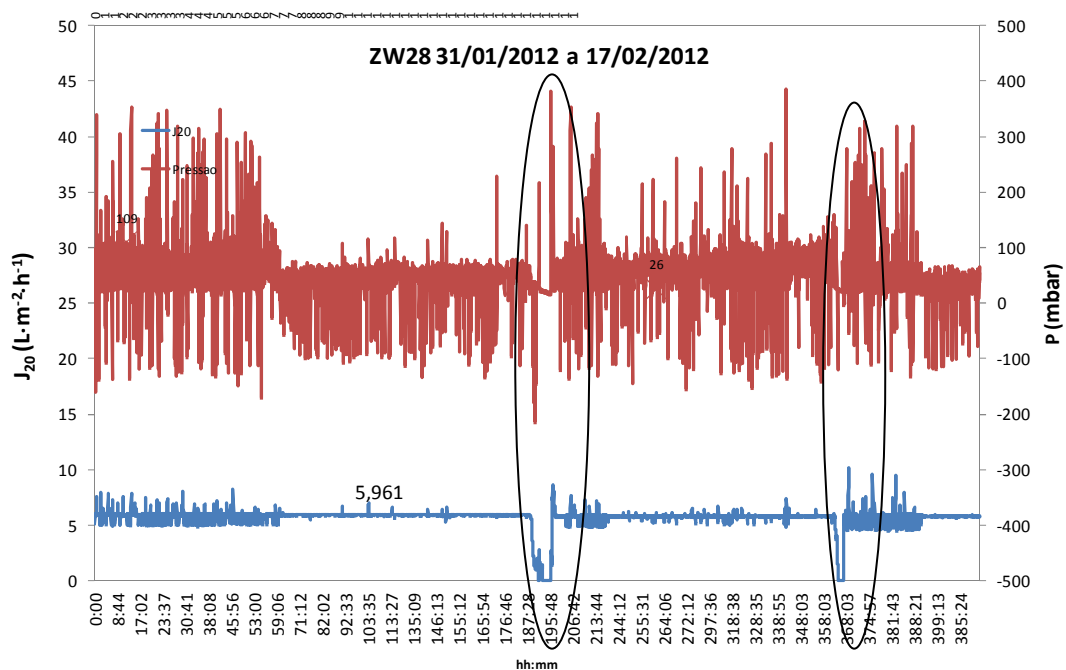


Figura 103: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW28 – Estudo de OD (3) – 1ª etapa do estudo de OD.

No período final da primeira fase do estudo de oxigênio dissolvido verificou-se que a pressão transmembrana do módulo ZW21 variou entre -180 e 290 mBar, apresentando picos de pressão em função da queda do fluxo de permeado (em destaque). Observou-se novamente uma maior variação ao longo do tempo na pressão transmembrana do módulo ZW28, que oscilou entre -220 e 400 mBar (Figura 103). Este aumento na variabilidade da pressão foi resultado da queda do fluxo de permeado ocorrida em vários momentos. Deve-se considerar que este módulo operou anteriormente por um período maior de tempo do que o módulo ZW21, o que explica a diferença de desempenho entre os dois. Em função dos picos de pressão, a ultrafiltração realizada pelos módulos de membranas foi interrompida automaticamente, pelo software supervisor, duas vezes durante o período (Figura 102). Após a primeira interrupção, no dia 16 de fevereiro, realizou-se a limpeza física dos módulos de membranas.

Durante o monitoramento da unidade experimental no período que antecedeu a segunda etapa do estudo de OD, de 11 de abril à 02 de maio de 2012 o sistema operou apenas com o módulo de membrana ZW21 em função da manutenção de bombas peristálticas da unidade experimental. Este módulo foi então responsável pela filtração da vazão total. As Figuras 104 e 105 apresentam o desempenho hidráulico do módulo ZW21 ao longo do período observado.

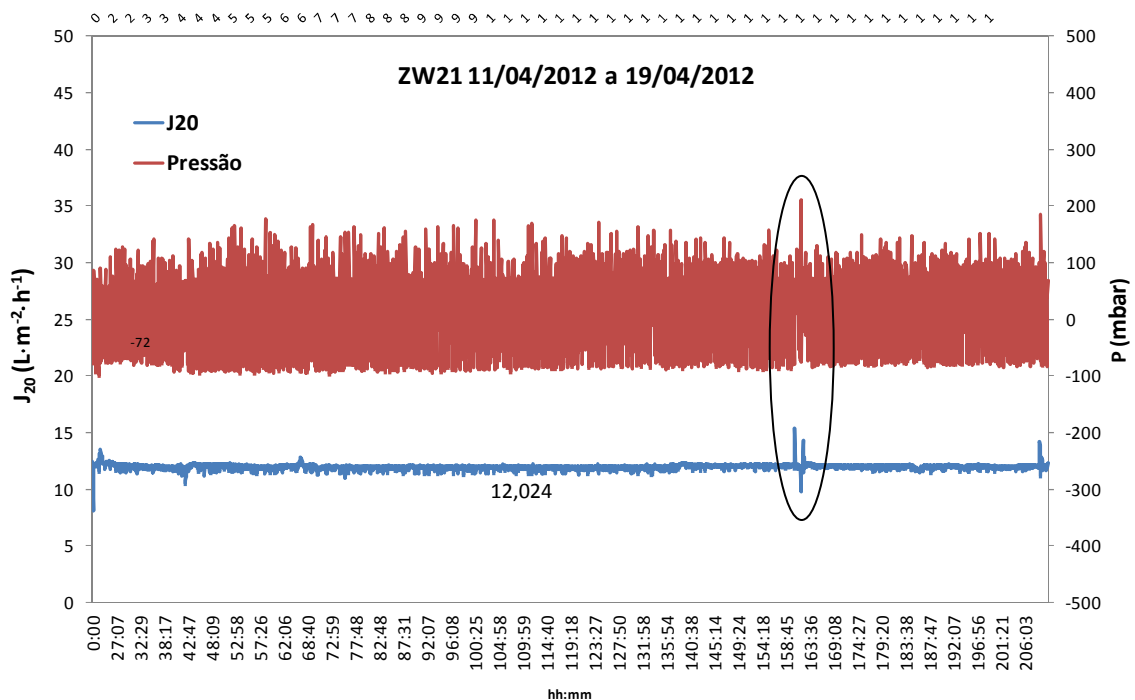


Figura 104: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW21 (1) – 2ª etapa do estudo de OD.

Da mesma forma que no período de 10 de janeiro a 17 de janeiro de 2012, no qual a unidade experimental também operou apenas com o módulo ZW21, ao longo dos oito dias de abril apresentados na Figura 104 o fluxo de permeado se manteve aproximadamente constante, em torno de 12 L/m².h, e não foram observadas grandes variações de pressão transmembrana. Esta pressão oscilou entre -90 e 200 mBar, apresentando um único pico significativo em função da queda no fluxo de permeado (em destaque). De 19 de abril à 02 de maio houve pouca variação da pressão transmembrana, oscilando entre -90 mBar, nos eventos de retrolavagem, e 200 mBar nos picos. Realizou-se a limpeza física do módulo ZW21 no dia 20 de abril, o que resultou na diminuição da pressão transmembrana. O fluxo manteve-se em aproximadamente 12 L/m².h, com algumas quedas, o que provocou os picos de pressão mostrados em destaque na Figura 105. No dia 02 de maio colocou-se novamente o módulo ZW28 no tanque de membranas. Pode-se observar na Figura 105 que a distribuição da filtração do *liquor* provocou a diminuição da pressão transmembrana deste módulo. Após o pico de pressão (em destaque) observado no período, realizou-se a limpeza física de ambos os módulos.

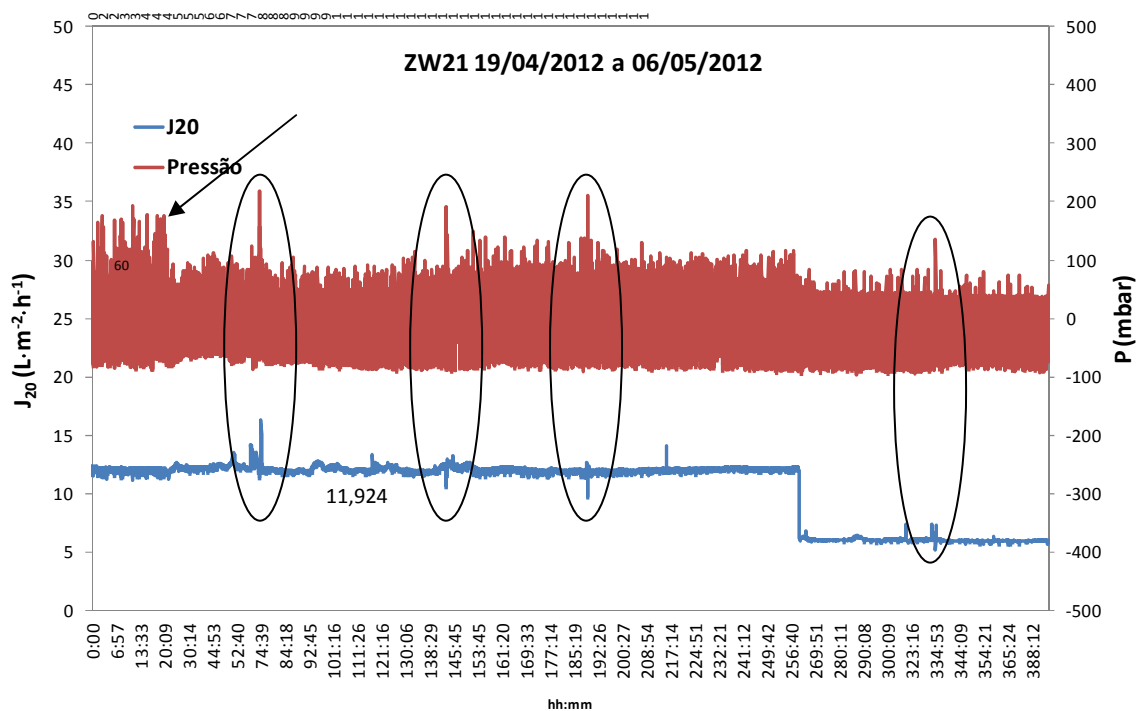


Figura 105: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW21 (2) – 2ª etapa do estudo de OD.

A Figura 106 apresenta o desempenho hidrodinâmico do módulo ZW28 de 02 de maio até 07 de maio de 2012. Novamente, pode-se observar que o desempenho deste módulo é inferior ao desempenho obtido pelo módulo ZW21. Durante este período, a pressão transmembrana variou de forma mais intensa neste módulo, apresentando vários picos. Seu valor oscilou entre -

80 e 220 mBar. Como consequência do aumento de pressão pode-se observar o aumento do fluxo de permeado em diversos momentos. Verificou-se que a limpeza física realizada neste intervalo de tempo (em destaque) diminuiu a amplitude dos picos de pressão transmembrana.

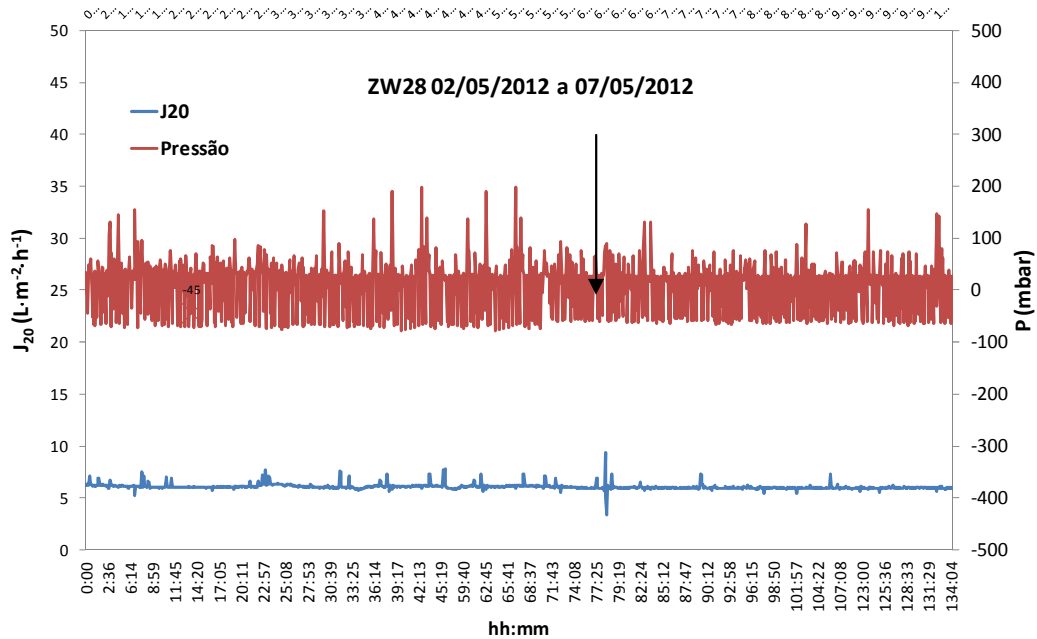


Figura 106: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW28 (1) – 2ª etapa do estudo de OD.

As Figuras 107 e 108 apresentam o desempenho hidráulico dos módulos durante a 2ª etapa do estudo, com fluxo de nitrogênio para promover a turbulência do tanque de membranas.

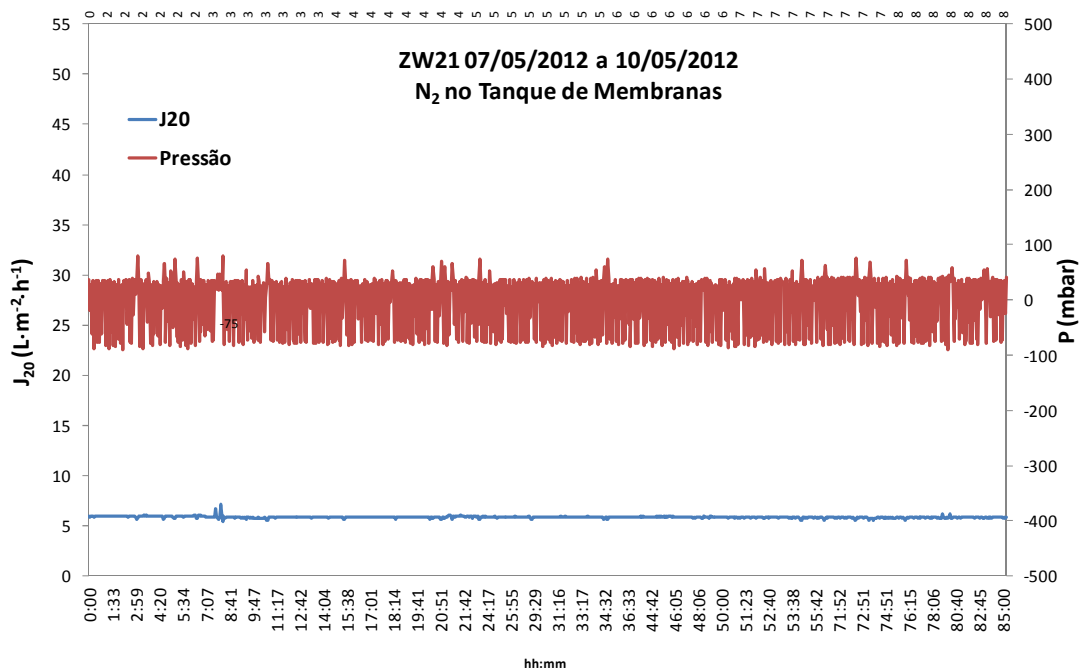


Figura 107: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW21 com N_2 - 2ª etapa do estudo de OD.

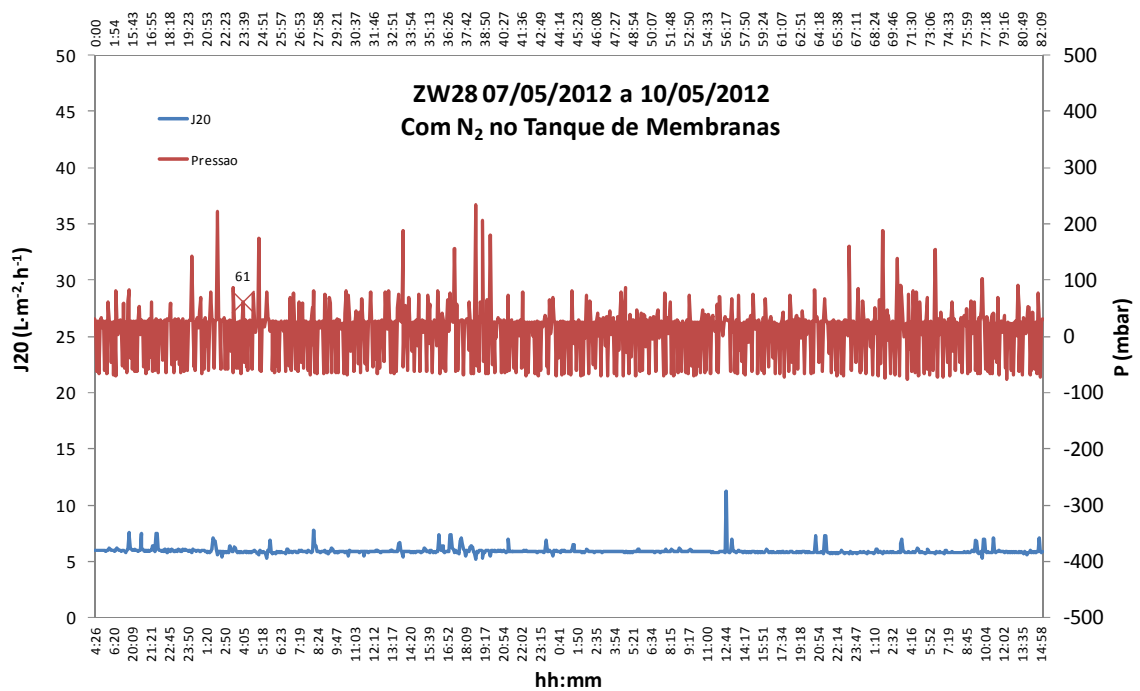


Figura 108: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW28 com N₂ – 2ª etapa do estudo de OD.

O fluxo de nitrogênio no tanque de membranas, com o objetivo de promover turbulência e desta forma diminuir a deposição de material na superfície das membranas, atenuando os efeitos do *fouling* reversível, foi tão eficiente quanto o fluxo de ar comprimido no mesmo. Isto pode ser verificado através da análise das Figuras 107 e 108, que demonstram a manutenção do fluxo e da pressão nos módulos de membranas. Pode-se ainda observar a diferença entre os desempenhos hidrodinâmicos dos módulos ZW21 e ZW28, ocasionada em função da grande diferença entre os tempos que ambos permaneceram em operação. O módulo ZW28 apresenta maiores oscilações de pressão transmembrana em função da necessidade de manutenção do fluxo de permeado.

4.3.2 Terceira etapa do estudo da influência de OD

Os itens a seguir apresentam os resultados obtidos durante a terceira etapa do estudo da influência da concentração de OD na unidade experimental.

4.3.2.1 Sólidos suspensos na unidade

A Tabela 40 apresenta as concentrações totais de sólidos suspensos voláteis e sólidos suspensos totais, bem como a relação SSV/SST obtida antes e durante cada evento de ausência de OD.

Tabela 40: Concentração de sólidos durante a terceira etapa do estudo de OD.

| | Período anterior ao 1º evento | 1ª evento OD zero | Período anterior ao 2º evento | 2º evento OD zero |
|----------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------|
| SSV Total | 3.851 | 2.165 | 3.742 | 2.947 |
| SST Total | 6.115 | 4.230 | 6.263 | 4.829 |
| SSV/SST Total | 0,63 | 0,51 | 0,60 | 0,61 |

A operação da unidade experimental na ausência de oxigênio dissolvido e adição de nitrogênio no tanque de membranas durante 24 horas provocou uma diminuição de aproximadamente 43,8% na concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) durante o primeiro ensaio. Ainda, verificou-se a diminuição da relação SSV/SST total na unidade. Para a realização do segundo evento realizou-se a correção da concentração de SSV através da adição de concentração de biomassa, conforme descrito no capítulo de Materias e Métodos. Novamente, observou-se que a ausência de oxigênio provocou a queda da concentração de biomassa. Entretanto, neste segundo ensaio a diminuição da concentração de SSV global foi de aproximadamente 21,25%, o que corresponde à metade da queda observada durante o primeiro ensaio.

4.3.2.2 Desempenho e cinética do processo

A Tabela 41 apresenta valores de parâmetros de processo monitorado nesta etapa. O sistema operou com uma carga nitrogenada volumétrica (CNV) aproximadamente constante, oscilando entre 0,151 kgN/m³.d e 0,158 kgN/m³.d, valores similares aos obtidos na primeira e na segunda etapa deste estudo. Em função da diminuição da concentração de biomassa causada pela ausência de oxigênio dissolvido na unidade experimental, a relação nitrogênio-microrganismo variou de 0,039 à 0,071 kgN/kgSSV.d. A relação A/M obtida variou entre 0,131 e 0,232 kgDQO/kgSSV.d, apresentando valores mais elevados durante a ausência de OD em função da diminuição da concentração de SSV nos reatores. Este comportamento também foi observado nas etapas anteriores do estudo da influência da concentração de OD. Entretanto, deve-se considerar que a concentração de SSV representa uma quantificação aproximada da concentração de biomassa presente, contabilizando microrganismos autotróficos juntamente com os heterotróficos. Considerando-se que as bactérias autotróficas nitrificantes são microrganismos aeróbios, ocorre principalmente a diminuição desta biota. Estas afirmações são verificadas através da observação das eficiências de remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal obtidas. A remoção média de matéria orgânica oscilou pouco, variando de 88,13 a 84,28%. Conforme o esperado, a remoção de nitrogênio amoniacal variou de 100 a 74,55%, apresentando percentuais mais baixos durante a ausência de OD.

Tabela 41: Condições de processo no decorrer da terceira etapa do estudo de OD.

| | Período anterior ao 1º evento | 1º evento OD zero | Período anterior ao 2º evento | 2º evento OD zero |
|----------------------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------|
| CNV (kgN/m ³ .d) | 0,151 | 0,153 | 0,155 | 0,158 |
| N/M (kgN/kgSSV.d) | 0,039 | 0,071 | 0,041 | 0,054 |
| COV (kgDQO/m ³ .d) | 0,529 | 0,502 | 0,492 | 0,475 |
| A/M (kgDQO/kgSSV.d) | 0,137 | 0,232 | 0,132 | 0,161 |
| U (kgDQO/kgSSV.d) | 0,119 | 0,195 | 0,116 | 0,142 |
| U (kgNH ₃ -N/kgSSV.d) | 0,039 | 0,053 | 0,041 | 0,048 |
| Remoção MO (%) | 86,50 | 84,28 | 88,00 | 88,13 |
| Remoção NH ₃ -N (%) | 100 | 74,55 | 99,84 | 89,71 |
| Tamanho de Floco Global (µm) | 30,37 | 29,97 | 29,23 | 28,67 |

A Figura 109 apresenta a remoção de matéria orgânica na 3ª etapa do estudo. Verificou-se uma pequena queda desta remoção durante o 1º evento de ausência de OD. Logo após o reestabelecimento das condições de aeração ocorreu o aumento desta eficiência, que não

apresentou diminuição durante o 2º evento. A ausência de OD não impacta significativamente a remoção de matéria orgânica porque as bactérias heterotróficas que utilizam carbono como fonte de alimento são em geral anaeróbias facultativas. Analogamente, Canziani et al. (2006) verificaram que a diminuição da concentração de OD não diminuiu significativamente a remoção de matéria orgânica no tratamento de chorume.

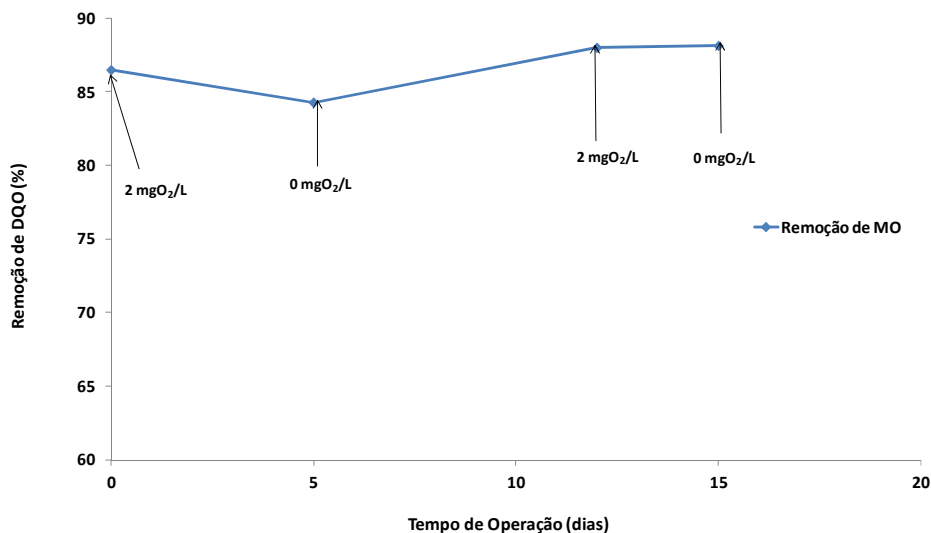


Figura 109: Eficiência de remoção de matéria orgânica durante a terceira etapa do estudo de OD.

O comportamento das concentrações de DQO do efluente bruto e do permeado durante a terceira do estudo da influência de OD são apresentadas na Figura 110.

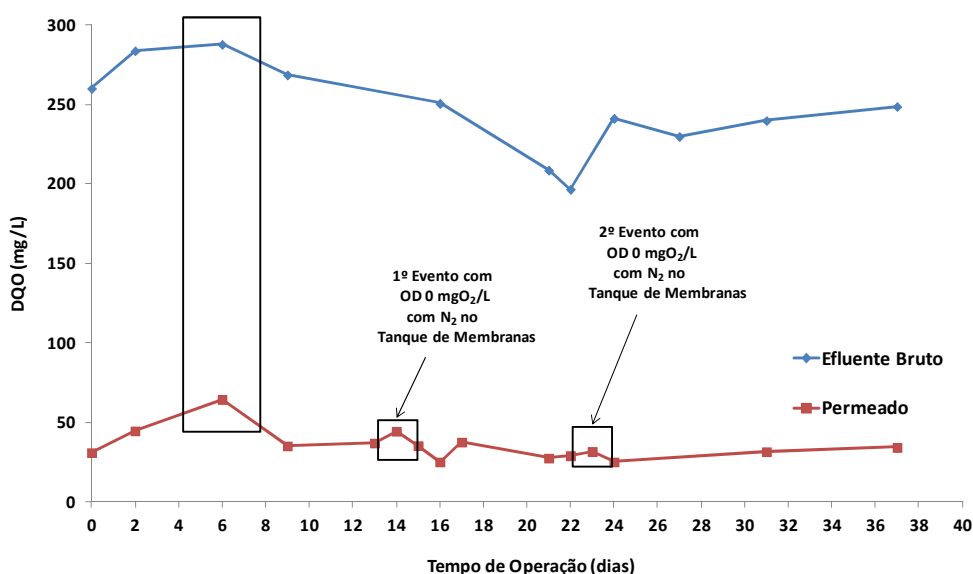


Figura 110: Comportamento da DQO do efluente bruto e do permeado durante a terceira etapa do estudo de OD.

Com o auxílio da Figura 110 pode-se observar que a concentração de DQO do efluente bruto variou entre aproximadamente 200 e 286 mg/L, entretanto, a concentração de DQO obtida no permeado oscilou entre aproximadamente 25 e 65 mg/L. Durante o período do estudo, verificou-se que a concentração de DQO mais elevada observado no permeado (64,7 mg/L) corresponde também a maior concentração de DQO do efluente bruto (286 mg/L), em destaque. Verificou-se ainda um aumento desprezível na concentração de DQO do permeado durante os dois eventos de ausências de OD.

A Figura 111 apresenta a eficiência de conversão de nitrogênio amoniacal durante a terceira etapa do estudo da influência da concentração de OD.

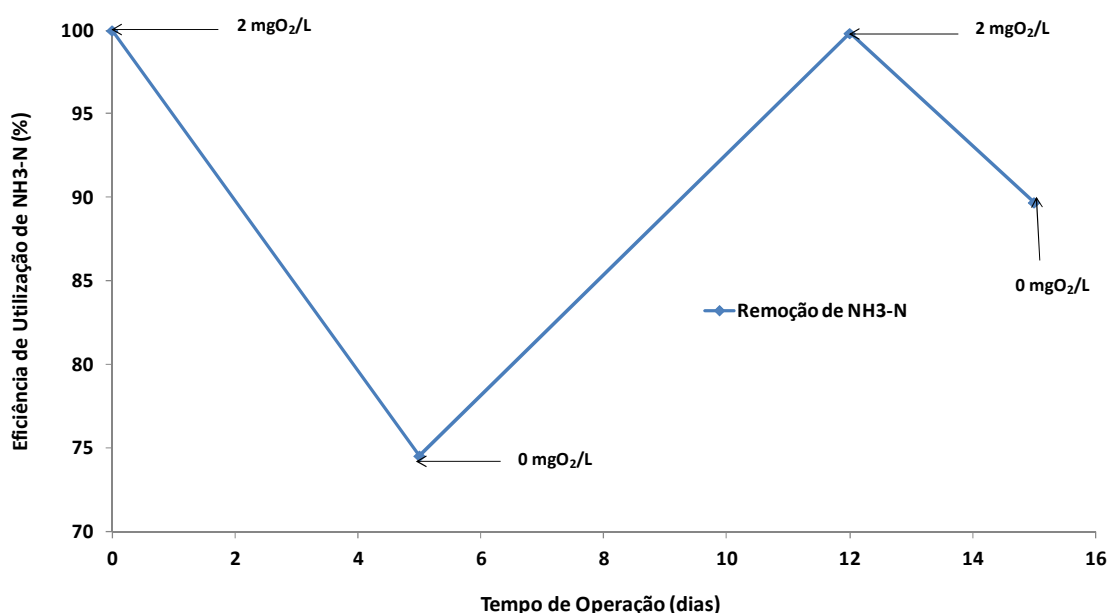


Figura 111: Eficiência de conversão de nitrogênio amoniacal durante a terceira etapa do estudo de OD.

Verificou-se que, conforme citado anteriormente, as menores eficiências de conversão de nitrogênio amoniacal observadas na unidade experimental ocorreram nos períodos de ausência de OD. Durante o primeiro evento de ausência observou-se uma redução da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal superior a 25%. Esta redução é similar a redução de 24% observada na remoção do nitrogênio amoniacal durante a ausência de OD no reator aeróbio na primeira etapa do estudo. Entretanto, durante o segundo evento observou-se uma queda desta eficiência de aproximadamente 10%, mais de duas vezes inferior a eficiência observada anteriormente. Esta redução na queda da eficiência de remoção do composto durante o segundo evento de ausência de OD também foi verificada na remoção de matéria orgânica. Considerando-

se que o tempo transcorrido entre um evento e outro foi de apenas uma semana pode ter ocorrido a ambientação da biomassa presente na unidade experimental do 1º para o 2º evento.

A concentração de nitrogênio amoniacal do efluente bruto variou aproximadamente entre 77 e 82 mg/L. No permeado, por sua vez, esta concentração oscilou entre aproximadamente 0 e 30 mg/L. Conforme os destaques da Figura 112 verificou-se que as maiores concentrações de nitrogênio amoniacal foram obtidas durante os dois eventos de ausência de OD e que o aumento desta eficiência de remoção ocorre em menos de 24 horas após o reestabelecimento das condições normais de aeração da unidade experimental.

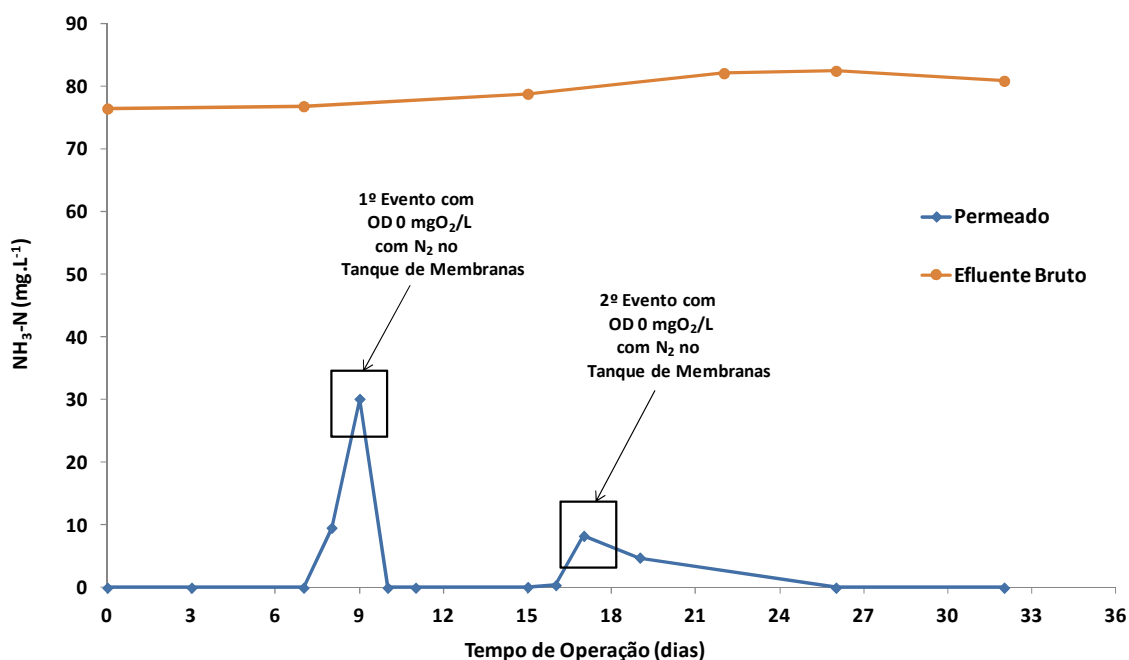


Figura 112: Comportamento da concentração de nitrogênio amoniacal no efluente bruto e no permeado durante a terceira etapa do estudo de OD.

A Figura 114 apresenta o comportamento da alcalinidade durante a terceira etapa do estudo de OD.

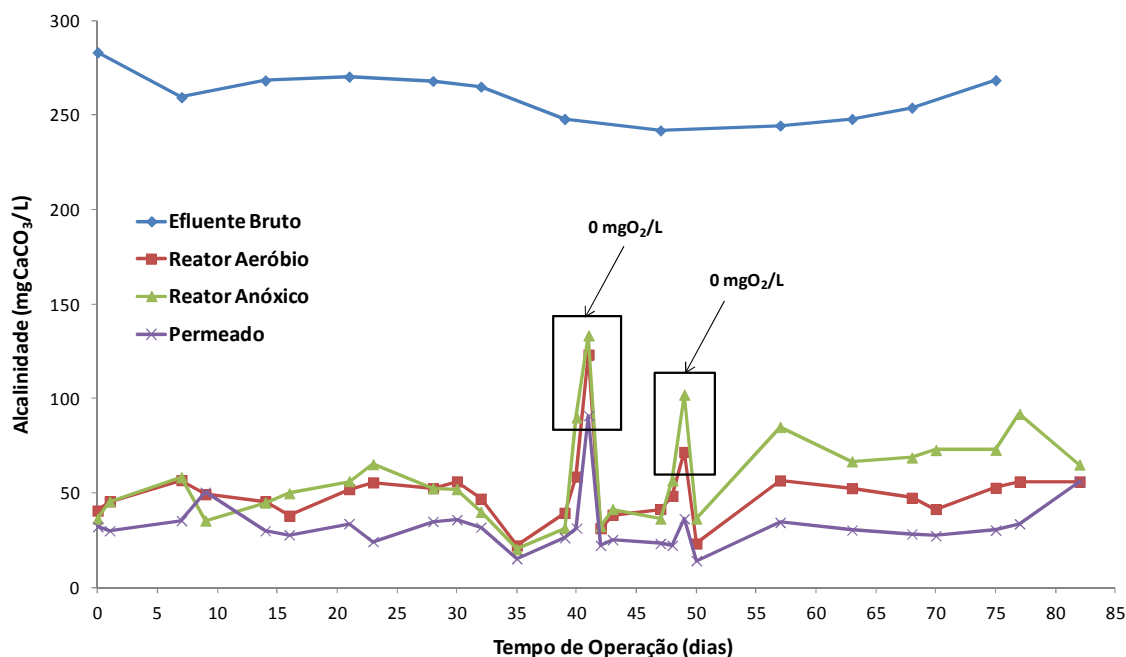


Figura 113: Comportamento da alcalinidade durante a terceira etapa do estudo de OD.

A alcalinidade do efluente bruto oscilou entre aproximadamente 242 e 284 mgCaCO₃/L (Figura 113). Da mesma forma como verificado anteriormente, e em função da ocorrência do processo de nitrificação houve o consumo elevado de alcalinidade na unidade experimental correspondente à 88% da alcalinidade presente. Ainda, analogamente aos resultados obtidos durante as etapas anteriores do estudo de OD, verificou-se a diminuição de consumo de alcalinidade na unidade experimental durante os dois eventos de ausência de OD (em destaque). No primeiro evento observou-se a redução de aproximadamente 45% no consumo de alcalinidade, entretanto, durante o segundo evento verificou-se uma redução de apenas 19% deste consumo. Este comportamento de diminuição do impacto da ausência do OD na unidade experimental durante o segundo evento foi observado também para os demais parâmetros de processo monitorados.

Novamente verificou-se a interdependência entre o consumo de alcalinidade e a ocorrência do processo de nitrificação, verificado através da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal (Tabela 42). Esta tabela apresenta os valores elevados e médios das correlações indiretas obtidas entre a alcalinidade e a remoção de nitrogênio amoniacal na unidade experimental durante a terceira etapa do estudo de OD. A correlação mais forte observada (-0,898) foi obtida para o reator anóxico uma vez que este é o primeiro reator da unidade, recebendo a maior concentração de alcalinidade na forma de carbonato de cálcio (CaCO₃). Esta

correlação demonstra que há a diminuição do consumo de alcalinidade neste reator quando há a diminuição da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal no mesmo, associados à concentração de oxigênio dissolvido presente na unidade experimental.

Tabela 42: Correlações estabelecidas entre a alcalinidade e a remoção de nitrogênio amoniacal durante a terceira etapa do estudo de OD.

| Parâmetros | Correlação |
|---|------------|
| r Alcalinidade x Remoção de NH ₃ -N Reator Anóxico | -0,898 |
| r Alcalinidade x Remoção de NH ₃ -N Reator Aeróbio | -0,818 |
| r Alcalinidade x Remoção de NH ₃ -N na saída da Unidade Experimental | -0,722 |

4.3.2.3 Potencial de Oxi-redução

A Figura 114 apresenta o comportamento do potencial de oxi-redução em função da concentração de oxigênio dissolvido para o reator anóxico durante o primeiro evento de ausência de OD da terceira etapa do estudo da influência do OD na unidade experimental.

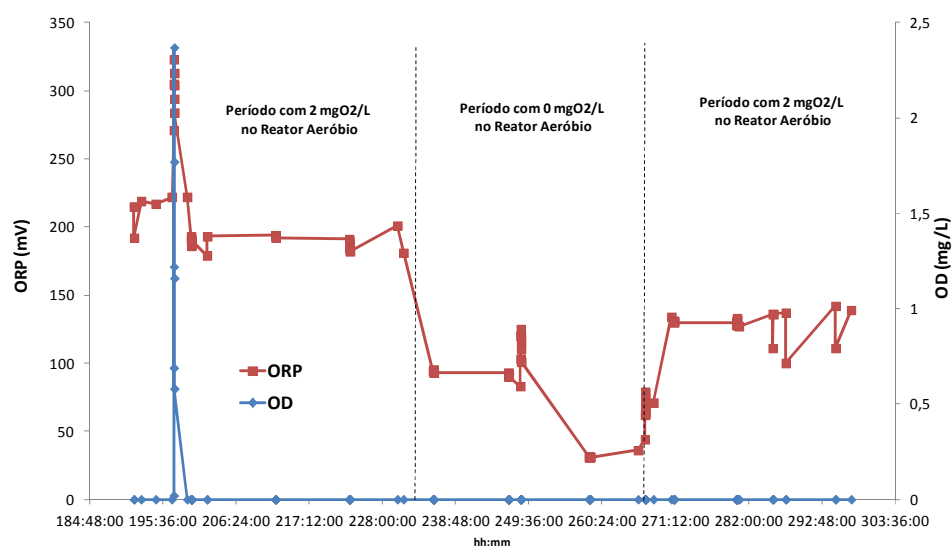


Figura 114: Comportamento do ORP no reator anóxico durante o primeiro evento de ausência de OD.

Durante este primeiro evento, não foram observadas oscilações significativas na concentração de OD. O pico observado nesta concentração ocorreu em função da adição de biomassa, mantida sob aeração, para reposição da biomassa extraída para análise de EPS e hidrofobicidade diretamente neste reator. Ao contrário dos resultados obtidos na primeira e

segunda etapa do estudo da influência de OD, observou-se uma correlação de aproximadamente 0,78 entre a concentração de OD da unidade experimental e o ORP obtido no mesmo reator anóxico. Esta correlação pode ser visualizada na Figura 114, uma vez que a ausência de OD na unidade provocou a diminuição do ORP no reator.

A Figura 115 apresenta o comportamento do ORP no reator aeróbio durante o primeiro evento de ausência de OD da terceira etapa do estudo de OD.

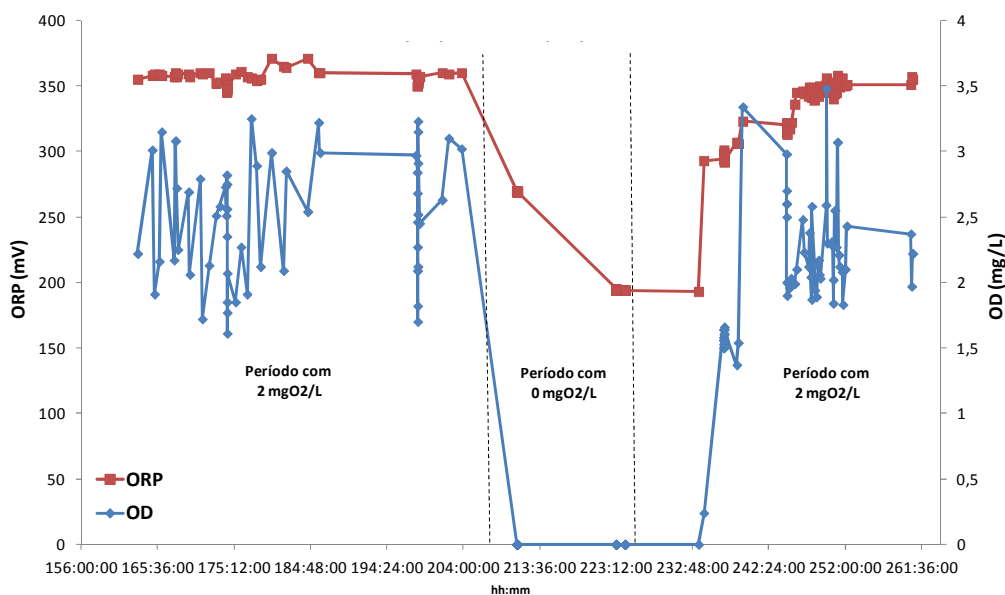


Figura 115: Comportamento do ORP no reator aeróbio durante o primeiro evento de ausência de OD.

Para o reator aeróbio obteve-se uma correlação de 0,88 entre a concentração de OD e o valor de ORP para esta etapa do estudo. Esta correlação é superior às correlações de 0,74 e 0,82 obtidas na primeira e na segunda etapa do estudo, respectivamente. Verificou-se novamente que a ausência de OD no reator aeróbio provoca a diminuição no valor do potencial de oxi-redução. A diminuição deste potencial indica a diminuição da ocorrência da nitrificação. Ainda, pode-se visualizar a rápida recuperação da nitrificação uma vez reestabelecida a condição de aeração do reator. Durante o segundo evento não se observou correlação entre a concentração de OD e o ORP no reator anóxico. Resultados similares foram obtidos anteriormente.

A Figura 116 apresenta o comportamento do ORP no reator aeróbio durante o segundo evento de ausência de OD na terceira etapa deste estudo.

Obteve-se, para este segundo evento, uma correlação de aproximadamente 0,77 entre o potencial de oxi-redução e a concentração de oxigênio dissolvido no reator. Esta relação pode ser visualizada na Figura 116, aonde a ausência de OD provocou novamente uma diminuição

significativa do ORP, indicando a inibição do processo de nitrificação. Pode-se observar também a recuperação deste processo com a aeração do reator.

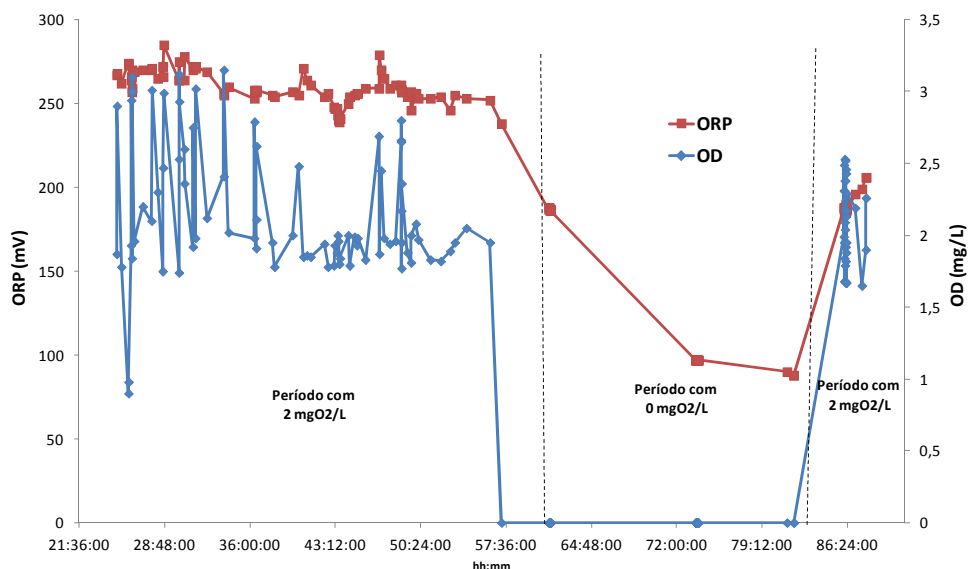


Figura 116: Comportamento do ORP no reator aeróbio durante o segundo evento de ausência de OD.

4.3.2.4 Filtrabilidade

A Figura 117 apresenta o perfil da filtrabilidade no 1º evento de ausência de OD.

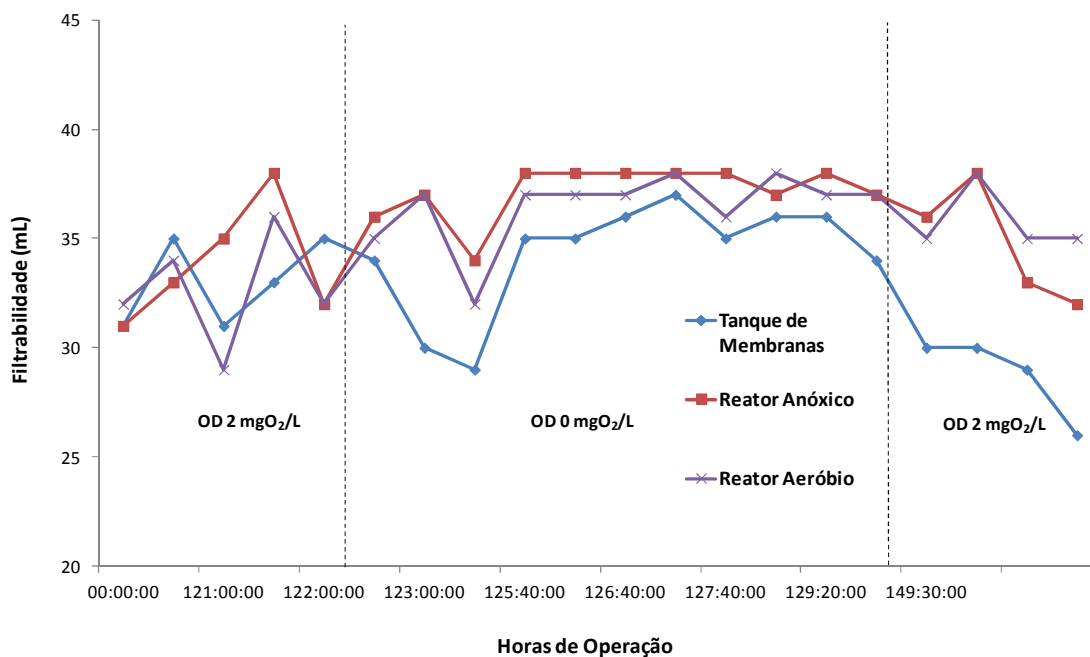


Figura 117: Comportamento da filtrabilidade durante o primeiro evento de ausência de OD.

A filtrabilidade realizada com o *liquor* do reator anóxico, reator aeróbio e tanque de membranas durante esta terceira etapa do estudo não foi afetada pela ausência de OD. Ou seja, a filtrabilidade da biomassa não diminuiu significativamente no período no qual a unidade experimental funcionou sem aeração e com adição de nitrogênio gasoso no tanque de membranas. Ao longo das 24 horas deste evento a filtrabilidade dos reatores oscilou entre 25 e 37 mL, apresentando sempre um perfil com menores valores no tanque de membranas. O perfil observado para este parâmetro é diferente do perfil observado nas etapas anteriores do estudo, nas quais verificou-se a diminuição gradual da filtrabilidade do *liquor* dos reatores. Entretanto, novamente constatou-se que a ausência de OD na unidade experimental não afetou o comportamento da filtração nos módulos de membranas, havendo a manutenção do fluxo de permeado devido à adição do nitrogênio como fonte de turbulência no interior do tanque de membranas.

A Figura 118 apresenta o comportamento obtido para a filtrabilidade do *liquor* contido no reator anóxico, no reator aeróbio e no tanque de membranas durante o segundo evento de ausência de OD.

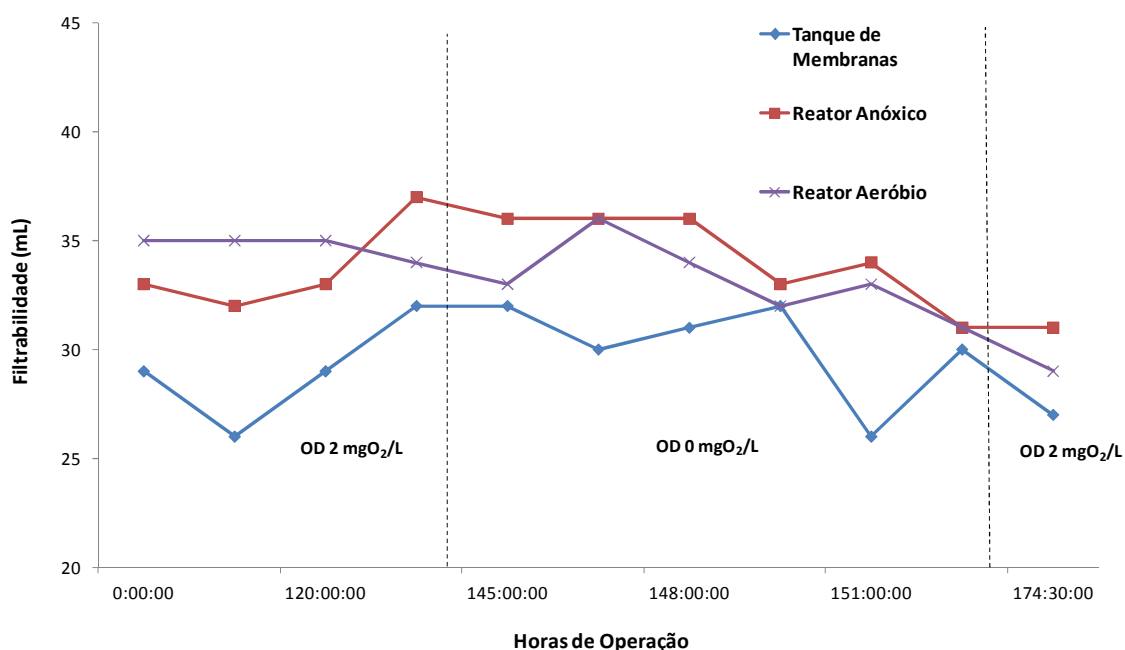


Figura 118: Comportamento da filtrabilidade durante o segundo evento de ausência de OD.

O comportamento observado durante este segundo evento foi similar ao obtido durante o primeiro evento de ausência de OD. A filtrabilidade dos reatores não apresentou correlação com

a concentração de OD na unidade experimental. Neste evento a filtrabilidade oscilou entre 26 e 37 mL, apresentando sempre um perfil de filtrabilidade menor no tanque de membranas.

A Tabela 43 apresenta as correlações estatísticas estabelecidas entre a filtrabilidade e os parâmetros operacionais durante a terceira etapa do estudo do OD.

Tabela 43: Correlações estabelecidas entre a filtrabilidade e os parâmetros operacionais durante a terceira etapa de OD.

| Parâmetros | Correlações | Parâmetros | Correlações | Parâmetros | Correlações |
|---|-------------|--|-------------|--|-------------|
| rFiltrabilidade Tanque de Membranas x COV | 0,604 | rFiltrabilidade Reator Anóxico x COV | -0,556 | rFiltrabilidade Reator Aeróbio x COV | -0,185 |
| rFiltrabilidade Tanque de Membranas x A/M | 0,669 | rFiltrabilidade Reator Anóxico x A/M | 0,822 | rFiltrabilidade Reator Aeróbio x A/M | 0,588 |
| rFiltrabilidade Tanque de Membranas x U (DQO) | 0,643 | rFiltrabilidade Reator Anóxico x U (DQO) | 0,837 | rFiltrabilidade Reator Aeróbio x U (DQO) | 0,579 |
| rFiltrabilidade Tanque de Membranas x CNV | -0,656 | rFiltrabilidade Reator Anóxico x CNV | 0,344 | rFiltrabilidade Reator Aeróbio x CNV | -0,069 |
| rFiltrabilidade Tanque de Membranas x N/M | 0,528 | rFiltrabilidade Reator Anóxico x N/M | 0,891 | rFiltrabilidade Reator Aeróbio x N/M | 0,574 |

A filtrabilidade do tanque de membranas apresentou maior correlação estatística direta (0,669) com a relação alimento-microrganismo (A/M) e maior correlação estatística indireta (-0,656) com a carga nitrogenada volumétrica (CNV) aplicada. Entretanto, para a filtrabilidade do reator anóxico a maior correlação direta (0,891) foi obtida com a relação nitrogênio-microrganismo aplicada. Entretanto, a filtrabilidade do reator aeróbio apresentou correlações estatísticas mais baixas, apresentando maior correlação direta (0,588) com a relação A/M.

4.3.2.5 Tamanho de floco

A Figura 119 apresenta a variação do tamanho médio de flocos ao longo da terceira etapa do estudo da influência do OD. Em destaque pode-se observar o tamanho médio de floco obtido para os reatores durante os dois eventos de ausência de OD.

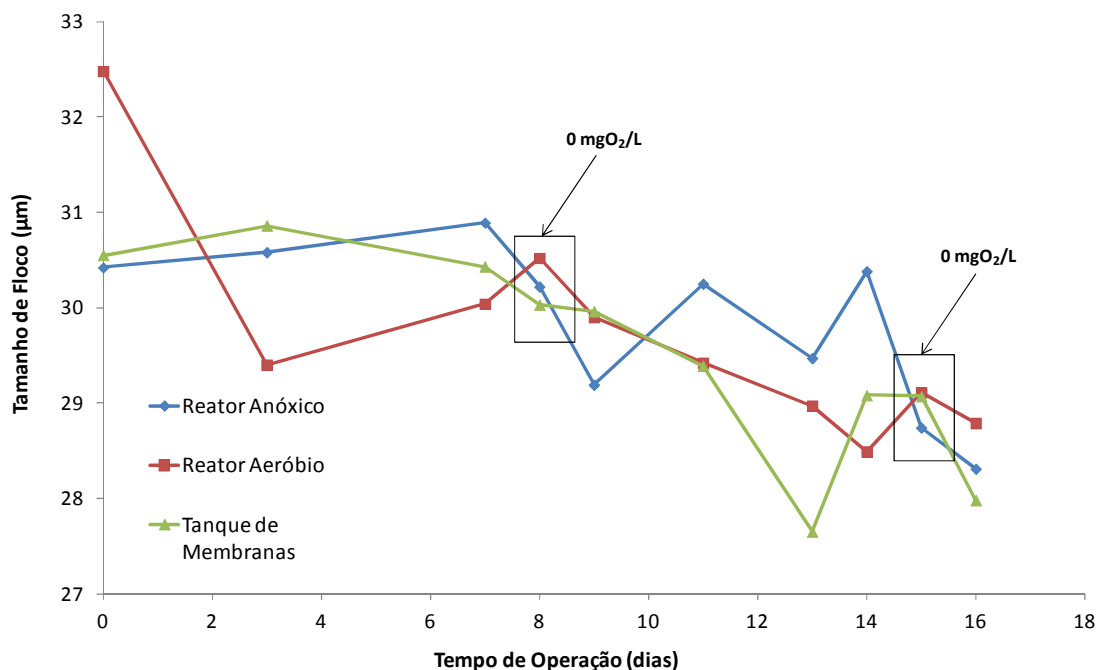


Figura 119: Tamanho médio dos flocos durante a terceira etapa do estudo de OD.

O tamanho médio de flocos variou entre 27,5 e 32,5 µm durante a terceira etapa. Ao longo das duas semanas de operação, observou-se a diminuição contínua do tamanho de floco na unidade experimental. Ainda, verificou-se que durante o primeiro evento de ausência de OD houve a uma pequena diminuição do tamanho médio de flocos do reator anóxico e do tanque de membranas (aproximadamente 0,6 e 0,4 µm, respectivamente) e um pequeno aumento de aproximadamente 0,5 µm no reator aeróbio. No segundo evento observou-se a diminuição de aproximadamente 1,6 µm no tamanho médio de floco do reator anóxico e, novamente, o aumento de aproximadamente 0,5 µm no tamanho médio de floco do reator aeróbio. O aumento do tamanho de floco no reator aeróbio está provavelmente relacionado à ausência de fluxo de gás no interior deste reator, o que provoca a diminuição das tensões de cisalhamento geradas. Durante este evento, o tamanho de médio de floco do tanque de membranas permaneceu praticamente constante.

As correlações realizadas entre o tamanho de floco e COV, taxa de utilização de substrato (U), relação alimento-microrganismo (A/M), CNV e relação nitrogênio-microrganismo (N/M) e realizadas entre o percentual de remoção de matéria orgânica, COV e relação A/M, para a terceira etapa do estudo de OD, são apresentadas na Tabela 44. Para esta etapa, verificou-se a existência de correlação estatística entre o tamanho de floco e a COV e a CNV aplicada. Observou-se também, da mesma forma como observado anteriormente, que o tamanho de floco

foi mais influenciado pela carga nitrogenada volumétrica (CNV). Conforme o esperado, verificou-se também a existência de uma correlação direta elevada (0,998) entre a relação alimento-microrganismo e taxa de utilização de substrato e analogamente, uma correlação direta elevada (0,978) entre a relação nitrogênio-microrganismo e a taxa de utilizada de nitrogênio amoniacal. Observo-se ainda uma correlação indireta elevada (-0,998) entre a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal e a relação N/M.

Tabela 44: Correlações estabelecidas durante a terceira etapa do estudo de OD.

| Parâmetros Correlacionados | Correlações |
|--|--------------------|
| r Tamanho de Floco x COV | 0,956 |
| r Tamanho de Floco x U (DQO) | 0,138 |
| r Tamanho de Floco x A/M | 0,184 |
| r Tamanho de Floco x CNV | -0,989 |
| r Tamanho de Floco x N/M | -0,022 |
| r Tamanho de Floco x U (NH₃-N) | -0,222 |
| r Remoção de MO x COV | -0,467 |
| r Remoção de MO x A/M | -0,828 |
| r A/M x U (DQO) | 0,998 |
| r Remoção de NH₃-N x N/M | -0,998 |
| r N/M x U (NH₃-N) | 0,978 |

4.3.2.6 EPS e hidrofobicidade

As Figuras 120, 121, e 122 apresentam as concentrações das substâncias constituintes das frações de EPS presentes no reator anóxico durante a terceira etapa do estudo de OD.

Diferentemente da primeira e da segunda etapa do estudo, não foram obtidas correlações significantes entre as concentrações de proteínas, de ácidos húmicos e de carboidratos e a concentração de OD na unidade experimental para as frações solúveis de EPS analisadas. Isto ocorre, provavelmente, devido ao curto período de ausência de oxigênio dissolvido utilizado nesta etapa (24 horas).

Conforme a Figura 120, pode-se observar que a concentração de substâncias semelhantes a ácidos húmicos, no interior do reator anóxico, predominou nas onze amostras da fração solúvel de EPS analisadas. Resultado semelhante foi obtido nas etapas anteriores do estudo. Ainda, pode-se verificar que, apesar da obtenção de correlação estatística baixa, o comportamento desta fração durante os dois eventos de ausência de OD na unidade experimental é similar, apresentando concentrações de EPS solúvel muito próximas (em destaque).

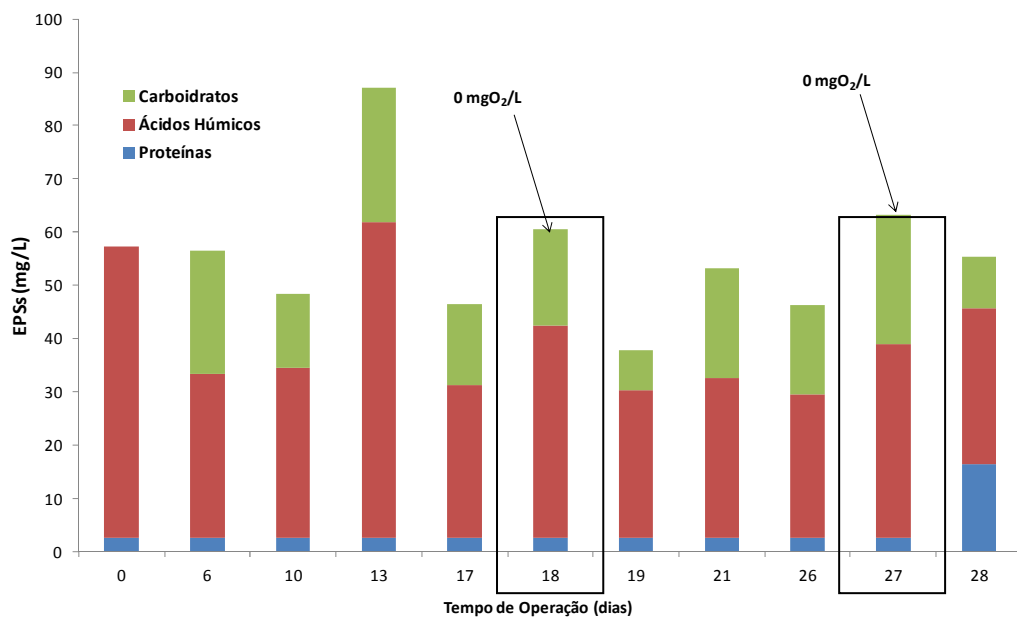


Figura 120: EPS solúvel presente no reator anóxico – terceira etapa do estudo de OD.

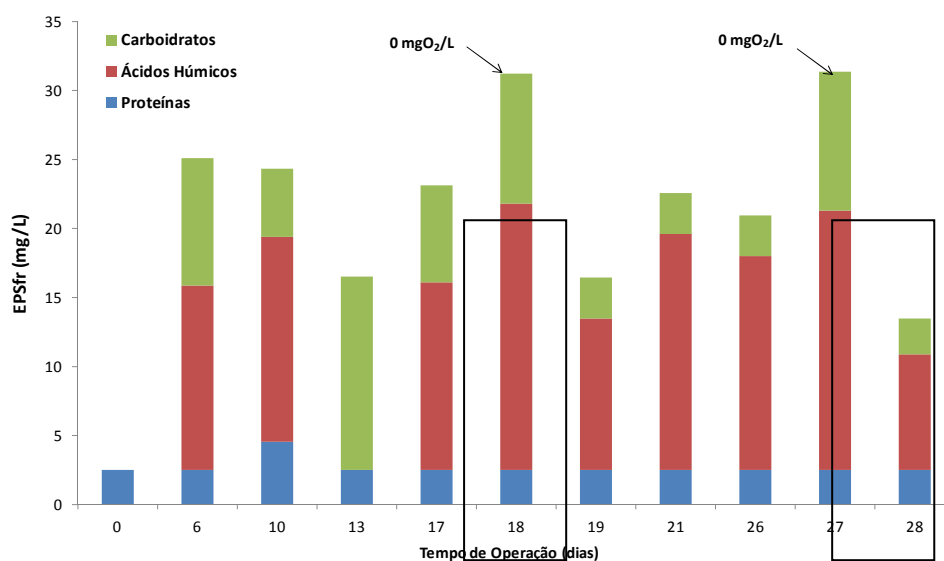


Figura 121: EPS fracamente ligado presente no reator anóxico – terceira etapa do estudo de OD.

Durante esta etapa, verificou-se uma correlação indireta de aproximadamente 0,7 entre a concentração de ácidos húmicos na fração fracamente ligada de EPS presente no reator anóxico e a concentração de OD na unidade experimental. Este resultado indica que a ausência do OD durante os dois eventos realizados provocou o aumento da concentração dos ácidos húmicos (em destaque, Figura 122).

Conforme a Figura 121, das onze amostras da fração de EPS fracamente ligada presente no reator anóxico, nove apresentaram concentrações mais elevadas de ácidos húmicos.

Resultados similares de predominância foram verificados nas etapas anteriores deste estudo. Entretanto, para a fração de EPS fortemente ligada (Figura 122) no interior do reator anóxico apenas quatro amostras apresentaram predominância de ácidos húmicos.

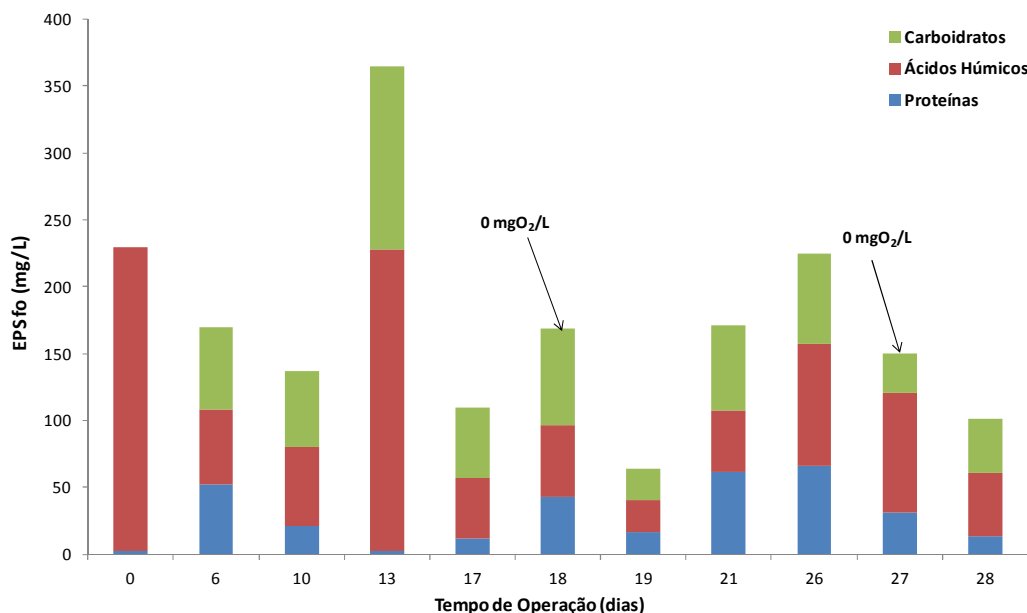


Figura 122: EPS fortemente ligado presente no reator anóxico – terceira etapa do estudo de OD.

As Figuras 123, 124, e 125 apresentam as concentrações das substâncias constituintes das frações de EPS presentes no reator aeróbio durante a terceira etapa do estudo de OD.

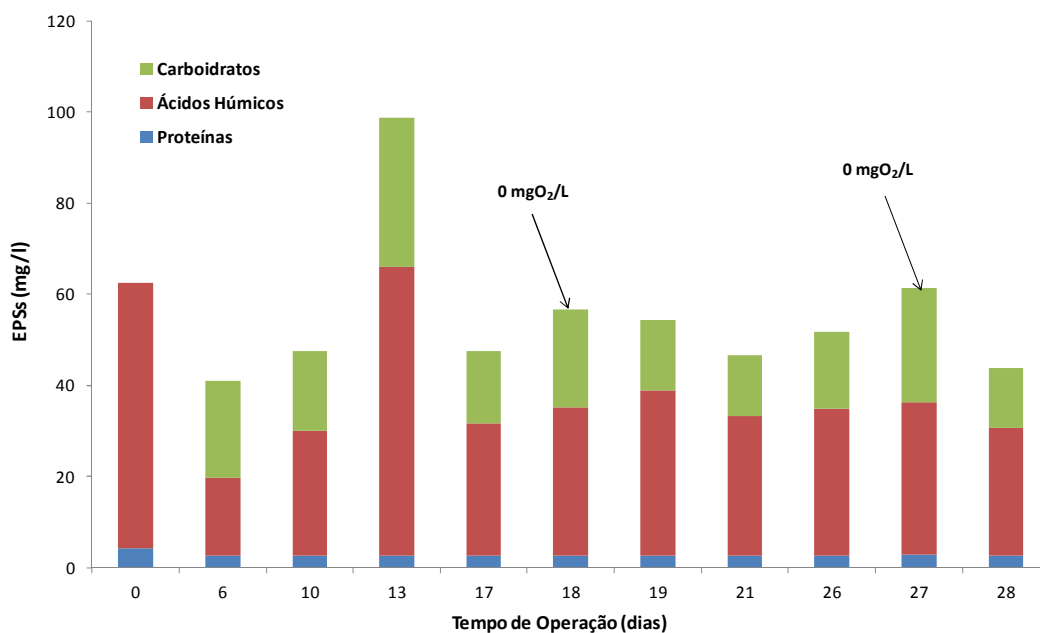


Figura 123: EPS solúvel presente no reator aeróbio – terceira etapa do estudo de OD.

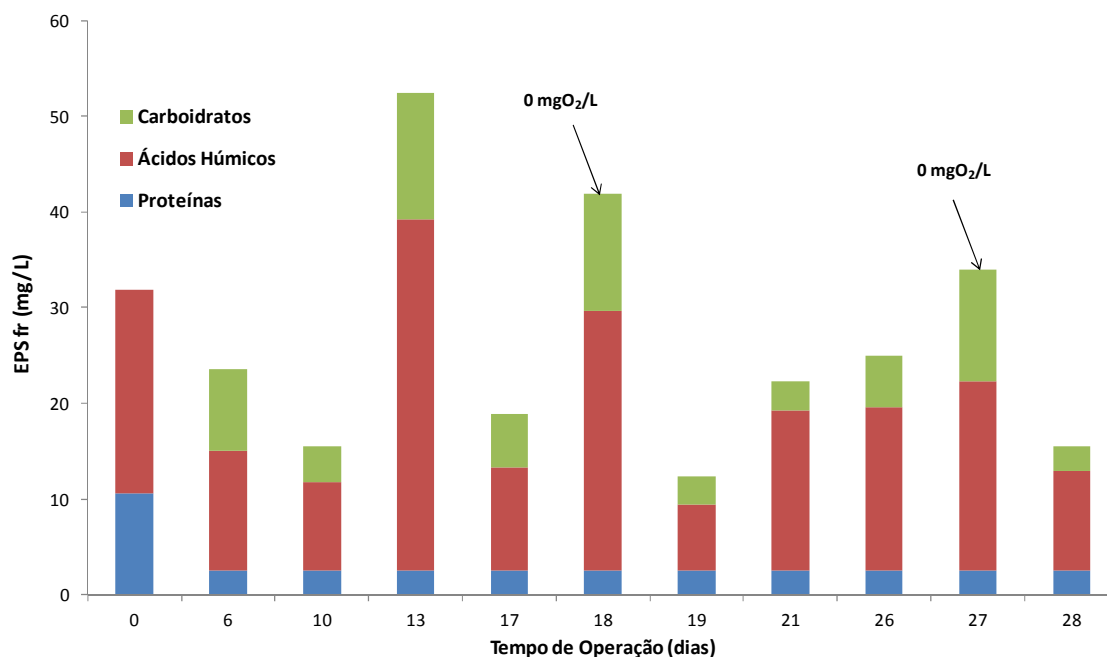


Figura 124: EPS fracamente ligado presente no reator aeróbio – terceira etapa do estudo de OD.

Nas Figuras 123 e 124 verificou-se a predominância dos ácidos húmicos. Dez das onze extrações de EPS solúvel do reator aeróbio apresentaram predominância de ácidos húmicos, e todas as amostras de EPS fracamente ligado apresentaram concentrações superiores desta substância. Novamente, observou-se que a ausência de oxigênio dissolvido na unidade experimental apresentou resultados similares de concentração de EPS solúvel durante os dois eventos, com o aumento da concentração de ácidos húmicos nesta fração de EPS. O mesmo comportamento foi verificado na primeira etapa do estudo.

Ao contrário do observado na primeira etapa do estudo de OD na qual se realizou a diminuição progressiva da concentração de OD no reator aeróbio, durante esta etapa verificou-se que a ausência de OD na unidade experimental provocou o aumento da concentração dos ácidos húmicos da fração de EPS fracamente ligado neste reator.

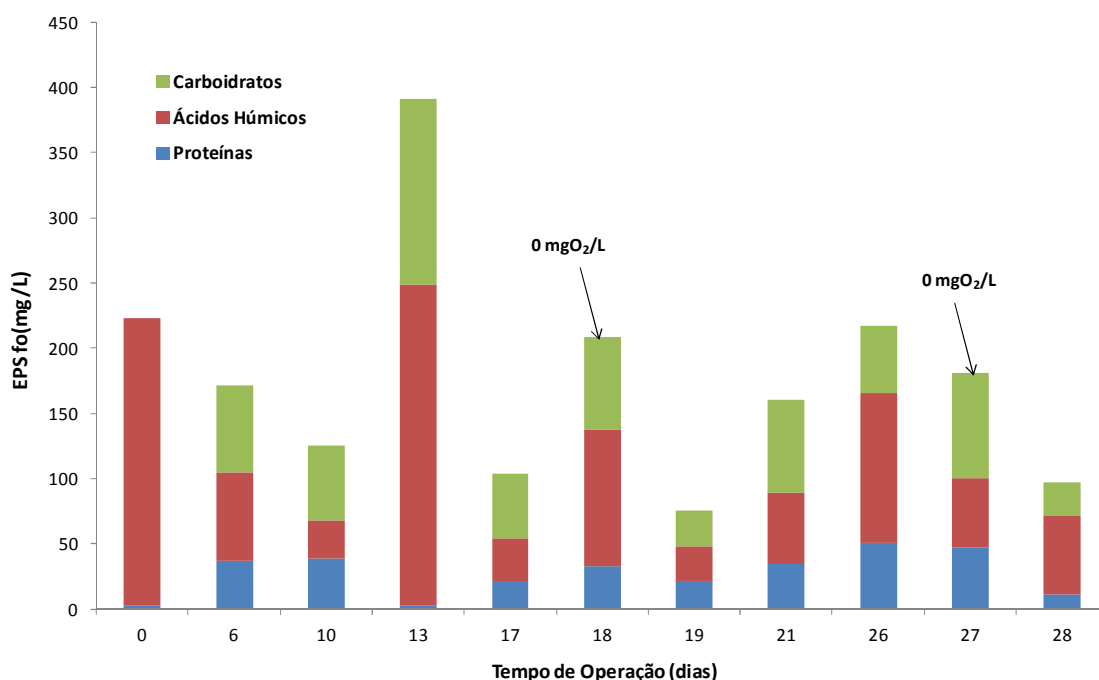


Figura 125: EPS fortemente ligado presente no reator aeróbio – terceira etapa do estudo de OD.

Da mesma forma como observado no interior do reator anóxico, a fração fortemente ligada de EPS no interior do reator aeróbio não apresenta predominância clara. Ainda, verificou-se, que a ausência de OD, durante os dois eventos, provocou o aumento da concentração desta fração de EPS no reator aeróbio.

As Figuras 126 e 127 apresentam o comportamento da concentração de EPS total no reator anóxico e no reator aeróbio durante a terceira etapa do estudo de OD, respectivamente.

De forma análoga aos resultados obtidos nas etapas anteriores, através destas Figuras, verificou-se que a concentração de EPS presente no reator anóxico apresentou um comportamento muito similar ao da concentração de EPS no interior do reator aeróbio. Novamente, não foi possível estabelecer, durante esta etapa, uma tendência de maior ou de menor produção de EPS nas condições anóxicas ou aeróbias.

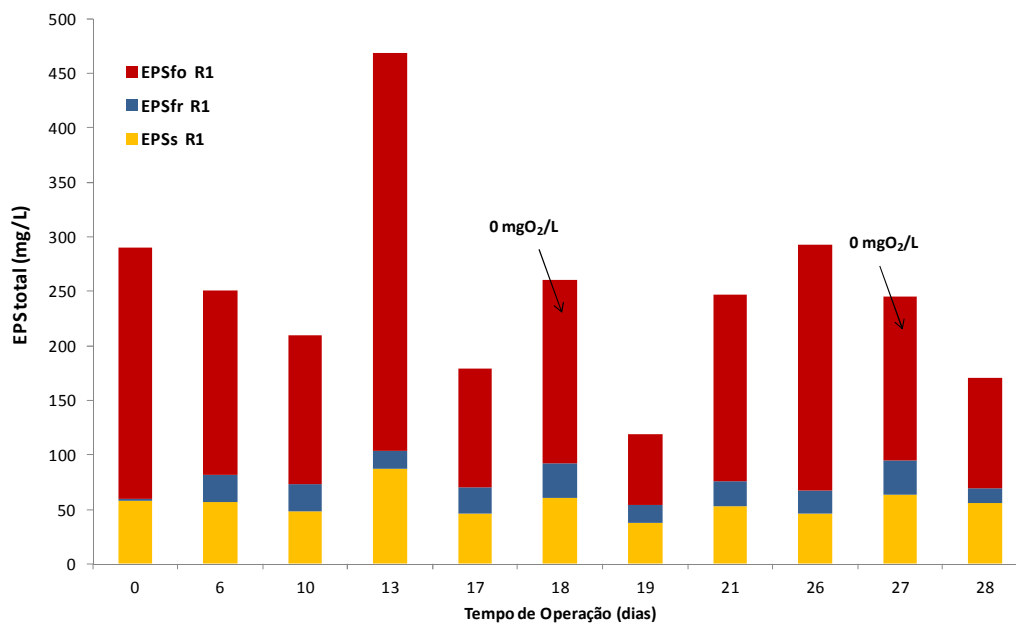


Figura 126: EPS total presente no reator anóxico – terceira etapa do estudo de OD.

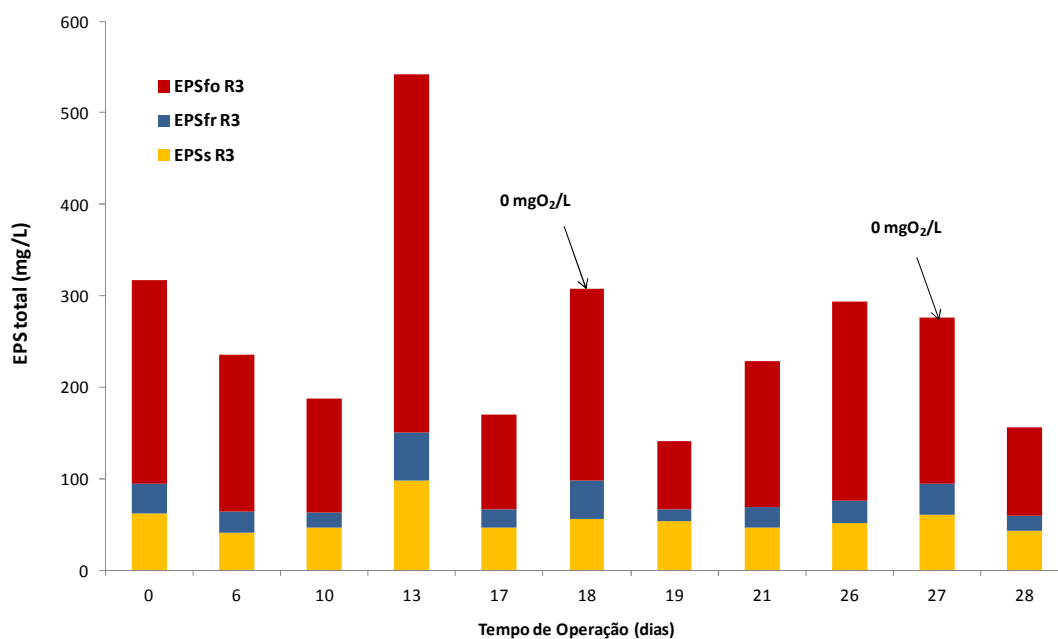


Figura 127: EPS total presente no reator aeróbio – terceira etapa do estudo de OD.

As Figuras 128, 129, e 130 apresentam o comportamento das concentrações das frações solúvel, fracamente ligada e fortemente ligada dos EPS presentes no interior do tanque de membranas no decorrer da terceira etapa do estudo de OD.

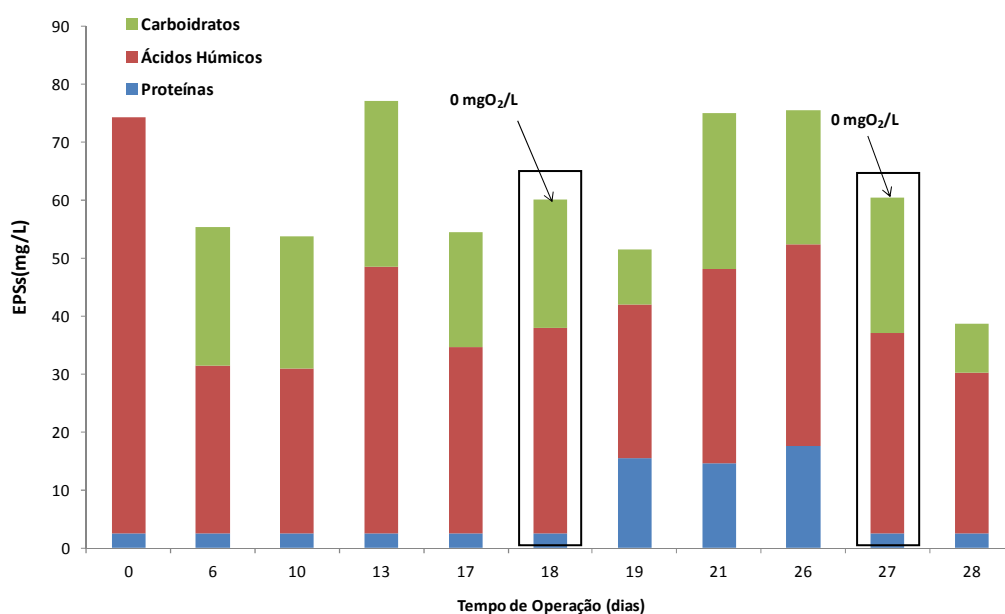


Figura 128: EPS solúvel presente no tanque de membranas – terceira etapa do estudo de OD.

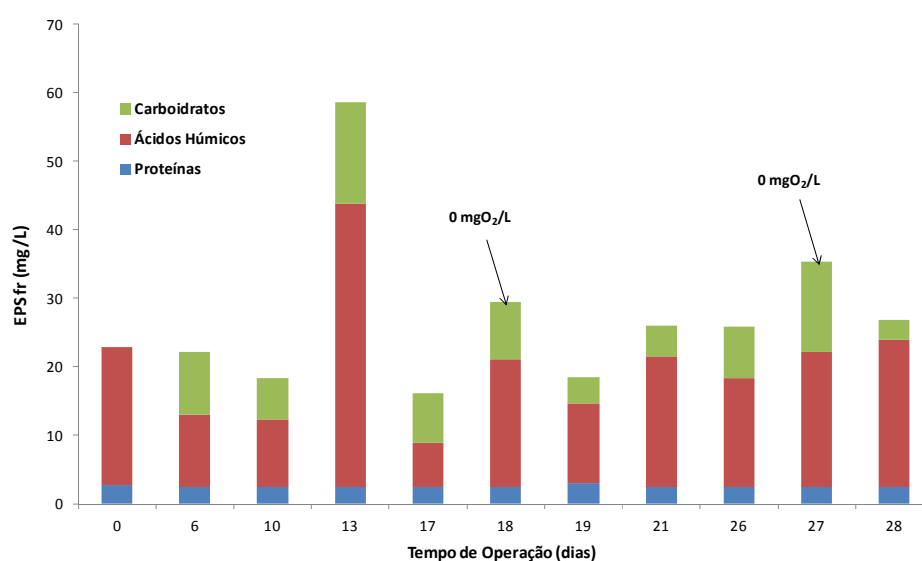


Figura 129: EPS fracamente ligado presente no tanque de membranas – terceira etapa do estudo de OD.

De acordo com a Figura 128, todas as onze amostras de EPS solúvel presente no tanque de membranas apresentaram predominância de ácidos húmicos em sua constituição. Analogamente, para as extrações de EPS solúvel no permeado verificou-se que nove das onze amostras apresentaram predominância de ácidos húmicos (Figura 131). Resultados similares foram obtidos nas etapas anteriores do estudo de OD.

Não foram obtidas correlações estatísticas significativas entre a concentração de OD na unidade experimental e a composição das frações de EPS solúvel e fracamente ligado presente

no tanque de membranas. Entretanto, pode-se verificar novamente a reprodutibilidade dos resultados, uma vez que a ausência de OD provocou respostas semelhantes durante a ocorrência dos dois eventos (em destaque, Figura 128).

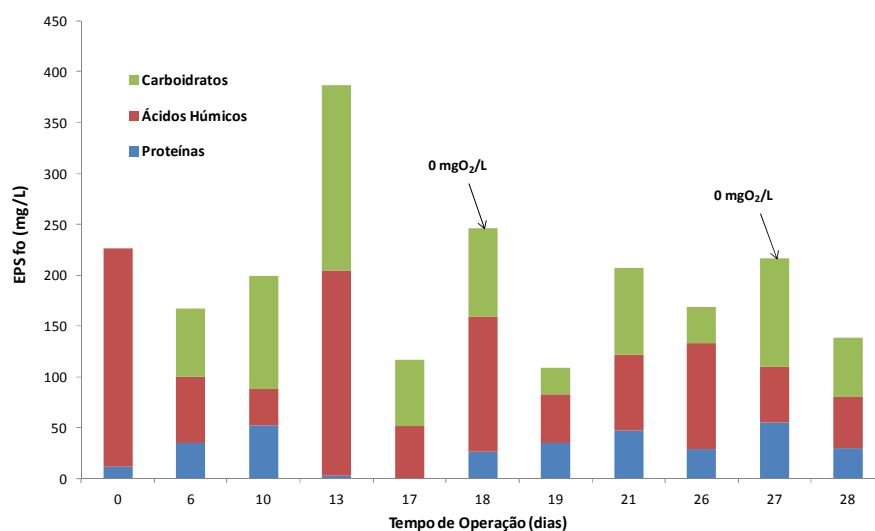


Figura 130: EPS fortemente ligado presente no tanque de membranas – terceira etapa do estudo de OD.

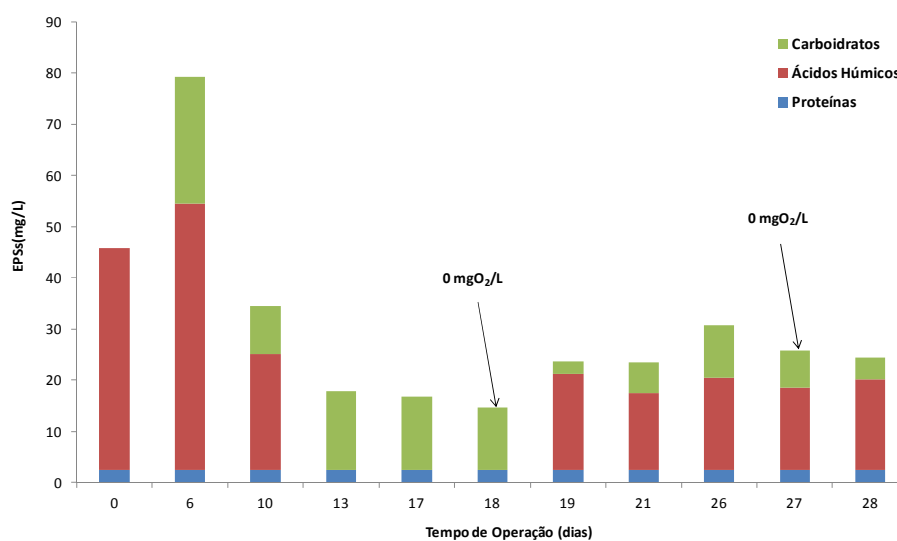


Figura 131: EPS solúvel presente no permeado – terceira etapa do estudo de OD.

Analogamente ao observado para os demais reatores da unidade experimental durante a terceira etapa do estudo de OD, não se verificou uma forte tendência de preponderância na fração fortemente ligada de EPS presente do tanque de membranas. Do total de onze amostras de extração de EPS fortemente ligado presentes no tanque de membranas, cinco apresentaram predominância de ácidos húmicos e três apresentaram predominância de carboidratos. Não foram

obtidas correlações estatísticas entre a concentração de OD na unidade experimental e a composição da fração fortemente ligada de EPS presente no tanque de membranas.

Através da comparação das concentrações de EPS solúvel obtidas para o tanque de membranas e para o permeado pode-se verificar que ocorre a acumulação desta fração no interior deste reator. Entretanto, conforme explicitado no estudo anterior, devido às baixas concentrações de proteínas presentes nas EPS da unidade experimental pode-se inferir que tal acumulação não irá provocar o aumento significativo da ocorrência de *fouling*.

A Figura 132 apresenta a concentração total de EPS no interior do tanque de membranas durante a terceira etapa do estudo de OD.

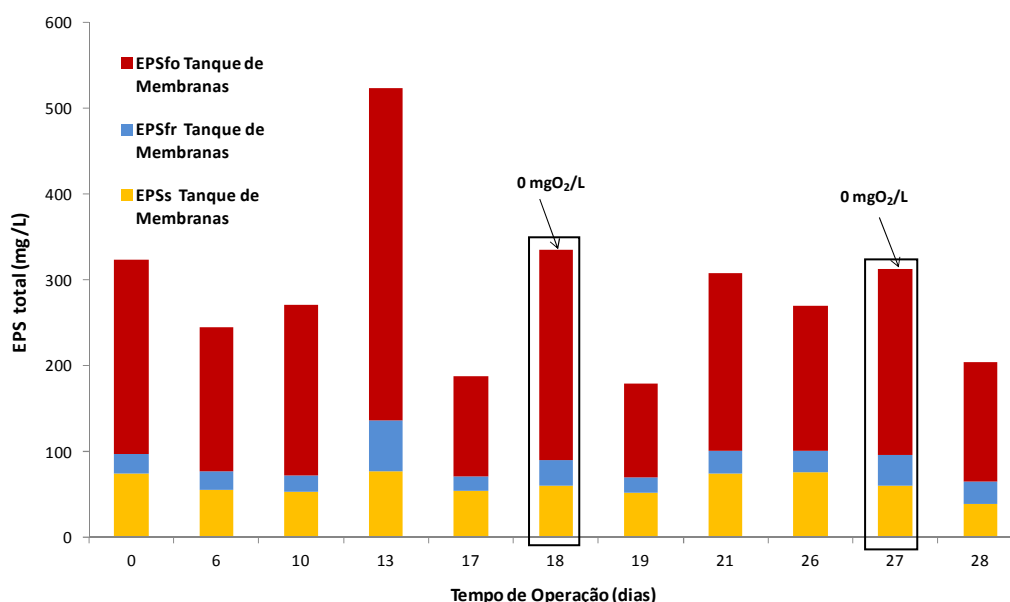


Figura 132: EPS total presente no tanque de membranas – terceira etapa do estudo de OD.

A Figura 132 ilustra a sobreposição da fração de EPS fortemente ligada em relação demais frações de EPS. O mesmo comportamento foi verificado anteriormente. Ainda, pode-se observar, como citado anteriormente, a reprodutibilidade dos resultados de concentração de EPS durante os eventos de ausência de OD na unidade experimental (em destaque).

A Tabela 45 apresenta as correlações estatísticas estabelecidas entre a filtrabilidade de cada reator e a concentração de EPS total nos mesmos ao longo da terceira etapa do estudo de OD.

Tabela 45: Correlações entre a concentração de EPS e a filtrabilidade durante a terceira etapa do estudo de OD.

| Parâmetros | Correlação |
|--|------------|
| r EPS t x Filtrabilidade Reator Anóxico | -0,114 |
| r EPS t x Filtrabilidade Reator Aeróbio | 0,025 |
| r EPS t x Filtrabilidade Tanque de Membranas | 0,034 |

Conforme a Tabela 45, não foram obtidas correlações estatísticas significativas entre os parâmetros analisados. Este resultado diverge dos resultados obtidos nas etapas anteriores, nos quais se verificou a existência de correlação indireta. Entretanto, a falta de correlação pode ser atribuída a curta duração dos eventos de ausência de OD.

A Tabela 46 apresenta os resultados das correlações estatísticas estabelecidas entre as concentrações das diferentes frações de EPS e parâmetros como a concentração de oxigênio dissolvido (OD) no reator aeróbio, o tamanho de floco (TF) e a concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) em cada reator, durante a terceira etapa do estudo de OD.

Tabela 46: Correlações estabelecidas com EPS para a terceira etapa do estudo de OD.

| Parâmetros | Correlação | Parâmetros | Correlação |
|------------------------------------|---------------|--|------------|
| r EPS s x OD Reator Aeróbio | -0,108 | r EPS s x Tamanho de Floco Reator Anóxico | 0,076 |
| r EPS fr x OD Reator Aeróbio | -0,454 | r EPS fr x Tamanho de Floco Reator Anóxico | 0,292 |
| r EPS fo x OD Reator Aeróbio | -0,099 | r EPS fo x Tamanho de Floco Reator Anóxico | 0,310 |
| r EPS total x OD Reator Aeróbio | -0,142 | r EPS total x Tamanho de Floco Reator Anóxico | 0,316 |
| r EPS s x SSV Reator Anóxico | -0,476 | r EPS s x Tamanho de Floco Reator Aeróbio | -0,208 |
| r EPS fr x SSV Reator Anóxico | -0,409 | r EPS fr x Tamanho de Floco Reator Aeróbio | -0,210 |
| r EPS fo x SSV Reator Anóxico | 0,155 | r EPS fo x Tamanho de Floco Reator Aeróbio | -0,256 |
| r EPS s x SSV Reator Aeróbio | -0,512 | r EPS total x Tamanho de Floco Reator Aeróbio | -0,251 |
| r EPS fr x SSV Reator Aeróbio | -0,889 | r EPS s x Tamanho de Floco Tanque de Membranas | 0,273 |
| r EPS fo x SSV Reator Aeróbio | -0,382 | r EPS fr x Tamanho de Floco Tanque de Membranas | 0,152 |
| r EPS s x SSV Tanque de Membranas | 0,274 | r EPS fo x Tamanho de Floco Tanque de Membranas | 0,394 |
| r EPS fo x SSV Tanque de Membranas | -0,801 | r EPS total x Tamanho de Floco Tanque de Membranas | 0,372 |
| r EPS fr x SSV Tanque de Membranas | -0,683 | | |

Foram obtidas correlações indiretas médias entre as concentrações de EPS solúvel e a concentração de SSV no interior do reator aeróbio e entre a fração de EPS fracamente ligado e a concentração de SSV presentes no tanque de membranas. Ainda, verificou-se a existência de uma correlação indireta forte entre a concentração de EPS fracamente ligado e as concentrações de SSV presentes no reator aeróbio e no tanque de membranas. Não foram obtidas correlações com o reator anóxico, uma vez que as condições do mesmo permaneceram aproximadamente constantes ao longo do estudo. As correlações estabelecidas entre a concentração de SSV e a concentração das substâncias poliméricas extracelulares são esperadas, considerando que tais substâncias são produzidas através de processos biológicos. Ao contrário dos resultados obtidos anteriormente, não foram obtidas correlações estatísticas fortes entre as EPS e o tamanho de floco provavelmente em função da curta duração dos eventos.

A Figura 133 apresenta o comportamento da hidrofobicidade da biomassa contida no interior do tanque de membranas para a terceira etapa do estudo.

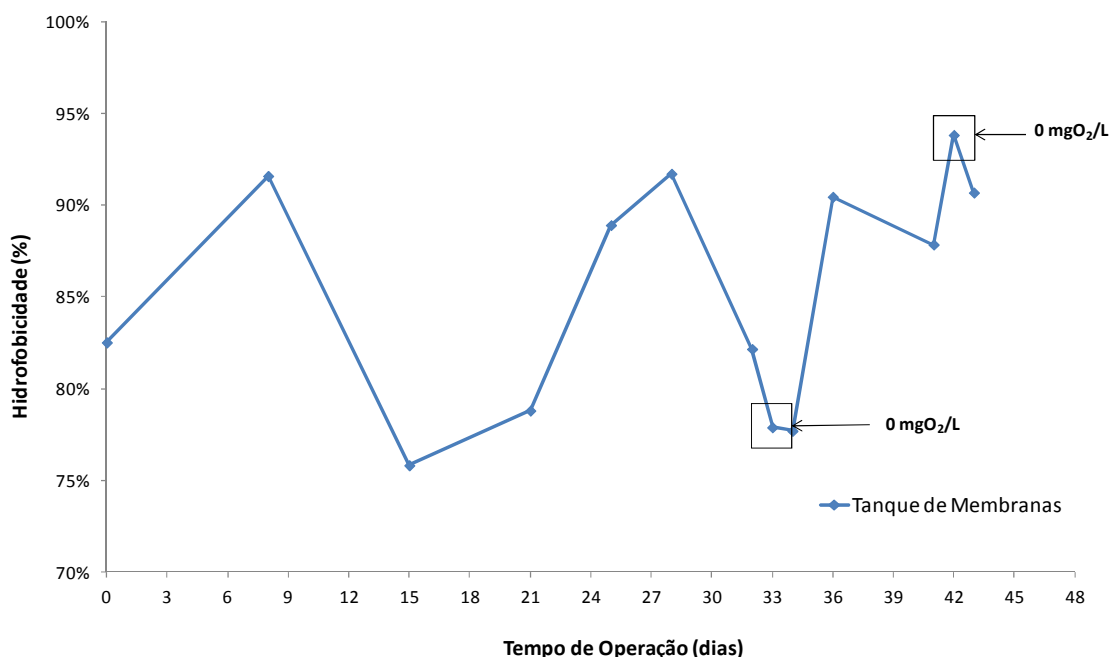


Figura 133: Comportamento da hidrofobicidade ao longo da terceira etapa do estudo de OD.

A hidrofobicidade da biomassa contida no interior do tanque de membranas variou ao longo do tempo, oscilando entre 75 e 94%. Durante esta etapa do estudo observou-se uma amplitude menor de variação deste parâmetro. No primeiro evento de ausência de OD verificou-se a diminuição de aproximadamente 5% da hidrofobicidade, que já estava em declínio.

Observou-se o aumento deste valor após o reestabelecimento das condições operacionais iniciais. No segundo evento, entretanto, observou-se um aumento de aproximadamente 5% no valor da hidrofobicidade da biomassa. Novamente, ao contrário da situação observada durante o primeiro evento, após o reestabelecimento das condições normais de operação no segundo evento verificou-se a diminuição da hidrofobicidade. Este comportamento variável foi constatado também durante a primeira e a segunda etapa do estudo de OD, podendo-se então inferir que, para este caso, não há correlação entre a hidrofobicidade da biomassa e a quantidade de oxigênio dissolvido disponível.

A Tabela 47 apresenta as correlações estabelecidas entre a concentração de EPS e a hidrofobicidade do tanque de membranas ao longo da terceira etapa do estudo de OD.

Tabela 47: Correlações estabelecidas entre EPS e hidrofobicidade para a terceira etapa do estudo de OD.

| Parâmetros Correlacionados | Correlação | Parâmetros Correlacionados | Correlação |
|---|-------------------|--|-------------------|
| r EPS s x Hidrofobicidade Tanque de Membranas | 0,088 | r EPS fo x Hidrofobicidade Tanque de Membranas | 0,300 |
| r EPS fr x Hidrofobicidade Tanque de Membranas | 0,491 | r EPS total x Hidrofobicidade Tanque de Membranas | 0,313 |

Obteve-se uma correlação estatística direta de aproximadamente 0,491 entre a concentração de EPS fracamente ligado e a hidrofobicidade do tanque de membranas. Este valor indica a existência de uma interrelação direta fraca entre os dois parâmetros, oposta a relação indireta obtida na segunda etapa do estudo. Nenhuma outra correlação significativa foi verificada. Indicando, por tanto, a complexidade desta interrelações e a dependência de todos os parâmetros operacionais utilizados.

4.3.2.7 Avaliação visual da biomassa

A Figura 134 apresenta imagens microscópicas, com aumento de 400 vezes, obtidas no dia anterior ao primeiro evento de ausência de OD na unidade experimental.

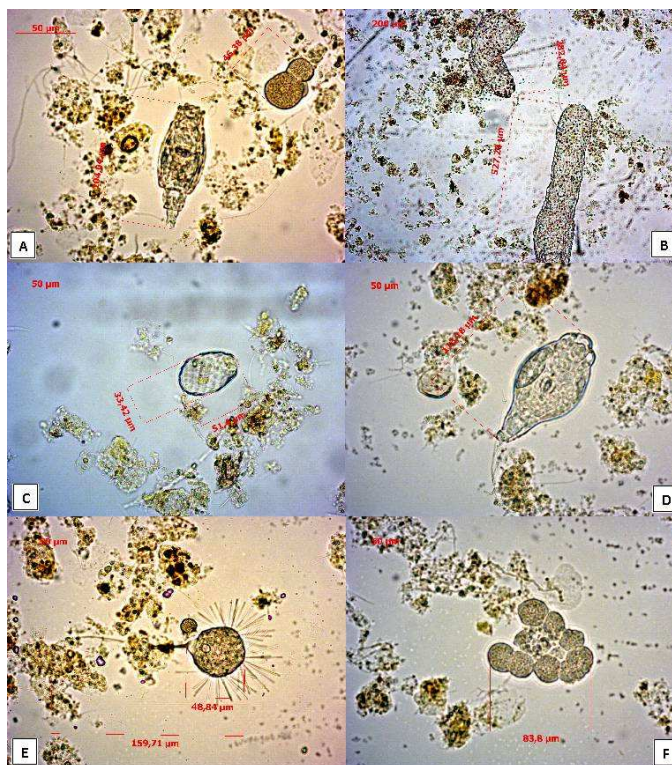


Figura 134: Imagens microscópio ótico com aumento de 400x – Anterior ao 1º evento. A – Metazoário rotífero e colônia de bactérias nitrificantes; B – Nematóide, *Aelosoma sp*; C – Tecameba, *Euglypha sp*; D – Metazoário rotífero; E – Ciliado fixo, *Suctória sp*; F – Colônia de bactérias nitrificantes.

Realizou-se a avaliação visual da biomassa antes, durante e depois de cada evento de ausência de OD. Através da visualização microscópica de amostras de lodo extraídas do reator anóxico, do reator aeróbio e do tanque de membranas, realizadas antes do primeiro evento de ausência de OD, observou-se a predominância de amebas com carapaça, conhecidas também como tecamebas. Estes microrganismos estão, normalmente, associados a cargas orgânicas baixas, altas concentrações de oxigênio dissolvido e ocorrência de nitrificação. Verificou-se a presença, em todos os reatores, de várias colônias de bactérias nitrificantes. Foram encontrados vários nematoides da espécie *Aelosoma* nas amostras de lodo do reator aeróbio e verificou-se a presença de metazoários rotíferos, principalmente nas amostras do reator anóxico. A presença de microrganismos como os nematoides indica idade elevada de lodo e a estabilização do mesmo. Ainda, observou-se a presença de ciliados fixos, da espécie *Suctória*, no reator anóxico e no tanque de membranas.

As estruturas de flocos observadas antes do primeiro evento de ausência de OD são apresentadas na Figura 135.

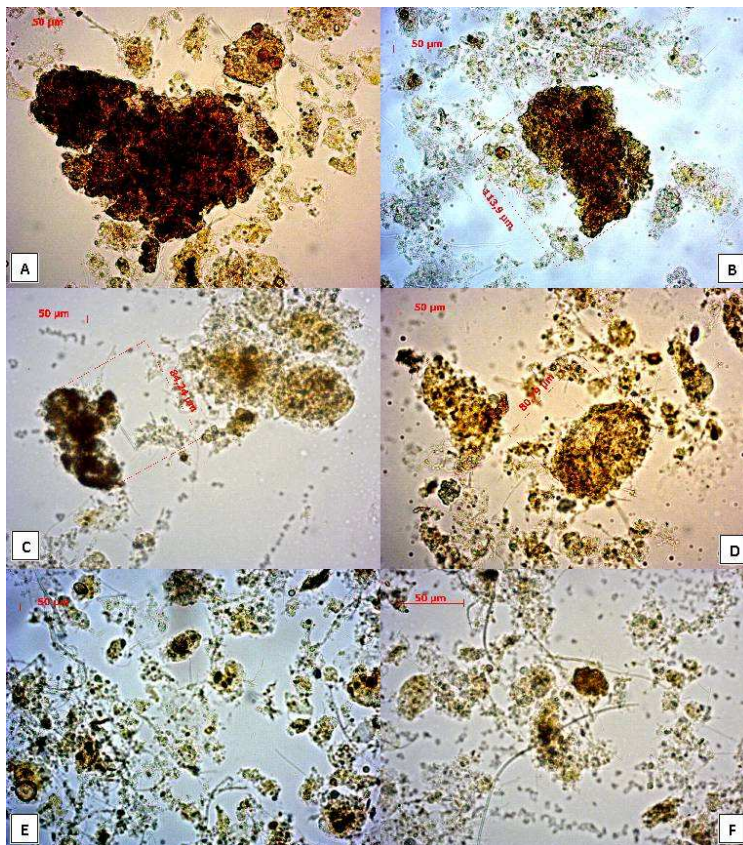


Figura 135: Estrutura dos flocos, microscópio ótico com aumento de 400x – Anterior ao 1º evento. A e D – Tanque de membranas; B e E – Reator aeróbio; C e F – Reator anóxico.

Em todos os reatores verificou-se a presença de flocos densos, bem formados e também de flocos abertos e dispersos. As bactérias filamentosas estavam presentes em quantidades normais, servindo para a estrutura dos flocos. Observou-se também uma grande quantidade de bactérias livres.

A avaliação visual da biomassa realizada durante o primeiro evento de ausência de OD é apresentada na Figura 137.

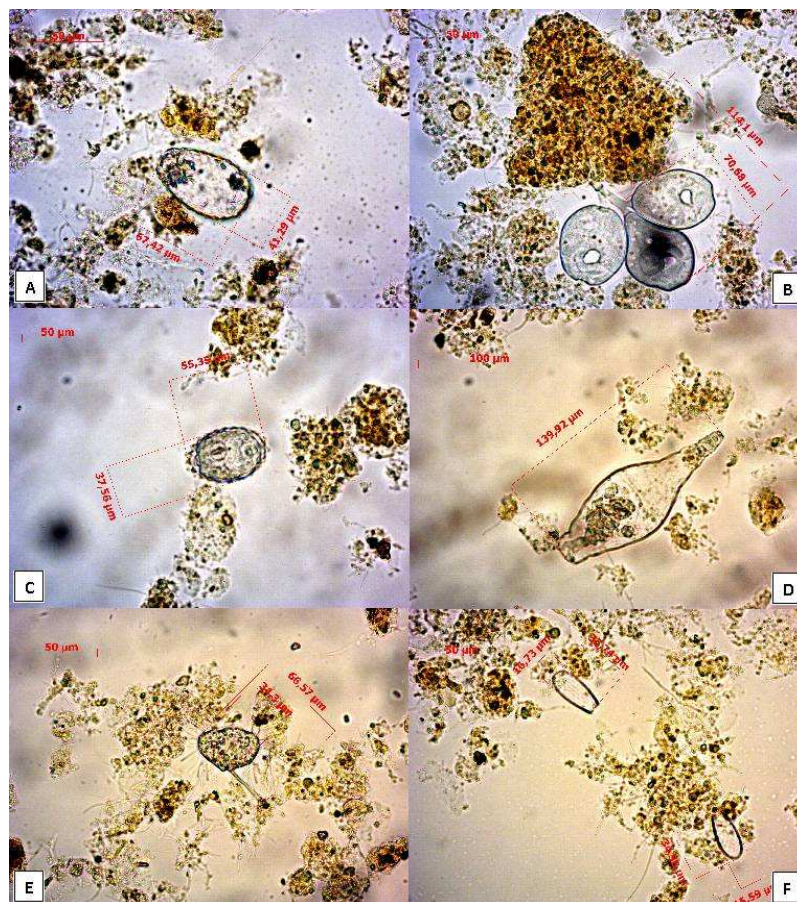


Figura 136: Imagens microscópio ótico com aumento de 400x – Durante o 1º evento. A – Tecameba, *Euglypha sp.*; B – Ciliado fixo, *Vorticella sp.*; C – Tecameba, *Diffugia sp.*; D – Metazoário rotífero; E – Ciliado fixo, *Suctória sp.*; F – Tecamebas, *Euglypha sp.*

Verificou-se novamente a presença de muitas tecamebas e colônias de bactérias nitrificantes, bem como a presença de metazoários rotíferos e ciliados fixos.

No reator aeróbio observou-se a diminuição da quantidade e do tamanho das colônias de bactérias nitrificantes. Neste reator verificou-se também a presença de ciliados fixos e ciliados livres, que não haviam sido encontrados anteriormente.

As maiores modificações foram observadas no tanque de membranas, aonde observou-se a presença de rotíferos inativos, cistos e a diminuição da quantidade e tamanho das colônias de bactérias nitrificantes. Também foram encontradas muitas tecamebas neste reator.

A estrutura morfológica dos flocos para este primeiro evento é apresentada na Figura 137.

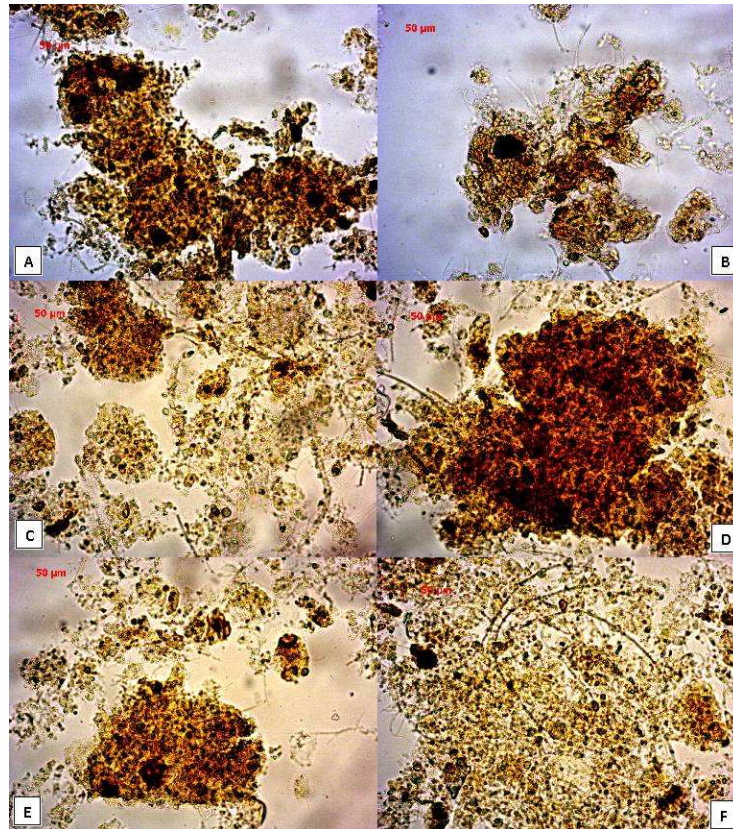


Figura 137: Estrutura dos flocos, microscópio ótico com aumento de 400x – Durante o 1º evento. A e B – Tanque de membranas; C e D – Reator aeróbio; E e F – Reator anóxico.

De forma similar a primeira e a segunda etapa do estudo de OD, não foram observadas alterações na morfologia dos flocos de biomassa com a ausência do oxigênio dissolvido. Verificou-se, novamente, a presença de flocos densos e flocos abertos estruturados por bactérias filamentosas.

Imagens microscópicas de algumas colônias de bactérias nitrificantes encontradas durante o primeiro evento de ausência de OD são apresentadas na Figura 138. Pode-se verificar a existência de pequenas e grandes colônias destas bactérias. Porém, em geral, observou-se a diminuição do tamanho destas colônias durante o evento.

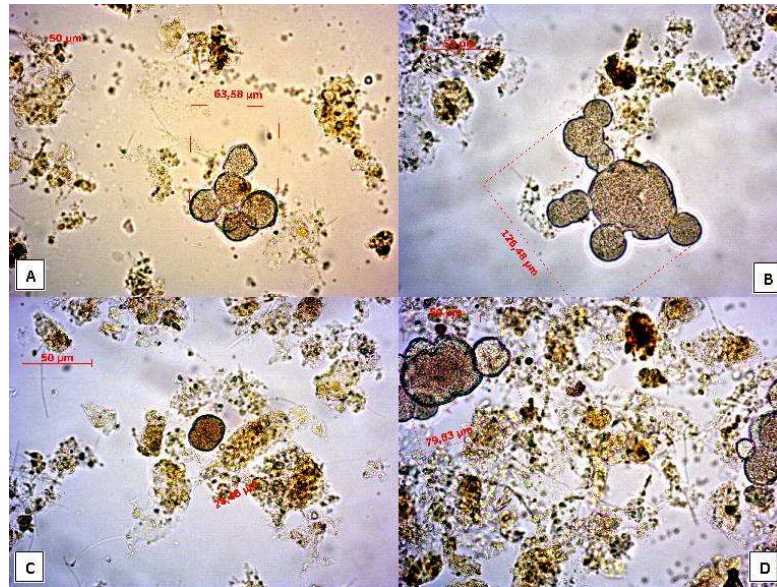


Figura 138: Imagens microscópio ótico com aumento de 400x – Colônias de bactérias nitrificantes durante o 1º evento. A e B – Reator aeróbio; C e D – Tanque de Membranas.

A Figura 139 apresenta algumas imagens microscópicas obtidas um dia após o término do primeiro evento de ausência de OD.

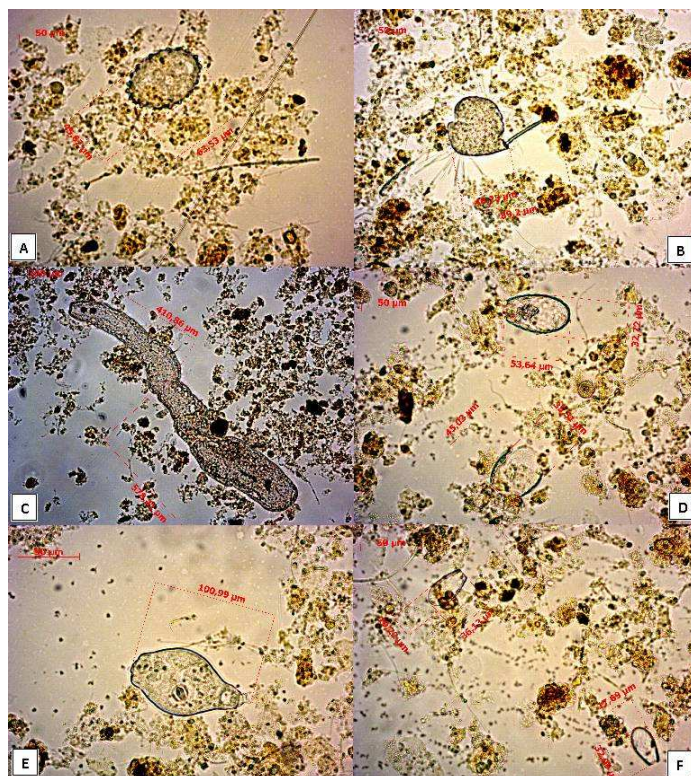


Figura 139: Imagens microscópio ótico com aumento de 400x – Após o 1º evento. A – Tecameba, *Diffugia* sp; B –Ciliado fixo, *Suctória* sp; C – Nematóide, *Aelosoma* sp; D e F –Tecamebas, *Euglypha* sp; E – Metazoário rotífero.

Não foram observadas modificações significativas na biomassa 24 horas após o reestabelecimento das condições normais de operação da unidade experimental. Novamente, observou-se uma grande quantidade de tecamebas no lodo. Foram encontrados nematóides e rotíferos nas amostras de lodo de todos os reatores da unidade. Verificou-se também a presença de ciliados fixos nas amostras do reator anóxico e do tanque de membranas. As colônias de bactérias nitrificantes encontradas eram similares às colônias observadas durante o evento de ausência de OD.

A estrutura dos flocos, 24 h após o reestabelecimento das condições normais de operação da unidade experimental, é apresentada na Figura 140. Pode-se verificar que a modificação das condições operacionais de oxigenação do sistema por um curto período de tempo não provocou alterações morfológicas na estrutura dos flocos.

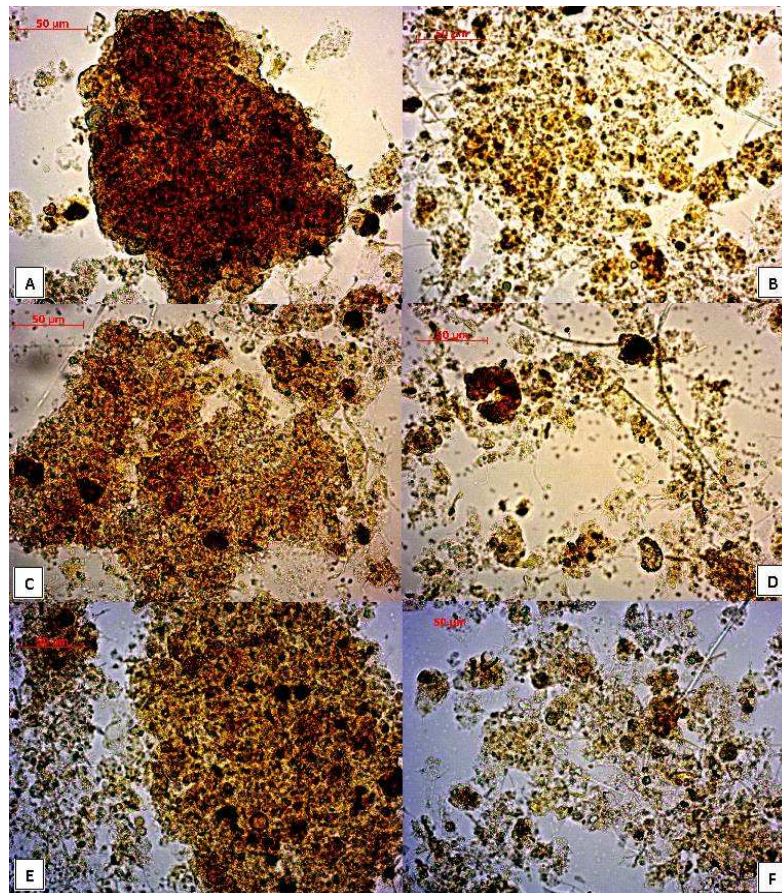


Figura 140: Estrutura dos flocos, microscópio óptico com aumento de 400x – Após o 1º evento. A e B – Tanque de membranas; C e D – Reator aeróbio; E e F – Reator anóxico.

As Figuras 141, 142, e 143 apresentam imagens obtidas com microscópio ótico dos microrganismos encontrados antes, durante e após o segundo evento de ausência de oxigênio dissolvido na unidade experimental.

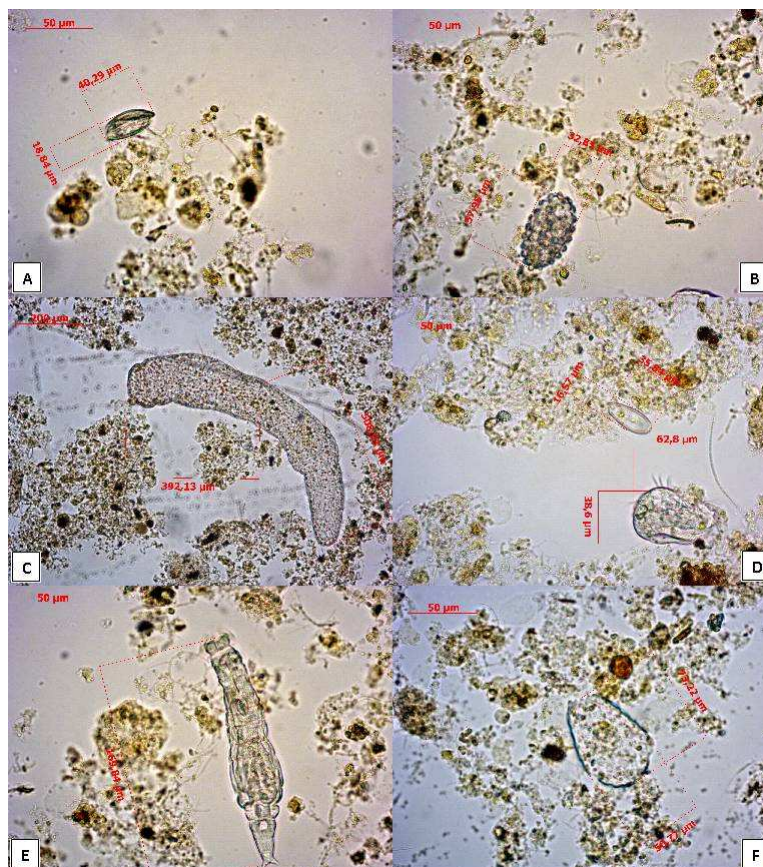


Figura 141: Imagens microscópio ótico com aumento de 400x – Antes do 2º evento. A – Ciliado livre; B – Tecameba, *Diffugia sp*; C – Nematóide, *Aelosoma sp*; D – Ciliado nadador livre e Tecameba, *Euglypha sp*; E – Metazoário rotífero; F - Tecameba.

Do primeiro evento de ausência de OD para o período anterior ao segundo evento observou-se o aumento na quantidade de ciliados fixos nas amostras de lodo. Novamente foram encontradas muitas tecamebas e grandes colônias de bactérias nitrificantes, verificou-se também a presença de metazoários rotíferos e nematoides.

Durante o período de ausência de OD verificou-se o aumento da quantidade de bactérias livres e ciliados nadadores livres; e a presença de rotíferos inativos e a presença de ciliados fixos. Tais observações foram também constatadas durante a realização do primeiro evento. Ainda, observou-se a existência de uma grande quantidade de tecamebas rompidas. Não foram observadas mudanças significativas nas características das colônias de bactérias nitrificantes.

Ao contrário dos resultados verificados por Jenkins et al. (2003) e Martins et al. (2003), a ausência de OD não promoveu o crescimento significativo de bactérias filamentosas. Isto pode ser atribuído a curta duração do período de ausência.

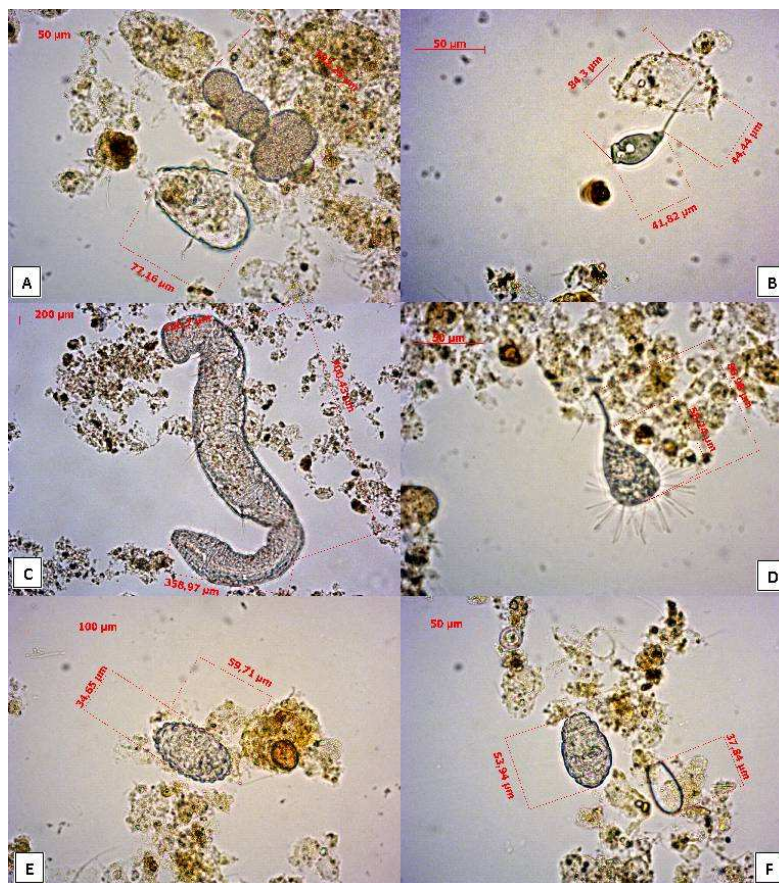


Figura 142: Imagens microscópio ótico com aumento de 400x – Durante o 2º evento. A – Colônia de bactérias nitrificantes e tecameba rompida; B – Ciliado fixo, *Vorticella sp*; C – Nematóide, *Aelosoma sp*; D – Ciliado fixo *Suctória sp*; E – Tecameba, *Diffugia sp*; F – Mezoário rotífero e tecameba.

Após o reestabelecimento das condições de aeração da unidade experimental verificou-se a diminuição da quantidade de ciliados nadadores livres nas amostras. O comportamento da variação da quantidade de ciliados livres com a modificação da concentração de OD condiz com a literatura. Conforme Pinto (1998) os ciliados livres sobrevivem melhor que os outros microrganismos quando existem substâncias tóxicas e falta de oxigênio. Não foram observadas outras modificações significantes na biomassa.

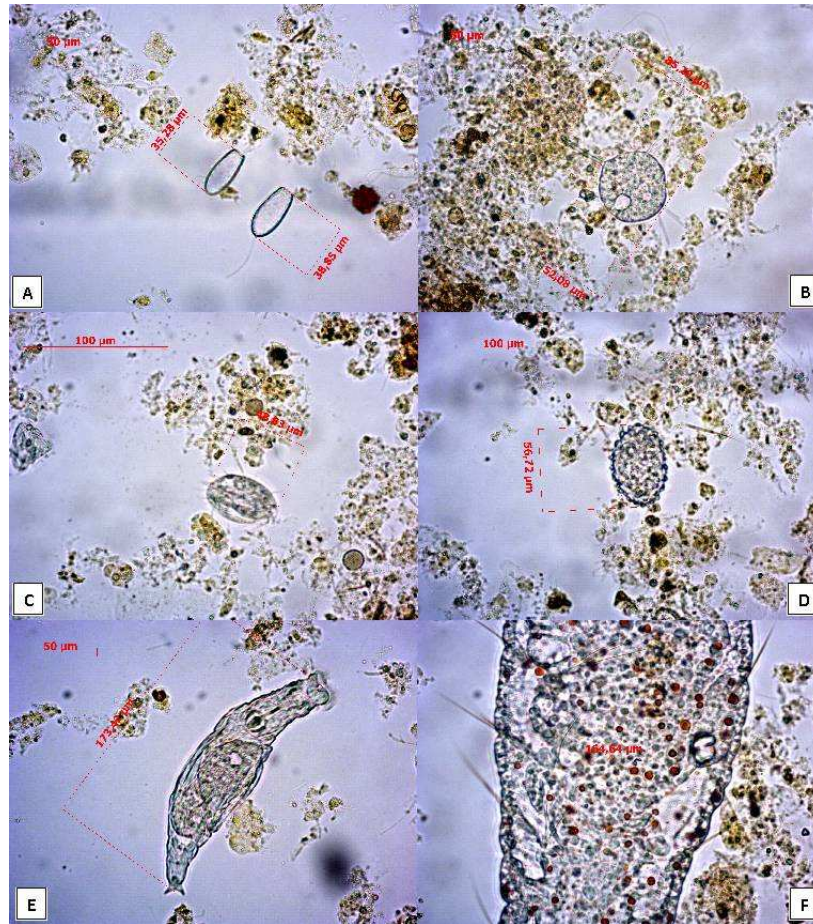


Figura 143: Imagens microscópio ótico com aumento de 400x – Após o 2º evento. A –Tecameba, *Euglypha* sp; B –Ciliado fixo, *Suctória* sp; C – Ciliado nadador livre; D –Tecameba, *Diffugia* sp; E – Metazoário rotífero; F – Nematóide, *Aelosoma* sp.

As Figuras 144, 145 e 146 apresentam a estrutura dos flocos para antes e durante o segundo evento de ausência de OD, respectivamente.

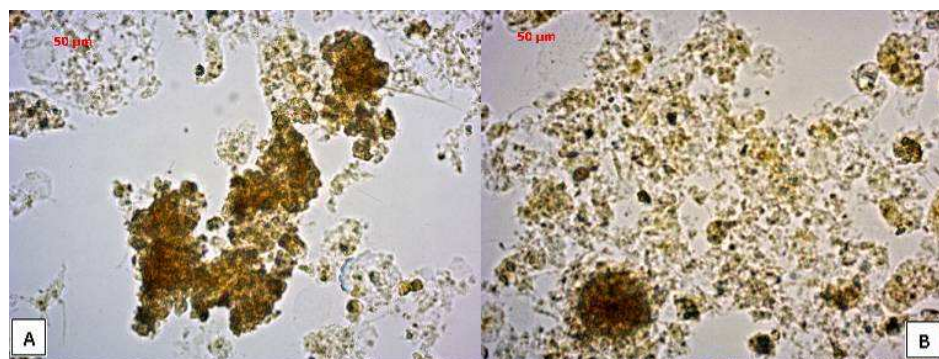


Figura 144: Imagens estrutura dos flocos, microscópio ótico com aumento de 400x – Antes do 2º evento. A e B – Tanque de membranas.

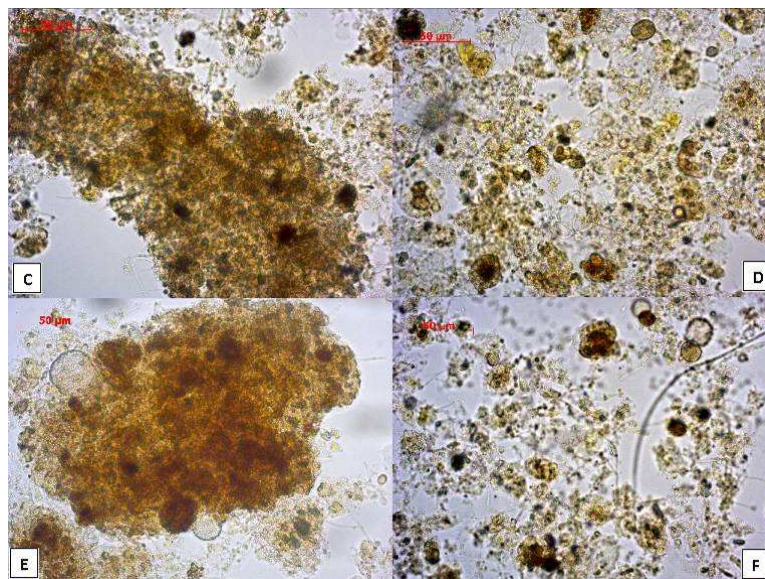


Figura 145: Estrutura dos flocos, microscópio ótico com aumento de 400x – Antes do 2º evento. C e D – Reator aeróbio; F e G – Reator anóxico.

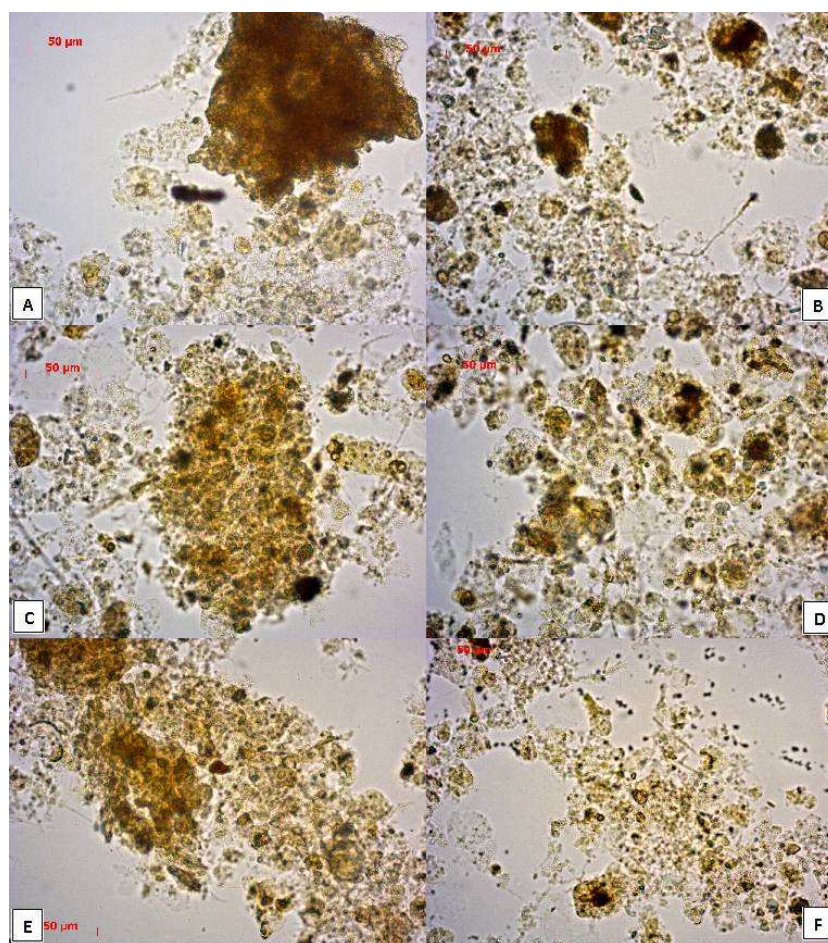


Figura 146: Estrutura dos flocos, microscópio ótico com aumento de 400x – Durante o 2º evento. A e B – Tanque de membranas; C e D – Reator aeróbio; E e F – Reator anóxico.

No período anterior ao segundo evento foram encontrados flocos grandes e densos e também flocos abertos e mais dispersos, estruturados pela presença de bactérias filamentosas. Não foram observadas bactérias livres em quantidades significativas.

Durante o segundo evento de ausência de OD verificou-se o aumento da quantidade de bactérias livres nas amostras de lodo observadas. Em relação a estrutura morfológica dos flocos, novamente não foram observadas modificações.

4.3.2.8 Desempenho hidrodinâmico das membranas

As Figuras 147 e 148 apresentam o desempenho hidrodinâmico dos módulos de membranas ZW21 e ZW28 através da pressão exercida e do fluxo corrigido para uma temperatura de 20°C, para o período de 16 a 25 de julho de 2012, excluindo o dia 17 de julho, no qual se utilizou fluxo de nitrogênio gasoso no tanque de membranas para promover turbulência.

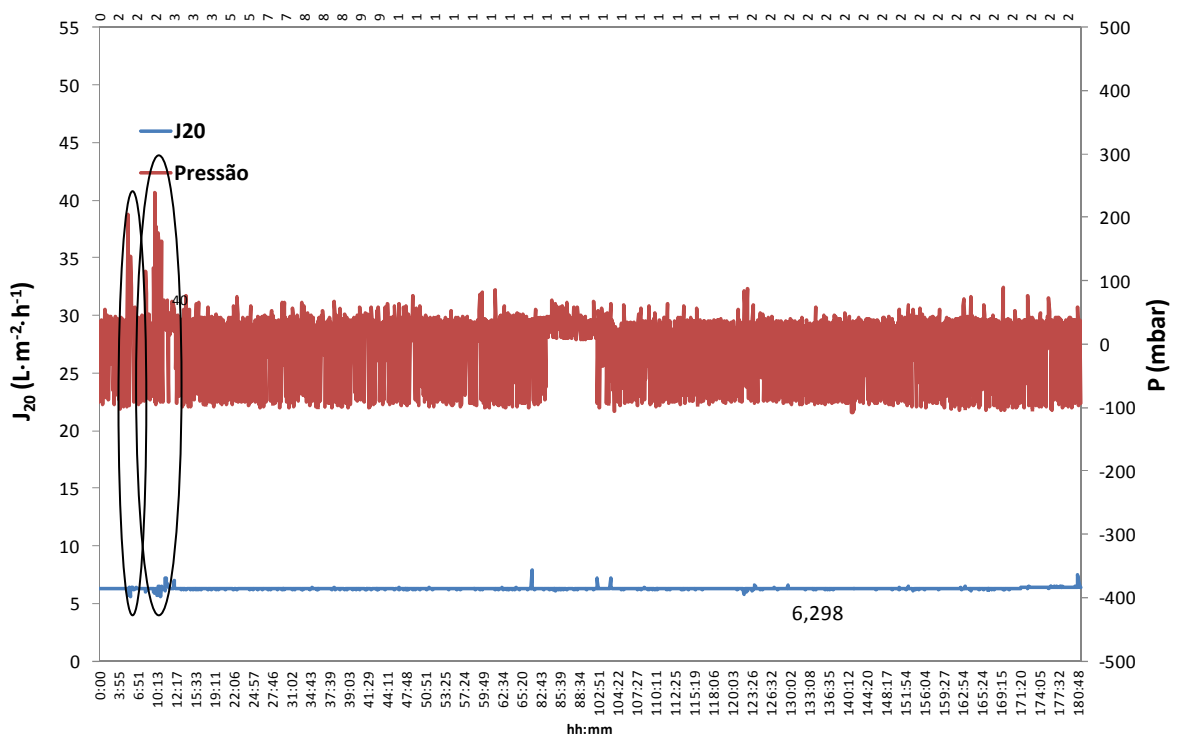


Figura 147: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW21 – terceira etapa do estudo de OD.

Durante o período a pressão transmembrana do módulo ZW21 variou de -100 a 250 mBar. Os valores de pressão negativos correspondem aos eventos de retrolavagem das membranas. Em geral, esta pressão oscilou pouco, apresentando apenas dois picos (em destaque)

correspondentes à quedas no fluxo de permeado. O fluxo de permeado permaneceu aproximadamente constante em valores próximos a 6,3 L/m².h. Não foram realizadas limpezas físicas ou químicas ao longo desta etapa.

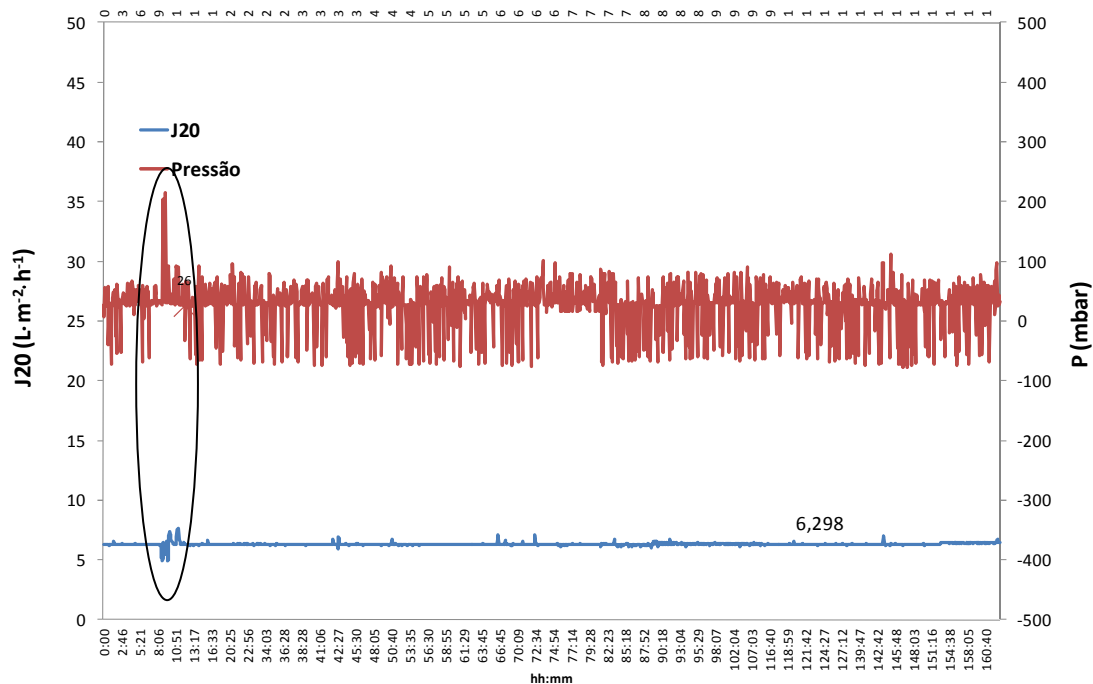


Figura 148: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW28 – terceira etapa do estudo de OD.

A pressão transmembrana do módulo ZW28 variou entre -90 e 280 mBar ao longo do período visualizado na Figura 148. A pressão de 280 mBar corresponde a um momento específico da operação, aonde a queda do fluxo de permeado provocou o aumento da pressão de sucção gerada pela bomba peristáltica para que o fluxo fosse reestabelecido (em destaque). Da mesma forma que para o módulo ZW21, o fluxo de permeado permaneceu aproximadamente constante, com um valor de 6,3 L/m².h. Pode-se observar que os dois módulos de membranas apresentaram um desempenho hidrodinâmico muito parecido.

O desempenho hidrodinâmico dos módulos de membrana durante o primeiro evento de ausência de oxigênio dissolvidos, nos quais nitrogênio gasoso era injetado no tanque de membranas é apresentado nas Figuras 149 e 150. Uma vez que a aeração forçada é aplicada aos módulos de membranas para promover a redução da deposição de sólidos e compostos na superfície das membranas, a substituição desta aeração pela injeção de mesma vazão (500 nL/h) de outro gás deve provocar o mesmo efeito sobre a redução da espessura da torta formada.

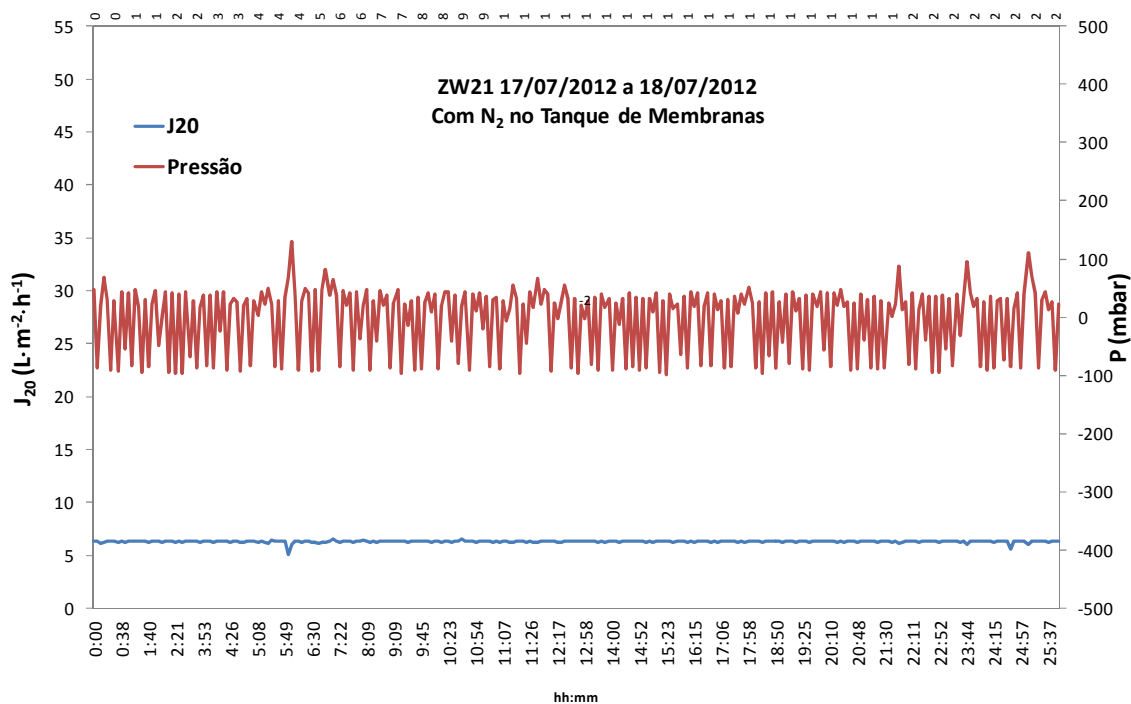


Figura 149: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW21 no primeiro evento de ausência de OD.

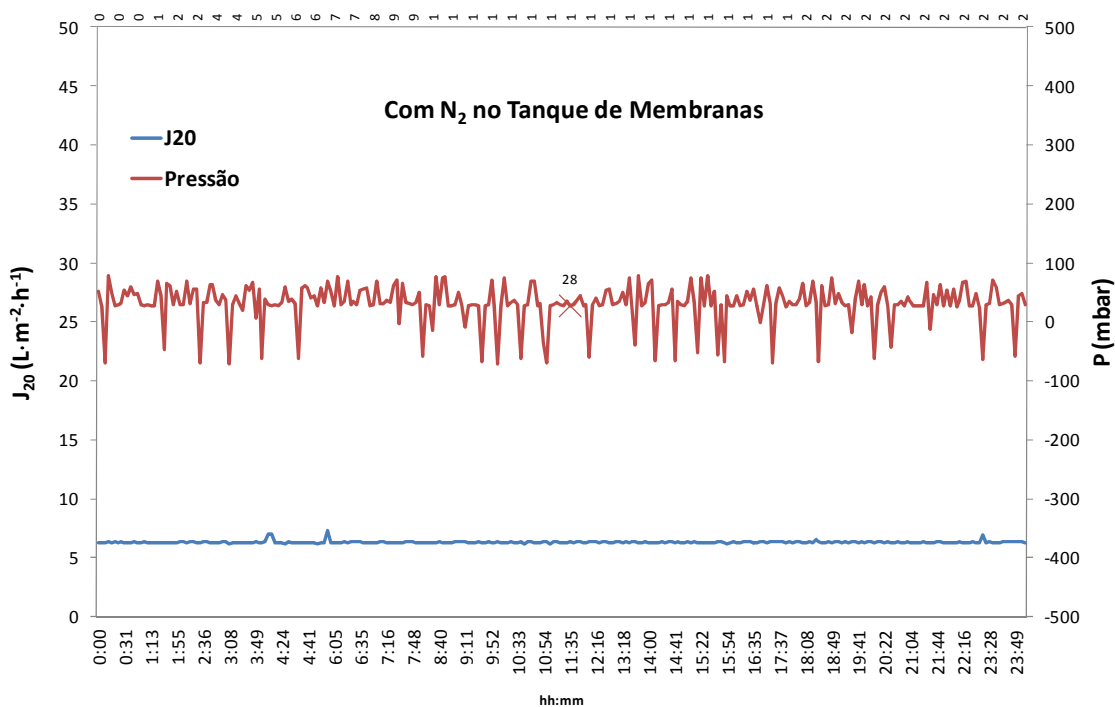


Figura 150: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW28 no primeiro evento de ausência de OD.

Os dois módulos apresentaram novamente comportamento hidrodinâmico similar. Entretanto, o módulo ZW21 apresentou pressão máxima de sucção de aproximadamente 110 mBar, superior a pressão máxima de 85 mBar verificada no módulo ZW28. O fluxo de permeado permaneceu aproximadamente constante e próximo a 6,3 L/m².h para ambos os módulos, o que

nos permite inferir que a substituição do fluxo de ar comprimido por nitrogênio gasoso não prejudica o desempenho da ultrafiltração uma vez que mantêm a formação de turbulência no interior do tanque, diminuindo desta forma o depósito de substâncias sobre a superfície das membranas. Resultados similares foram obtidos durante a segunda etapa do estudo da influência do OD.

As Figuras 151 e 152 apresentam o desempenho hidrodinâmicos dos módulos de membranas durante o segundo evento de ausência de OD na unidade experimental.

Durante o segundo evento de ausência de oxigênio dissolvido na unidade experimental o desempenho hidrodinâmico das membranas foi inferior ao desempenho observado anteriormente para as mesmas condições operacionais. A queda do fluxo de permeado, em função do entupimento das válvulas que regulam a saída do permeado e que permitem a leitura de sua vazão, ocasionou picos de pressão nos dois módulos. O aumento automático da pressão de sucção empregada como resposta à diminuição do fluxo de permeado provocou o aumento da quantidade de *liquor* ultrafiltrado, uma vez que o registro da queda do fluxo ocorreu devido a um problema que não estava relacionado às condições de ultrafiltração. Portanto, a diminuição significativa do volume de *liquor* no tanque de membranas fez com que o software supervisor interrompesse a filtração, parando a sucção nas membranas. Este incidente ocorreu durante a madrugada do dia 27 de julho e por esta razão a unidade experimental só retornou a operar após intervenção manual realizada no início da manhã.

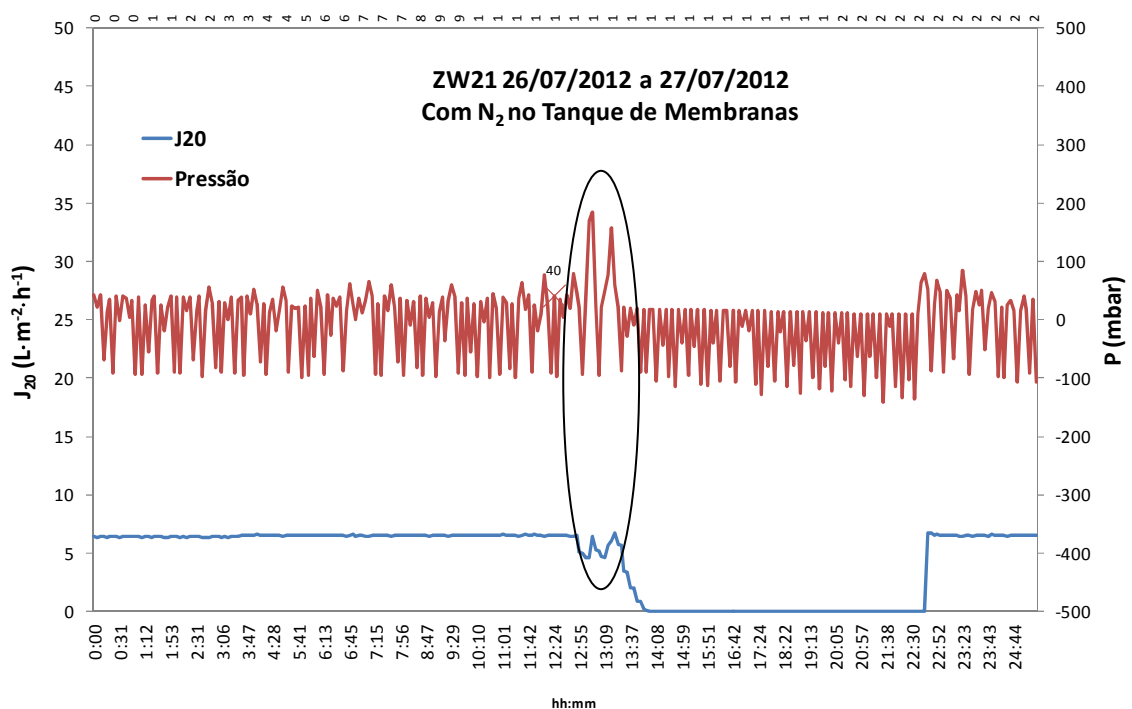


Figura 151: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW21 no segundo evento de ausência de OD.

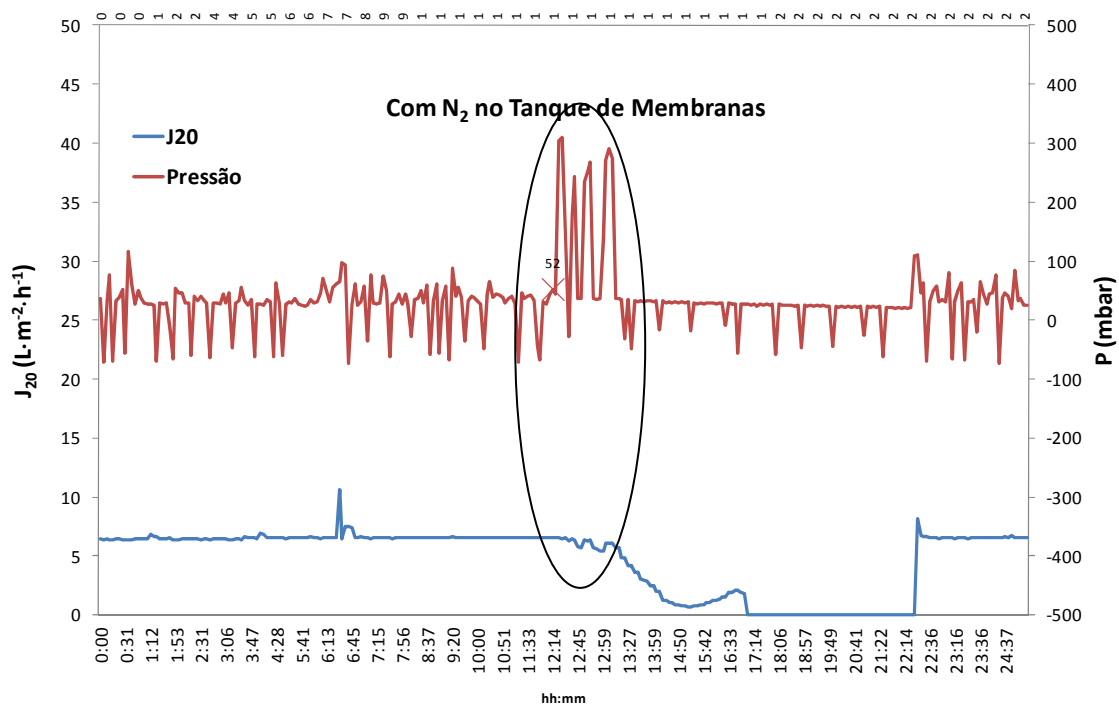


Figura 152: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW28 no segundo evento de ausência de OD.

4.3.3 Quarta etapa do estudo da influência do OD

Os itens a seguir apresentam os resultados obtidos durante a quarta etapa do estudo da influência da concentração de OD na unidade experimental.

4.3.3.1 Sólidos suspensos na unidade

A Tabela 48 apresenta as concentrações total de sólidos suspensos voláteis e sólidos suspensos totais, bem como a relação SSV/SST obtida ao longo da quarta etapa do estudo de OD para a unidade experimental.

Tabela 48: Concentração de sólidos durante a quarta etapa do estudo de OD.

| | Antes 1º Evento OD zero | 24 h depois 1º Evento OD zero | Antes 2º Evento OD zero | Durante o 2º Evento OD zero | 24 h depois 2º Evento OD zero |
|----------------------|----------------------------|-------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| SSV Total | 4.074 | 3.549 | 3.054 | 3.011 | 3.355 |
| SST Total | 6.170 | 5.975 | 5.125 | 4.934 | 4.682 |
| SSV/SST Total | 0,66 | 0,59 | 0,59 | 0,61 | 0,71 |

A operação da unidade experimental na ausência de oxigênio dissolvido e adição de nitrogênio no tanque de membranas durante 2 horas provocou uma diminuição de aproximadamente 12,9% na concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) durante o primeiro evento. Esta diminuição também provocou a redução de 0,66 para 0,59, na relação SSV/SST total na unidade. O segundo evento de 2 horas na ausência de OD, desta vez conduzido sem fluxo de gás no tanque de membranas, foi realizado aproximadamente um mês após o primeiro evento. Neste segundo ensaio observou-se uma diminuição de aproximadamente 8,7% da concentração de sólidos suspensos totais (SST), o que provocou o aumento da relação SSV/SST global da unidade.

Em comparação com o primeiro evento de ausência de oxigênio dissolvido da terceira etapa deste estudo, a redução da concentração de SSV na unidade é aproximadamente 3,4 vezes menor. Isto ocorre provavelmente devido a curta duração dos eventos durante a quarta etapa do estudo, apresentando, portanto, menor impacto à operação da unidade experimental.

4.3.3.2 Desempenho e cinética do processo

A Tabela 49 apresenta valores de parâmetros de processo monitorado nesta etapa. O sistema operou com uma carga nitrogenada volumétrica (CNV) aproximadamente constante, variando entre 0,182 kgN/m³.d e 0,185 kgN/m³.d, valores 17% superiores à média de 0,15 kgN/m³.d obtida nas etapas anteriores do estudo de OD. Este aumento ocorreu uma vez que o efluente bruto utilizado nesta etapa apresentou concentrações superiores de nitrogênio amoniacal. Em função da diminuição da concentração de biomassa causada pela ausência de oxigênio dissolvido na unidade experimental, a relação nitrogênio-microrganismo variou de 0,045 a 0,061 kgN/kgSSV.d. Esta variação é menor do que a variação verificada na terceira etapa deste estudo. Isto provavelmente ocorreu porque a duração dos eventos desta etapa (2 horas) é doze vezes menor do que a duração dos eventos da terceira etapa, provocando uma diminuição menos significativa da concentração de biomassa da unidade experimental.

Tabela 49: Condições de processo no decorrer da quarta etapa do estudo de OD.

| | Antes 1º Evento OD zero | Durante o 1º Evento OD zero | 24 h depois 1º Evento OD zero | Antes 2º Evento OD zero | Durante o 2º Evento OD zero | 24 h depois 2º Evento OD zero |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| CNV (kgN/m³.d) | 0,182 | 0,182 | 0,182 | 0,185 | 0,185 | 0,185 |
| N/M (kgN/kgSSV.d) | 0,045 | 0,051 | 0,051 | 0,061 | 0,061 | 0,055 |
| COV (kgDQO/m³.d) | 0,535 | 0,527 | 0,527 | 0,433 | 0,430 | 0,430 |
| A/M (kgDQO/kgSSV.d) | 0,131 | 0,149 | 0,149 | 0,142 | 0,143 | 0,128 |
| U (kgDQO/kgSSV.d) | 0,105 | 0,126 | 0,129 | 0,121 | 0,124 | 0,103 |
| U (kgNH₃-N/kgSSV.d) | 0,045 | 0,050 | 0,051 | 0,061 | 0,061 | 0,055 |
| Remoção MO (%) | 80,36 | 84,68 | 86,95 | 85,34 | 86,89 | 80,63 |
| Remoção NH₃-N (%) | 99,94 | 97,68 | 100 | 100 | 99,82 | 100 |
| Tamanho de Floco Global (µm) | 28,93 | 28,26 | 28,53 | 29,51 | 30,05 | 29,58 |

A relação A/M obtida variou entre 0,128 e 0,149 kgDQO/kgSSV.d, apresentando valores mais elevados durante o primeiro evento de ausência de OD em função da diminuição da concentração de SSV nos reatores. Este comportamento de aumento das relações N/M e A/M em função da diminuição da concentração da biomassa também foi observado nas etapas anteriores do estudo da influência da concentração de OD. Da mesma forma que na terceira etapa deste estudo, a remoção média matéria orgânica oscilou pouco, variando de 80,63 a 86,95%. Entretanto, a remoção de nitrogênio amoniacal não foi tão impactada nesta etapa pela ausência de oxigênio dissolvido provavelmente devido a curta duração dos eventos, variando de 97,68 a

100%. Conforme o esperado, os percentuais mais baixos de eficiência de remoção foram obtidos durante os eventos de ausência de oxigênio dissolvido.

A Figura 153 apresenta as eficiências de remoção de matéria orgânica e de remoção de nitrogênio amoniacal para a quarta etapa do estudo de OD. As eficiências de remoção obtidas durante os dois eventos de ausência OD são apresentadas em destaque. Ao contrário dos resultados obtidos na terceira etapa do estudo, houve um pequeno aumento da eficiência de remoção de matéria orgânica durante os dois eventos de ausência de OD (em destaque).

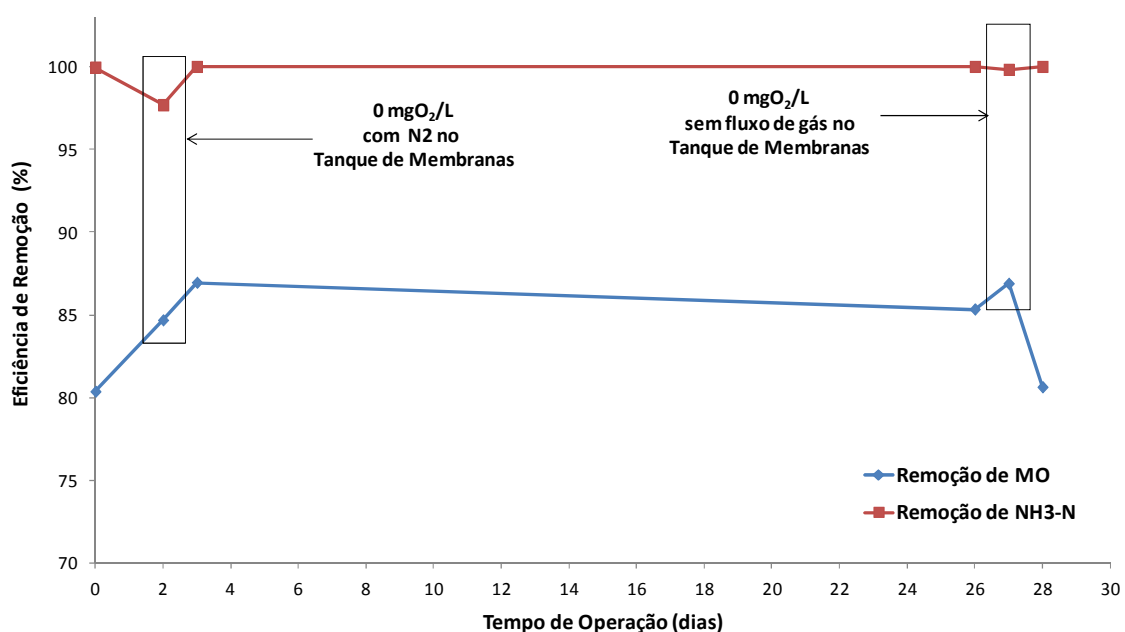


Figura 153: Comportamento das eficiências de remoção de DQO e NH₃-N ao longo da quarta etapa do estudo de OD.

Ainda conforme a Figura 153 verificou-se que, conforme citado anteriormente, as menores eficiências de utilização de nitrogênio amoniacal observadas na unidade experimental ocorreram nos períodos de ausência de OD. De forma análoga aos resultados obtidos durante a terceira etapa do estudo de OD, observou-se um decréscimo maior (2,3%) da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal durante o primeiro evento. Ao longo do segundo evento verificou-se uma redução de apenas 0,3% nesta eficiência de remoção.

O comportamento das concentrações de DQO do efluente bruto e do permeado durante a quarta etapa do estudo da influência de oxigênio dissolvido são apresentadas na Figura 154.

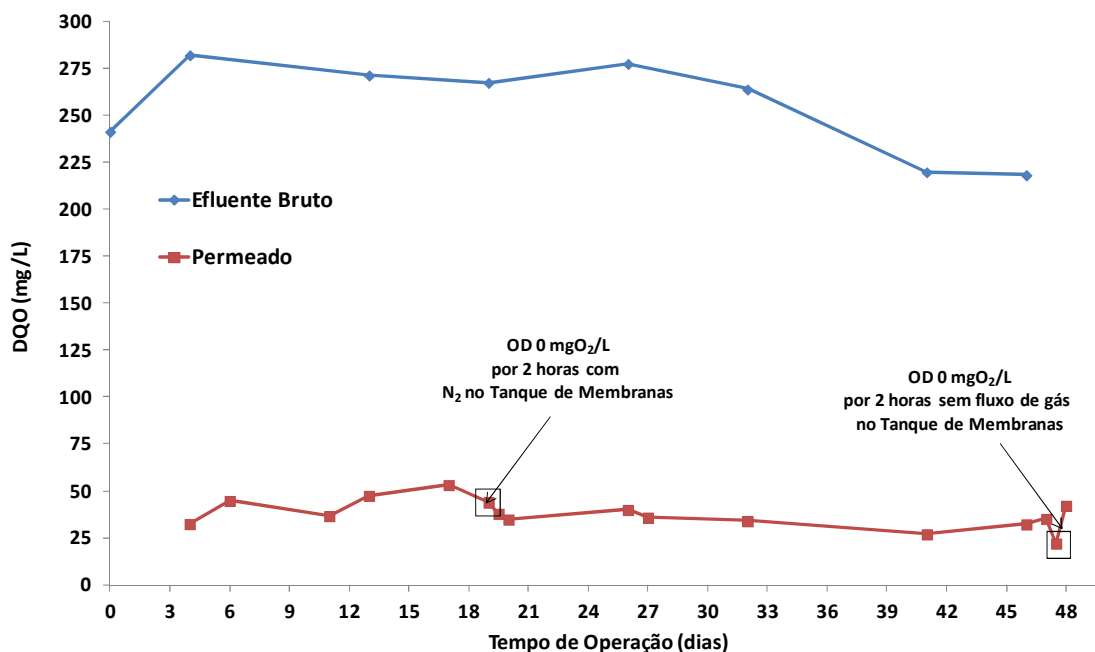


Figura 154: Comportamento da DQO do efluente bruto e do permeado durante a quarta etapa do estudo de OD.

Na Figura 154 pode-se observar que a concentração de DQO do efluente bruto variou entre aproximadamente 219 e 282 mg/L e a concentração de DQO obtida no permeado oscilou entre aproximadamente 22 e 53 mg/L. Durante o período do estudo, verificou-se que as concentrações de DQO mais elevadas no permeado não correspondem aos períodos de ausência de OD e sim às maiores concentrações de DQO do efluente bruto. Verificou-se, ainda, o decréscimo da concentração de DQO do permeado durante os dois eventos de ausências de OD. Novamente pode-se verificar que a ausência de oxigênio dissolvido não provocou efeitos negativos na biomassa heterotrófica.

A Figura 155 apresenta o comportamento das concentrações de nitrogênio amoniacal do efluente bruto e do permeado ao longo da quarta etapa do estudo. A concentração de nitrogênio amoniacal do efluente bruto variou aproximadamente entre 86,7 e 94 mg/L, concentrações 11,5% inferiores às obtidas anteriormente. A concentração de nitrogênio amoniacal do permeado oscilou entre aproximadamente 0 e 2,15 mg/L. Da mesma forma que para as etapas anteriores deste estudo, pode-se verificar que as maiores concentrações de nitrogênio amoniacal foram obtidas durante os dois eventos de ausência de OD e que o aumento desta eficiência de remoção ocorre em menos de 24 horas após o reestabelecimento das condições normais de aeração da unidade experimental.

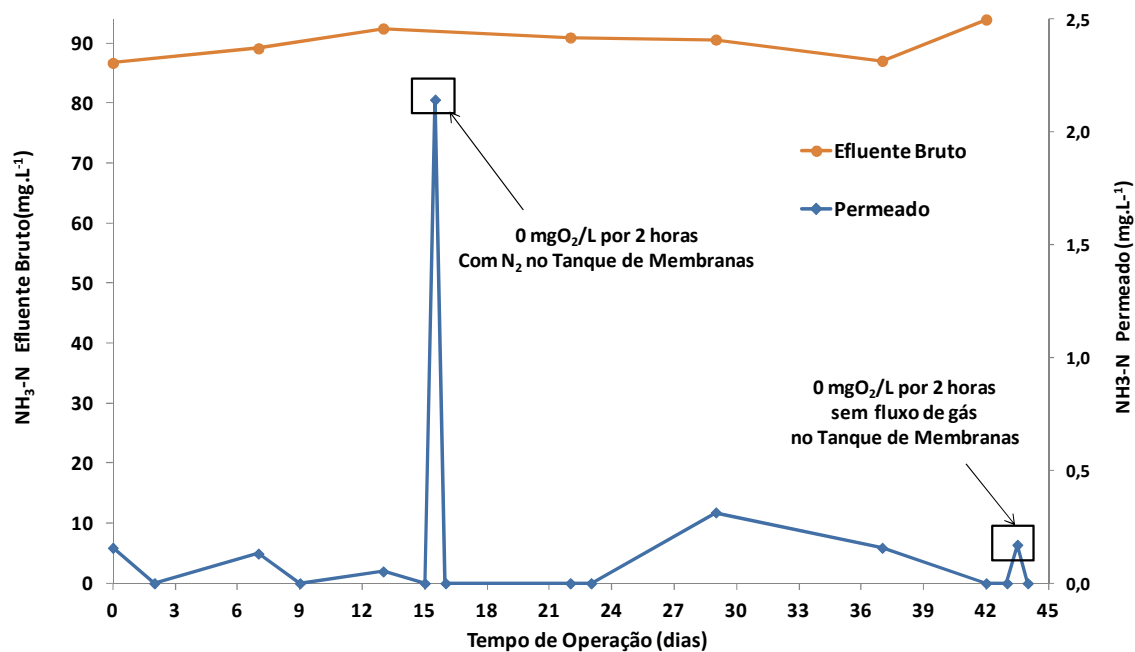


Figura 155: Comportamento da concentração de nitrogênio amoniacal no efluente bruto e no permeado durante a quarta etapa do estudo de OD.

A Figura 156 apresenta o comportamento da alcalinidade durante a quarta etapa do estudo de OD.

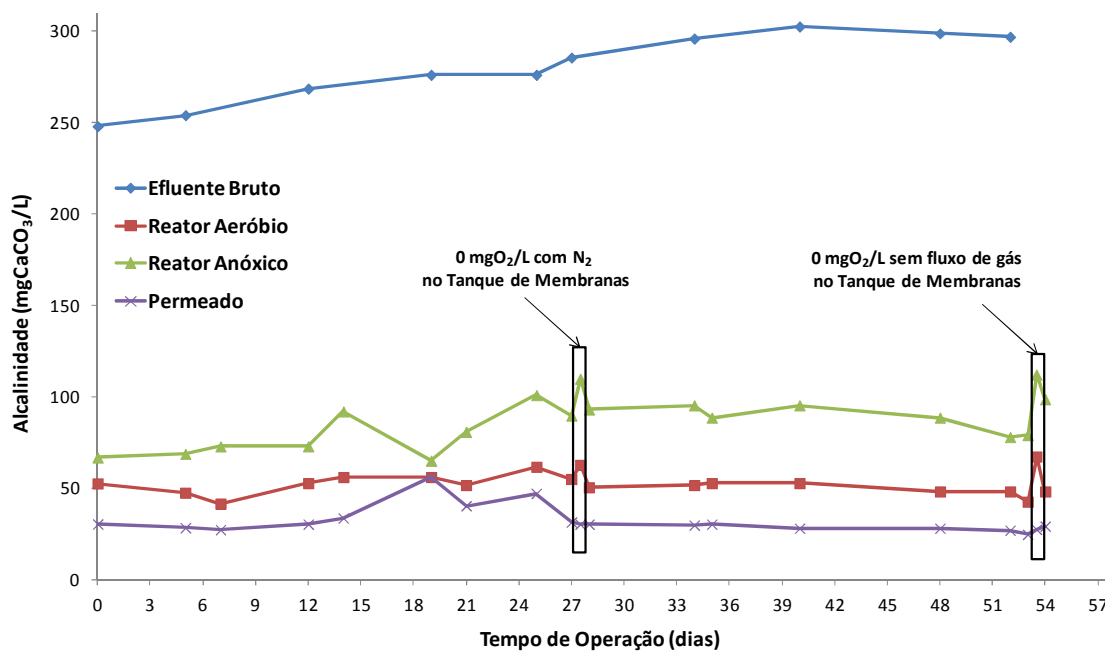


Figura 156: Comportamento da alcalinidade durante a quarta etapa do estudo de OD.

A alcalinidade do efluente bruto oscilou entre aproximadamente 248 e 302 mgCaCO₃/L. Pode-se verificar um consumo de aproximadamente 87% da alcalinidade presente no efluente bruto na unidade experimental, o que indica a ocorrência de nitrificação. O percentual de consumo obtido nesta etapa é similar ao percentual obtido durante a terceira etapa, também realizada sem a adição de bicarbonato de cálcio no efluente bruto como fonte de alcalinidade. Novamente, verificou-se a diminuição de consumo de alcalinidade na unidade experimental durante os dois eventos de ausência de OD (em destaque). Entretanto, o aumento da concentração de carbonato de cálcio no interior dos reatores durante estes eventos é inferior ao aumento observado nas demais etapas uma vez que cada evento durou apenas cerca de 2 horas. Esta proporcionalidade entre a duração dos eventos e a magnitude do impacto causado pela ausência do OD na unidade experimental foi também verificado nos demais parâmetros de processo monitorados.

A Tabela 50 apresenta os valores elevados e médios das correlações indiretas obtidas entre a alcalinidade e a remoção de nitrogênio amoniacal na unidade experimental durante a quarta etapa do estudo de OD. De forma análoga aos resultados obtidos anteriormente, verificou-se a existência de correlação estatística entre o consumo de alcalinidade e a ocorrência do processo de nitrificação. Novamente, a correlação mais forte observada (-0,952) foi verificada no reator anóxico, demonstrando que a diminuição do consumo de alcalinidade neste reator ocorre concomitante com a diminuição da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal, associadas à concentração de oxigênio dissolvido presente na unidade experimental.

Tabela 50: Correlações obtidas entre a alcalinidade e a concentração de nitrogênio amoniacal durante a quarta etapa do estudo de OD.

| Parâmetros | Correlação |
|--|-------------------|
| r Alcalinidade x Remoção de NH₃-N Reator Anóxico (%) | -0,952 |
| r Alcalinidade x Remoção de NH₃-N Reator Aeróbio (%) | -0,681 |

4.3.3.3 Potencial de Oxi-redução

A Figura 157 apresenta o comportamento do potencial de oxi-redução em função da concentração de oxigênio dissolvido para o reator anóxico durante o primeiro evento de ausência de OD da quarta etapa do estudo da influência do OD na unidade experimental.

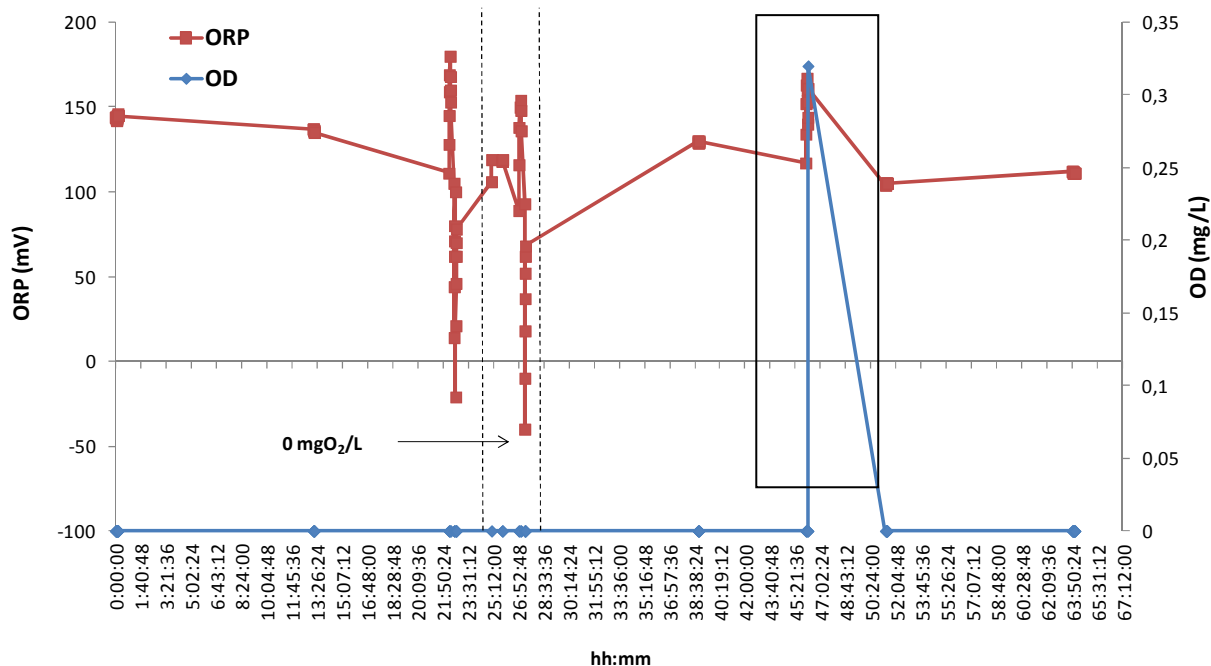


Figura 157: Comportamento do ORP no reator anóxico durante o primeiro evento da quarta etapa do estudo de OD.

Conforme a Figura 157, o potencial de oxi-redução variou entre -40 e 170 mV. Observou-se apenas um pico de aproximadamente 0,3 mg/L de oxigênio dissolvido no reator anóxico. Este pico ocorreu por problemas técnicos de operação, que provocaram a interrupção da alimentação e da ultrafiltração na unidade experimental, um dia e meio após o término do primeiro evento. Verificou-se, conforme o esperado, que o aumento desta concentração de OD provocou o aumento imediato do potencial de oxi-redução (em destaque).

A Figura 158 apresenta o comportamento do ORP no reator aeróbio durante o primeiro evento de ausência de OD da quarta etapa deste estudo.

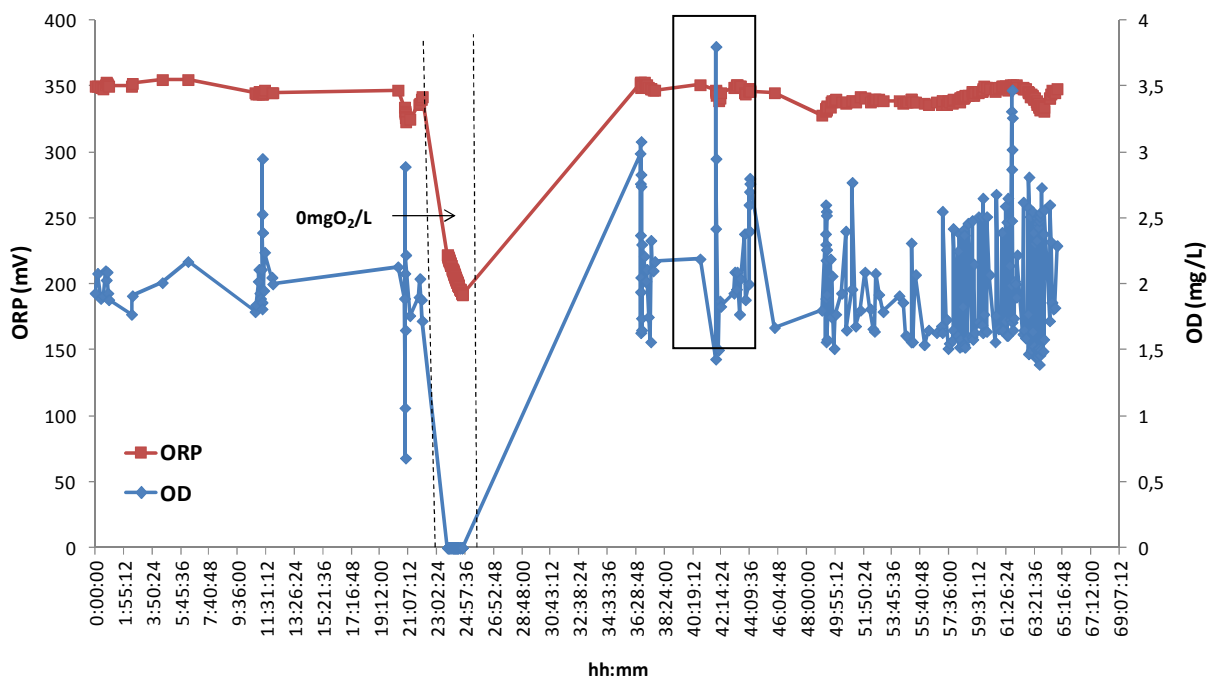


Figura 158: Comportamento do ORP no reator aeróbio durante o primeiro evento da quarta etapa do estudo de OD.

Obteve-se uma correlação estatística direta elevada de aproximadamente 0,923 entre a concentração de OD e o potencial de oxi-redução do reator aeróbio durante o primeiro evento de ausência de OD da quarta etapa deste estudo. Esta correlação é superior às correlações obtidas nas etapas anteriores do estudo. O maior pico (em destaque) de concentração de oxigênio dissolvido (3,8 mg/L) ocorreu, da mesma forma que para o reator anóxico, em função de problemas operacionais na unidade experimental. Com o auxílio da Figura 160, observou-se novamente que a ausência de OD no reator aeróbio provoca a queda acentuada do valor do potencial de oxi-redução, indicando a inibição do processo de nitrificação. O decréscimo observado no ORP foi similar, em magnitude, ao decréscimo observado durante a terceira etapa, na qual os eventos de ausência de OD duravam 24 horas. Ainda, analogamente às etapas anteriores deste estudo, verificou-se o aumento do ORP e a consequente recuperação da nitrificação após o restabelecimento das condições normais de aeração da unidade experimental.

A Figura 159 apresenta o comportamento do ORP no reator aeróbio durante o segundo evento de ausência de OD na quarta etapa deste estudo.

Para este segundo evento obteve-se uma correlação estatística direta de aproximadamente 0,895 entre o potencial de oxi-redução e a concentração de oxigênio dissolvido no reator. Esta correlação é inferior à correlação de 0,923 obtida para o primeiro evento. Esta diminuição se

deve provavelmente à existência de picos de concentração de OD, que não provocam o aumento do potencial de oxi-redução. Isto ocorre porque o aumento da concentração de oxigênio dissolvido, superando a quantidade necessária de OD para que as bactérias nitrificantes ($4,57\text{gO}_2/\text{gNH}_3\text{-N}$ oxidado) realizem o processo de nitrificação não aumenta a ocorrência da mesma. Ainda, conforme a Figura 59 observou-se que a amplitude do decréscimo do valor do ORP durante a ausência de OD é inferior às amplitudes observadas durante os eventos da terceira etapa e do primeiro evento da quarta etapa deste estudo. Esta diminuição pode ter sido ocasionada pela ausência de fluxo de gás no tanque de membranas durante o período. Novamente, verificou-se o aumento do potencial de oxi-redução após o reestabelecimento das condições normais de aeração da unidade experimental.

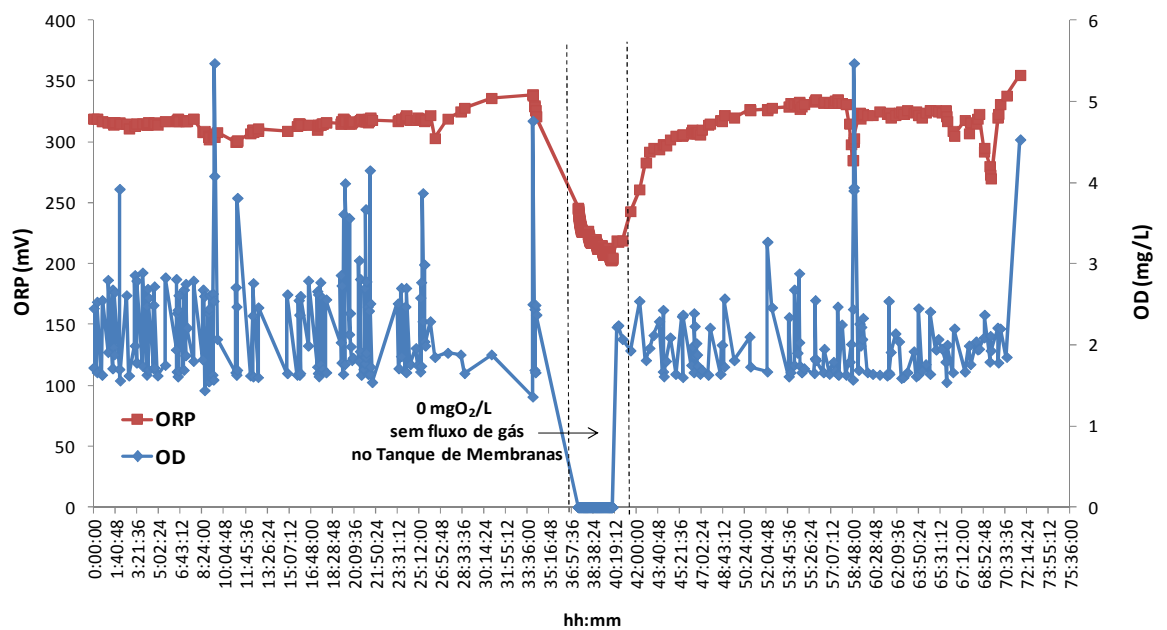


Figura 159: Comportamento do ORP no reator aeróbio durante o segundo evento da quarta etapa do estudo de OD.

4.3.3.4 Filtrabilidade

A Figura 160 apresenta o comportamento da filtrabilidade durante a quarta etapa do estudo da influência do oxigênio dissolvido.

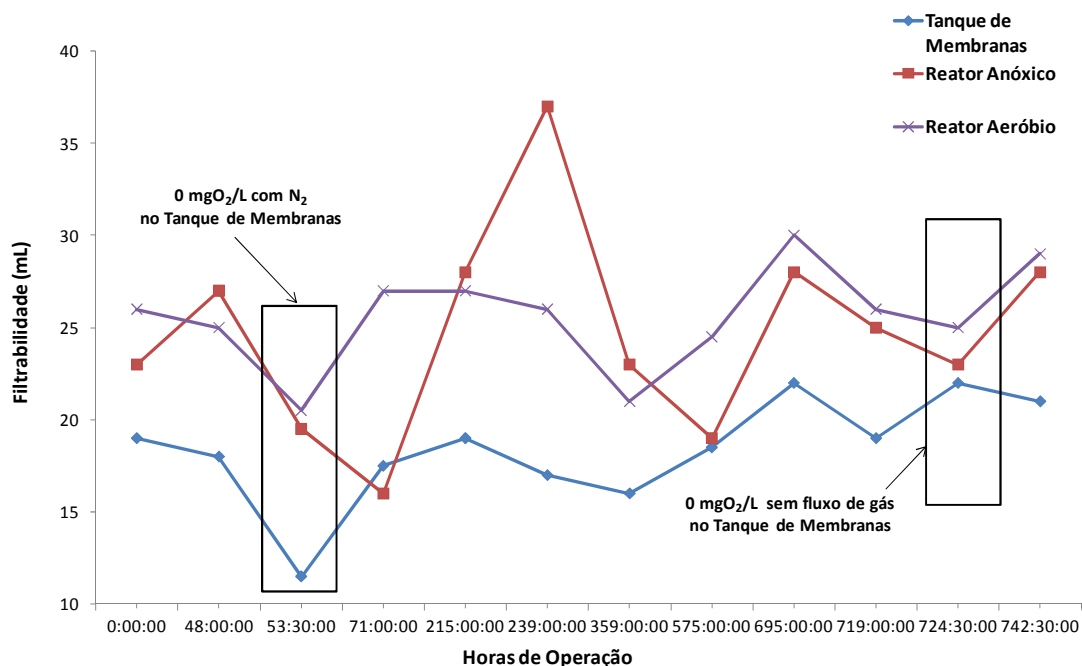


Figura 160: Comportamento da filtrabilidade durante a quarta etapa do estudo OD.

Ao contrário dos resultados obtidos durante a terceira etapa deste estudo, conforme a Figura 160, verificou-se que filtrabilidade realizada com o *liquor* do reator anóxico, reator aeróbio e tanque de membranas foi afetada pelos dois eventos de ausência de OD (em destaque). Durante o primeiro evento, conduzido com a injeção de nitrogênio gasoso no tanque de membranas, observou-se a diminuição significativa da filtrabilidade em todos os reatores. A menor filtrabilidade obtida neste evento (11,5 mL) ocorreu no tanque de membranas, que apresentou uma diminuição de aproximadamente 36% neste parâmetro. Valores de filtrabilidade abaixo de 15 mL podem prejudicar o processo de ultrafiltração realizado pelos módulos de membranas, porém como o evento de ausência OD durou apenas duas horas não foi observado efeito sobre o desempenho das membranas. Após o reestabelecimento das condições normais de aeração da unidade a filtrabilidade variou bastante, oscilando entre 16 e 37 mL.

Durante o segundo evento houve o decréscimo da filtrabilidade no reator anóxico e no reator aeróbio. Entretanto, esta diminuição da filtrabilidade foi inferior à diminuição observada no primeiro evento. Verificou-se, ainda, o aumento de aproximadamente 14% na filtrabilidade

do *liquor* presente no tanque de membranas. As diferenças observadas entre o primeiro e o segundo evento correspondem, provavelmente, a ausência de fluxo de gás no interior do tanque de membranas que provoca a sedimentação parcial da biomassa neste reator e a diminuição das tensões de cisalhamento que aumentam o tamanho de floco e por consequência a filtrabilidade.

A Tabela 51 apresenta as correlações estatísticas estabelecidas entre a filtrabilidade e os parâmetros operacionais durante a quarta etapa do estudo do OD.

Tabela 51: Correlações estabelecidas entre a filtrabilidade e os parâmetros operacionais durante a quarta etapa de OD.

| Parâmetros | Correlações | Parâmetros | Correlações | Parâmetros | Correlações |
|--|-------------|--|-------------|--|-------------|
| r Filtrabilidade Tanque de Membranas x COV | -0,751 | rFiltrabilidade Reator Anóxico x COV | -0,767 | rFiltrabilidade Reator Aeróbio x COV | -0,548 |
| r Filtrabilidade Tanque de Membranas x A/M | -0,497 | rFiltrabilidade Reator Anóxico x A/M | -0,683 | rFiltrabilidade Reator Aeróbio x A/M | -0,477 |
| r Filtrabilidade Tanque de Membranas x U (DQO) | -0,348 | rFiltrabilidade Reator Anóxico x U (DQO) | -0,630 | rFiltrabilidade Reator Aeróbio x U (DQO) | -0,376 |
| r Filtrabilidade Tanque de Membranas x CNV | 0,774 | rFiltrabilidade Reator Anóxico x CNV | 0,794 | rFiltrabilidade Reator Aeróbio x CNV | 0,568 |
| r Filtrabilidade Tanque de Membranas x N/M | 0,541 | rFiltrabilidade Reator Anóxico x N/M | 0,448 | rFiltrabilidade Reator Aeróbio x N/M | 0,321 |

Diferentemente dos resultados obtidos durante a terceira etapa deste estudo, a filtrabilidade do tanque de membranas apresentou maior correlação estatística direta (0,774) com a carga nitrogenada volumétrica (CNV) e maior correlação estatística indireta (-0,751) com a carga orgânica volumétrica (COV) aplicada. Cabe ressaltar que para a terceira etapa verificou-se que o aumento da CNV estava relacionado com a diminuição da filtrabilidade. Entretanto, para a filtrabilidade do reator anóxico a maior correlação direta (0,794) foi obtida com a relação CNV aplicada. Da mesma forma que para o tanque de membranas, para o reator anóxico a maior correlação indireta (-0,767) obtida entre a filtrabilidade e a COV.

Assim como na terceira etapa do estudo da influência do OD, a filtrabilidade do reator aeróbio apresentou correlações estatísticas mais baixas, apresentando correlações estatísticas médias com a COV e a CNV aplicada. As divergências observadas durante as quatro etapas desse estudo, nos resultados de filtrabilidade e nas correlações estatísticas estabelecidas ocorreram em função da complexidade das interações que ocorrem em um sistema MBR, fazendo com que a filtrabilidade do *liquor* dependa da combinação de mais de uma variável de processo.

4.3.3.5 Tamanho de floco

A Figura 161 apresenta a variação do tamanho médio de flocos ao longo da quarta etapa do estudo da influência do OD. Em destaque pode-se observar o tamanho médio de floco obtido para os reatores durante os dois eventos de ausência de OD.

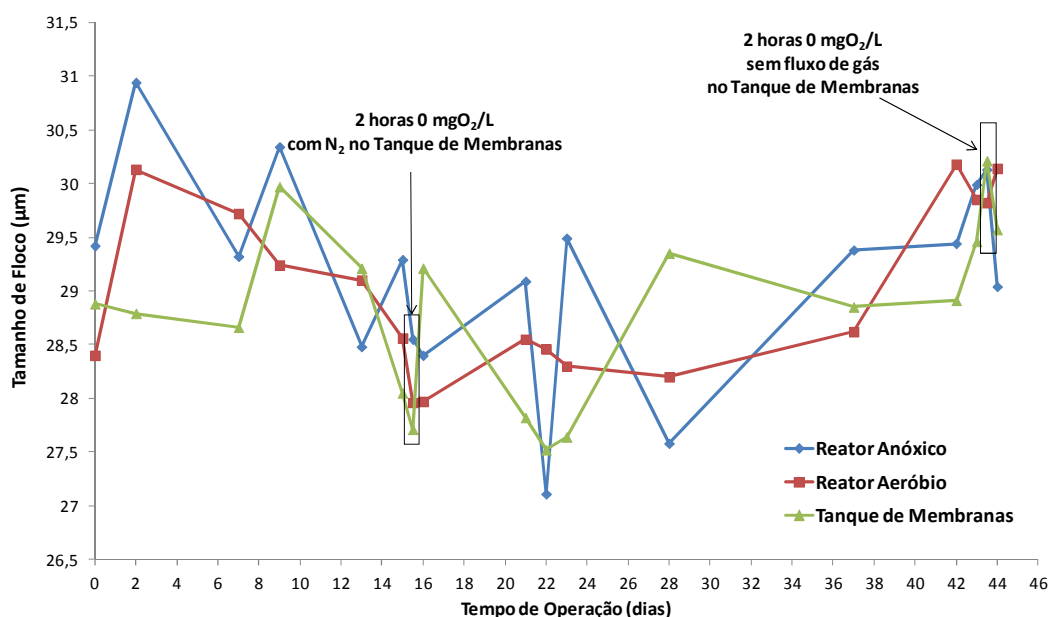


Figura 161: Tamanho médio dos flocos durante a quarta etapa do estudo de OD.

O tamanho médio de flocos oscilou bastante, variando entre 27 e 31 µm durante a quarta etapa do estudo de OD. Conforme a Figura 161, verificou-se que, durante o primeiro evento de ausência de OD houve uma pequena diminuição do tamanho médio dos flocos para todos os reatores. A menor diminuição deste tamanho ocorreu no interior do tanque membranas. Ao contrário do observado no primeiro evento, durante o segundo evento observou-se um pequeno aumento no tamanho de flocos do reator anóxico e do tanque de membranas. No entanto, o tamanho de flocos do reator aeróbio permaneceu aproximadamente constante. Esta diferença de comportamento durante o segundo evento está provavelmente relacionada à ausência de fluxo de gás no tanque de membranas no período que diminui as tensões de cisalhamento. Ji & Zhou (2006) verificaram que o aumento da intensidade de aeração em um MBR submerso provocou a diminuição do tamanho de floco em função do aumento das tensões de cisalhamento no interior do mesmo.

As correlações realizadas entre o tamanho de floco e COV, taxa de utilização de substrato (U), relação alimento-microrganismo (A/M), CNV e relação nitrogênio-microrganismo (N/M) e

realizadas entre o percentual de remoção de matéria orgânica, COV e relação A/M, para a quarta etapa do estudo de OD, são apresentadas na Tabela 52. Para esta etapa, verificou-se a existência de correlações estatísticas entre o tamanho de floco e: a COV, a CNV e a relação N/M. De forma análoga aos resultados obtidos anteriormente, verificou-se que a CNV apresentou maior influência sobre o tamanho dos flocos.

Tabela 52: Correlações estabelecidas durante a quarta etapa do estudo de OD.

| Parâmetros Correlacionados | Correlações |
|----------------------------|-------------|
| r Tamanho de Floco x COV | -0,898 |
| r Tamanho de Floco x A/M | -0,433 |
| r Tamanho de Floco x CNV | 0,911 |
| r Tamanho de Floco x N/M | 0,721 |
| r RMOxA/M | 0,886 |
| r A/M x U (DQO) | 0,985 |
| rRMNH3-N x CNV | 0,431 |
| rRMNH3-N x N/M | 0,191 |
| rN/M x U (NH3-N) | 0,997 |

4.3.3.6 EPS e hidrofobicidade

As Figuras 162, 163, e 164 apresentam as concentrações das substâncias nas frações extraídas de EPS no interior do reator anóxico durante a quarta etapa do estudo de OD.

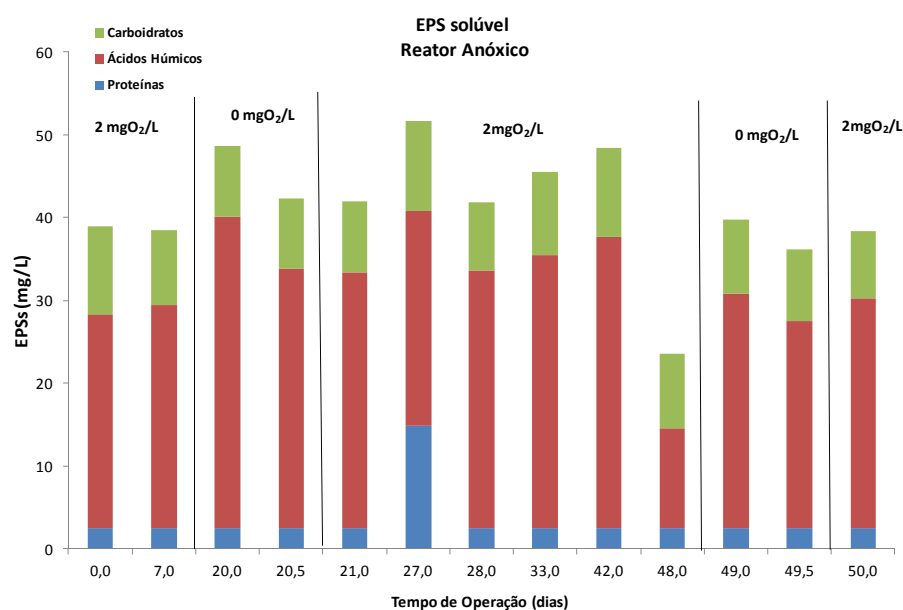


Figura 162: EPS solúvel presente no reator anóxico – quarta etapa do estudo de OD.

Conforme a Figura 162, os ácidos húmicos foram, da mesma forma como as etapas anteriores do estudo da influência da concentração de OD, predominantes na fração solúvel de EPS no interior do reator anóxico. Das treze amostras de extração da fração solúvel do EPS, todas apresentam concentrações de ácidos húmicos superiores às concentrações de carboidratos e proteínas. Outra tendência verificada ao longo das etapas do estudo diz respeito às baixas concentrações de proteínas presentes. Em comparação com o período imediatamente anterior à ausência de OD na unidade experimental, verificou-se, que para os dois eventos realizados houve o aumento da concentração de ácidos húmicos, o que provocou o aumento da concentração de EPS solúvel.

Da mesma forma que para a fração solúvel, e para as etapas anteriores do estudo de OD, verificou-se, para a fração de EPS fracamente ligada presente neste reator na quarta etapa do estudo, a predominância de ácidos húmicos em dez das treze extrações.

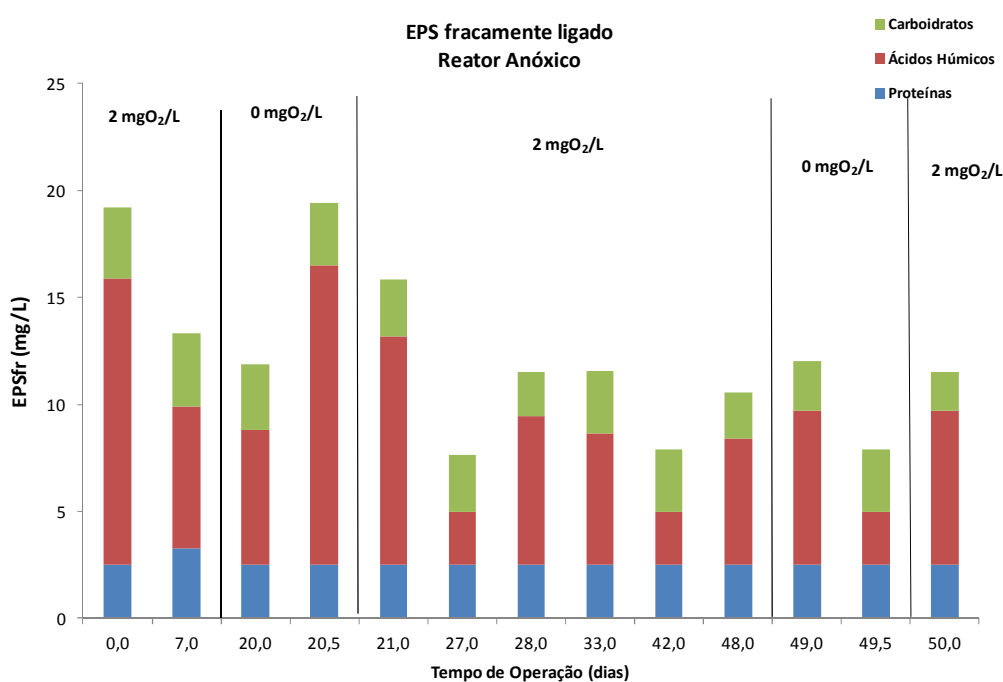


Figura 163: EPS fracamente ligado presente no reator anóxico – quarta etapa do estudo de OD.

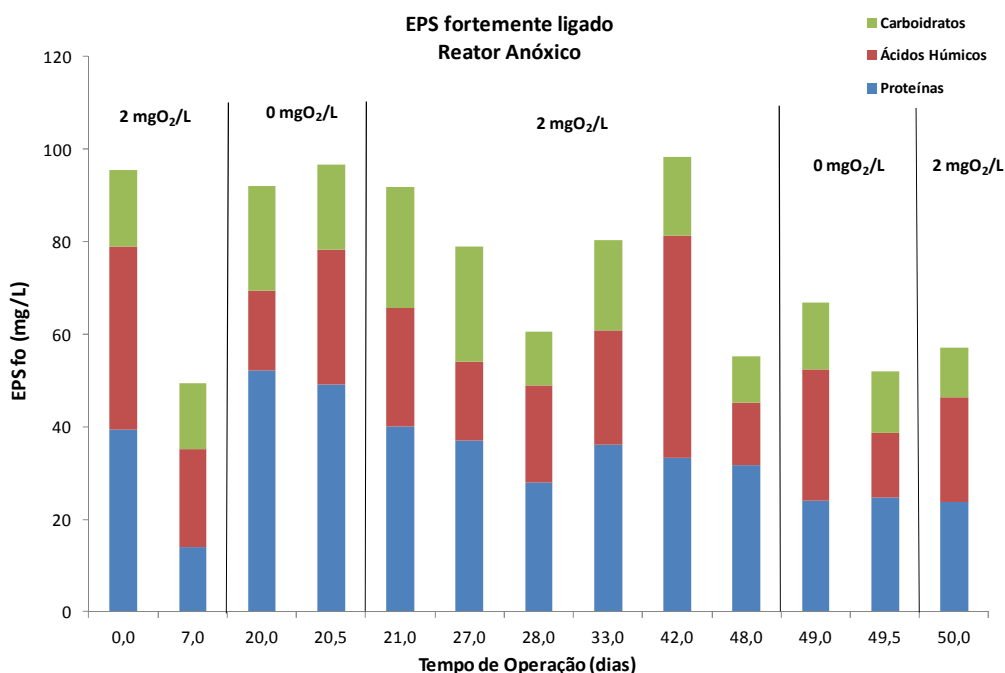


Figura 164: EPS fortemente ligado presente no reator anóxico – quarta etapa do estudo de OD.

Ao contrário do observado anteriormente na primeira e na segunda etapa do estudo de OD, não foram obtidas correlações estatísticas entre as concentrações de carboidratos, proteínas e ácidos húmicos presentes na fração fracamente ligada de EPS do reator anóxico com a concentração de OD aplicada à unidade experimental, provavelmente devido à curta duração dos períodos de ausência de OD.

Conforme a Figura 163 verificou-se que das treze amostras de extração da fração fortemente ligada, oito apresentam predominância de proteínas. Resultados similares foram obtidos durante a primeira etapa do estudo de OD. Divergências em relação a esta predominância foram verificadas na segunda etapa do estudo. A concentração da fração fortemente ligada variou bastante ao longo desta etapa e as concentrações de ácidos húmicos, proteínas e carboidratos não apresentaram correlação estatística com a concentração de oxigênio dissolvido da unidade experimental.

As Figuras 165, 166, e 167 apresentam as concentrações das frações de EPS para o reator aeróbio durante a quarta etapa do estudo de OD.

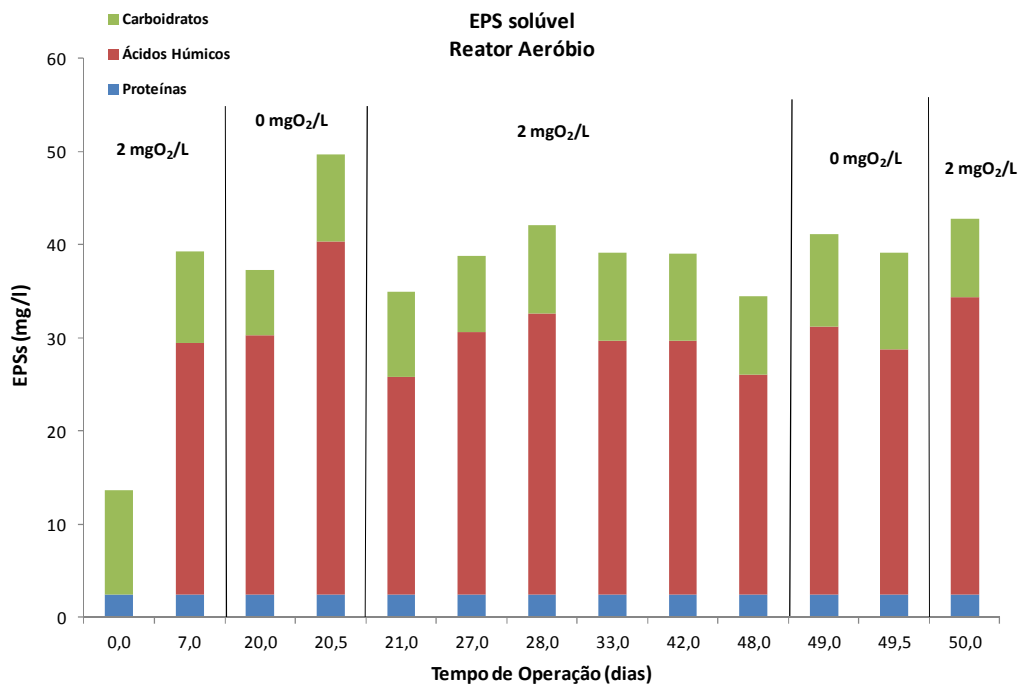


Figura 165: EPS solúvel presente no reator aeróbio – quarta etapa do estudo de OD.

Conforme a Figura 165, verificou-se que em doze das treze extrações de EPS solúvel para o reator aeróbio os ácidos húmicos predominaram, resultados semelhantes aos obtidos nas etapas anteriores do estudo de OD. Novamente, de forma similar ao observado na primeira etapa deste estudo, verificou-se, que a concentração de proteínas nesta fração apresentou um comportamento constante e valores baixos e próximos ao limite de detecção (2,5 mg/L).

Analogamente à fração solúvel de EPS do reator aeróbio, de acordo com a Figura 168, verificou-se a predominância de ácidos húmicos na fração fracamente ligada de EPS no interior deste reator. Estes resultados são similares aos obtidos nas etapas anteriores. Das treze analisadas, doze apresentaram tal predominância.

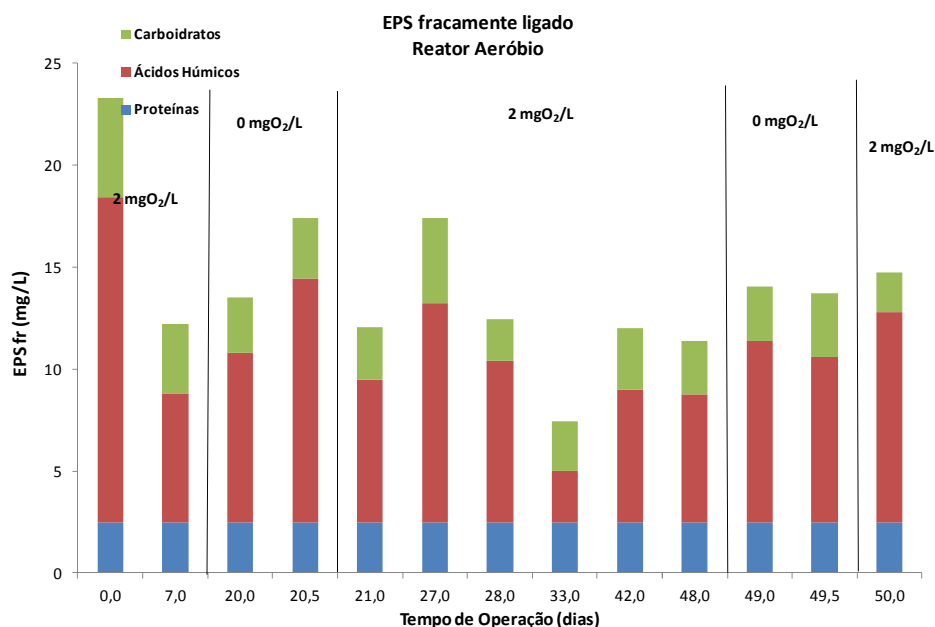


Figura 166: EPS fracamente ligado presente no reator aeróbio – quarta etapa do estudo de OD.

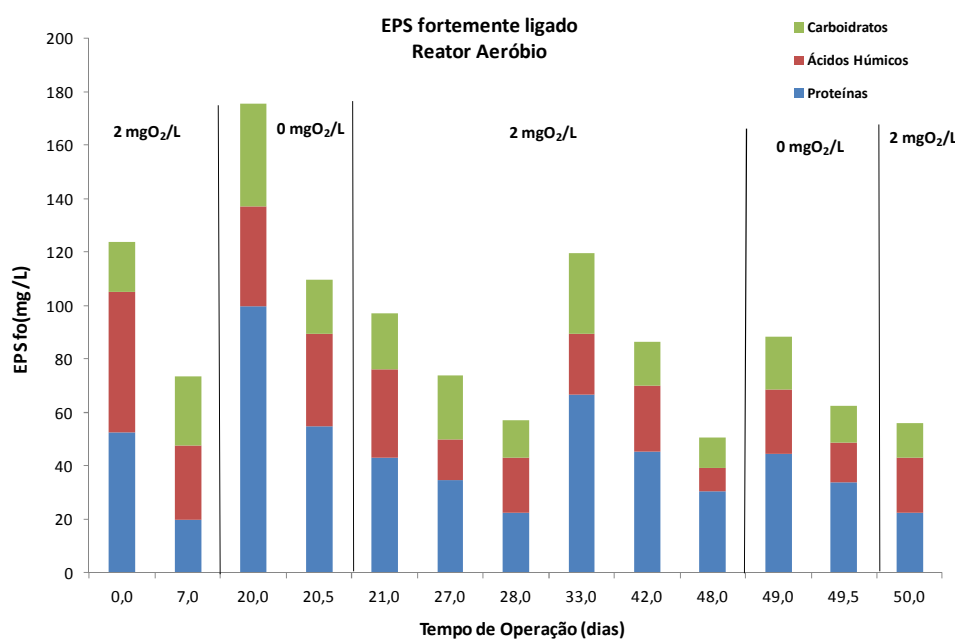


Figura 167: EPS fortemente ligado presente no reator aeróbio – quarta etapa do estudo de OD.

Verificou-se a predominância de proteínas na fração fortemente ligada presente no interior do reator aeróbio (Figura 167). Resultados similares foram obtidos na primeira etapa deste estudo para o reator anóxico. Entretanto, durante a segunda e terceira etapa não foram observadas predominâncias claras. Ainda, observou-se a ausência de reprodutibilidade nos resultados de EPS em relação aos dois eventos de ausência de OD na unidade experimental, indicando que tais substâncias dependem de várias interrelações e fatores operacionais.

Não foram obtidas correlações estatísticas entre a concentração de carboidratos, proteínas e ácidos húmicos das frações de EPS presentes nos reatores da unidade experimental com a concentração de OD aplicada. Isto provavelmente ocorreu devido a curta duração dos eventos de ausência de oxigênio dissolvido.

As Figuras 168 e 169 apresentam o comportamento da concentração de EPS total para o reator anóxico e para o reator aeróbio durante a quarta etapa do estudo de OD, respectivamente.

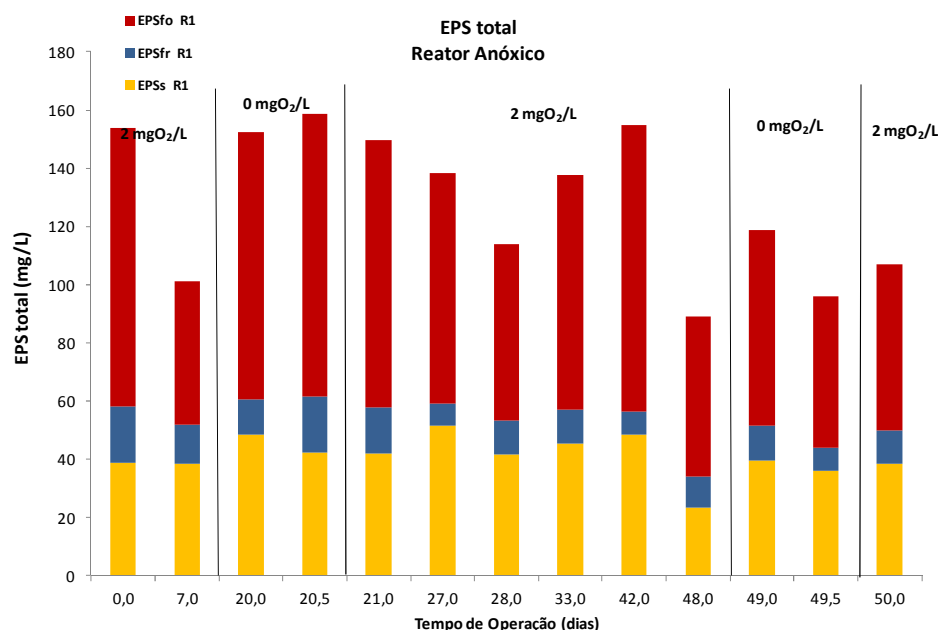


Figura 168: EPS total presente no reator anóxico – quarta etapa do estudo de OD.

Verificou-se a ausência de uma relação clara entre a concentração de oxigênio dissolvido na unidade experimental e a concentração de EPS total no reator anóxico e no reator aeróbio durante o período analisado. Resultados similares foram observados anteriormente, e são confirmados pela ausência de correlação estatística significativa entre os fatores (Tabela 54).

Entretanto, de acordo com as Figuras 170 e 171, verificou-se, novamente, que a concentração de EPS total presente no reator anóxico apresentou um comportamento similar ao da concentração de EPS total no interior do reator aeróbio, principalmente durante os eventos de ausência de OD na unidade experimental.

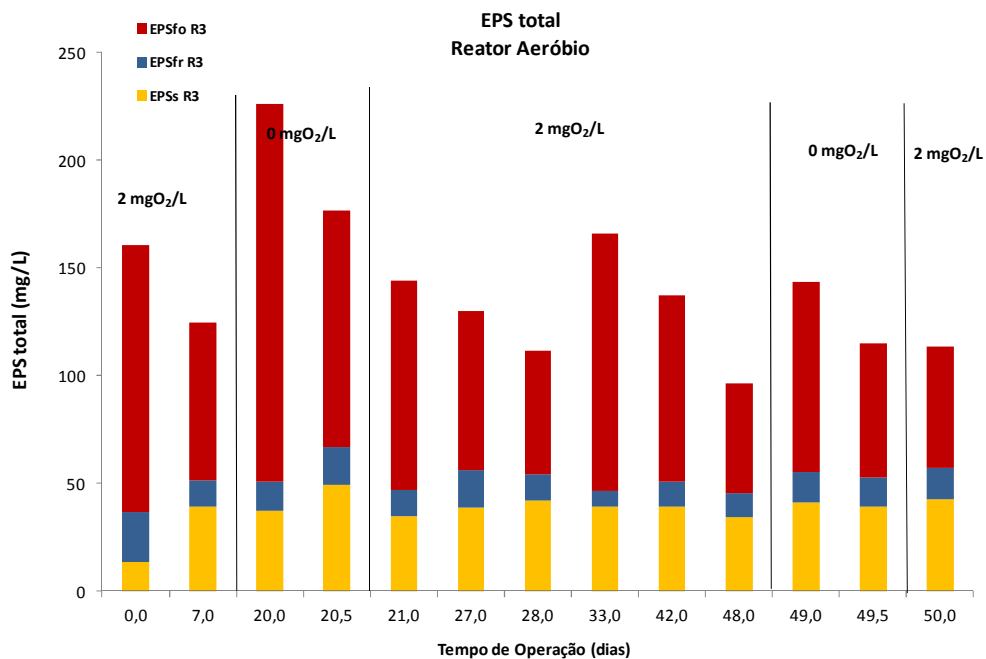


Figura 169: EPS total presente no reator aeróbio – quarta etapa do estudo de OD.

As Figuras 170, 171, e 172 apresentam o comportamento das frações de EPS presentes no interior do tanque de membranas no decorrer da quarta etapa do estudo de OD.

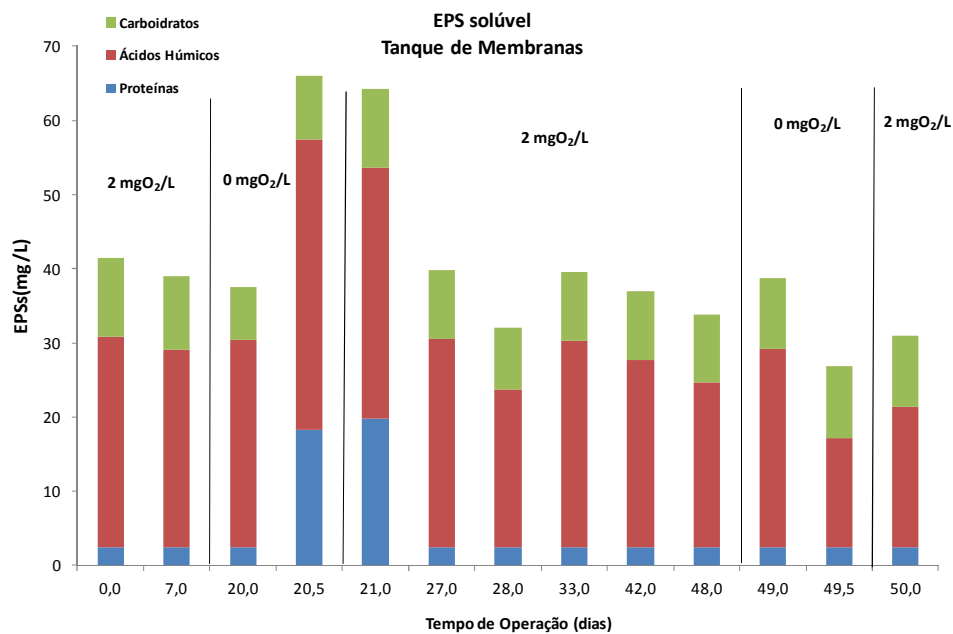


Figura 170: EPS solúvel presente no tanque de membranas – quarta etapa do estudo de OD.

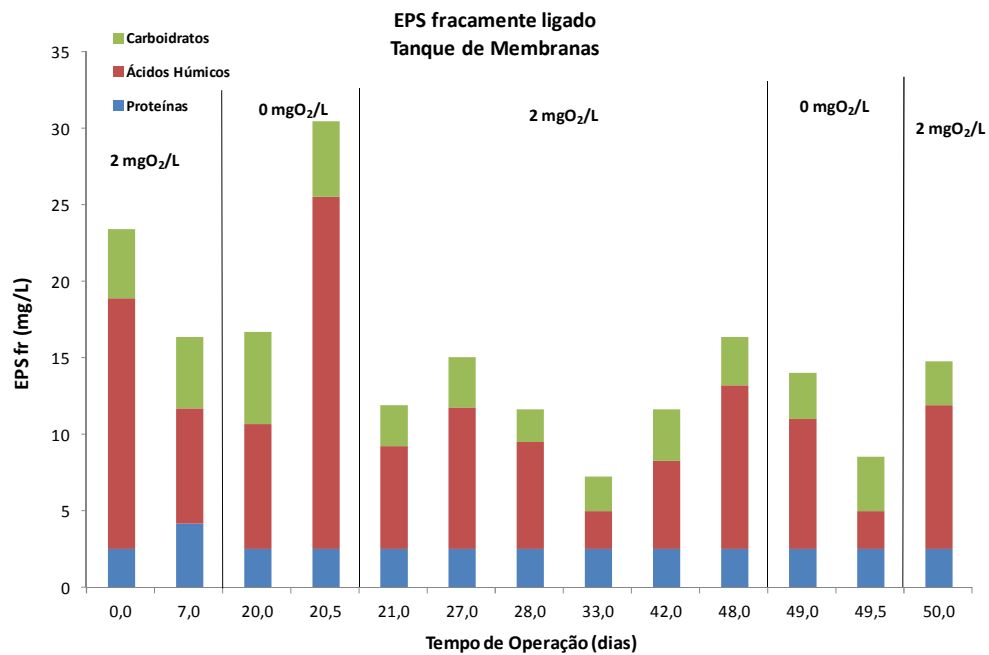


Figura 171: EPS fracamente ligado presente no tanque de membranas – quarta etapa do estudo de OD.

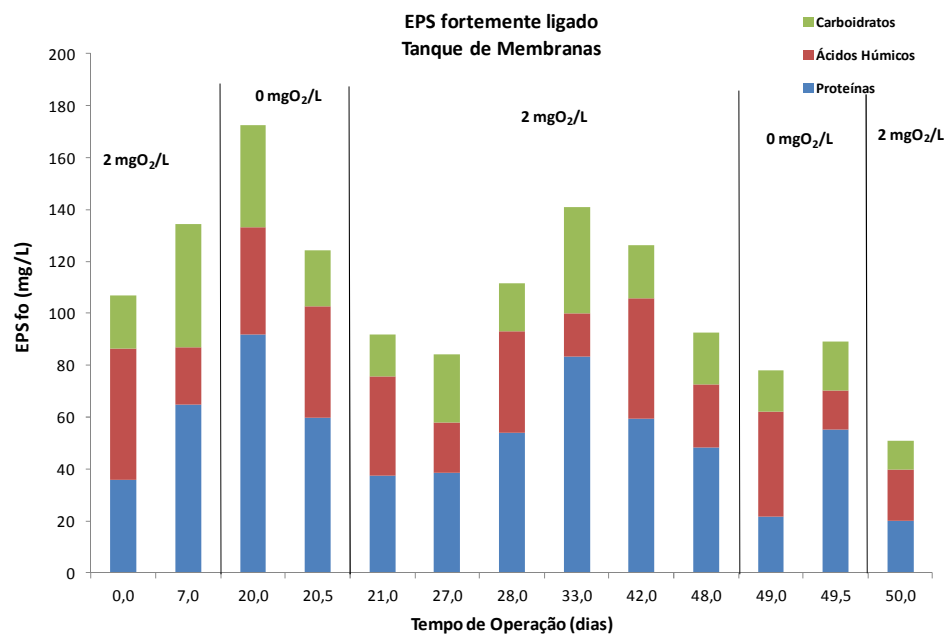


Figura 172: EPS fortemente ligado presente no tanque de membranas – quarta etapa do estudo de OD.

O tanque de membranas apresentou o mesmo comportamento de preponderância na composição das frações de EPS que foram verificadas para os demais reatores ao longo da quarta etapa deste estudo.

O comportamento da concentração de EPS solúvel no permeado durante a quarta etapa do estudo de oxigênio dissolvido é apresentado na Figura 173.

Todas as amostras analisadas de EPS solúvel presente no permeado apresentaram predominância de ácidos húmicos em sua constituição.

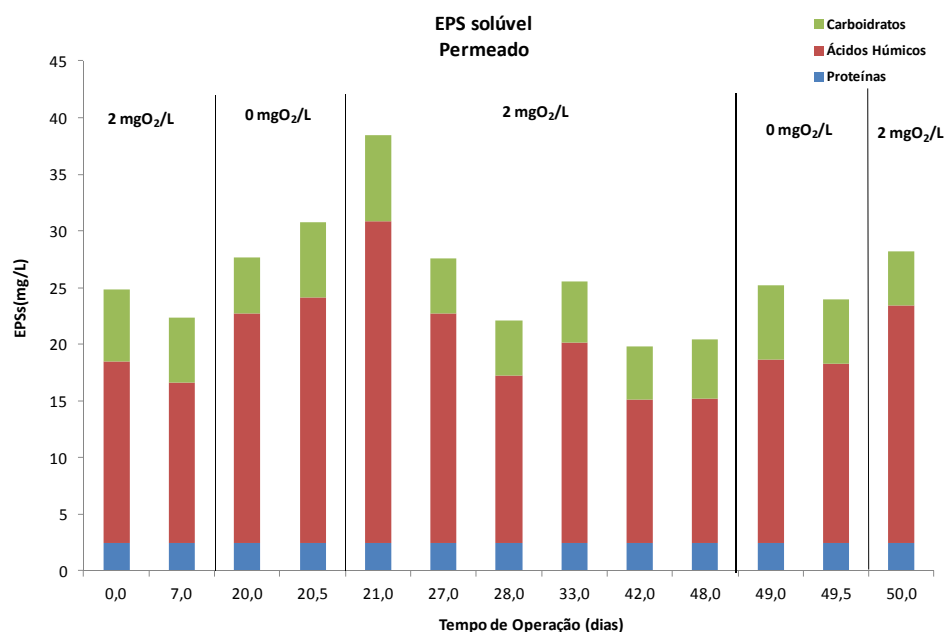


Figura 173: EPS solúvel presente no permeado – quarta etapa do estudo de OD.

Em geral, durante a quarta etapa deste estudo observou-se a predominância da concentração de ácidos húmicos nas frações de EPS. Esta tendência também foi verificada por Dvorak et al. (2011) em um sistema MBR com membranas de fibras ocas, no tratamento de efluente doméstico.

Ao contrário da primeira etapa, e de da mesma forma que o observado na segunda e na terceira etapa do estudo de OD, não foi obtida uma correlação estatística significativa entre a concentração de DQO no permeado e a concentração de EPS solúvel no interior do tanque de membranas. Provavelmente, obteve-se correlação durante a primeira etapa devido a longa duração da mesma, permitindo a existência de um conjunto amostral superior.

A retenção e o acúmulo de EPS no tanque de membranas é também verificado durante a quarta etapa, o que pode aumentar a ocorrência do *fouling*. Entretanto, observando-se o desempenho hidrodinâmico dos módulos de membranas ao longo de todo o estudo observou-se que tais efeitos não são intensos. Isto ocorre porque, conforme Meng et al. (2006), as proteínas apresentam maior influência na ocorrência deste fenômeno, que por sua vez apresentaram baixas concentrações durante o período analisado.

A Figura 174 apresenta a concentração total de EPS no interior do tanque de membranas durante a quarta etapa do estudo de OD.

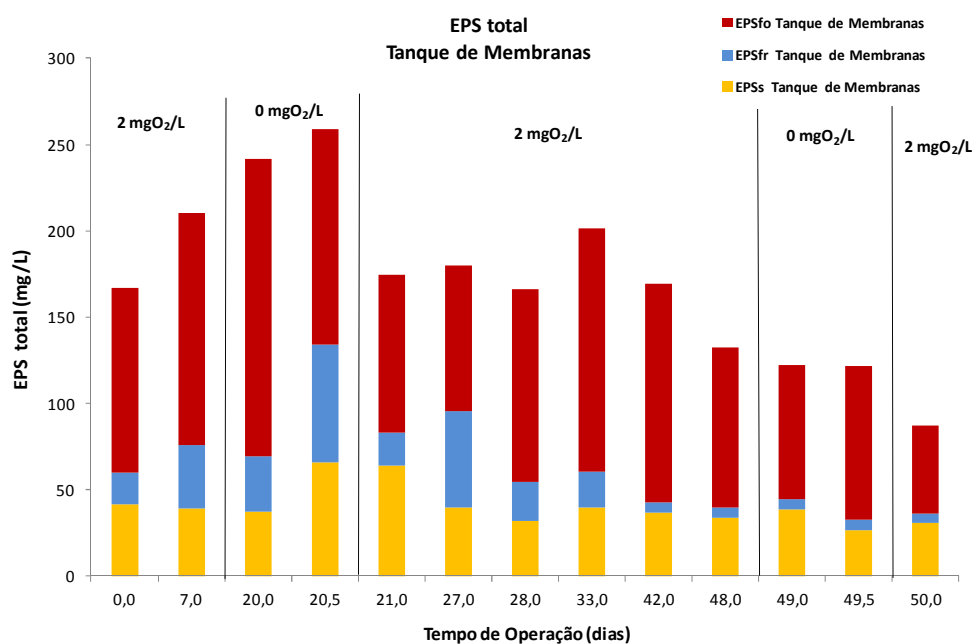


Figura 174: EPS total presente no tanque de membranas – quarta etapa do estudo de OD.

A Figura 174 ilustra, novamente, que a fração de EPS fortemente ligada se sobrepõe as demais frações de EPS. O mesmo comportamento foi observado no reator anóxico e no reator aeróbio durante o período.

A Tabela 53 apresenta as correlações estatísticas estabelecidas entre a filtrabilidade de cada reator e a concentração de EPS total nos mesmos ao longo da quarta etapa do estudo de OD.

Tabela 53: Correlações entre a concentração de EPS e a filtrabilidade na quarta etapa do estudo de OD.

| Parâmetros | Correlação |
|--|------------|
| r EPS t x Filtrabilidade Reator Anóxico | -0,452 |
| r EPS t x Filtrabilidade Reator Aeróbio | -0,598 |
| r EPS t x Filtrabilidade Tanque de Membranas | -0,713 |

Conforme a Tabela 53, verificou-se a existência de correlação estatística indireta entre a concentração de EPS total e a filtrabilidade em cada um dos reatores da unidade experimental. Entretanto, a maior correlação indireta, de aproximadamente 0,713, ocorreu entre a concentração de EPS total e a filtrabilidade no interior do tanque de membranas, o que significa que para este reator a diminuição da filtrabilidade nesta etapa do estudo de OD está associada ao aumento da concentração de EPS total no mesmo (Figura 177). Estes resultados estão de acordo com Rosenberger & Kraume (2002), Evenblij (2006) e Al-Halbouni et al. (2008). Entretanto, há divergência destes resultados com aqueles obtidos durante a segunda e a terceira etapa deste

estudo. Na primeira etapa, entretanto, obteve-se uma correlação indireta forte entre a concentração de EPS total e a filtrabilidade no interior do reator aeróbio.

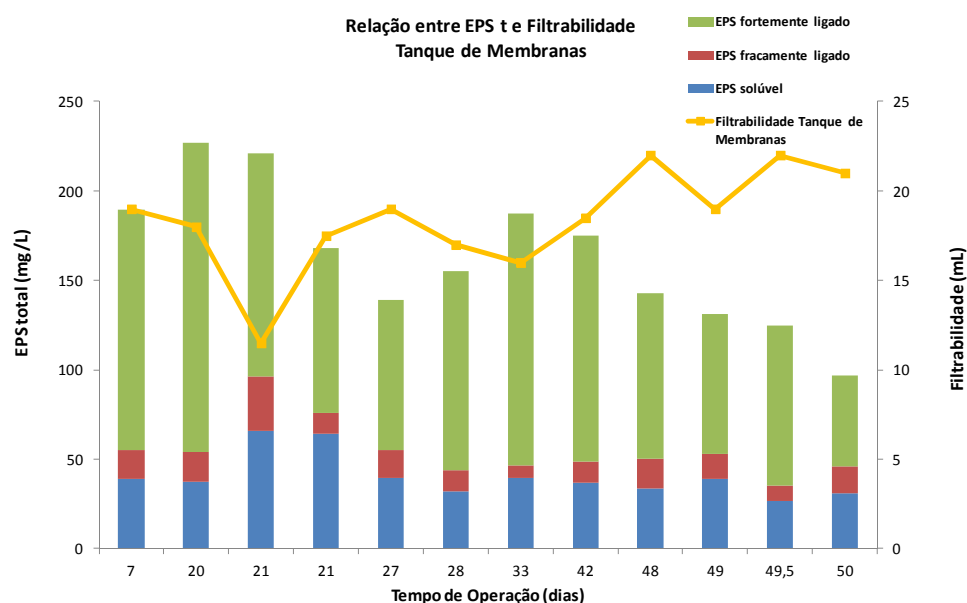


Figura 175: Relação entre a concentração de EPS total e a filtrabilidade do tanque de membranas.

A Tabela 54 apresenta os resultados das correlações estatísticas estabelecidas entre as concentrações das diferentes frações de EPS e parâmetros como a concentração de oxigênio dissolvido (OD) no reator aeróbio, o tamanho de floco (TF) e a concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) em cada reator, durante a quarta etapa do estudo de OD.

Tabela 54: Correlações estabelecidas com EPS para a quarta etapa do estudo de OD.

| Parâmetros | Correlação | Parâmetros | Correlação |
|---------------------------------|---------------|--|------------|
| r EPS s x OD Reator Aeróbio | -0,359 | r EPS s x Tamanho de Floco Reator Anóxico | -0,486 |
| r EPS fr x OD Reator Aeróbio | -0,185 | r EPS fr x Tamanho de Floco Reator Anóxico | -0,167 |
| r EPS fo x OD Reator Aeróbio | 0,055 | r EPS fo x Tamanho de Floco Reator Anóxico | -0,277 |
| r EPS total x OD Reator Aeróbio | -0,050 | r EPS total x Tamanho de Floco Reator Anóxico | -0,321 |
| r EPS s x SSV Reator Anóxico | 0,518 | r EPS s x Tamanho de Floco Reator Aeróbio | -0,445 |
| r EPS fr x SSV Reator Anóxico | 0,073 | r EPS fr x Tamanho de Floco Reator Aeróbio | 0,296 |
| r EPS fo x SSV Reator Anóxico | 0,141 | r EPS fo x Tamanho de Floco Reator Aeróbio | -0,333 |
| r EPS s x SSV Reator Aeróbio | 0,200 | r EPS total x Tamanho de Floco Reator Aeróbio | -0,413 |
| r EPS fr x SSV Reator Aeróbio | -0,611 | r EPS s x Tamanho de Floco Tanque de Membranas | -0,283 |

Continua

Continuação da Tabela 54

| Parâmetros | Correlação | Parâmetros | Correlação |
|------------------------------------|------------|--|------------|
| r EPS fo x SSV Reator Aeróbio | 0,499 | r EPS fr x Tamanho de Floco Tanque de Membranas | -0,389 |
| r EPS s x SSV Tanque de Membranas | 0,066 | r EPS fo x Tamanho de Floco Tanque de Membranas | -0,372 |
| r EPS fo x SSV Tanque de Membranas | -0,265 | r EPS total x Tamanho de Floco Tanque de Membranas | -0,467 |
| r EPS fr x SSV Tanque de Membranas | 0,372 | | |

De forma análoga aos resultados anteriores, obteve-se correlação estatística indireta média entre a concentração de sólidos suspenso voláteis (SSV) no reator aeróbio e as concentrações de EPS fracamente e fortemente ligadas presentes no mesmo e correlação média direta entre a concentração SSV e a fração solúvel de EPS presente no reator anóxico. Ao contrário do observado anteriormente, verificou-se a inexistência de correlação entre as frações de EPS e a concentração de OD no reator aeróbio. Ainda, diferentemente dos resultados obtidos na segunda e similar aos resultados da terceira etapa do estudo de OD, não obteve-se correlação entre a concentração de EPS e o tamanho de floco no interior dos reatores. Novamente, esta divergência está relacionada às tensões de cisalhamento provocadas principalmente no interior do tanque de membranas pela aeração contínua dos módulos.

A Figura 176 apresenta o comportamento da hidrofobicidade da biomassa contida no interior do tanque de membranas durante a quarta etapa do estudo.

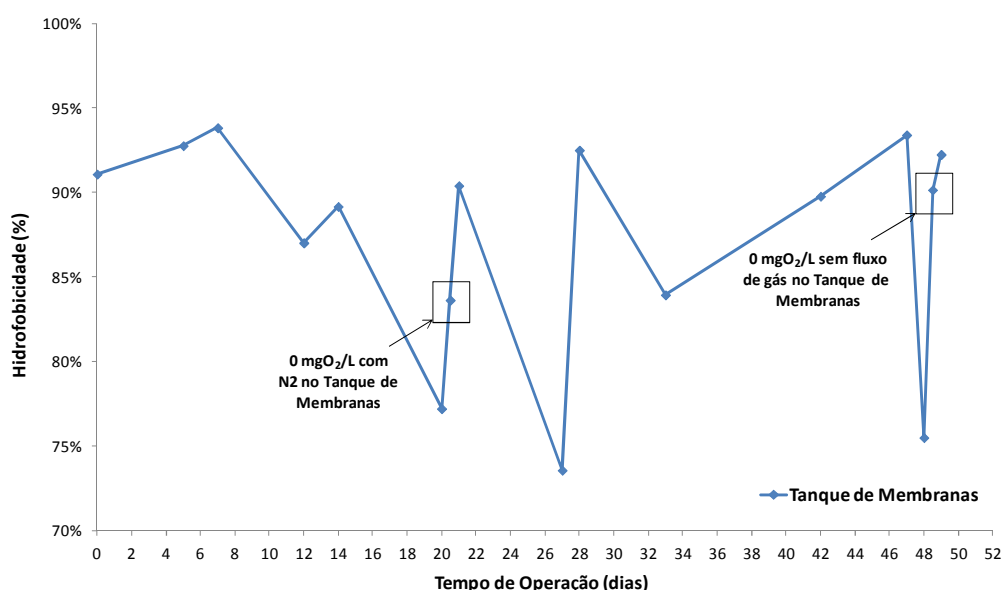


Figura 176: Comportamento da hidrofobicidade ao longo da quarta etapa do estudo de OD.

A hidrofobicidade da biomassa contida no interior do tanque de membranas variou ao longo do tempo, oscilando entre aproximadamente 74 e 94%, intervalo similar ao intervalo de variação obtido na terceira etapa deste estudo. Entretanto, ao contrário da terceira etapa, no primeiro evento de ausência de OD verificou-se o aumento de aproximadamente 6,5% da hidrofobicidade. No segundo evento observou-se o aumento mais significativo de aproximadamente 15% no valor da hidrofobicidade da biomassa. Este comportamento variável foi constatado também durante todas as etapas do estudo da influência das concentrações de OD, podendo-se novamente inferir que, para este caso, não há correlação entre a hidrofobicidade da biomassa e a quantidade de oxigênio dissolvido disponível.

A Tabela 55 apresenta as correlações estabelecidas entre a concentração de EPS e a hidrofobicidade do tanque de membranas ao longo da quarta etapa do estudo de OD.

Tabela 55: Correlações estabelecidas entre EPS e hidrofobicidade para a quarta etapa do estudo de OD.

| Parâmetros Correlacionados | Correlação | Parâmetros Correlacionados | Correlação |
|---|-------------------|--|-------------------|
| r EPS s x Hidrofobicidade Tanque de Membranas | -0,141 | r EPS fo x Hidrofobicidade Tanque de Membranas | -0,142 |
| r EPS fr x Hidrofobicidade Tanque de Membranas | -0,078 | r EPS total x Hidrofobicidade Tanque de Membranas | -0,177 |

Novamente, não foram obtidas correlações estatísticas entre a hidrofobicidade e as concentrações de EPS no interior do tanque de membranas.

4.3.3.7 Desempenho hidrodinâmico das membranas

As Figuras 177 e 178 apresentam o desempenho hidrodinâmico dos módulos de membranas ZW21 e ZW28 através da pressão exercida e do fluxo corrigido para uma temperatura de 20°C, para o período de 04 a 07 de setembro de 2012, destacando o primeiro evento de ausência de oxigênio dissolvido.

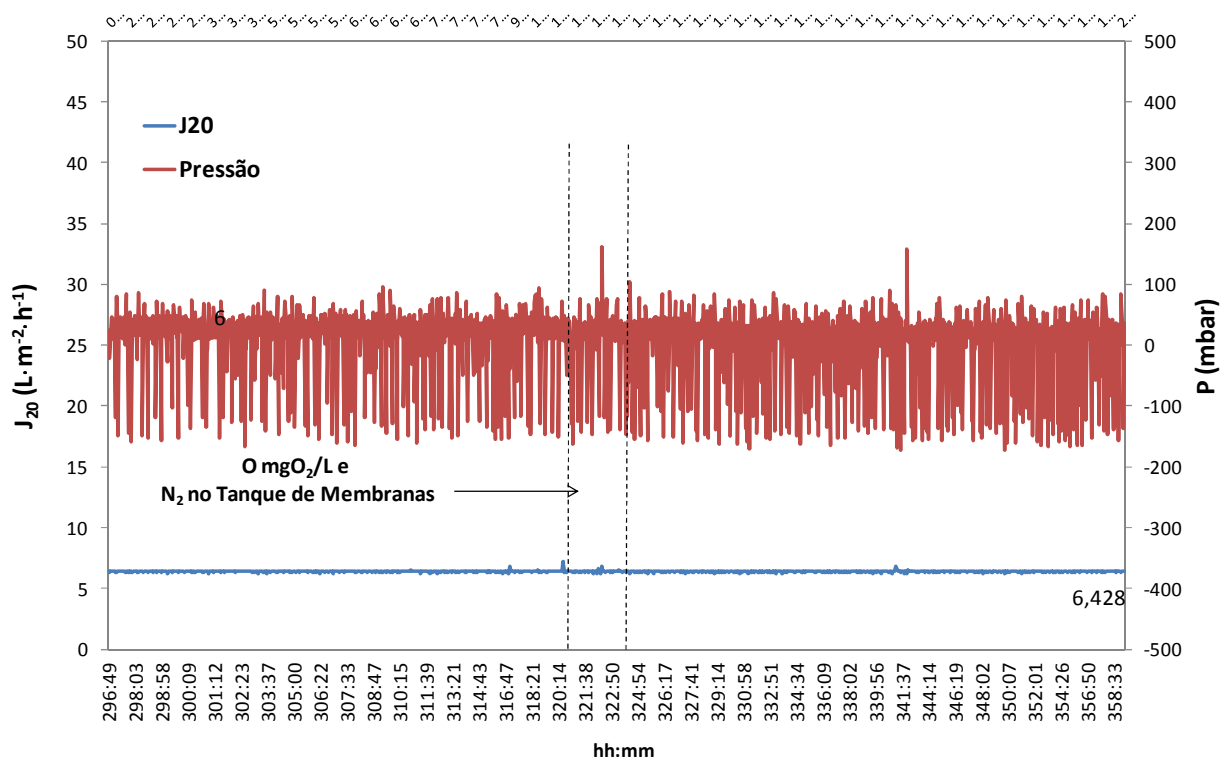


Figura 177: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW21 – quarta etapa do estudo de OD (1).

Durante este período a pressão transmembrana do módulo ZW21 variou de -150 a 180 mBar. Novamente, deve-se ressaltar que os valores de pressão negativos corresponderam aos eventos de retrolavagem das membranas. Em geral, a pressão transmembrana oscilou pouco, apresentando apenas dois picos. O fluxo de permeado permaneceu aproximadamente constante em valores próximos a 6,4 L/m².h. Não foram realizadas limpezas físicas ou químicas ao longo deste período. Da mesma forma como observado anteriormente, a injeção de nitrogênio gasoso no interior do tanque de membranas proporcionou a manutenção do desempenho hidrodinâmico do módulo de membrana durante o primeiro evento de ausência de OD.

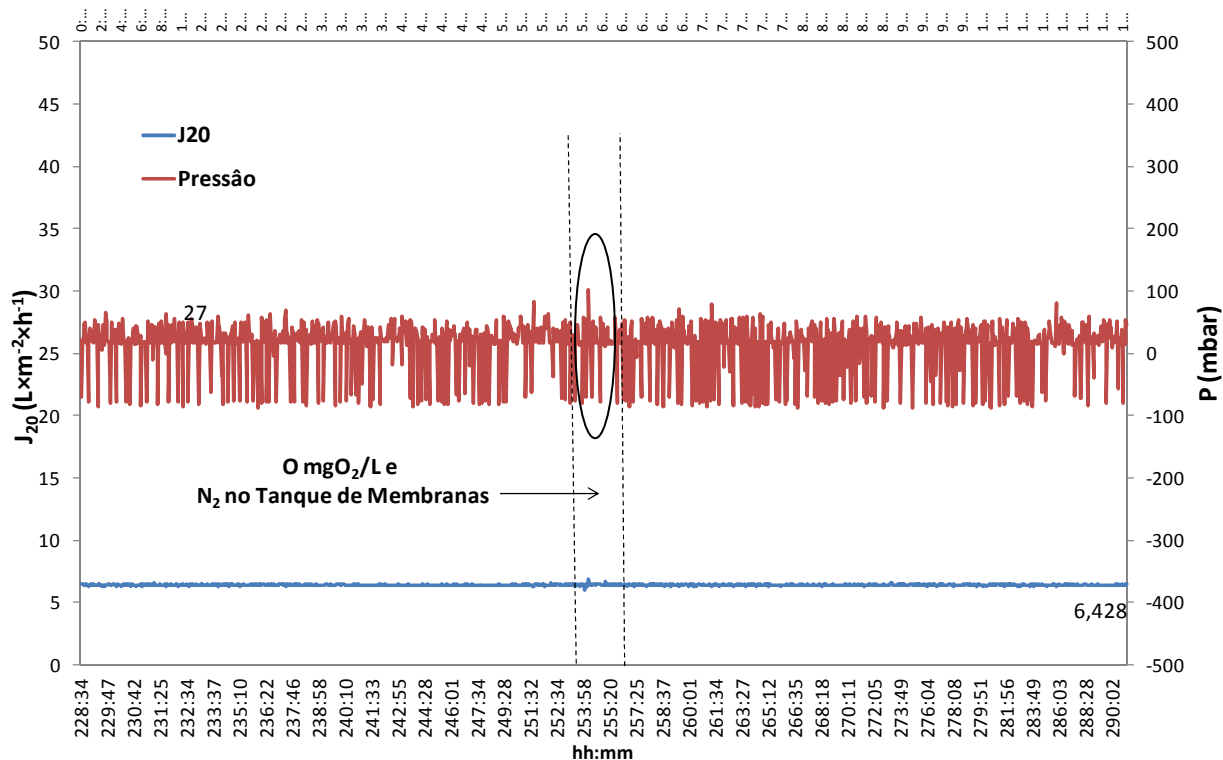


Figura 178: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW28 – quarta etapa do estudo de OD (1).

A pressão transmembrana do módulo ZW28 variou entre -90 e 70 mBar ao longo do período visualizado na Figura 178. A pressão transmembrana oscilou pouco, com um único pico em função da queda no fluxo de permeado. O pico (em destaque) observado durante o primeiro evento de ausência de OD coincide com o primeiro pico de pressão transmembrana verificado no módulo ZW21. Da mesma forma que para o módulo ZW21, o fluxo de permeado permaneceu aproximadamente constante com um valor de 6,4 L/m².h, assim como o desempenho hidrodinâmico durante as duas horas conduzidas sem oxigênio dissolvido e com a injeção de nitrogênio gasoso no interior do tanque de membranas. Verificou-se, ainda, que este módulo de membrana apresentou pressões transmembrana inferiores às pressões obtidas no módulo ZW28. Entretanto, os dois módulos de membranas apresentaram um comportamento hidrodinâmico semelhante.

As Figuras 179 e 180 apresentam o desempenho hidrodinâmico dos módulos ZW21 e ZW28 durante o segundo evento de ausência de OD, realizado sem fluxo de gás no tanque de membranas, na quarta etapa deste estudo. A pressão transmembrana do módulo ZW21 variou entre -180 e 270 mBar. O valor de máximo de 270 mBar corresponde ao pico máximo de pressão observado pela queda significativa do fluxo de permeado. Ao longo deste período, outro pico de pressão (em destaque) de aproximadamente 180 mBar foi verificado, novamente em função da

queda no fluxo de permeado. Na maior parte do tempo, entretanto, as pressões oscilaram entre -180 e 80 mBar. O fluxo de permeado permaneceu aproximadamente constante. Durante as duas horas do segundo evento, conduzido na ausência de OD e de fluxo de gás no tanque de membranas, não foram observadas alterações no desempenho hidrodinâmico do módulo. Provavelmente os efeitos negativos de deposição de substâncias na superfície das membranas não foram verificados em função da curta duração dos eventos. Conforme Bouhabila et al. (1998) e Psoch & Schiewer (2006), a aspersão de gases, principalmente de ar comprimido, é extremamente efetiva e necessária para a manutenção do fluxo de permeado em um sistema MBR, entretanto, estes efeitos foram verificados em intervalos de tempo maiores.

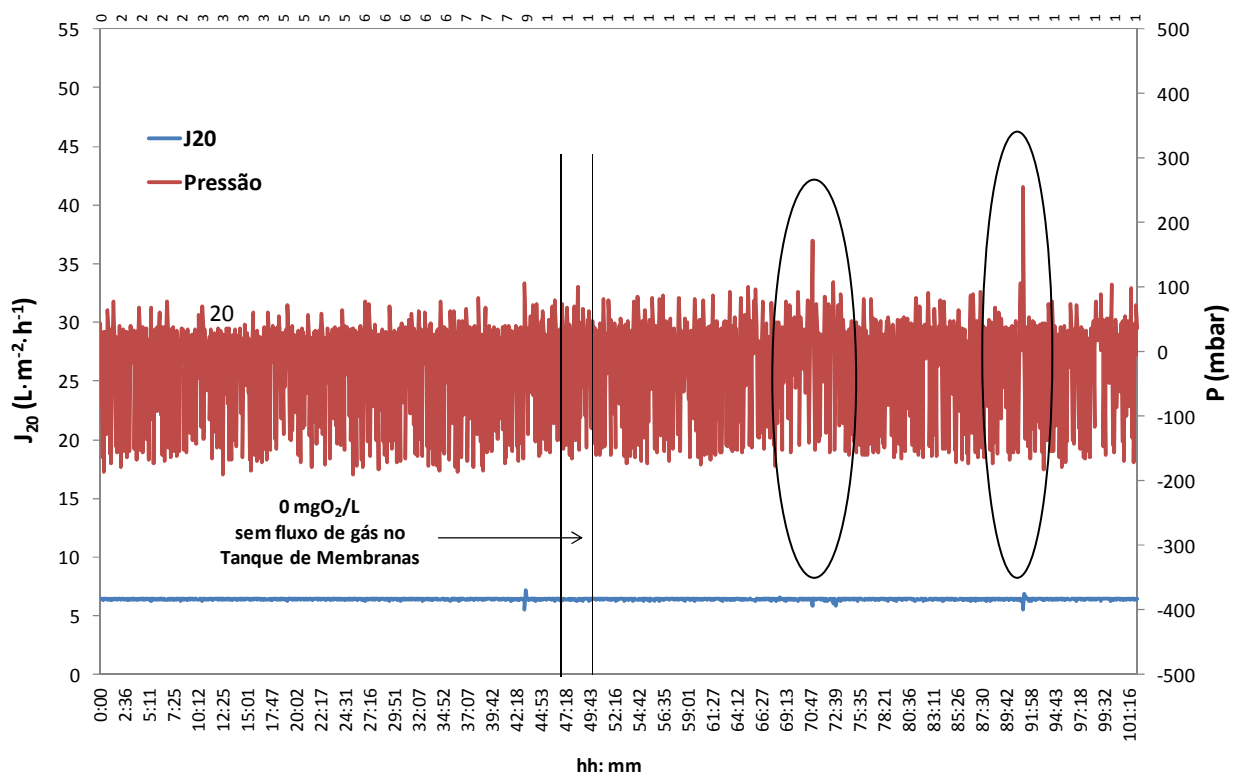


Figura 179: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW21 – quarta etapa do estudo de OD (2).

Conforme a Figura 180, a pressão transmembrana do módulo ZW28 variou entre -80 e 60 mBar, com um pico de pressão de aproximadamente 120 mBar. Novamente, este módulo operou com pressões inferiores às do módulo ZW21. O fluxo de permeado permaneceu praticamente constante e próximo à 6,4 L/m².h. Ainda, o desempenho hidrodinâmico deste módulo permaneceu estável durante a ausência de fluxo de gás no interior de membranas. Conforme citado anteriormente, isto ocorre provavelmente devido a curta duração do período de ausência de fluxo de gás no interior do reator.

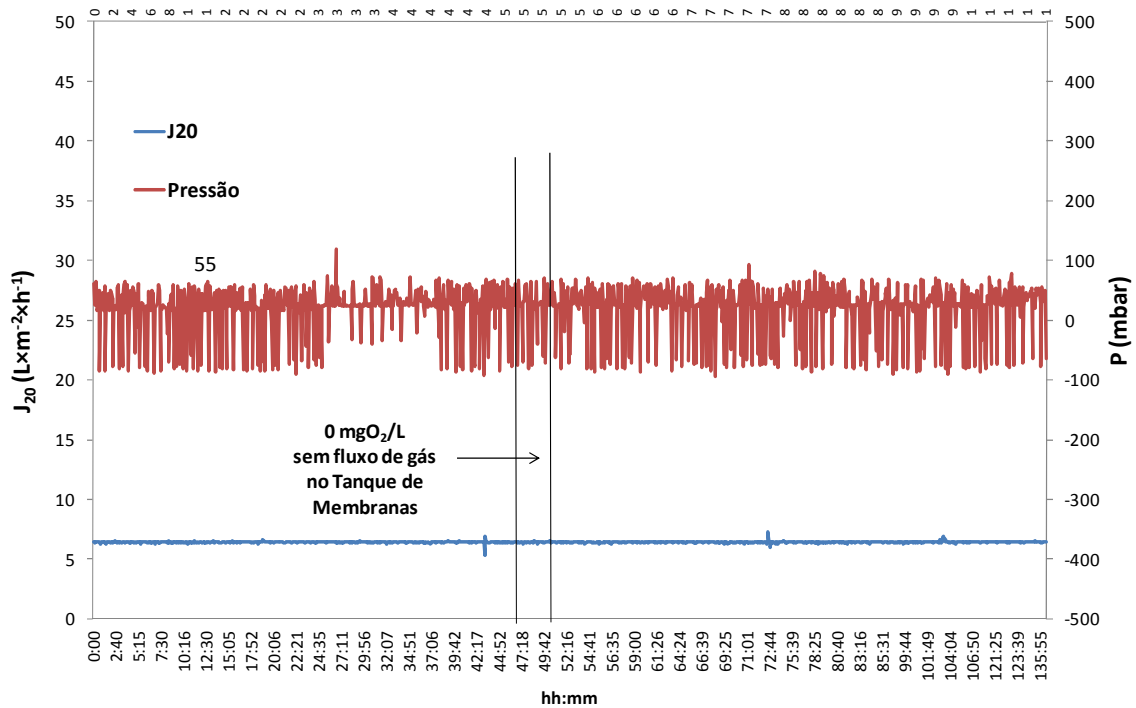


Figura 180: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW28 – quarta etapa do estudo de OD (2).

A Figura 181 apresenta o desempenho hidrodinâmico do módulo de membrana ZW21 durante um período de cinco dias consecutivos, nos quais, devido a um problema operacional do compressor de ar, a unidade experimental operou sem fluxo de gás no interior do tanque de membranas. Ainda, ao longo deste período, o sistema funcionou com a utilização de um único módulo de membranas.

Pode-se, verificar, que após aproximadamente 70 horas de operação sem a presença de turbulência gerada pelo fluxo de gás introduzido no interior do tanque de membranas há o aumento significativo da pressão transmembrana devido ao aumento da ocorrência de *fouling* reversível e irreversível. Ainda, conforme o esperado, observou-se que após o reestabelecimento das condições de fluxo de ar comprimido neste reator não houve o reestabelecimento das soessões transmembranas. Para que haja a diminuição desta pressão deve-se realizar limpeza física associada ou não à limpeza química para a remoção das substâncias coloidas depositadas na superfície das membranas, atenuando desta forma os efeitos do *fouling* reversível.

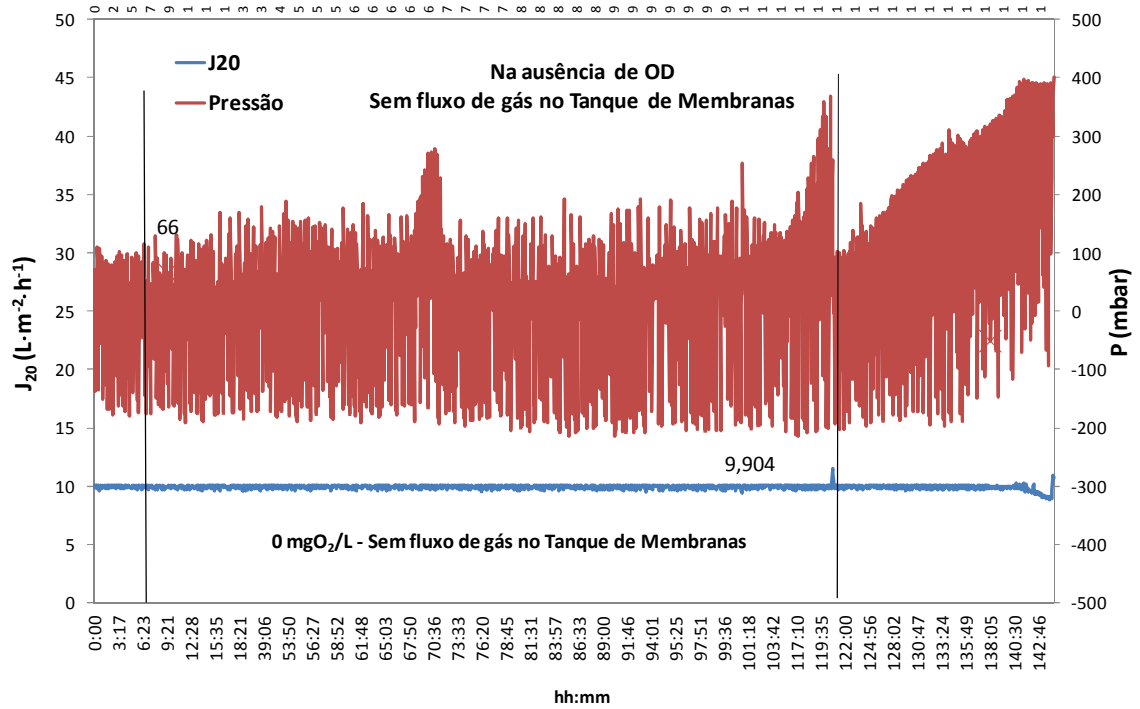


Figura 181: Desempenho hidrodinâmico do módulo ZW21 – sem fluxo de gás.

5 ANÁLISE FINAL DOS RESULTADOS

Este capítulo apresenta as principais análises finais dos resultados obtidos para nos estudos de cinética de remoção de matéria orgânica, de cinética de remoção de nitrogênio amoniacal e da influência da concentração de oxigênio dissolvido em uma unidade experimental de tratamento biológico de efluentes associado à tecnologia de membranas (MBR) com o efluente típico da Refinaria do Vale do Paraíba (REVAP). Estes estudos foram realizados entre o final de junho de 2011 e novembro de 2012.

5.1 CINÉTICA DE REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

Durante o estudo da cinética de remoção de matéria orgânica o percentual desta remoção variou de 72,47 a 82,67%. A maior eficiência de remoção ocorreu na semana do primeiro ponto cinético, que utilizou valores de COV e relação A/M inferiores aos utilizados nos demais pontos.

Foram obtidas correlações de -0,99 e -0,94 entre a remoção de matéria orgânica e a carga orgânica volumétrica e a relação A/M, respectivamente, aplicadas ao sistema uma vez que os microrganismos heterótrofos possuem limitação de consumo de substrato por unidade de tempo.

Neste caso, sugere-se que o processo deva ser operado com valores de relação A/M inferiores a 0,165 kgDQO/kgSSV.d e com valores de COV entre 0,35 e 0,7 kgDQO/m³.d para que se obtenha uma eficiência de remoção de matéria orgânica superior à 90%

Foi obtida uma constante cinética de remoção de matéria orgânica para o reator anóxico de 0,025 L/mgSSV.d. Entretanto, para o reator aeróbio foi obtida uma constante cinética de aproximadamente 0,0138 L/mgSSV.d, quase duas vezes inferior à do reator anóxico, devido ao maior consumo de matéria orgânica no reator anóxico .

Foi observada uma correlação média de aproximadamente 0,78 entre a taxa de utilização de DQO (U) e a velocidade de crescimento celular específica geral (μ) para os quatro pontos cinéticos, indicando que quão maior for a velocidade de crescimento dos microrganismos, e por consequência sua concentração no reator, maior será o consumo de substrato.

As eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal observadas nos quatro pontos cinéticos foram 80,1, 44,6, 26,2 e 14,1%, respectivamente. Obteve-se uma correlação de -0,913 entre a carga nitrogenada volumétrica e a eficiência de conversão de nitrogênio amoniacal. Esta conversão apresentou inibição provavelmente devido ao aumento da velocidade de crescimento

dos microrganismos heterotróficos e por consequência, de um subproduto intermediário tóxico às bactérias nitrificantes.

Foram obtidas correlações inversas fortes entre a remoção de nitrogênio amoniacal e a alcalinidade para cada reator da unidade experimental, indicando o consumo da mesma para ocorrência da nitrificação.

Verificou-se, que para a obtenção de eficiências elevadas de conversão de nitrogênio amoniacal o processo deve ser operado com cargas nitrogenadas volumétricas inferiores a 0,173 kgN/m³.d e relação N/M inferior a 0,046 kgN/kgSSV.d.

Pode-se observar que a velocidade de crescimento celular específica geral (μ) da biomassa permaneceu praticamente constante do primeiro ao terceiro ponto cinético (0,0145 e 0,0140 d⁻¹). Ao longo do quarto ponto cinético, realizado com as maiores CNV e COV aplicadas, verificou-se o aumento desta velocidade e, por consequência, a maior produção de lodo observada durante o estudo.

Verificou-se através da correlação estatística obtida, de 0,967, que o tamanho de floco foi influenciado com maior intensidade pela CNV. Ainda, ao contrário do esperado, verificou-se a existência de correlação inversa entre a filtrabilidade e o tamanho de flocos em cada reator durante o período do estudo.

Ainda, ao longo deste estudo, observou-se o aumento da pressão transmembranas dos módulos de membrana provavelmente em decorrência do crescente aumento da vazão de alimentação do sistema.

5.2 CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

A eficiência de conversão de nitrogênio amoniacal variou de 97,5 a 100% ao longo dos quatro pontos da cinética de remoção de nitrogênio. Durante este estudo, verificou-se, através da correlação estatística indireta de 0,703, que a CNV apresentou a maior influência sobre a eficiência de conversão de nitrogênio amoniacal.

Na avaliação da conversão de nitrogênio amoniacal, obteve-se uma velocidade máxima de consumo de nitrogênio amoniacal ($\mu_{sm\acute{a}x}$) de 0,109 mgNH₃-N/mgSSV.d e uma constante de saturação (K_s) de 0,333 mg/L. Ainda, verificou-se que a redução de cerca de 43,6% na velocidade específica de crescimento geral de biomassa ocorreu concomitantemente com a redução de aproximadamente 44% na produção de lodo, de 0,0299 para 0,0113 d⁻¹.

Ainda, observou-se uma redução acentuada no tamanho médio de flocos no início deste estudo, de 42 à 30 μm , devido à diminuição da relação alimento-microrganismo (A/M) que durante o estudo anterior era de aproximadamente a 0,1 e foi reduzida à aproximadamente 0,02 kgN/kgSSV.d.

No estudo de cinética de conversão de nitrogênio amoniacal, com a diminuição das cargas aplicadas observou-se a diminuição significativa da correlação das mesmas com o tamanho médio de flocos. Isto permitiu inferir que o tamanho de floco foi mais influenciado e sofre aumento em situações de operação com cargas orgânicas e nitrogenadas elevadas.

A eficiência de remoção de matéria orgânica permaneceu praticamente constante e próxima a 84% até o terceiro ponto do estudo da cinética de remoção de nitrogênio amoniacal. A diminuição de aproximadamente 10% observada nesta eficiência durante o quarto ponto cinético ocorreu concomitantemente com a redução da relação A/M, que apresentou um valor bem abaixo da relação de 0,1 kgDQO/kgSSV.d adotada como parâmetro de projeto na REVAP.

Da mesma forma que no estudo anterior, obteve-se uma correlação elevada entre a eficiência de remoção de matéria orgânica e a relação A/M. Entretanto, neste estudo a correlação estatística verificada foi direta e de aproximadamente 0,813. Esta diferença se deveu principalmente a utilização de COV inferiores às cargas aplicadas anteriormente.

Conclui-se que, para este estudo, relações A/M próximas a 0,1 kgDQO/kgSSV.d resultaram em melhores eficiências de remoção de matéria orgânica e que a diminuição deste valor provocou a queda desta eficiência de remoção.

5.3 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO

As conclusões dos subcapítulos a seguir são divididas de acordo com as etapas realizadas para o estudo da influência da concentração de oxigênio dissolvido na unidade experimental.

5.3.1 Primeira e segunda etapa do estudo da influência da concentração de OD

Durante a primeira etapa do estudo de OD verificou-se a redução de aproximadamente 78% na velocidade de crescimento celular específica após a diminuição da concentração de OD no reator aeróbio de 1 para 0,5 mg/L (de 0,055 para 0,012 d⁻¹). Ao longo da segunda etapa observou-se que a ausência de OD no reator aeróbio aliada à substituição do fluxo de ar comprimido no tanque de membranas por nitrogênio gasoso diminuiu consideravelmente a produção de biomassa em função da diminuição da velocidade de crescimento celular específica. Esta velocidade foi aproximadamente 56% inferior à velocidade de crescimento celular específica obtida na primeira etapa com a concentração de 0,5 mgO₂/L no reator aeróbio (de 0,012 para 0,006 d⁻¹).

Verificou-se que a menor eficiência de remoção de matéria orgânica, durante a primeira etapa do estudo de OD, ocorreu durante o excesso de dosagem de ácido e base no sistema, o que provocou o extravazamento e choque da biomassa. Isto ocorreu uma vez que os microrganismos heterotróficos não são significativamente afetados pela ausência de OD.

O decaimento da remoção de matéria orgânica durante a primeira etapa, com a diminuição do OD deve ser atribuído à diminuição da COV aplicada em função do armazenamento do efluente bruto.

Durante a segunda etapa do estudo, realizada com fluxo de nitrogênio no tanque de membranas para promoção de turbulência em seu interior, verificou-se uma queda de aproximadamente 10% na eficiência de remoção de matéria orgânica em relação à eficiência observada na semana anterior à repetição.

Verificou-se que para a primeira e a segunda etapa do estudo de OD, desconsiderando-se a semana de descontrole na dosagem de ácido e base do sistema, as menores eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal ocorreram nas semanas com concentração de 0 mgO₂/L no interior do reator aeróbio. Ainda, observou-se que a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal é mais afetada pela diminuição e/ou ausência de OD do que a eficiência de remoção

de matéria orgânica devido à necessidade de $4,6 \text{ mgO}_2/\text{mgNH}_3\text{-N}$ para a ocorrência da nitrificação.

Durante a primeira e a segunda etapa deste estudo, foram obtidas correlações estatísticas diretas de aproximadamente 0,74 e 0,82 entre o a concentração de OD no reator aeróbio e o valor de ORP, respectivamente.

Observou-se a ocorrência de uma queda acentuada e contínua da filtrabilidade da biomassa durante a segunda etapa do estudo de OD, provavelmente devido à ausência total de OD na unidade experimental. Durante esta etapa foram obtidos valores de filtrabilidade inferiores a 15 mL. Entretanto, o desempenho hidrodinâmico das membranas neste período não foi afetado, ou seja, o fluxo de permeado manteve-se constante devido ao fluxo de nitrogênio gasoso no interior do tanque de membranas.

Em relação ao comportamento do EPS durante a primeira etapa deste estudo, observou-se que a diminuição da concentração de OD no reator aeróbio provocou o aumento da concentração de ácidos húmicos da fração solúvel de EPS, o que resultou em uma correlação estatística indireta de -0,82 entre os dois fatores. Verificou-se, ainda, que as maiores concentrações de EPS fortemente ligado no reator aeróbio foram obtidas com as maiores concentrações de OD, obtendo-se uma correlação estatística direta de aproximadamente 0,72 entre os dois parâmetros.

Para estas duas etapas do estudo, a concentração de EPS presente no reator anóxico apresentou um comportamento muito similar ao da concentração de EPS no interior do reator aeróbio. Entretanto, durante a primeira etapa observou-se a tendência de diminuição da concentração de proteínas em todas as frações de EPS no interior dos três reatores da unidade experimental com a diminuição da concentração de OD no reator aeróbio.

Obteve-se, para a primeira etapa do estudo uma correlação estatística direta de 0,63 entre a concentração de DQO no permeado e a concentração de EPS solúvel no interior do tanque de membranas. Tal correlação não foi observada durante a segunda etapa do estudo.

Ainda, para a primeira etapa do estudo de OD verificou-se que as menores concentrações de EPS total foram obtidas na primeira semana do estudo, que operou com a menor relação A/M aplicada. Por sua vez, o pico de concentração de EPS total, observado em todos os reatores durante a segunda semana da primeira etapa demonstra que a concentração de EPS é mais influenciada por outros parâmetros operacionais do que pela concentração de OD. Durante esta segunda semana, a unidade experimental teve sua alimentação interrompida por um período de 8 horas devido à problemas operacionais de nível no tanque de membranas, o que provavelmente causou o aumento significativo da concentração de EPS.

Durante a segunda etapa do estudo a ausência de OD provocou a diminuição da concentração de carboidratos no interior do tanque de membranas, resultando em uma correlação estatística direta de 0,80 entre os dois fatores. Ainda, para esta etapa a ausência de oxigênio dissolvido na unidade experimental provocou a diminuição da concentração de carboidratos nas frações solúveis de EPS do permeado.

Em geral, durante a primeira e a segunda etapa do estudo de OD verificou-se a predominância de ácidos húmicos na composição das frações de EPS analisadas. Apenas a fração

A ausência de oxigênio dissolvido na unidade experimental, durante a segunda etapa, provocou a dispersão dos flocos e a diminuição na quantidade de metazoários rotíferos e protozoários em geral. Entretanto, não foram encontrados microrganismos flagelados e bactérias filamentosas em quantidade significativa.

Em relação ao desempenho hidrodinâmico das membranas, durante a primeira etapa os módulos de membranas apresentaram desempenho semelhante ao dos estudos anteriores, uma vez que a aeração do tanque de membranas foi mantida com a mesma intensidade. Na segunda etapa, verificou-se que a injeção de nitrogênio gasoso no tanque de membranas foi tão eficiente quanto o fluxo de ar comprimido na atenuação dos efeitos do *fouling* reversível.

5.3.2 Terceira etapa do estudo da influência da concentração de OD

Durante a terceira etapa deste estudo a remoção média de DQO oscilou pouco, variando de 88,13 a 84,28%. A remoção de nitrogênio amoniacal, entretanto, variou de 100 a 74,55%, apresentando percentuais mais baixos durante a ausência de OD.

Verificou-se uma pequena queda da remoção de matéria orgânica durante o primeiro evento de ausência de OD desta etapa. Logo após o reestabelecimento das condições de aeração ocorreu o aumento desta eficiência, que não apresentou diminuição durante o segundo evento. A ausência de oxigênio dissolvido na unidade experimental não provocou a queda acentuada da eficiência de remoção de matéria orgânica porque o consumo destes compostos, realizado pelas bactérias heterotróficas, ocorre também na ausência de OD.

Durante o primeiro evento de ausência de OD desta etapa, observou-se uma redução da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal superior a 25%, similar a redução observada na primeira etapa. Entretanto, durante o segundo evento observou-se uma queda desta eficiência de aproximadamente 10%, mais de duas vezes inferior a eficiência observada anteriormente

provavelmente devido a ambientação da biomassa presente na unidade experimental à curtos períodos de ausência de oxigênio dissolvido.

Obteve-se uma correlação de 0,88 entre a concentração de OD e o valor de ORP no reator aeróbio ao longo desta etapa do estudo. Esta correlação é superior às correlações observadas anteriormente.

Ao contrário da segunda etapa do estudo, filtrabilidade realizada com o *liquor* do reator anóxico, reator aeróbio e tanque de membranas durante esta etapa não foi afetada pela ausência do OD na unidade experimental. Entretanto, observou-se a diminuição contínua do tamanho médio de floco.

Durante a terceira etapa, verificou-se uma correlação indireta de aproximadamente 0,7 entre a concentração de ácidos húmicos na fração fracamente ligada de EPS presente no reator anóxico e a concentração de OD na unidade experimental.

Da mesma forma que na primeira e na segunda etapa do estudo de OD verificou-se, em geral, a predominância dos ácidos húmicos na composição das frações de EPS. Apenas as frações fortemente ligadas não apresentaram uma predominância clara.

Ao contrário do observado na primeira etapa do estudo de OD na qual se realizou a diminuição progressiva da concentração de OD no reator aeróbio, durante a terceira etapa verificou-se que a ausência de OD na unidade experimental provocou o aumento da concentração dos ácidos húmicos da fração de EPS fracamente ligado neste reator.

Durante o primeiro e o segundo evento de ausência de OD, não foram observadas modificações significativas da biomassa presente no reator anóxico, entretanto, verificou-se o aumento da quantidade de bactérias livres e ciliados nadadores livres; e a presença de rotíferos inativos e a presença de ciliados fixos. De forma similar a primeira e a segunda etapa do estudo de OD, não foram observadas alterações na morfologia dos flocos de biomassa com a ausência do oxigênio dissolvido. Isto provavelmente ocorreu devido à curta duração dos eventos.

O desempenho hidrodinâmico dos módulos de membrana durante a terceira etapa do estudo de OD, nos períodos de injeção de nitrogênio gasoso no tanque de membranas provocou o mesmo efeito sobre a redução da espessura da torta formada que a aeração produz. Desta forma, o fluxo de permeado permaneceu aproximadamente constante para ambos os módulos. Estes resultados confirmaram as observações realizadas na segunda etapa do estudo.

5.3.3 Quarta etapa do estudo da influência da concentração de OD

Da mesma forma que na terceira etapa deste estudo, a remoção média matéria orgânica oscilou pouco, variando de 80,63 a 86,95%. Entretanto, a remoção de nitrogênio amoniacal não foi tão impactada nesta etapa pela ausência de oxigênio dissolvido provavelmente devido a curta duração dos eventos, variando de 97,68 a 100%. Conforme o esperado, os percentuais mais baixos de eficiência de remoção foram obtidos durante os eventos de ausência de oxigênio dissolvido.

Obteve-se uma correlação estatística direta elevada de aproximadamente 0,923 entre a concentração de OD e o ORP do reator aeróbio durante o primeiro evento de ausência de OD desta quarta etapa. Para o segundo evento obteve-se uma correlação estatística direta de 0,895 entre o ORP e a concentração de OD no reator.

Ao contrário dos resultados obtidos durante a terceira etapa deste estudo, e similarmente aos resultados da segunda etapa, verificou-se que a filtrabilidade realizada com o *liquor* do reator anóxico, reator aeróbio e tanque de membranas foi afetada pelos dois eventos de ausência de OD.

A menor diminuição do tamanho de floco ocorreu no interior do tanque membranas. No entanto, o tamanho de flocos do reator aeróbio permaneceu aproximadamente constante. Esta diferença de comportamento durante o segundo evento está provavelmente relacionada à ausência de fluxo de gás no tanque de membranas no período, o que também provocou o aumento da filtrabilidade deste reator.

Em comparação com o período imediatamente anterior à ausência de OD na unidade experimental, verificou-se, que para os dois eventos realizados houve o aumento da concentração de ácidos húmicos, o que provocou o aumento da concentração de EPS solúvel.

Não foi estabelecida uma correlação clara entre a concentração de oxigênio dissolvido na unidade experimental e a concentração de EPS total no reator anóxico e no reator aeróbio durante a quarta etapa do estudo.

Verificou-se que a concentração de EPS depende de várias interações que ocorrem no interior da unidade experimental, uma vez que foram obtidos resultados de concentração diferentes durante os dois eventos de ausência de OD.

De forma similar ao observado anteriormente, verificou-se, que a concentração de proteínas apresentaram valores baixos.

Todos os reatores da unidade experimental apresentaram o mesmo comportamento de preponderância na composição das frações de EPS durante a quarta etapa do estudo, ou seja, para as frações solúveis e fracamente ligadas houve a predominância dos ácidos húmicos e para as frações fortemente ligadas verificou-se a predominância das proteínas.

Ao contrário da primeira etapa, e de da mesma forma que o observado na segunda e na terceira etapa do estudo de OD não foi obtida uma correlação estatística significativa entre a concentração de DQO no permeado e a concentração de EPS solúvel no interior do tanque de membranas. Provavelmente obteve-se correlação durante a primeira etapa devido a longa duração da mesma, permitindo a existência de um conjunto amostral superior.

Verificou-se a existência de correlação estatística indireta entre a concentração de EPS total e a filtrabilidade em cada um dos reatores da unidade experimental. Entretanto, a maior correlação indireta, de aproximadamente 0,713, ocorreu entre a concentração de EPS total e a filtrabilidade no interior do tanque de membranas, o que significa que para este reator a diminuição da filtrabilidade nesta etapa do estudo de OD está associada ao aumento da concentração de EPS total no mesmo.

Conforme o esperado, observou-se a acumulação da EPS no interior do tanque de membranas em todas as quatro etapas do estudo da influência da concentração de OD, uma vez que a concentração da fração solúvel de EPS do tanque de membranas era superior à concentração obtida no permeado para todas as amostras. Ainda, todas etapas não apresentaram correlações estatísticas significativas entre a hidrofobicidade e as concentrações de EPS no interior do tanque de membranas.

Em relação ao desempenho hidrodinâmico dos módulos, no primeiro evento este comportamento dos módulos foi similar ao comportamento observado durante a terceira etapa do estudo de OD. Durante as duas horas do segundo evento, conduzido na ausência de OD e de fluxo de gás no tanque de membranas, não foram observadas alterações no desempenho hidrodinâmico do módulo. Provavelmente os efeitos negativos de deposição de substâncias na superfície das membranas não foram verificados em função da curta duração dos eventos.

6 CONCLUSÕES

Durante o estudo de cinética de remoção de matéria orgânica a maior eficiência de remoção de matéria orgânica ocorreu com a menor COV e com a menor relação A/M aplicada. Para que se obtenham eficiências de remoção de matéria orgânica superiores a 90% na unidade experimental deve-se conduzir o processo de tratamento com relação A/M inferior a 0,165 kgDQO/SSV.d e COV aplicada entre 0,35 e 0,7 kgDQO/m³.d. Concluiu-se também que a utilização de relações A/M inferiores a 0,1 kgDQO/kgSSV.d diminuem a consideravelmente a eficiência de remoção de matéria orgânica.

Ainda, durante o primeiro estudo, concluiu-se que a conversão de nitrogênio amoniacal diminui severamente com a utilização de cargas orgânicas e nitrogenadas elevadas. Em relação ao desempenho hidrodinâmico verificou-se que ocorreu o aumento da pressão transmembrana com o aumento da COV aplicada.

A utilização de cargas orgânicas e nitrogenadas médias no estudo de cinética de remoção de nitrogênio possibilitou a ocorrência de elevadas eficiências de conversão de nitrogênio amoniacal, sofrendo maior influência da CNV aplicada. Verificou-se, através da comparação dos resultados obtidos durante o primeiro e o segundo estudo que o tamanho de floco é mais influenciado em situações de cargas orgânicas e nitrogenadas extremas.

A ausência de oxigênio dissolvido impacta mais a conversão de nitrogênio amoniacal do que a remoção de matéria orgânica em função da elevada necessidade de OD para a ocorrência da nitrificação.

Verificou-se a existência de correlação estatística direta entre o potencial redox e a concentração de OD, podendo ser utilizado como indicativo da ocorrência de nitrificação.

Conclui-se que para este efluente e o tratamento utilizado, a predominância na composição das frações de EPS foi de ácidos húmicos. Ainda, as baixas concentrações de proteínas na constituição das frações de EPS favoreceram a manutenção do desempenho hidrodinâmico das membranas, apesar das elevadas concentrações observadas. Em geral, não foram obtidas correlações entre a concentração de OD e a concentração de EPS na unidade experimental, indicando que estas substâncias são mais influenciadas pela interação dos parâmetros operacionais do que pela concentração de OD.

A substituição do fluxo de ar comprimido por nitrogênio gasoso no tanque de membranas apresenta a mesma eficiência de manutenção do desempenho hidrodinâmico dos módulos, podendo ainda ser substituído por outro gás inerte.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, C.E.; ECKENFELDER, W.W. **Response of activated sludge on transient loading.** Center for Research in Water Resources. The University of Texas, EUA. 1969. 276p.
- AHMED, Z.; CHO, J.; LIM, B-R.; SONG, K-G.; AHN, K-H. **Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor.** Journal of Membrane Science, 287, 211-218, 2007.
- AHMED Z.; LIM, B-R.; CHO, J.; SONG, K-G; KIM, K-P.; AHN, K-H. **Biological nitrogen and phosphorus removal and changes in microbial community structure in a membrane bioreactor: Effect of different carbon sources.** Water Research, 42, 198-210, 2008.
- AHN, K-H.; SONG, K-G.; CHO, E.; CHO, J.; YUN, H.; LEE, S.; KIM, J. **Enhanced biological phosphorus and nitrogen removal using a sequencing anoxic/anaerobic membrane bioreactor (SAM) process.** Desalination, 157, 345-352, 2003.
- ALCÁNTARA, S.; VELASCO, A.; MUÑOZ, A.; CID, J.; REVAH, S.; RAZO-FLORES, E. **Hydrogen sulfide oxidation by a microbial consortium in a recirculation reactor system: sulfur formation under oxygen limitation and removal of phenols.** Environmental Science and Technology, 38, 918-923, 2004.
- AL-HALBOUNI, D.; TRABER, J.; LYKO, S.; WINTGENS, T.; MELIN, T.; TACKE D.; JANOT, A.; DOTT, W.; HOLLENDER, J. **Correlation of EPS content in activated sludge different sludge retention times with membrane fouling phenomena.** Water Research, 42, 1475-1488, 2008.
- ALTAS, L.; BÜYÜKGÜNGÖR, H. **Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation.** Journal of Hazardous Material, 153, 462-469, 2008.
- AMOR, L.; EIROA, M.; KENNES, C.; VEIGA, M.C. **Phenol biodegradation and its effect on the nitrification process.** Water Research, 39, 2915-2920, 2005.
- AN, S.; TANG, K.; NEMATI, M. **Simultaneous biodesulphurization and denitrification using an oil reservoir microbial culture: Effects of sulphide loading rate and sulphide to nitrate loading ratio.** Water Research, 44, 1531-1541, 2010.
- APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION). **Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 20.ed. Washington, DC. 2005. 1325p.
- ARABI, S.; NAKHLA, G. **Impact of protein/carbohydrate ratio in the feed wastewater on the membrane fouling in membrane bioreactors.** Journal of Membrane Science 324, 142-150, 2008.
- ARABI, S.; NAKHLA, G. **Characterization of foulants in conventional and simultaneous nitrification and denitrification membrane bioreactors.** Separation and Purification Technology 69, 153-160, 2009.
- AZAMI, H.; SARRAFZADEH, M.H.; MEHRNIA, M.R. **Fouling in membrane bioreactors with various concentrations of dead cells.** Desalination, 278, 373-380, 2011.

BAE, T.H.; TAK, T.M. **Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor.** *Journal of Membrane Science* 264, 151-160, 2005.

BAI, R.; LEOW, H.F. **Microfiltration of activated sludge wastewater – the effect of system operation parameters.** *Separation and Purification Technology* 29, 189-198, 2002.

BARBUSINSKI, K.; KÓSCIELNIAK, H. **Influence of substrate loading intensity on floc size in activated sludge process.** *Water Research*, 29, 7, 1703-1710, 1995.

BARKER, P.S.; DOLD, P.L. **COD and nitrogen mass balances in activated sludge systems.** *Water Research*, 29, 633-643, 1995.

BARKEY, D. J.; STUCKEY, D. C. **A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems.** *Water Research* 33 (1999) 3063-3082.

BERISTAIN-CARDOSO, R.; GÓMEZ, J.; MÉNDEZ-PAMPÍN, R. **The behavior of nitrifying sludge in presence of sulfur compounds using a floating biofilm reactor.** *Bioresource and Technology*, 101, 8593-8598, 2010.

BERISTAIN-CARDOSO, R.; TEXIER, A-C.; ALPUCHE-SOLÍS, Á.; GÓMEZ, J.; RAZO-FLORES, E. **Phenol and sulfide oxidation in a denitrifying biofilm reactor and its microbial community analysis.** *Process Biochemistry*, 44, 23-28, 2009.

BERNAT, K., KULIKOWSK, D., ZIÉLINSKA, M., CYDZIK-KWITKOWSKA, A., WOJNOWSKA-BARYLA, I. (2011). **Nitrogen removal from wastewater with a low COD/N ratio at a low oxygen concentration.** *Bioresource Technology*, 102, 4913-4916.

BOUHABILA, E.H.; AIM, R.B.; BUISSON, H. **Microfiltration of activated sludge using submerged membrane with air bubbling (application to wastewater treatment).** *Desalination*, 118, 315-322, 1998.

BURGESS, J.E.; STUETZ, R.M. **Activated sludge for the treatment of sulphur-rich wastewaters.** *Minerals Engineering*, 15, 839-846, 2002.

CABEZAS, A. **Microbiología de los procesos biológicos de nitrificación-desnitrificación en la descontaminación de desechos.** 2005. Dissertação (Mestrado em Química). Faculdade de Química, Universidad de La Republica, Montevidéo, 2005.

CAMPOS, J.L.; GARRIDO-FERNÁNDEZ, J.M.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J.M. **Nitrification at high nitrogen loading rates in an activated sludge unit.** *Bioresource Technology*, 68, 141-148, 1999.

CANZIANI, R.; EMONDI, V.; GARAVAGLIA, M.; MALPEI, F.; PASSINETI, E.; BUTTIGLIERI, G. **Effect of oxygen concentration on biological nitrification and microbial kinetics in a cross-flow membrane bioreactor (MBR) and moving-bed biofilm reactor (MBBR) treating old landfill leachate.** *Journal of Membrane Science* 286, 202-212, 2006.

CHANG, C.H.; HAO, O.J. **Sequencing batch reactor system for nutrient removal: ORP and pH profiles.** J. Chem. Tech. Biotechnol., 67, 27-38, 1996.

CHANG, I.S.; KIM, S.N. **Wastewater treatment using membrane filtration-effect of biosolids concentration on cake resistance.** Process Biochemistry 40, 1307-1314, 2005.

CHANG; I.S.; LEE, C.H. 1998. **Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system -the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling.** Desalination, 120 (1998) 221-233.

CHAVAN, A.; MUKHERJI, S. **Treatment of hydrocarbon-rich wastewater using oil degrading bacteria and phototrophic microorganism in rotating biological contactor.** Journal of Hazardous Materials 154 (2008) 63-72.

CHENG, S.S.; CHENG, W.C. **Organic carbon supplement influencing performance of biological nitrification in a fluidized bed reactor.** Water Science and Technology 30, 131-142, 1994.

CHEREMISINOFF, N.P. **Nitrification and denitrification in activated sludge process.** In: _____. Biotechnology for waste and wastewater treatment. New Jersey: Library of Congress Cataloging, 1996, cap 4.

CHOY, H.; ZHANG, K.; DIONYSIO, D.D.; OERTHER, D.B.; SORIAL, G.A. **Effect of activated sludge properties and membrane operation conditions on fouling characteristics in membrane bioreactors.** Chemosphere, 63, 1699-1708, 2006.

CHU, H.P.; LI, X. **Membrane fouling in a membrane bioreactor (MBR): sludge cake formation and fouling characteristics.** Biotechnology and Bioengineering 90, 323-331, 2005.

CICEK, N.; FRANCO, J.P.; SUIDAN, M.T.; URBAIN, V.; MANEM, J. **Characterization and comparison of a membrane bioreactor and a conventional activated-sludge system in the treatment of wastewater containing high-molecular-weight compounds.** Water Environmental Research, 71, 64-70, 1999.

CICEK, N.; MACOMBER, J.; DAVEL, J.; SUIDAN, M.T.; WRENN, B.E.; URBAIN, V.; MANEM, J. **Effect of solids retention time on the performance and biological characteristics of a membrane bioreactor.** Water Science and Technology, 43, 43, 2001.

DEFRANCE, L.; JAFFRIN, M.Y. **Reversibility of fouling in activated sludge filtration.** Journal of Membrane Science, 157, 73-84, 1999.

DEFRANCE, L.; JAFFRIN, M.Y.; GUPTA, B.; PAULLIER, P.; GEUAGEY, V. **Contribution of various constituents of activated sludge to membrane bioreactor fouling.** Bioresource Technology, 73, 105-112, 2000.

DIAB, S.; KOCHBA, M.; MIRES, D.; AVNIMELECH, Y. **Combined intensive-extensive (CIE) pond system A: inorganic nitrogen transformations.** Aquaculture, 101, 33-39, 1992.

DIYA'UDDEEN, B. H.; DAUD, W. M. A.W.; AZIZ, A. R. A. **Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review.** Process Safety and Environmental Protection 89 (2011) 95-105.

DOMÍNGUEZ, L.; CASES, V.; BIREK, C.; RODRÍGUEZ, M.; PRATS, D. **Influence of organic loading rate on the performance of ultrafiltration and microfiltration membrane bioreactors at high sludge retention time.** Chemical Engineering Journal 181-182, 132-143, 2012.

DONG, B.; JIANG, S. **Characteristics and behavior of soluble microbial products in sequencing batch membrane bioreactors at various sludge retention times.** Desalination, 243, 240-250, 2009.

DREWS, A. **Membrane fouling in membrane bioreactors – Characterisation, contradictions, causes and cures.** Journal of Membrane Science, 363, 1-28, 2010.

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. 350-356, 1956.

DVORÁK, L.; GÓMEZ, M.; DVORÁKOVÁ, M.; RUZICKOVÁ, I.; WANNER, J. **The impact of different operating conditions on membrane fouling and EPS production.** Bioresource Technology, 102, 6870-6875, 2011.

DYTCZAK, M.A.; LONDRY, K.L.; OLESZKIEWICZ, J.A. **Activated sludge operational regime has significant impact on type of nitrifying community and its nitrification rates.** Water Research, 42, 2320-2328, 2008.

ERGAS, S.L.; REUSS, A.F. **Hydrogenotrophic denitrification of drinking water using a hollow fiber membrane bioreactor.** Journal of Water Supply, 50, 161-171, 2001.

EVENBLIJ, H. **Filtration characteristics in membrane bioreactors.** Dissertação (Mestrado em Engenharia). Delft University of Technology, Netherlands, 2006.

FENU, A.; GUGLIELME G.; JIMENEZ, J.; SPÈRANDIO, M.; SAROJ, D.; LESJEAN, B.; BREPOLLS, C.; THOEYE, C.; NOPENS, I. **Activated sludge model (ASM) based modeling of membrane bioreactor (MBR) processes: A critical review with special regard to MBR specificities.** Water Research, 44, 4272-4292, 2010.

FROLUND, B.; GRIEBE, T.; NIELSEN, P. H. **Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix.** Applied Microbiology and Biotechnology. 43, 755-761, 1995.

FROLUND, B.; PALMGREN, R.; KEIDING, K.; NIELSEN, P.H. **Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin.** Water Research, 30, 1749-1758, 1996.

GALIL, N.I.; MALACHI, K.B-D.; SHEINDORF, C. **Biological nutrient removal in membrane biological reactors.** Environmental Engineering Science, 26, 4, 817-824, 2009.

GAO, D-W.; FU, Y.; TAO, Y.; LI, X-X.; GAO, X-H.; REN, N-Q. **Linking microbial community structure to membrane biofouling associated with varying dissolved oxygen concentrations.** *Bioresource Technology*, 102, 5626-5633, 2011.

GEIVOLT, S.P. **The Delft filtration characterization method – Assessing membrane bioreactor activated sludge filterability.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Delft University of Technology, Delft, Holanda, 2010.

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*, 41, 4329-4338, 2007.

GERMAIN, E.; NELLES, F.; DREWS, A.; PEARCE, P.; KRAUME, M.; REID, E.; JUDD, S.J.; STEPHENSON, T. **Biomass effects on oxygen transfer in membrane bioreactors.** *Water Research*, 41, 1038-1044, 2007.

GERMAIN, E.; STEPHENSON, T. **Biomass characteristics, aeration and oxygen transfer in membrane bioreactors: Their interrelations explained by a review of aerobic biological processes.** *Environmental Science and Bio/Technology*, 4, 223-233, 2005.

GIESEKE, A.; PURKHOLD, U.; WAGNER, M.; AMANN, R.; SCHRAMM, A. **Community structure and activity dynamics of nitrifying bacteria in a phosphate-removing biofilm.** *Applied and Environmental Microbiology* 67, 1351-1362, 2001.

GIL, J.A.; KRZEMINSKI, P.; VAN LIER, J.B.; VAN DER GRAAF, J.H.J.M.; WIJFFELS, T.; PRATS, D. **Analysis of filterability in industrial MBRs. Influence of activated sludge parameters and constituents on filterability.** *Journal of Membrane Science*, 385-386, 96-109, 2011.

GRADY, C.P.L. Jr.; DAIGGER, G.T.; LOVE, N.G.; FILIPE, C.D.M. **Biological Wastewater Treatment.** 3 ed. IWA Publishing, 2011, 1200p.

GUELLIL, A.; BLOCK, J-C.; URBAIN, V. **Adaptation of the microbial adhesion to hydrocarbon test (math) for measuring activated sludge hydrophobicity.** *Water Science and Technology* 37, 359-362, 1998.

GUGLIELMI, G.; SAROJ, D.P.; CHIARINI, D.; ANDREOTTOLA, G. **Sub-critical fouling in a membrane bioreactor for municipal wastewater treatment: Experimental investigation and mathematical modeling.** *Water Research* 41, 3903-3914, 2007.

GUO, J.; PENG, Y.; WANG, S.; ZHENG, Y.; HUANG, H.; WANG, Z. **Long-term effect of dissolved oxygen on partial nitrification performance and microbial community structure.** *Bioresource and Technology*, 100, 2796-2802, 2009.

HANAKI, K.; WANTAWIN, C.; OHGAKI, S. **Effects of the activity of heterotrophs on nitrification in a suspended-growth reactor.** *Water Research* 24, 289-296, 1990a.

HANAKI, K.; WANTAWIN, C.; OHGAKI, S. **Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor.** *Water Research*, 24, 297-302, 1990b.

HARPER, W.F; BERNHARDT, M.; NEWFIELD, C. **Membrane bioreactor biomass characteristics and microbial yield at very low mean cell residence time.** J Water SA 32(2):193–198, 2006.

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

HOLLER, S.; TRÖSCH, W. **Treatment of urban wastewater in a membrane bioreactor at high organic loading rates.** Journal of Biotechnology, 92, 95-101, 2001.

HUANG, X.; LIU, R.; QIAN, Y. **Behavior of soluble microbial products in a membrane bioreactor.** Process Biochemistry, 36, 401-406, 2000.

HUELGAS, A.; NAGATA, H.; FUNAMIZU, N. **Effect of organic loading rate for on-site treatment of wastewater using subMBR.** Environmental Engineering Science, 26, 15-24, 2009.

JANG, N.; REN, X.; KIM, G.; AHN, C.; CHO, J.; KIM, I.S. **Characteristics of soluble microbial products and extracellular polymeric substances in the membrane bioreactor for water reuse.** Desalination, 202, 90-98, 2007.

JEFFERSON, B.; BROOKES, A.; LE-CLECH, P.; JUDD, S.J. **Methods for understanding organic fouling in MBRs.** Water Science and Technology, 49, 237-244, 2004.

JENKINS, D.; RICHARD, M.G.; DAIGGER, G.T. **Manual on the causes and control of activated sludge bulking, foaming, and other solids separation problems.** 3. ed. Boca Raton: Lewis, 2003. 190 p.

JI, L.; ZHOU, J. **Influence of aeration on microbial polymers and membrane fouling in submerged membrane bioreactors.** Journal of Membrane Science, 276, 168-177, 2006.

JIN, B.; LANT, P. **Flow regime, hydrodynamics, floc size distribution and sludge properties in activated sludge bubble column, air-lift and aerated stirred reactors.** Chemical Engineering Science 59 (2004) 2379-2388.

JIN, B.; WILÉN, B-M.; LANT, P. **Impacts of morphological, physical and chemical properties of sludge flocs on dewaterability of activated sludge.** Chemical Engineering Journal, 98, 115-126, 2004.

JOHIR, M.A.H.; VIGNESWARAN, S.; SATHASIVAN, A.; KANDASAMY, J.; CHANG, C.Y. **Effect of organic loading rate on the organic matter and foulant characteristics in membrane bio-reactor.** Bioresource Technology 113, 154-160, 2012.

JORDÃO, E.P.; BÔAS, D.V.; CONCEIÇÃO, J.R. da; SILVA, T.C.R.da; SOBRINHO, P.A. **Controle microbiológico na operação de um sistema de lodos ativados – estudo em escala piloto.** Anais In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1997, Foz do Iguaçu, PR. Foz do Iguaçu, ABES, 1997.

KHOSHFETRAT, A.B.; NIKAKHTARI, H.; SADEGHIFAR, M.; KHATIBI, M.S. **Influence of organic loading and aeration rates on performance of lab-scale upflow aerated submerged fixed-film bioreactor.** Process Safety and Environmental Protection 89, 193-197, 2011.

KIM, J-S.; LEE, C-H.; CHANG, I-S. **Effect of pump shear on the performance of crossflow membrane bioreactor.** Water Research 10 (35), 2137-2144, 2001.

KIMURA, K.; YAMATO, N.; YAMAMURA, H., WATANABE, Y. **Membrane fouling in pilot-scale membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater.** Environmental Science and Technology 39, 6293-6299, 2005.

KNUDSON, M.K.; WILLIAMSON, K.J.; NELSON, P.O. **Influence of dissolved oxygen on substrate utilization kinetics of activated sludge.** Journal of the Water Pollution Control Federation, 54, 52-60, 1982.

KORNBOONRASKA, T.; LEE, S.H. **Factors affecting the performance of membrane bioreactor for piggery wastewater treatment.** Bioresource Technology 100, 2926-2932, 2009.

KRAEMER, H.E. **Characterization of microbial aggregates in relation to membrane biofouling in submerged membrane bioreactors.** Dissertação (Master of Applied Science in Environmental Applied Science and Management) – Ryerson University, Toronto, Canada, 2002.

KRISHNAKUMAR, B.; MANILAL, V.B. **Bacterial oxidation of sulphide under denitrifying conditions.** Biotechnology Letters, 21, 437-440, 1999.

KUMARAN, P.; PARUCHURI, Y.L. **Kinetics of phenol biotransformation.** Water Research, 31, 11-22, 1997.

LAERA, G; POLLICE, A.; SATURNO, D.; GIORDANO, C.; LOPEZ, A. 2005. **Zero net growth in a membrane bioreactor with complete sludge retention.** Water Research 39 (2005) 5241–5249.

LASPIDOU, C.S.; RITTMANN, B.E.. **A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass.** Water Research, 36, 2711-2710, 2002.

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

LEE, J.; AHN, W-J.; LEE, C-H. **Comparison of the filtration characteristics between attached and suspended growth microorganisms in submerged bioreactors.** Water Research, 35, 2435-2445, 2001.

LEE, H.S.; PARK, S.J.; YOON, T.I. **Wastewater treatment in a hybrid biological reactor using powdered minerals: effects of organic loading rates on COD removal and nitrification.** Process Biochemistry 38, 81-88, 2002.

LEE, W.; KANG, S.; SHIN, H. **Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors.** Journal of Membrane Science 216, 217-227, 2003.

LEE, Y.; CHO, J.; SEA, Y.; LEE, J. W.; AHN, K. **Modeling of submerged membrane bioreactor process for wastewater treatment.** *Desalination* 146, 45 1-457, 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 and Technology* 51, 1-8, 2005.

LI, B.; IRVIN, S. **The comparison of alkalinity and ORP as indicators for nitrification and denitrification in a sequencing batch reactor (SBR).** *Biochemical Engineering Journal*, 34, 248-255, 2007.

LI, D.H.; GANCZARCZYK, J.J. **Factors affecting dispersion of activated sludge flocs.** *Water Environment Research* 65, 258-263, 1993.

LI, J.; YANG, F.; LI, Y.; WONG, F-S.; CHUA, H.C. **Impact of biological constituents and properties of activated sludge on membrane fouling in a novel submerged membrane bioreactor.** *Desalination*, 225, 356-365, 2008.

LI, W.; ZHAO, Q-L.; LIU, H. **Sulfide removal by simultaneous autotrophic and heterotrophic desulfurization-denitrification process.** *Journal of Hazardous Materials*, 162, 848-853, 2009.

LIAO, B.Q.; ALLEN, D.G.; DROPPA, I.G.; LEPPARD, G.G.; LISS, S.N. **Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability.** *Water Research* 35(2), 339-350, 2001.

LINDAU, J.; JONSSON, A.S. **Cleaning of ultrafiltration membrane after treatment of wastewater.** *Journal of Membrane Science*, 87, 71-78, 1994.

LIU, H.; FANG, H.H.P.; **Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges.** *Journal of Biotechnology*, 95, 249-256, 2002.

LIU, Y.; FANG, H. **Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on flocculation, settling and dewatering of activated sludge.** *Crit. Rev. Environmental Science Technology*, 33, 237-273, 2003.

LIU, Y-Q.; TAY, J.H.; IVANOV, V.; MOY, B. Y-P.; YU, L.; TAY, S. T-L. **Influence of phenol on nitrification by microbial granules.** *Process Biochemistry*, 40, 3285-3289, 2005.

LOVATEL, A. A. **Geração de EPS no tratamento de água residuária de refinaria de petróleo em MBR e sua influência em micro e ultrafiltração.** (Dissertação – Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.

LOWRY, O. H.; ROSEBROUGH, N. J.; FARR, L. A.; RANDALL, R. J. **Protein measurement with the Folin phenol reagent.** *Journal of Biological Chemistry*. 193, 265-275, 1951.

MADONI, P.; DAVOLI, D.; CHIERICI, E. **Comparative analysis of the activated sludge microfauna in several sewage treatment works.** *Water Research* 27, 1485-1491, 1993.

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.

MAHMOOD, Q.; ZHENG, P.; HAYAT, Y.; ISLAM, E.; WU, D.; REN-CUN, J. **Effect of pH on anoxic sulfide oxidizing reactor performance.** *Bioresource Technology*, 99, 3291-3296, 2008.

MAM, R.; ALMEIDA, J.S.; LEMOS, P.C.; CARRONDO, M.J.T. **Effect of hydrogen sulfide on the growth of sulfate reducing bacteria.** *Biotechnology and Bioengineering*, 40, 593-600, 1992.

MARA, D.; HORAN, N. *The Handbook of Water and Wastewater Microbiology – Leeds, UK: Academic Press Digital*, 2003.

MARTINS, A.M.P.; HEIJNEN, J.J.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. **Effect of dissolved oxygen concentration on sludge settleability.** *Applied Microbiology and Biotechnology*, 62, 586-593, 2003.

MENG, F.; ZHANG, H.; YANG, F.; LI, Y.; XIAO, J.; ZHANG, X. **Effect of filamentous bacteria on membrane fouling in submerged membrane bioreactor.** *Journal of Membrane Science*, 272, 161-168, 2006.

MENG, F.; ZHANG, H.; YANG, F.; ZHANG, S.; LI, Y.; ZHANG, X. **Identification of activated sludge properties affecting membrane fouling in submerged membrane bioreactors.** *Separation and Purification Technology* 51, 95-103, 2006.

MENG, Q.; YANG, F.; LIU, L.; MENG, F. **Effects of COD/N ration and DO concentration on simultaneous nitrification and denitrification in an airlift internal circulation membrane bioreactor.** *Journal of Environmental Sciences*, 20, 933-939, 2008.

MENNITI, A.; MORGENROTH, E. **Mechanisms of SMP production in membrane bioreactors: Choosing an appropriate mathematical model structure.** *Water Research*, 44, 5240-5251, 2010.

METCALF AND EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse.** 4.ed. Boston: McGraw-Hill, c2003. 1819p.

METCALF AND EDDY. **Water Reuse: issue, technologies, and applications.** 1.ed. Boston: McGraw-Hill, 2007.

MONOD, J-L. **The growth of bacterial cultures.** *Ann. Rev. Microbiol.*, 3, 371-394, 1949.

MORA, F.R.; GINER, G.F.; ANDARA, A.R.; ESTEBAN, J.L. **Effect of organic carbon shock loading on endogenous denitrification in sequential batch reactors.** *Bioresource Technology* 88, 215-219, 2003.

NAGAOKA, H.; YAMANISHI, S.; MIYA, A. 1998. **Modeling of biofouling by extracellular polymers in a membrane separation activated sludge system.** Water Science and Technology, 38(4-5) (1998) 497-504.

NAGAOKA, H.; UEDA, S.; MIYA, A. **Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process.** Water Science and Technology, 34 (9), 165-172, 1996.

NG, H.Y.; HERMANOWICZ, S.W. **Membrane bioreactor operation at short solids retention times: performance and biomass characteristics.** Water Research, 39 (6), 981-992, 2005.

NOGUEIRA, R.; MELO, L.F.; PURKHOLD, U.; WUERTZ, S.; WAGNER, M. **Nitrifying and heterotrophic population dynamics in biofilm reactors: effects of hydraulic retention time and the presence of organic carbón.** Water Research, 36, 469-481, 2002.

OH, S.E.; YOO, Y.B.; YOUNG, J.C.; KIM, I.S. **Effect of organics on sulfur-utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions.** Journal of Biotechnology, 92, 1-8, 2001.

PARK, H-D.; NOGUERA, D.R. **Evaluating the effect of dissolved oxygen on ammonia-oxidizing bacterial communities in activated sludge.** Water Research, 38, 3275-3286, 2004.

PEDDIE, C.C.; MAVINIC, D.S.; JENKINS, C.J. **Use of ORP for monitoring and control of aerobic sludge digestion.** Journal of Environmental Engineering 116(3), 461-471, 1990.

PEETERS, J. G.; THEODOULOU, S.L. Zenon Environmental Inc. **Membrane Technology treating oily wastewater for reuse.** Corrosion, April, 3-7, 2005.

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro SA – **Manual de Estimativa de Custos do Abastecimento** – Rio de Janeiro, RJ, 1996. (Caderno Técnico, 19).

PHILIPS, S.; WYFFLES, S.; SPRENGERS, R.; VERSTRAETE, W. **Oxygen-limited autotrophic nitrification/denitrification by ammonia oxidizers enables upward motion towards more favourable conditions.** Applied Microbiology Biotechnology, 59, 557-566, 2002.

PINTO, C.R.R. **Nitrificação em reatores seqüenciais em batelada (RSB e sua relação com a microfauna.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, UFRGS. Porto Alegre, 1998.

POCHANA, K.; KELLER, J. **Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND).** Water Science and Technology, 39, 61-68, 1999.

POLLICE, A.; LAERA, G.; BLONDA, M. **Biomass growth and activity in a membrane bioreactor with complete retention sludge.** Water Research, 38, 1799-1808, 2004.

POMORY, C. M. **Color development time of the Lowry protein assay.** Analytical Biochemistry. 378, 216-217, 2008.

PROSAB - Programa de Pesquisas em Saneamento Básico. **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção.** Edital 5. Livro 2, Rio de Janeiro: Editora ABES, 428 p. 2009.

PSOCH, C.; SCHIEWER, S. **Anti-fouling application of air sparging and backflushing for MBR.** Journal of Membrane Science 283, 273-280, 2006.

QIN, J.; OO, M. H.; TAO, G.; KEKRE, K. A. **Feasibility study on petrochemical wastewater treatment and reuse using submerged MBR.** Journal of Membrane Science, 293, 161-166, 2007.

RAHMAN, M.M.; AL-MALACK, M.H. **Performance of a cross-flow membrane bioreactor (CF-MBR) when treating a refinery wastewater.** Desalination, 191, 16-26, 2006.

RAMESH, A.; LEE, D-J.; HONG, S.G. **Soluble microbial products (SMP) and soluble extracellular polymeric substances (EPS) from wastewater sludge.** Applied Microbiology Biotechnology, 73, 219-225, 2006.

REYES-AVILA, J.; RAZO-FLORES, E.; GOMEZ, J. **Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification.** Water Research, 38, 3313-3321, 2004.

RIBONSON, J.A.; TRULEAR, M.G.; CHARACKLIS, W.G. **Cellular reproduction and extracellular polymer formation *Pseudomonas aeruginosa* in continuous cultura.** Biotechnol. Bioeng., 26, 1409-1417, 1984.

ROSENBERGER, S.; EVENBLIJ, H.; POELE, S. te.; WINTGENS, T.; LAABS, C. **The importance of liquid phase analyses to understande fouling in membrane assisted activated sludge processes – six case studies of different European research groups.** Journal of Membrane Science 263, 113-126, 2005.

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

ROJAS, M.E.H.; KAAM, R.V.; SCHETRITTE, S.; ALBASI, C. **Role and variations of supernatant compounds in submerged membrane bioreactor fouling.** Desalination 179, 95-107, 2005.

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 40 (2006) 710-720.

SAIEN, J.; NEJATI, H. 2007. **Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild condition.** Journal of Hazardous Materials 148 (2007) 491-195.

SARIOGLU, M.; INSEL, G.; ARTAN, N.; ORHON, D. **Modeling nitrogen removal performance of a membrane bioreactor under disolved oxygen dynamics.** Environmental Engineering Science, 26, 907-919, 2009.

SILVA, C.C.; JESUS, E.C.; TORRES, A.P.R.; SOUSA, M.P.; SANTIAGO, V.M.J.; OLIVEIRA, V.M. **Investigation of bacterial diversity in membrane bioreactor and conventional activated sludge processes from petroleum refineries using phylogenetic and statistical approaches.** Journal of Microbiology and Biotechnology, 20(3), 447-459, 2010.

SHARMA, B.; AHLERT, R.C. **Nitrification and nitrogen removal.** Water Research, 11, 897-925, 1977.

SHEN, J.; HE, R.; HAN, W.; SUN, X.; LI, J.; WANG, L. **Biological denitrification of high-nitrate wastewater in a modified anoxic/oxic-membrane bioreactor (A/O-MBR).** Journal of Hazardous Materials 172, 595-600, 2009.

SHEN, L.; ZHOU, Y.; MAHENDRAN, B.; BAGLEY, D.M.; LISS, S.N. **Membrane fouling in a fermentative hydrogen producing membrane bioreactor at different organic loading rates.** Journal of Membrane Science 360, 226-233, 2010.

SHOKROLLAHZADEH, S.; AZIZMOHSENI, F.; GOLMOHAMMAD, F.; SHOKOUHI, H.; KHADEMHAGHIGHAT, F. **Biodegradation potential and bacterial diversity of a petrochemical wastewater treatment plant in Iran.** Bioresource and Technology 99, 6127-6133, 2008.

SONG, L. **Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling.** Journal of Membrane Science, 139, 183-200, 1998.

SPONZA, D.T. **Extracellular polymer substances and physicochemical properties of flocs in steady- and unsteady-state activated sludge systems.** Process Biochemistry, 37, 983-998, 2002.

SPONZA, D.T. **Investigation of extracellular polymeric substances (EPS) and physicochemical properties of different activated sludge flocs under steady-state conditions.** Enzyme Microbiology and Technology, 32, 375-385, 2003.

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

TANG, K.; AN, S.; NEMATI, M. **Evaluation of autotrophic and heterotrophic processes in biofilm reactors used for removal of sulphide, nitrate and COD.** Bioresource Technology, 101, 8109-8118, 2010.

TANG, K.; BASKARAN, V.; NEMATI, M. **Bacteria of the sulfur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries.** Biochemical Engineering Journal, 44, 73-94, 2009.

THANGARAJ, K.; KAPLEY, A.; PUROHIT, H.J. **Characterization of diverse *Acinetobacter* isolates for utilization of multiple aromatic compounds.** Bioresource Technology 99, 2488-2494, 2007.

TEODOSIU, C.C.; KENNEDY, M.D.; VAN STRATEN, H.A.; SCHIPPERS, J.C. **Evaluation of secondary refinery effluent treatment using ultrafiltration membranes.** *Water Research* 33 (1999) 2172-2180.

TRUSSEL, R.S.; MERLO, R.P.; HERMANOWICZ, S.W.; JENKINS, D. **The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater.** *Water Research*, 40, 2675-2683, 2006.

URBAIN, V.; BLOCK, J.C.; MANEM, J. **Bioflocculation in activated sludge: an analytical approach.** *Water Research* 27, 237-273, 2003.

URBAIN, V.; MOBARRY, B.; SILVA, V. de; STAHL, D.A.; RITTMANN, B.E.; MANEN, J. **Integration of performance, molecular biology and modeling to describe the activated sludge process.** *Water Science and Technology* 37 (1998) 223-229.

VAIOPOULOU, E.; MELIDIS, P.; AIVADISIS, A. **Sulfide removal in wastewater from petrochemical industries by autotrophic denitrification.** *Water Research*, 39, 4101-4109, 2005.

VAN DER BROECK, R.; KRMZEMINSKI, P.; VAN DIERDONCK, J.; GINS, G.; LOUSADA-FERREIRA, M.; VAN IMPE, J.F.M.; VAN DER GRAAF, J.H.J.M.; SMETS, I.Y.; VAN LIER, J.B. **Activated sludge characteristics affecting sludge filterability in municipal and industrial MBRs: Unraveling correlations using multi-component regression analysis.** *Journal of Membrane Science*, 378, 330-338, 2011.

VAN HAMME, J.D.; SINGH, A.; WARD, O.P. **Recent advances in petroleum microbiology.** *Microbiology and Molecular Biology Review* 67, 503-549, 2003.

VANELLI, C.A. **Conservação de água em refinaria de petróleo: o caso REVAP.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia) – Escola de Engenharia de Energia, Curso de Pós-graduação da Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2004.

VAN HULLE, S.W.H.; VANDEWEYER, H.J.P.; MEESCHAERT, B.D.; VANROLLEGHEM, P.A.; DEJANS, P.; DUMOULIN, A. **Engineering aspects and practical application of autotrophic nitrogen removal from nitrogen rich streams.** *Chemical Engineering Journal*, 162, 1-20, 2010.

VANNINI, C.; MUNZ, G.; MORI, G.; LUBELLO, C.; VERNI, F.; PETRONI, G. **Sulphide oxidation to elemental sulfur in a membrane bioreactor: Performance and characterization of selected microbial sulphur-oxidizing community.** *Systematic and Applied Microbiology*, 31, 461-473, 2008.

VAN LOOSDRECHT; M.; HENZE, M. 1999. **Maintenance, endogenous respiration, lysis, decay and predation.** *Water Science and Technology* 39 (1), 107–117.

VEJA, P.T.M. de la; SALAZAR, E.M. de; JARAMILLO, M.A.; CROS, J. **New contributions to the ORP & DO time profile characterization to improve biological nutrient removal.** *Bioresource Technology*, 114, 160-167, 2012.

VIERO, A.F.; MELO, T.M. de; TORRES, A.P.R.; FERREIRA, N.R.; SAN'T ANNA JR, G.L.; BORGES, C.P.; SANTIAGO, V.M.J. **The effects of long-term feeding of high organic loading in a submerged membrane bioreactor treating oil refinery wastewater.** Journal of Membrane Science, 319, 223-230, 2008.

VUKOVIC, M.; BRISKI, F.; MATOSIC, M.; MIJATOVIC, I. **Analysis of the activated sludge process in an MBR under starvations conditions.** Chemical Engineering Technology, 29, 3, 357-363, 2006.

WAKE, H. 2005. **Oil refineries: a review of their impacts on the aquatic environment.** Estuarine, Coastal, and Shelf Science 62, 131-140.

WILÉN, B-M.; BALMÉR, P. **The effect of dissolved oxygen concentration on the structure, size and size distribution of activated sludge flocs.** Water Research, 33, 391-400, 1999.

WILÉN, B-M.; JIN, B.; LANT, P. **The influence of key chemical constituents in activated sludge on surface and flocculating properties.** Water Research, 37, 2127-2139, 2003.

WINTGENS, T.; ROSEN, J.; MELIN, T.; BREPOLS, C.; DRENSLA, K.; ENGELHARDT, N. **Modelling of a membrane bioreactor system for municipal wastewater treatment.** Journal of Membrane Science 216, 55-65, 2003.

WISNIEWSKI, C.; GRASMICK, A. **Floc size distribution in a membrane bioreactor and consequences for membrane fouling.** Colloids and Surfaces, 138, 403-411, 1998.

WITZIG, R.; MANZ, W.; ROSENBERG, S.; KRÜGER, U.; KRAUME, M.; SZEWZYK, U. **Microbiological aspects of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal wastewater.** Water Research, 36, 394-402, 2002.

WU, B.; YI, S.; FANE, A.G. **Microbial community developments and biomass characteristics in membrane bioreactors under different organic loading.** Bioresource Technology, 102, 6808-6814, 2011.

YAMAGISHI, T.; LEITE, J.; UEDA, S.; YAMAGUCHI, F.; SUWA, Y. **Simultaneous removal of phenol and ammonia by an activated sludge process with cross-flow filtration.** Water Research, 35, 13, 3089-3096, 2001.

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

YE, F.; PENG, G.; LI, Y. **Influences of influent carbon source on extracellular polymeric substances (EPS) and physicochemical properties of activated sludge.** Chemosphere, 84, 1250-1255, 2011.

YIGIT, N.O.; HARMAN, I.; CIVELEKOGLU, G.; KOSEOGLU, H.; CICEK, N.; KITIS, M. **Membrane fouling in a pilot-scale submerged membrane bioreactor operated under various conditions.** Desalination 231, 124-132, 2008.

YOU, S.J.; SUE, W.M. **Filamentous bacteria in a foaming membrane bioreactor.** Journal of Membrane Science, 342, 42-49, 2009.

YULIWATI, E.; ISMAIL, A. F.; LAU, W. J.; NG, B. C.; MATARAM, A.; KASSIM, M. A. 2012. **Effects of process conditions in submerged ultrafiltration for refinery wastewater treatment: Optimization of operating process by response surface methodology.** Desalination, 287, 350-361, 2012.

ZAROONI, M.A.; ELSHORBAGY, W. **Characterization and assessment of Al Ruwais refinery wastewater.** Journal of Hazardous Materials 136, 398-405, 2006.

ZHANG, G.; JI, S.; GAO, X.; LIU, Z. **Adsorptive fouling of extracellular polymeric substances with polymeric ultrafiltration membranes.** Journal of Membrane Science 309, 28-35, 2008.