IZABELA MAJOR BARBOSA

**Avaliação do uso de membranas de ultrafiltração modificadas com
nanopartículas de argila para tratamento de esgotos**

São Paulo,
2017

IZABELA MAJOR BARBOSA

**Avaliação do uso de membranas de ultrafiltração modificadas com
nanopartículas de argila para tratamento de esgotos**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutora em Ciências

Programa: Engenharia Civil

Área de Concentração: Engenharia
Hidráulica e Ambiental

Orientador: Prof. Jose Carlos Mierzwa

São Paulo,
2017.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de .setembro.de 2017.

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Barbosa, Izabela

Avaliação do uso de membranas de ultrafiltração modificadas com nanopartículas de argila para tratamento de esgotos / I. Barbosa – versão corr.

-- São Paulo, 2017.

197 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental.

1.Tratamento de esgotos sanitários 2.Nanopartículas 3.Depósitos
4.Membranas modificadas 5.Biorreator com membranas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental II.t.

Dedico ao meu grande amigo,
Jesus Cristo, que me deu os
melhores presentes: minhas
filhas Liz e Maya.

AGRADECIMENTOS

A todo o amparo técnico, emocional e paciência do querido José Anderson Sobrinho.

Aos meus pais, Lucio de Oliveira Barbosa, Neuza Elias Major e Sidnei Zanoni, por sempre ouvirem meus desabafos e me suportarem, principalmente na reta final do doutorado!

Aos meus familiares e amigos, pelo apoio emocional oferecido e pela compreensão quando estive ausente em diversos momentos, especialmente: Monique Ferreira, Letícia Higashi, Angela Higa, Luiza e Rafael Balico, Liliane e Cesar Cassucci, Juliana Guimarães, Mariana Vaz, Thiago Lusvardi, Cleferson Gava, Mariana Peres e Aline.

Agradeço à imensa paciência de meu orientador José Carlos Mierzwa, que me acompanhou durante esse período de amadurecimento no decorrer do doutorado.

Aos queridos colegas do Centro Internacional de Referência em Reúso de Água (CIRRA): Ana Carolina Morihama, Raphael Rodrigues, Luana Rodrigues, Maurício Cabral, Andrea Afonso, Alexandra Hespanhol, Marina Victoretti, especialmente ao Prof. Dr. Ivanildo Hespanhol, por todo o conhecimento comigo compartilhado.

À equipe de estagiários: Danilo Andrade e Marcela Anunciação. Aos que já não fazem mais parte da equipe de estagiários: Conrado Ewbank e Lucas Funari.

Aos colaboradores da Fundação Centro Tecnológico de Hidráulica.

Aos Professores Roque Passos Piveli e Theo Syrto Octavio de Souza por solucionarem tantas das minhas dúvidas.

Aos Professores Dolores Ursula Mehnert e Antônio Carlos Teixeira por gentilmente permitir o uso de equipamentos para algumas análises.

À Escola Politécnica da USP por toda a estrutura disponibilizada.

Agradeço profundamente à CAPES e, principalmente, à FAPESP pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desse trabalho (Processo 2013/06821-6).

RESUMO

Os sistemas que combinam processos biológicos com a tecnologia de separação por membranas, com crescimento biológico em suspensão, *Membrane Bioreactor* (MBR) e crescimento biológico aderido, *Moving Bed Membrane Bioreactor* (MB-MBR), se destacam como opções compactas e eficientes para tratamento de esgoto doméstico. Embora esta tecnologia seja muito promissora, ainda apresenta como maior desafio a redução de desempenho das membranas, que é causada por um fenômeno complexo denominado depósito, ou *fouling*, em inglês. Como forma de melhorar o desempenho e prolongar a vida útil das membranas a adição de nanopartículas de argila durante o processo de síntese tem se mostrado eficiente. O presente estudo teve como objetivo determinar a melhor composição para a síntese de membranas em polietersulfona modificadas pela adição de nanopartículas de argila e avaliar o seu desempenho no tratamento de esgoto sanitário, gerado na moradia estudantil do campus São Paulo da Universidade de São Paulo, em sistemas MBR e MB-MBR. A melhor composição para a síntese das membranas modificadas foi de 4% de nanopartículas de argila e 4% de formador de poros, ambos em relação à massa do polímero utilizado. Essa composição resultou em membranas com permeabilidade média de $293 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, para água desmineralizada enquanto as membranas sem modificação apresentaram permeabilidade inferior a $50 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, sendo, portanto, essa composição selecionada para sintetizar as membranas utilizadas durante a operação dos sistemas de tratamento por MBR e MB-MBR. Para efeito de comparação, o estudo foi desenvolvido com membranas modificadas e comerciais, no mesmo reator. Durante a operação do sistema MBR, com membranas modificadas e membranas comerciais, a concentração média de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5) na alimentação do sistema foi de 440 mg.L^{-1} e a eficiência de remoção foi superior a 94%. Quando o sistema MBR passou a operar com concentração de Sólidos Suspensos Totais (SST) superior a 8.000 mg.L^{-1} , condição considerada de equilíbrio, a permeabilidade média das membranas modificadas, normalizada para 20°C , foi de $1.166,1 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, enquanto para as membranas comerciais a permeabilidade foi de $326,7 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. O fluxo de permeado médio, para o sistema MBR, foi em torno de $6 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, tanto para as membranas modificadas quanto para as membranas comerciais avaliadas na etapa de operação em equilíbrio. Com a operação dos sistemas MBR e MB-MBR em paralelo, com as membranas modificadas, concluiu-se que, embora as qualidades dos permeados produzidos tenham sido similares, o sistema MB-MBR apresentou menores pressões de operação e, consequentemente, menor propensão à formação de depósitos. Os ensaios de filtrabilidade demonstram que as membranas modificadas apresentaram menor resistência à filtração que as membranas comerciais para o liquor misto de MBR e MB-MBR, no entanto o liquor misto do sistema MB-MBR apresentou menor resistência a filtração. De modo geral, concluiu-se que a adição de nanopartículas de argila na modificação das membranas resultou em poros mais longos, favorecendo o aumento da permeabilidade das membranas modificadas em relação às membranas comerciais. Quanto a operação dos sistemas MBR e MB-MBR em paralelo, a pressão transmembrana para o sistema MB-MBR foi em torno de 10 vezes menor que a pressão transmembrana no sistema MBR. Maiores concentrações de sólidos em suspensão totais no liquor misto dos sistemas de MBR e MB-MBR, resultaram em maiores fluxos críticos e, consequentemente, maior produção de permeado.

Palavras-chave: Membranas modificadas. Nanopartículas de argila. Reator com membranas submersas. Crescimento biológico em suspensão. Crescimento biológico aderido. Tratamento de esgoto. Desempenho. Depósitos.

ABSTRACT

Treatment systems that combine activated sludge processes, with suspended or adhered growth, with membrane technology, Membrane Bioreactor (MBR) and Moving Bed Membrane Bioreactor (MB-MBR) are considered compact and efficient options for domestic wastewater treatment. Although this promising technology still presents the reduction of membrane performance as a relevant issue. This reduction on the membrane performance is caused by a complex phenomenon called fouling. An approach to improve the membrane performance and extend its life span is the addition of nanoclay during the synthesis process. Considering what was exposed, this study aimed the production and evaluation of composite polyethersulfone and clay nanoparticles membranes for domestic wastewater treatment. For this purpose, two pilot plants were constructed using the produced membranes for the treatment of the wastewater from the student housing at the University of São Paulo. The best composition of the modified membranes was 4% of nanoclay and 4% of pore former, both based on the polymer mass. This composition resulted in membranes with an average permeability of $293 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ for demineralized water while membranes without modification had a permeability of less than $50 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. For performance comparison, commercial membranes were used in the same pilot reactor. During the operation, the average Biological Oxygen Demand (BOD_5) from raw effluent was 440 mg.L^{-1} and the removal efficiency was higher than 94%, for both treatment systems. When the MBR system started to operate with a Total Suspended Solids (TSS) concentration above $8,000 \text{ mg.L}^{-1}$, it reached a stable condition in which the average permeability of the modified membranes, normalized to 20°C , was $1,166.1 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, while for the commercial membranes the permeability was $326.7 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. The average permeates flux for the MBR system was $6 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ for both the membranes types operating at stable conditions. With MBR and MB-MBR systems operating in parallel, with modified membranes, it was found that the quality of the produced permeates were similar, but the MB-MBR system presented lower operating pressures and, consequently, lower propensity to fouling. The filterability assays demonstrated that the modified membranes presented less resistance to filtration of MBR and MB-MBR mixed liquor than the commercial membranes. However, the MB-MBR mixed liquor presented less resistance to filtration. Overall, the comparison tests allowed to conclude that the nanoclay addition in the modification of the membranes resulted in longer pores, which increased the modified membranes permeability. Regarding the operation of the MBR and MB-MBR systems, the transmembrane pressure for the MB-MBR system was about 10 times lower than the transmembrane pressure in the MBR system. Higher concentrations of total suspended solids in the mixed liquor of the MBR and MB-MBR systems resulted in higher critical fluxes and, consequently, higher permeate production.

Keywords: Modified membranes. Nanoclay. Submerged membrane reactor. Biological in suspension growth. Biological adhered growth. Wastewater treatment. Performance. Fouling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do sistema MB-MBR.	36
Figura 2 - Processo de formação de depósitos em membranas 1) bloqueio dos poros e 2) formação de torta.	38
Figura 3 - Esquema simplificado SPE.	41
Figura 4 - Determinação do fluxo crítico.	47
Figura 5 - Diagrama das etapas de desenvolvimento da pesquisa com as análises realizadas em cada etapa.	49
Figura 6 - Estrutura química dos polímeros PES, PSf e PVDF.	50
Figura 7 - Unidade utilizada para determinação da permeabilidade das membranas.	52
Figura 8 - Esquema da unidade de determinação de permeabilidade.	52
Figura 9 - Esquema da célula de teste de fluxo tangencial.	53
Figura 10 - Mesa espalhadora com placa de vidro preparada com não tecido para receber a solução formadora de membrana.	54
Figura 11 - Fluxograma do processo de síntese de membranas modificadas.	56
Figura 12 - Placa de PVC com espaçador e cola epoxi para receber a membrana.	59
Figura 13 - Etapa de colagem das membranas (A – Estrutura de madeira para evitar danos pela colagem; B – Prensamento para garantir que toda a extremidade da membrana ficasse vedada).	59
Figura 14 - Módulos de membranas do tipo placa plana.	60
Figura 15 - Perspectiva do cassete desenvolvido para receber os módulos de membranas.	61
Figura 16 - Cassete de membranas.	61
Figura 17 - Cassete de membranas com (A) e sem (B) aeração no reator de MBR.	62
Figura 18 – Unidade de Tratamento Preliminar.	63
Figura 19 – Tanque de equalização para alimentação das unidades piloto de MBR e MB-MBR.	64
Figura 20 - Esquema da alimentação dos sistemas de tratamento MBR e MB-MBR.	65
Figura 21 - Esquema dos reatores MBR e MB-MBR.	70
Figura 22 - Fluxograma do Sistema MBR.	71
Figura 23 - Fluxograma do Sistema MB-MBR.	71
Figura 24 – Interface de monitoramento com usuário.	72
Figura 25 - Preenchimento do reator de MB-MBR com mídias plásticas.	73
Figura 26 – Imagem e esquema dos carreadores utilizados no sistema MB-MBR.	73
Figura 27 - Fluxograma do processo de extração de PMS e SPE extraível.	80
Figura 28 - Esquema do ensaio de filtrabilidade.	82
Figura 29 - Método experimental para determinar as parcelas contribuintes para a resistência à filtração.	84

Figura 30 - Membrana em PES modificada pela adição de nanopartículas de argila.	86
Figura 31 – (A) Imagem da estrutura transversal e (B) detalhe do topo da membrana com composição de 2% de argila e 2% PEO (sem secagem dos reagentes).....	91
Figura 32 - Imagem da estrutura transversal de membrana modificada com 2% de argila e 2% PEO (com secagem dos reagentes).....	92
Figura 33 - Imagem da estrutura transversal de membrana 2% de argila com secagem de argila, sem adição de formador de poros.....	92
Figura 34 - Detalhe da camada esponjosa (2% argila, após secagem).	93
Figura 35 - Imagem transversal de membrana modificada (4% de argila e 4% de PEO).	94
Figura 36 - Detalhe da formação de poros mais próximos da superfície da membrana (A) e da camada esponjosa (B) - 4% de argila e 4% de PEO.	94
Figura 37 - Superfície das membranas modificada (A) (4% argila e 4% PEO) e comercial (B).	95
Figura 38 - Estrutura transversal da membrana comercial (A) e detalhe da formação esponjosa de poros (B).	96
Figura 39 – Box-plot das concentrações de sólidos em suspensão no liquor misto do sistema MBR.	100
Figura 40 - Microrganismos presentes no liquor misto do sistema MBR.	102
Figura 41 – Imagens de microrganismos de lodo biológico na superfície da membrana do sistema MBR.	103
Figura 42 - Box-plot das taxas de carregamento orgânico durante as etapas de operação do sistema MBR.	108
Figura 43 - Módulo de membrana comercial com membrana danificada - sistema MBR.	121
Figura 44 - Membranas modificadas antes (A) e após (B) limpeza com esponja....	121
Figura 45 - Membranas comerciais antes (A) e após (B) limpeza com esponja.....	122
Figura 46 - Membranas modificada (A) e comercial (B) antes da limpeza com esponja.....	122
Figura 47 - Membrana comercial limpa, após operação no reator MBR.	123
Figura 48 - Camada de torta na superfície das membranas do sistema MB-MBR..	127
Figura 49 - Transbordamento de espuma com perda de sólidos (sistema MBR)....	134
Figura 50 – Microrganismos presentes no sistema MB-MBR.	135

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Permeabilidade de membranas modificadas sintetizadas com e sem secagem de argila e polímeros (2% de argila e 2% PEO).	87
Gráfico 2 - Permeabilidade de membranas modificadas com diversas composições de argila e formador de poros.	88
Gráfico 3 - Permeabilidade de membranas modificadas com e sem suporte.	89
Gráfico 4 - Permeabilidade de membrana modificada e comercial.	90
Gráfico 5 - Concentração de sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) no liquor misto do sistema MBR.	99
Gráfico 6 - Concentração e Eficiência de remoção de DQO pelo sistema MBR com membranas modificadas e comerciais.	104
Gráfico 7 - Concentração e Eficiência de remoção de DBO ₅ pelo sistema MBR com membranas modificadas e comerciais.	105
Gráfico 8 - Concentração e Eficiência de remoção de COT pelo sistema MBR com membranas modificadas e comerciais.	106
Gráfico 9 - Concentração de NTK no afluente e nos permeados do sistema MBR para membranas modificadas e comerciais.	107
Gráfico 10 - Concentração de nitrogênio amoniacal no afluente e nos permeados do sistema MBR para membranas modificadas e comerciais.	110
Gráfico 11 - Variação da Turbidez no afluente e nos permeados das membranas modificadas e comerciais para o sistema MBR.	112
Gráfico 12 - Permeabilidade das membranas modificadas e comerciais em relação aos sólidos em suspensão totais.	113
Gráfico 13 - Pressão Transmembrana para membranas modificadas e comerciais no sistema MBR.	116
Gráfico 14 - Variação de carbono orgânico total para os sistemas MBR e MB-MBR.	125
Gráfico 15 - Variação DBO ₅ para os sistemas MBR e MB-MBR.	126
Gráfico 16 - Variações nas concentrações de NTK para o esgoto afluente e permeados dos sistemas MBR e MB-MBR.	130
Gráfico 17 - Variações nas concentrações de nitrogênio amoniacal para o esgoto afluente e permeados dos sistemas MBR e MB-MBR.	130
Gráfico 18 - Variações nas concentrações de SST e SSV dos sistemas MBR e MB-MBR.	133
Gráfico 19 – Permeabilidade (20 °C) das membranas em relação à concentração de SST para o sistema MBR.	137
Gráfico 20 – Permeabilidade (20 °C) das membranas em relação à concentração de SST para o sistema MB-MBR.	139
Gráfico 21 – Pressão transmembrana das membranas em relação à concentração de SST para o sistema MBR.	140

Gráfico 22 – Pressão transmembrana das membranas em relação à concentração de SST para o sistema MB-MBR.	141
Gráfico 23 - Determinação do fluxo crítico da unidade piloto de MBR. Concentração de sólidos no liquor misto: 7.340 mg de SST.L ⁻¹ e 6.200 mg de SSV.L ⁻¹ (230 dias de operação).	143
Gráfico 24 - Traçado da curva para determinar o fluxo crítico da unidade piloto de MBR. Concentração de sólidos no liquor misto: 7.340 mg de SST.L ⁻¹ e 6.200 mg de SSV.L ⁻¹ (230 dias de operação).	145
Gráfico 25 - Determinação do fluxo crítico da unidade piloto de MBR. Concentração de sólidos no liquor misto: 6.900 mg de SST.L ⁻¹ e 6.040 mg de SSV.L ⁻¹ (228 dias de operação).	146
Gráfico 26 - Traçado da curva para determinar o fluxo crítico da unidade piloto de MBR. Concentração de sólidos no liquor misto: 6.900 mg de SST.L ⁻¹ e 6.040 mg de SSV.L ⁻¹	147
Gráfico 27 - Determinação do fluxo crítico da unidade piloto de MB-MBR. Concentração de sólidos no liquor misto: 6.350 mg de SST.L ⁻¹ e 5.170 mg de SSV.L ⁻¹ (50 dias de operação).	148
Gráfico 28 - Traçado da curva para determinar o fluxo crítico da unidade piloto de MB-MBR. Concentração de sólidos no liquor misto: 6.350 mg de SST.L ⁻¹ e 5.170 mg de SSV.L ⁻¹	149
Gráfico 29 - Determinação do fluxo crítico da unidade piloto de MB-MBR. Concentração de sólidos no liquor misto: 5.650 mg de SST.L ⁻¹ e 4.750 mg de SSV.L ⁻¹ (58 dias de operação).	150
Gráfico 30 - Traçado da curva para determinar o fluxo crítico da unidade piloto de MB-MBR. Concentração de sólidos no liquor misto: 5.650 mg de SST.L ⁻¹ e 4.750 mg de SSV.L ⁻¹	151
Gráfico 31 - Determinação do fluxo crítico da unidade piloto de MB-MBR. Concentração de sólidos no liquor misto: 5.600 mg de SST.L ⁻¹ e 4.690 mg de SSV.L ⁻¹ (45 dias de operação).	152
Gráfico 32 - Traçado da curva para determinar o fluxo crítico da unidade piloto de MB-MBR. Concentração de sólidos no liquor misto: 5.600 mg de SST.L ⁻¹ e 4.690 mg de SSV.L ⁻¹	153
Gráfico 33 - Filtrabilidade do liquor misto de MBR	155
Gráfico 34 - Filtrabilidade do liquor misto de MBR	156
Gráfico 35 - Filtrabilidade do liquor misto de MB-MBR.....	158
Gráfico 36 - Variação do fluxo de permeado para membrana modificada antes e após limpeza da membrana.	163
Gráfico 37 - Comportamento da resistência total à filtração para a membrana modificada.	164
Gráfico 38 - Variação do fluxo de permeado para membrana comercial antes e após limpeza da membrana.	165
Gráfico 39 - Comportamento da resistência total à filtração para a membrana comercial.	166

Gráfico 40 - Concentração de carbono orgânico total verificada nas parcelas de PMS e SPE em relação à concentração de sólidos em suspensão totais do liquor misto da unidade de tratamento por MBR.	168
Gráfico 41 - Concentração de carbono orgânico total verificada na parcela de PMS em relação à concentração de biomassa do liquor misto da unidade de tratamento por MBR.	169
Gráfico 42 - Concentração de carbono orgânico total verificada na parcela de SPE em relação à concentração de biomassa do liquor misto da unidade de tratamento por MBR.	170
Gráfico 43 - Concentração de carbono orgânico total verificada nas parcelas de PMS e SPE em relação à concentração de sólidos em suspensão totais do liquor misto da unidade de tratamento por MB-MBR.	171
Gráfico 44 - Concentração de carbono orgânico total verificada na parcela de PMS em relação à concentração de biomassa do liquor misto da unidade de tratamento por MB-MBR.	172
Gráfico 45 - Concentração de carbono orgânico total verificada na parcela de SPE em relação à concentração de biomassa do liquor misto da unidade de tratamento por MB-MBR.	173
Gráfico 46 - Hidrofobicidade de relativa do lodo de MBR em relação à resistência total à filtração.	177
Gráfico 47 - Hidrofobicidade relativa do lodo de MB-MBR em relação à resistência à filtração.	178
Gráfico 48 – Composição das extrações realizadas para o liquor misto do sistema MBR em relação à concentração de SST.	179
Gráfico 49 – Composição das extrações realizadas para o liquor misto do sistema MB-MBR em relação à concentração de SST.	179

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Equipamentos utilizados para a síntese das membranas modificadas. ...	57
Tabela 2 - Principais características do afluente das unidades piloto de MBR e MB-MBR.	65
Tabela 3 - Coeficientes estequiométricos e parâmetros cinéticos para dimensionamento de sistemas MBR e MB-MBR.....	68
Tabela 4 - Valores obtidos para dimensionamento dos reatores (temperatura a 20 °C).....	69
Tabela 5 - Condições de operação dos sistemas de tratamento por MBR e MB-MBR.	70
Tabela 6 – Métodos utilizados para ensaios laboratoriais.	75
Tabela 7 - Principais composições e características das membranas avaliadas.	97
Tabela 8 - Permeabilidade média verificada para tratamento de esgoto sintético por MBR.	114
Tabela 9 - Permeabilidades de membranas utilizadas em MBR para tratamento de esgoto doméstico.	115
Tabela 10 - Valores médios verificados durante a operação do sistema MBR para membranas modificadas.	117
Tabela 11 - Valores médios verificados durante a operação do sistema MBR para membranas comerciais.	117
Tabela 12 - Valores médios - operação do sistema MBR entre 100 e 160.	118
Tabela 13 - Resultados da análise estatística (ANOVA).	119
Tabela 14 - Resultados da análise estatística (ANOVA) para dados entre 100 e 160 dias de operação.	120
Tabela 15 – Contagem de Coliformes totais, <i>E. coli</i> e bactérias heterotróficas.....	128
Tabela 16 - Valores médios de operação do sistema MBR e MB-MBR.	142
Tabela 17 - Análise de variância para permeabilidade das membranas nos sistemas MBR e MB-MBR.....	142
Tabela 18 - Fluxos críticos para as unidades de MBR e MB-MBR.....	154
Tabela 19 - Parcelas da resistência à filtração do liquor misto da unidade de MBR (sendo a resistência das membranas descontadas desses valores).	161
Tabela 20 - Parcelas da resistências à filtração do liquor misto da unidade de MB-MBR.	161
Tabela 21 - Análise de variância (ANOVA) para resistência à filtração das membranas modificadas e comerciais com liquor misto dos sistemas MBR e MB-MBR.	162

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BRME	Biorreatores com Membranas Externas
BRMS	Biorreatores com Membranas Submersas
C. totais	Coliformes Totais
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CIRRA	Centro Internacional de Referência em Reúso de Água
COM	Membranas Comerciais
COT	Carbono Orgânico Total
COT _{anfifílico}	Carbono Orgânico Total da parcela anfifílica do lodo
COT _{hidrofílico}	Carbono Orgânico Total da parcela hidrofílica do lodo
COT _{hidrofóbico}	Carbono Orgânico Total da parcela hidrofóbica do lodo
COT _{total}	Carbono Orgânico Total presente no lodo
CRUSP	Conjunto Residencial da Universidade de São Paulo
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DEA	Demanda Específica de Aeração
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E. coli	Escherichia coli
EDS	Dispersão de Energia
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica
MB-MBR	Moving Bed Membrane Bioreactor
MBR	Membrane Bioreactor

MB-SMBR	Moving Bed and Submerged Membrane Bioreactor
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
MOD	Membranas Modificadas
N	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NMP	Número Mais Provável
NT	Nitrogênio Total
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
PAO	<i>Phosphorus Accumulating Organisms</i>
PE	Polietileno
PEO	Polietileno-óxido
PES	Polietersulfona
pH	Potencial Hidrogeniônico
PMS	Produto Microbiano Solúvel
PSU	Polisulfona
PVC	Policloreto de Vinila
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno
rpm	Rotação por minuto
SAS	Superintendência de Assistência Social
SINIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
SM	Standard Methods
SMBR	Submerged Membrane Bioreactor
SPE	Substância Polimérica Extracelular

SPE _e	Substância Polimérica Extracelular extraída do floco biológico
SPE _{fo}	Substância Polimérica Extracelular fortemente ligada
SPE _{fr}	Substância Polimérica Extracelular fracamente ligada
SPE _s	Substância Polimérica Extracelular solúvel
SST	Sólidos em Suspensão Totais
SSV	Sólidos em Suspensão Voláteis
TCO	Taxa de Carregamento Orgânico (kg DQO.m ⁻³ .d ⁻¹)
UF	Ultrafiltração
UFC	Unidades Formadoras de Colônias
UNT	Unidades Nefelométricas de Turbidez
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
μ	Viscosidade do permeado (Pa.s^{-1})
μ_{Amax}	Constante de produção máxima de biomassa autotrófica (h^{-1})
μ_{Hmax}	Constante de produção máxima de biomassa heterotrófica (h^{-1})
Al_2O_3	Óxido de Alumínio
A_m	Área de membrana (m^2)
$b_{\text{L,A}}$	Constante de decaimento endógeno para bactérias autotróficas
$B_{\text{L,H}}$	Constante de decaimento endógeno para bactérias heterotróficas (h^{-1})
CO	Consumo de oxigênio (kg.h^{-1})
$F_{\text{O}_2 \text{ Ar}}$	Fração de oxigênio no ar
f'_D	Produção de detritos ($\text{mg DQO}_{\text{detritos}}/\text{mg DQO}_{\text{biomassa}}$)
F_{oxH}	Fator limitante de oxigênio para crescimento de bactérias heterotróficas
$i_{\text{N/XB}}$	Quantidade de nitrogênio na biomassa ($\text{mg N/mg DQO}_{\text{biomassa}}$)
J	Fluxo de permeado ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)
J_p	Permeabilidade das membranas ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}$).
K_{NH}	Constante de saturação para meia velocidade de oxidação de amônia (mg N.L^{-1})
$K_{\text{O}_2\text{H}}$	Constante de limitação de oxigênio para bactérias heterotróficas ($\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$)
K_s	Constante de saturação para meia velocidade de oxidação de substrato (mg DQO.L^{-1})
N_2	Nitrogênio gás
NH_2^-	Grupo amino
NH_3	Amônia
NH_4^+	Íon amônio

NO_2^-	Nitrito
NO_3^-	Nitrato
Θ	Tempo de retenção de sólidos (dias)
P_{atm}	Pressão atmosférica
Q	Vazão de permeado ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)
Q_{ar}	Vazão de ar ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)
Q_p	Vazão de permeado ($\text{L}.\text{h}^{-1}$)
Q_w	Vazão de descarte de liquor misto
R	Constante universal dos gases perfeitos ($\text{L}.\text{atm}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
R_{col}	Resistência devido aos colóides (m^{-1})
R_{LM}	Resistência atribuída ao liquor misto (m^{-1})
R_{sol}	Resistência atribuída aos solúveis (m^{-1})
R^2	Coeficiente de correlação
R_f	Resistência devido ao depósito (m^{-1})
R_m	Resistência intrínseca da membrana (m^{-1})
R_{ss}	Resistência causada pelos sólidos em suspensão (m^{-1})
R_t	Resistência total à filtração (m^{-1})
S_{ALC}	Concentração molar de alcalinidade
S_{NH}	Concentração de amônia no reator
S_o	Concentração de DQO afluente ($\text{g}.\text{m}^{-3}$)
S_s	Concentração de QDO afluente ($\text{g}.\text{m}^{-3}$)
T	Temperatura (Kelvin)
TiO_2	Dióxido de Titânio
V	Volume do reator (m^3)

X_{BA}	Concentração de biomassa autotrófica
X_{BH}	Concetração de biomassa heterotrófica ativa (mg DQO.L ⁻¹)
X_{DH}	Produção de detritos (g SSV.m ⁻³ .d ⁻¹)
Y_H	Coeficiente da síntese de bactérias heterotróficas
ΔP_t	Pressão Transmembrana (bar)
ΔR	Aumento ou incremento da resistência à filtração
η_{tAr}	Taxa de transferência de ar
ρ_{ArT}	Massa específica do ar

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	22
2.	OBJETIVOS.....	25
2.1.	OBJETIVO GERAL	25
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
3.1.	PROCESSO BIOLÓGICO AERÓBIO APLICADO A BIORREATORES COM MEMBRANAS.....	26
3.2.	REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO E FÓSFORO	28
3.3.	REATORES COM MEMBRANAS SUBMERSAS.....	31
3.4.	REATOR BIOLÓGICO COM MEIO SUPORTE MÓVEL E MEMBRANAS SUBMERSAS.....	35
3.5.	FORMAÇÃO DE DEPÓSITO NAS MEMBRANAS.....	37
3.6.	SUBSTÂNCIAS POLIMÉRICAS EXTRACELULARES E PRODUTOS MICROBIANOS SOLÚVEIS	40
3.7.	FILTRABILIDADE	43
3.8.	MODIFICAÇÃO DE MEMBRANAS.....	43
3.9.	FLUXO CRÍTICO	46
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1.	SÍNTESE DAS MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO MODIFICADAS	49
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	57
4.3.	MONTAGEM DOS REATORES.....	58
4.4.	AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DAS UNIDADES.....	75
4.5.	CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES DE SUBSTÂNCIAS POLIMÉRICAS EXTRACELULARES (SPE) E PRODUTOS MICROBIANOS SOLÚVEIS (PMS)	79
4.6.	DETERMINAÇÃO DA HIDROFOBICIDADE RELATIVA DO LIQUOR MISTO	80
4.7.	FILTRABILIDADE DO LIQUOR MISTO	82
4.8.	DETERMINAÇÃO DO DEPÓSITO IRREVERSÍVEL	84
4.9.	FLUXO CRÍTICO	85

4.10.	<i>AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS DADOS</i>	<i>85</i>
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	86
5.1.	<i>PERMEABILIDADE DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE PES MODIFICADAS E COMERCIAIS</i>	<i>86</i>
5.2.	<i>ANÁLISE MORFOLÓGICA DAS MEMBRANAS.....</i>	<i>90</i>
5.3.	<i>OPERAÇÃO DO SISTEMA MBR.....</i>	<i>98</i>
5.4.	<i>OPERAÇÃO DO SISTEMA MB-MBR E MBR COM MEMBRANAS MODIFICADAS</i>	<i>124</i>
5.5.	<i>FLUXO CRÍTICO PARA SISTEMAS DE MBR E MB-MBR OPERANDO COM MEMBRANAS MODIFICADAS E COMERCIAIS</i>	<i>143</i>
5.6.	<i>FILTRABILIDADE DO LIQUOR MISTO DE BIORREATORES COM MEMBRANAS - BIOMASSA COM CRESCIMENTO EM SUSPENSÃO (MBR) E DE BIORREATORES COM MEMBRANAS - BIOMASSA COM CRESCIMENTO ADERIDO (MB-MBR) PARA MEMBRANAS MODIFICADAS E MEMBRANAS COMERCIAIS.....</i>	<i>154</i>
5.7.	<i>DEPÓSITO IRREVERSÍVEL.....</i>	<i>162</i>
5.8.	<i>QUANTIFICAÇÃO DAS PARCELAS DE SPE E PMS DO LIQUOR MISTO DE SISTEMAS DE MBR E MB-MBR</i>	<i>167</i>
5.9.	<i>HIDROFOBICIDADE RELATIVA DO LIQUOR MISTO DE SISTEMAS DE MBR E MB-MBR</i>	<i>175</i>
6.	CONCLUSÕES.....	181
7.	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	183
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	184

1. INTRODUÇÃO

Existe muito esgoto gerado sendo descartado sem tratamento e a parcela do esgoto gerado que é tratada não resulta em efluente de boa qualidade. Os sistemas convencionais de tratamento de esgoto não oferecem, por si só, elevada eficiência de remoção para sólidos em suspensão, matéria orgânica e nutrientes, sendo necessária a associação de sistemas, o que resulta em grandes áreas para a construção dos sistemas de tratamento, e ainda assim, dificilmente são atingidas eficiências de remoção superiores a 95% (JUDD, 2011).

Uma tecnologia de tratamento adequada para produção de efluente com elevada qualidade e menores requisitos de área para a sua implantação é a associação entre tratamentos biológicos e processos de separação por membranas, produzindo efluentes de boa qualidade com condição para reuso e/ou em caso de lançamento, possibilitaria uma maior proteção dos mananciais que recebem os efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE).

Os sistemas que associam a tecnologia de separação por membranas e tratamento biológico, denominados de Biorreatores com Membranas ou Membrane Bioreactors (MBR) podem ainda ser otimizados pela adição de meio suporte no tanque de aeração, de modo a promover o crescimento aderido com formação de biofilme, o que resultaria em maior concentração de biomassa e menos microrganismos dispersos no meio resultando em menor formação de depósitos, resultado da menor produção de substâncias poliméricas extracelulares dispersas no reator, as quais estariam atuando na adesão do biofilme ao meio suporte. Essa configuração de MBR é denominada Biorreatores com Membranas com Crescimento Aderido ou Moving Bed Membrane Bioreactor (MB-MBR) (HOINKIS et al., 2012).

Os sistemas MBR e MB-MBR apresentam diversas vantagens sobre os sistemas convencionais, pois: são sistemas compactos; há possibilidade de operar o sistema com maior concentração de biomassa; há menor produção de lodo; os sistemas operam em baixa pressão de trabalho; o efluente gerado é de alta qualidade; o

tempo de detenção hidráulico independe do tempo de retenção celular e a biomassa pode ser selecionada de modo a aumentar a eficiência de biodegradação, o que é mais difícil quando se trata de sistemas de lodos ativados. Além disto, a preocupação com a separação de fases é menor, pois ela não depende das características de sedimentabilidade do lodo, já que o decantador secundário é substituído pelas membranas (JUDD, 2011; WEN et al., 2010; ROEST et al., 2006; SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001; WEN et al., 2010).

Os sistemas formados por membranas e biorreatores, quando comparados aos sistemas de lodos ativados, fornecem efluentes de melhor qualidade em relação a parâmetros básicos como: carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT), além de poderem atuar em compostos de difícil degradação biológica e/ou adsorção, contribuindo para a remoção global de poluentes com estas características (HAI et al., 2011).

Embora sistemas MBR e MB-MBR sejam tecnologias bastante promissoras para o setor de saneamento e, inclusive, reúso de água no Brasil, a disseminação desses sistemas esbarra em fatores como a redução da vida útil das membranas por aumento da pressão de operação e redução de fluxo de permeado, causados pelo fenômeno de depósito.

Com o intuito de reduzir a propensão à ocorrência de depósitos nas membranas em sistemas MBR e MB-MBR uma prática corrente é a modificação das membranas com a utilização de nanomateriais, entre esses, as nanopartículas de argila, que são incorporadas às membranas durante o processo de síntese, o que aumentaria a hidrofilicidade da membrana com consequente redução na adesão de biofilme na superfície (MIERZWA et al., 2013; MORIHAMA e MIERZWA, 2012).

Diante da problemática sobre a geração crescente de esgoto doméstico não tratado ou parcialmente tratado por sistemas que não produzem efluentes com qualidade suficiente para atender aos padrões de lançamento preconizados pelas Resoluções CONAMA 357/2005 e CONAMA 430/2011, que abordam parâmetros para lançamento de efluentes, a presente pesquisa de doutorado foi realizada com o

intuito de avaliar o desempenho de sistemas de MBR e MB-MBR para tratamento de esgoto doméstico, em operação com membranas poliméricas modificadas pela adição de nanopartículas de argila e com membranas poliméricas disponíveis comercialmente.

O uso de nanopartículas de argila nas membranas modificadas pode aumentar a vida útil das membranas, pois ainda que em contato com a biomassa altamente concentrada nos biorreatores, a modificação nas membranas pode retardar a formação de depósito, o que amplia a viabilidade econômica dos sistemas de MBR e MB-MBR.

Com a tendência de maior restrição dos padrões de qualidade para descarte de efluentes, é necessária a continuidade no investimento em pesquisas para que novas tecnologias se desenvolvam e sejam nacionalizadas. Nesse sentido, a aplicação da tecnologia de separação por membranas no Brasil, é uma forma de inovação tecnológica e requer estudos mais aprofundados sobre o uso de membranas em tratamento de esgoto, o que justifica a continuidade desta pesquisa.

2. OBJETIVOS

2.1.OBJETIVO GERAL

O presente estudo tem como objetivo geral, avaliar o desempenho de membranas poliméricas de ultrafiltração modificadas pela adição de nanopartículas de argila, quando utilizadas em sistemas MBR e MB-MBR, para tratamento de esgoto doméstico.

2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos têm-se:

- Determinar a melhor composição de nanopartículas de argila e formador de poros para as membranas poliméricas modificadas;
- Avaliar o desempenho hidráulico e de produção de permeado das membranas modificadas e de uma membrana comercial em material polimérico, para o tratamento de esgoto doméstico por MBR;
- Comparar o desempenho dos sistemas de crescimento biológico suspenso (MBR) e aderido (MB-MBR) quanto à formação de depósitos na membrana modificada e qualidade de permeado produzido;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. PROCESSO BIOLÓGICO AERÓBIO APLICADO A BIORREATORES COM MEMBRANAS

Sistemas de tratamento aeróbios por lodo ativado são amplamente empregados para tratamento de esgoto doméstico e industrial no Brasil. Esses sistemas são compostos por tanque de aeração, seguido de tanque de decantação, descarte de lodo e recirculação de uma parcela do lodo sedimentado.

No interior do reator ocorrem reações de metabolismo celular para utilização de substrato pelos microrganismos. O material metabolizado é convertido quimicamente em produtos estáveis com elevada produção de energia pela biomassa, o que resulta em maior crescimento celular e, conseqüentemente, maior produção de lodo para descarte. A transformação química do material orgânico em energia é chamada de catabolismo ou dissimilação. Outro processo que ocorre simultaneamente ao catabolismo é o anabolismo ou síntese de novas células (VAN HAANDEL; MARAIS, 1999).

O anabolismo resulta em crescimento de massa de lodo ativo enquanto o catabolismo se manifesta pelo consumo de oxigênio. O material biodegradável pode ser metabolizado pelos microrganismos do lodo ativado, enquanto o material não biodegradável não é afetado pela ação dos microrganismos. Os microrganismos podem ser classificados de acordo com a fonte utilizada para a produção de energia em microrganismo heterotróficos e microrganismo autotróficos (VON SPERLING, 2002; VAN HAANDEL; MARAIS, 1999).

A biomassa de microrganismos formadores do liquor misto é composta por bactérias, fungos, protozoários, como ciliados e até micrometazoários como rotíferos, podendo ser variável de um sistema para outro.

Os microrganismos consomem a matéria orgânica como alimento para gerar energia para mobilidade, transporte de nutrientes e sintetizar células. Os compostos

orgânicos e inorgânicos presentes no esgoto a ser tratado estão na forma de aceptores ou doadores de elétrons e são utilizados pelos microrganismos como fonte de alimento. O carbono é usado como fonte para a síntese celular (crescimento) e energia para manutenção. As principais fontes de carbono inorgânico e orgânico são dióxido de carbono e compostos orgânicos, que associados à luz ou compostos químicos, dão origem à produção de energia (MADIGAN et al., 2000).

Com o intuito de absorver substâncias que estão presentes no efluente a ser tratado, inicialmente as células microbianas liberam enzimas extracelulares chamadas hidrolases. Essas enzimas hidrolisam o substrato, presente na forma de moléculas complexas (celulose, polissacarídeos, proteínas e outros), para formar moléculas simples (açúcares, aminoácidos, ácidos graxos, etc.). Essas moléculas mais simples atravessam a parede celular e podem ser oxidadas para produzir energia. Enzimas intracelulares, chamadas desmolases ou enzimas respiratórias atuam como catalisadores para reações de oxi-redução (HAI; YAMAMOTO; LEE, 2014).

Os substratos como carboidratos, proteínas, ácidos graxos, metanol e outros presentes no efluente que se deseja tratar, podem atuar como doadores de elétrons em reações de oxi-redução para produzir energia, bem como providenciar fonte de carbono para a síntese celular. Os microrganismos que utilizam esses substratos precisam de aceptores de elétrons como oxigênio, nitrato, sulfato ou dióxido de carbono para a oxidação. O consumo de substrato, ou seja, degradação das substâncias orgânicas, forma CO_2 e H_2O resultando em crescimento celular de bactérias heterotróficas no tanque de aeração. (HAI; YAMAMOTO; LEE, 2014).

Uma das maiores vantagens de sistemas MBR em relação ao tratamento por lodo ativado é em relação à concentração de biomassa no interior do reator. Enquanto o tratamento por lodo ativado é conduzido com concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) próxima de 3 g.L^{-1} no interior de reator, os sistemas MBR operam com concentrações que podem variar de 6 a 30 g.L^{-1} , sendo relatado que a faixa de 8 a 12 g.L^{-1} não oferece contribuições negativas para a formação de depósito nas membranas (VALDERRAMA et al., 2012; JUDD, 2011).

A maior concentração de biomassa no liquor misto dos sistemas MBR e a completa separação dos sólidos, devido à atuação da membrana, resultam em permeado de melhor qualidade que o efluente do sistema de lodo ativado convencional, pois a biomassa torna-se apta para degradar inclusive compostos mais complexos que possam estar presentes.

A faixa de eficiência de remoção de matéria orgânica para sistemas MBR tratando esgoto doméstico está entre 89 e 98% para DQO e superior a 97% para DBO₅. Geralmente, o permeado desses sistemas possui as seguintes características: turbidez inferior a 1 UNT, DQO entre 10 e 30 mg.L⁻¹, DBO₅ inferior a 5 mg.L⁻¹ e COT na faixa de 5 a 10 mg.L⁻¹ (MELIN et al., 2006). Subtil et al (2014), ao comparar sistemas MBR e MB-MBR, tratando esgoto doméstico verificaram permeados com DBO₅ de 6 mg.L⁻¹, DQO de 27 mg.L⁻¹ e turbidez variando de 0,09 e 0,85 NTU para ambos os sistemas.

3.2. REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO E FÓSFORO

Além da matéria orgânica presente no esgoto doméstico e efluentes a serem tratados, a remoção de compostos nitrogenados também requer atenção, pois o esgoto sanitário é fonte de lançamento de nitrogênio em corpos d'água (VON SPERLING, 2002). As principais fontes de nitrogênio em esgotos domésticos são resíduos humanos, resíduos industriais e fertilizantes agrícolas (WEF, 2006).

Os compostos nitrogenados presentes no esgoto doméstico têm origem em resíduos humanos e animais e estão associados à proteínas e ácidos nucleicos presentes nos excretas. A amônia é formada como resultado do catabolismo de proteínas. As formas mais comuns de nitrogênio em esgotos são amônia (NH₃), íon amônio (NH₄⁺), nitrogênio gasoso (N₂), nitrito (NO₂⁻), nitrato (NO₃⁻) e nitrogênio orgânico. Esgotos municipais contêm primeiramente, amônia e nitrogênio orgânico (MADIGAN et al., 2000).

No esgoto doméstico, cerca de 60% dos compostos nitrogenados estão na forma amoniacal e 40% na forma de nitrogênio orgânico. A parcela de nitrogênio orgânico é composta por uma mistura de amino (NH₂⁻) compostos, incluindo proteínas e

aminoácidos e pode ser facilmente convertido em nitrogênio amoniacal por via bacteriana de decomposição no processo de amonificação. A presença de amônia não ionizada em rios causa toxicidade para peixes e consumo de oxigênio dissolvido das águas naturais na etapa de oxidação biológica (TIAN et al., 2011), assim, o nitrogênio amoniacal deve ser removido de efluentes de modo a não causar contaminação dos corpos receptores.

A remoção biológica de nitrogênio, presente em esgoto doméstico, é feita por meio de nitrificação e desnitrificação. Na nitrificação, uma etapa aeróbia, a amônia é convertida em nitritos e estes em nitratos (REBOLEIRO-RIVAS et al., 2015). As bactérias autotróficas oxidantes de amônia têm sido caracterizadas por baixas taxas de crescimento e baixo rendimento. A nitrificação geralmente é a etapa limitante do processo. Sendo assim, a maior dificuldade na remoção biológica de nitrogênio é manter níveis adequados de bactérias nitrificantes no reator (HE et al., 2009).

A nitrificação ocorre em duas etapas: num primeiro momento, a amônia é convertida a nitrito por bactérias do gênero *Nitrossomonas*; numa segunda etapa, o nitrito é convertido a nitrato por bactérias do gênero *Nitrobacter*. Ambos os gêneros de bactérias são aeróbios. A etapa de nitrificação requer oxigênio dissolvido.

Na desnitrificação, uma etapa anóxica que ocorre na ausência de oxigênio livre, o nitrato é reduzido para nitrogênio gasoso por bactérias heterotróficas. Ao contrário dos microrganismos nitrificantes, a maioria dos microrganismos desnitrificantes são facultativos e podem utilizar oxigênio ou nitrato como aceptor de elétrons, mas eles preferem o oxigênio. Portanto, a redução de nitratos a nitrogênio gasoso por microrganismos desnitrificantes é favorecida sob condições anóxicas. Por essa razão, processos biológicos para a remoção de nitrogênio requerem áreas distintas que podem ser configuradas em dois biorreatores separados, para oferecer o ambiente propício para cada tipo de bactéria, nitrificantes e desnitrificantes (REBOLEIRO-RIVAS et al., 2015).

Durante a nitrificação há consumo de alcalinidade, o que causa redução do pH, essa acidificação depende do poder de tamponamento do efluente a ser tratado

(alcalinidade inicial) e da concentração de amônia oxidada. A ocorrência da desnitrificação recupera metade da alcalinidade consumida na nitrificação, mas ainda assim, muitas vezes o pH se reduz a valores inoperáveis e torna-se necessário a adição de alguma base ou bicarbonato (GRANDY et al., 1999).

Além de problemas relacionados à presença de nitrogênio, o fósforo é também um nutriente que merece atenção por ser causador de eutrofização em corpos d'água. O fósforo é um componente celular essencial, pois participa do processo de metabolismo energético das células e é um componente da membrana celular. É um nutriente para plantas e microrganismos. O fósforo é encontrado em fertilizantes, adubos, detergentes, produtos de limpeza doméstica e nos excretas humanos e animais. Corpos d'água superficiais acabam por receber cargas de fósforo vindas de despejos domésticos e industriais, bem como escoamentos naturais que percorrem os campos destinados à agropecuária.

As formas químicas do fósforo em solução aquosa são ortofosfato, polifosfato (fosfatos condensados) e fosfatos orgânicos (fosfolipídeos e nucleotídeos). Sendo o ortofosfato prontamente disponível para os microrganismos. O polifosfato pode ser convertido em ortofosfato por hidrólise em reações lentas (GRANDY, et al, 1999; PIVELI; KATO, 2006). No sistema convencional de tratamento de esgoto, por lodo ativado, de 20 a 25% do fósforo é incorporado à biomassa durante o crescimento bacteriano em sistemas de lodos ativados (METCALF; EDDY, 2016; PIVELI; KATO, 2006).

Os principais problemas associados à descarga de nutrientes como fósforo e nitrogênio em águas superficiais estão relacionados à eutrofização dos corpos d'água e toxicidade causada por toxinas excretadas pelas algas na água de ambientes lênticos, como represas e/ou reservatórios que atuam como manancial. Nesses ambientes, a presença de concentrações elevadas desses nutrientes pode resultar no desenvolvimento excessivo de algas e plantas aquáticas superiores (macrófitas). Esses fatores prejudicam uso da água, principalmente quando se trata da destinação para consumo humano.

Sistemas biológicos projetados para a remoção de fósforo priorizam a proliferação de organismos acumuladores de fósforo conhecidos como *Phosphorus Accumulating Organisms* (PAO). Esses organismos requerem ambientes aeróbios e anaeróbios para que o acúmulo de fósforo ocorra e maior tempo de detenção hidráulico para que as PAO sejam predominantes. A remoção de fósforo ocorre, então, com o descarte do lodo em excesso (BITTON, 2005). Assim, as condições necessárias para que a remoção de fósforo seja promovida não ocorrem em sistemas MBR.

Diante da necessidade de diferentes condições para que haja formação de nitrogênio gasoso e incorporação de fósforo no lodo, a remoção biológica de nutrientes em sistemas convencionais acaba por não ocorrer de modo satisfatório e ainda requer atuação nas formas de configurações para as estações de tratamento.

3.3. REATORES COM MEMBRANAS SUBMERSAS

A associação entre tratamentos biológicos e tecnologias de separação por membranas é denominada como biorreatores com membranas submersas, do inglês *Submerged Membrane Bioreactor* (SMBR ou MBR). Biorreatores com membranas (MBR) são, de modo geral, biorreatores convencionais, aeróbios ou anaeróbios, associados a membranas de microfiltração (MF) ou ultrafiltração (UF), as quais permitem retenção de sólidos suspensos e biomassa (JUDD, 2015; WEN et al., 2010; SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

A aplicação de sistemas MBR teve início em 1960, quando Dorr-Oliver fez o primeiro uso para tratar esgoto em navios (YANG et al., 2006). Desde então, a sua utilização tem se expandido (YANG et al., 2006 e 2008). Uma estimativa feita por Hai e colaboradores (2014), indica que os sistemas de MBR em operação crescerão de 3.879 milhões de $\text{m}^3.\text{d}^{-1}$, em 2011, para 12.344 milhões de $\text{m}^3.\text{d}^{-1}$, em 2017. Toda essa disseminação da tecnologia de MBR tem resultado em membranas com menor custo.

Estimativas publicadas pela BCC Research (2011) indicaram que o mercado global de MBR alcançará US\$ 888 milhões em 2017, devido às normas mais restritivas para lançamentos de efluentes, escassez crescente de água e ênfase em práticas de reúso e reciclagem de água. Os países da Europa e América do Norte são os principais mercados de sistemas MBR aplicados ao tratamento de efluentes industriais, enquanto a Ásia tem os municípios como principais compradores, para tratamento de esgoto doméstico (FROST e SULLIVAN, 2013).

A taxa de crescimento global estimada para o mercado de sistemas MBR supera 15% e para o ano de 2019, é esperado que o mercado da tecnologia de MBR movimente valores superiores a US\$ 3 bilhões, pois a confiança no processo tem aumentado e refletido no maior número de unidades instaladas. A estimativa atual é que a capacidade total dos sistemas MBR instalados no mundo seja superior a 15.000 megalitros por dia (JUDD, 2015).

O maior empreendimento de reúso de água do Hemisfério Sul e o quinto maior do planeta, o projeto AQUAPOLO, está no Brasil e emprega a tecnologia de MBR. O sistema foi construído em parceria entre empresas de saneamento e indústrias da Região ABC, Região Metropolitana de São Paulo, estado de São Paulo. O AQUAPOLO possui capacidade de produção de 1.000 L.s^{-1} de água de reúso (GNAN, 2011). Outros exemplos de aplicação de sistemas MBR para tratamento de esgoto doméstico são os sistemas instalados nas cidades de Campinas e Campos do Jordão, ambas no estado de São Paulo. A ETE Campos do Jordão foi inaugurada em 2014 e produz uma vazão média de $213,4 \text{ L.s}^{-1}$, fornecendo água de reuso para os campos de golfe do município (MAZZONETTO, 2012). A EPAR CAPIVARI II (Estação de Produção de Água de Reuso), instalada em Campinas trata esgoto doméstico com a finalidade de reuso não potável e potável indireto, possui capacidade de produção de 725 L.s^{-1} (SANASA, 2017). Esses exemplos de aplicação de sistemas MBR de grande porte para produção de água para reúso a partir de esgotos domésticos mostram-se bastante sólidos.

Outro exemplo de aplicação de MBR encontra-se na Coreia. Por se tratar de uma alternativa compacta de tratamento, foi feita na cidade de Busan, a maior instalação subterrânea de MBR do mundo para tratamento de esgoto doméstico (JUDD, 2014). A tecnologia de MBR foi selecionada por ser compacta e produzir efluente com elevada qualidade, pois o rio que recebe os efluentes da estação de tratamento deságua em um estuário numa das praias mais famosas da Coreia. A escolha por uma instalação subterrânea foi motivada pelas frequentes reclamações de moradores do entorno por mau cheiro e visão desagradável da região ocupada por apartamentos luxuosos. Além dessas questões, uma instalação subterrânea sofre menos impactos por fatores ambientais externos, como menor flutuação da temperatura da água. A instalação subterrânea de MBR possui metade do tamanho que uma instalação em superfície, utilizando a tecnologia convencional de tratamento de esgotos, e como a Coreia continua a se urbanizar, é provável que sistemas MBR tenham cada vez maior uso para tratamento de esgoto (CHOI, 2013). Os principais parâmetros operacionais em sistemas MBR aeróbios são: intensidade de aeração, razão entre tempo de sucção e não sucção (filtração intermitente), concentração de oxigênio dissolvido, tempo de retenção de sólidos e tempo de detenção hidráulico, modo de filtração, concentração do lodo e temperatura (JUDD, 2015; WEN et al., 2010). Esses parâmetros definem a qualidade do material ao qual as membranas estarão expostas e, desse modo, é possível estimar a qualidade que o permeado atingirá (LUO et al., 2014; BOONYAROJ et al., 2012; VALDERRAMA et al., 2012; MELIN et al., 2006; WEISS e REEMTSMA, 2008; WEF, 2006 b; CHOI et al., 2002; OZAKI; YAMAMOTO, 2001).

As membranas mantêm os microrganismos no biorreator, o que permite controlar o tempo de retenção da biomassa (idade do lodo) de forma independente do tempo de detenção hidráulico do esgoto (WEN et al., 2010; SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001), e, ainda, atua como barreira para certos microrganismos patogênicos resistentes à cloração como protozoários, bactérias e vírus (WEN et al., 2010).

Ao oferecer maior controle global das reações biológicas no tanque de aeração, os sistemas MBR são mais eficientes que sistemas convencionais, pois a remoção de matéria orgânica pode ser por biodegradação dos poluentes no biorreator e/ou pela separação de compostos com elevada massa molecular (WEN et al., 2010; SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001; VISVANATHAN et al., 2000).

Os tratamentos por MBR vêm se consolidando nos últimos 10 anos como solução eficaz para transformar águas residuárias em águas de alta qualidade e têm demonstrado ser um método promissor também para a remoção de compostos orgânicos recalcitrantes (BOLONG et al., 2009; YOON et al., 2006; NGHIEM et al., 2004; SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

Embora sistemas de MBR sejam muito eficientes, apresentam algumas desvantagens como capacidade de fluxo limitada, pois existe limitação hidráulica da membrana quanto à permeabilidade, a qual não se pode aumentar de acordo com o aumento da vazão de alimentação; potencial para a formação de espuma e necessidade de automação para acompanhamento de redução de permeabilidade possibilitando limpezas mais eficientes (WEF, 2006 b).

A remoção de materiais grosseiros, como areia, é imprescindível para o bom funcionamento de sistemas MBR. Geralmente, esgotos domésticos tratados por MBR apresentam elevada qualidade, como DBO_5 inferior a 5 mg.L^{-1} ; sólidos suspensos menor que 1 mg.L^{-1} e Turbidez abaixo de 0,2 UNT (WEF, 2006 b).

Embora os poros das membranas sejam muito pequenos, em escala nanométrica, os sistemas MBR não são capazes de remover compostos orgânicos persistentes com baixa massa molecular, como metabólitos de fármacos, produtos de higiene pessoal e metais, o que também ocorre com os demais sistemas biológicos de tratamento. No entanto, durante o tratamento pode ocorrer a adsorção desses contaminantes no lodo e a sua consequente remoção ou degradação em função da capacidade de separação das membranas (LUO et al., 2014; BOONYAROJ et al., 2012; OZAKI; YAMAMOTO, 2001).

O aumento do tamanho do floco biológico resulta da adesão de maior número de microrganismos que estariam dispersos no liquor misto e, por isso, acredita-se que haveria menos depósitos por biofilme na superfície das membranas. Esse aumento do tamanho dos flocos causa benefícios como aumento do fluxo da membrana, por proporcionar mais facilidade de filtração e reduzir a ocorrência de depósitos (WEF, 2006 b).

Embora algumas práticas operacionais sejam adotadas para aumentar a vida útil das membranas, a redução do fluxo ainda é um fator preocupante para o uso em ampla escala dos sistemas MBR.

3.4. REATOR BIOLÓGICO COM MEIO SUPORTE MÓVEL E MEMBRANAS SUBMERSAS

Modificações em sistemas de MBR, como a adição de meio suporte nos biorreatores, resultam em maior concentração de biomassa por crescimento aderido e redução da concentração de sólidos em suspensão (BIELEFELDT, 2009). Essa configuração é denominada Reator Biológico com Leito Móvel e Membranas Submersas, do inglês *Moving Bed and Submerged Membrane Bioreactor* (MB-SMBR ou MB-MBR). Como meio suporte, podem ser utilizados: mídias plásticas, cubos de poliuretano, carvão ativado, grânulos de argila e materiais esponjosos (KHAN et al., 2012).

Desde o início dos anos 1990, sistemas MB-MBR têm sido desenvolvidos e aplicados em tratamento de efluentes da indústria alimentícia, refinarias de petróleo e indústrias do setor de celulose e papel. Em sistemas MB-MBR aeróbios, o meio suporte é aerado e permanece suspenso no biorreator, oferecendo maior área específica para crescimento microbiano (BIELEFELDT, 2009), conforme esquema apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Esquema do sistema MB-MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

O meio suporte utilizado é também conhecido como carreadores de biofilme. Esse meio suporte pode ser formado por pequenos cubos de espuma, com superfície específica de $800 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ de volume do material suporte. Outro meio suporte amplamente utilizado para sistemas de tratamento com crescimento aderido de biomassa são os carreadores em material plástico, com superfície específica que varia de 500 a $1.200 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$. Podem ser utilizados como meio suporte diversos materiais como cascas do coco, cascas de arroz, conduites, bambu dentre diversos outros materiais alternativos (CIRNE et al., 2007). O volume utilizado para preenchimento do tanque de aeração varia de 15 a 70% do volume do reator (METCAL e EDDY, 2016).

A maior vantagem desse sistema é que o meio suporte pode ser adicionado a reatores já existentes e aumentar a biomassa no sistema, tendo como consequência maior eficiência na remoção de poluentes (BIELEFELDT, 2009) ou ampliação da capacidade instalada.

Embora os sistemas MB-MBR sejam tecnologias promissoras, tanto quanto à ampliação de sistemas já existentes como fornecendo permeado de elevada qualidade, esses sistemas apresentam como desafios as mesmas dificuldades encontradas em sistemas de MBR, ou seja, reduzir a formação de depósito nas membranas.

3.5. FORMAÇÃO DE DEPÓSITO NAS MEMBRANAS

Em sistemas que combinam tecnologia de separação por membranas e tratamentos biológicos, como MBR e MB-MBR, a maior preocupação é evitar o depósito nas membranas por estarem em contato direto com elevada concentração de microrganismos, os quais se aderem às membranas e formam biofilme.

A formação de depósito é um fenômeno complexo que resulta na redução de fluxo de permeado, sob condições constantes de pressão transmembrana, e é atribuído à constrição do poro da membrana, ao bloqueio do poro e à formação de uma camada de partículas, colóides e solutos sobre a membrana (WEN et al., 2010). Alguns materiais formadores de depósito podem degradar a membrana e reduzir sua vida útil (JUDD, 2011), por isso o depósito tem sido alvo da maioria das pesquisas sobre MBR em todo o mundo (SANTOS, 2011).

O depósito pode ser caracterizado de acordo com a natureza dos constituintes responsáveis (Particulado, Orgânico, Inorgânico e Microrganismos); o mecanismo pelo qual ocorre (deposição de sólidos, adsorção de compostos dissolvidos e formação de biofilme) ou pela estratégia adotada no seu controle (contra-lavagem, arraste com ar, lavagem química e limpeza física). Meng et al. (2009), classificaram os depósitos em MBR como:

Removível: o qual pode ser facilmente eliminado por limpeza física (retrolavagem);

Irreversível: permanente, atribuído à formação de camada de torta e bloqueio de poros.

É possível observar na Figura 2 um esquema que representa o processo de formação do depósito em membranas.

Figura 2 - Processo de formação de depósitos em membranas
1) bloqueio dos poros e 2) formação de torta.

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

De acordo com Wen et al. (2010), os mecanismos de formação de depósito em membranas de MBR são:

- Adsorção de solutos ou colóides no interior dos poros das membranas;
- Depósito de flocos de lodo sobre a superfície da membrana;
- Formação de uma camada ou torta na superfície da membrana;
- Desprendimento de parcelas de depósito atribuído ao cisalhamento;
- Mudanças espaciais e temporais na composição do depósito durante longo período de operação.

A formação de depósito em MBR é influenciada por fatores como: características da membrana utilizada, composição da biomassa, características da corrente de alimentação e condições operacionais (WEN et al., 2010).

A comunidade microbiana presente no biorreator tem grande contribuição na formação de depósito, pois as substâncias poliméricas excretadas pelas bactérias são adsorvidas na superfície das membranas (BIELEFELDT, 2009; YANG et al., 2006; LEIKNES; ODEGAARD, 2002).

Segundo Metzger et al. (2007), indivíduos do grupo *γ-Proteobacteria* são os mais problemáticos em relação à formação de biofilmes nas membranas, por ter maior superfície hidrofóbica que o lodo em suspensão em sistemas de MBR. Diferentes comunidades microbianas podem estar associadas ao depósito irreversível e diferentes condições de operação podem ser usadas para selecionar

microrganismos com menor potencial para a formação de depósito permanente (BIELEFELDT, 2009). Condições como baixo fluxo e a fricção entre bolhas de ar e sólidos suspensos contribuem para manter as superfícies das membranas livres de camadas de depósito (YANG et al., 2006; SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

Intervenções na corrente de alimentação na forma de pré-tratamento, também fazem parte dos métodos de controle de depósito, pois alterações das propriedades físicas, químicas e biológicas do afluente melhoram o desempenho de processos MBR (WEN et al., 2010; BIELEFELDT, 2009). A adição de produtos químicos, no pré-tratamento, pode aumentar o tamanho das partículas para elevar o nível de separação pela membrana, essa prática evita a constrição dos poros da membrana. Coagulantes, oxidantes e adsorventes reduzem a afinidade entre os componentes do depósito e a superfície da membrana reduzindo o depósito irreversível, no entanto, é válido ressaltar que o efeito da redução na formação de depósitos irreversíveis ocorre apenas se as concentrações dos produtos aplicados forem adequadas, caso contrário o problema pode ser agravado. A remoção de compostos como óleos e graxas do afluente também faz parte das opções de intervenção para reduzir a formação de depósitos nas membranas (WEN et al., 2010).

Algumas características das membranas utilizadas em tratamentos biológicos, como tamanho do poro; porosidade; carga superficial; rugosidade; hidrofilicidade ou hidrofobicidade têm grande influência na formação dos depósitos. De modo geral, o depósito ocorre mais rapidamente em membranas hidrofóbicas, pois as interações hidrofóbicas entre substâncias formadoras de depósito e as membranas ocorrem com mais frequência (WEN et al., 2010). Como resultado, muita atenção tem sido dada para reduzir depósito por modificação de membranas hidrofóbicas para membranas relativamente hidrofílicas.

Os materiais poliméricos mais comumente utilizados para a síntese de membranas, para aplicação em sistemas de MBR, são a Polissulfona (PSU), a Polietersulfona (PES) e o Fluoreto de Polivinilideno (PVDF), dentre outros, os quais são relativamente hidrofóbicos (WEN et al., 2010; JUDD, 2011; MULDER, 2003).

O biofilme forma uma camada na superfície das membranas, o que resulta em perda de fluxo e/ou aumento da pressão de sucção pelas membranas. O material coloidal pode penetrar nos poros das membranas causando a sua obstrução. Segundo Monclús et al (2012) o depósito é um parâmetro que deve ser levado em conta sob todas as condições operacionais, principalmente, durante períodos de pouca estabilidade como a partida da operação.

3.6. SUBSTÂNCIAS POLIMÉRICAS EXTRACELULARES E PRODUTOS MICROBIANOS SOLÚVEIS

O termo substâncias poliméricas extracelulares (SPE) compreende o conjunto de materiais poliméricos biossintetizados em comunidades microbianas e é composto por polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos, lipídios, ácidos húmicos e urônicos, que são secretadas ou liberadas após o rompimento das membranas celulares (lise) e que permite a agregação de microrganismos formando os flocos (FROLUND et al., 1996). Sua geração é fortemente dependente do estágio metabólico da biomassa, o qual se correlaciona com a carga orgânica do sistema de tratamento biológico e concentração de biomassa (BROWN et al., 1979).

Diversos fatores influenciam o desempenho hidráulico do conjunto reator-membrana, colaborando para o surgimento, acentuado ou reduzido, de depósitos na superfície das membranas.

As substâncias poliméricas extracelulares (SPE) são produtos originados com a atividade celular, principalmente, das bactérias envolvidas na formação do floco em lodo ativado, como as pertencentes ao gênero *Zooglea*. A SPE forma uma matriz gelatinosa, na qual os microrganismos vão se aderindo e formando os flocos, desse modo tem sido aceito que a SPE produzida por alguns microrganismos do lodo ativado é o principal responsável pela formação do floco, com fibrilas exopoliméricas atuando como componente estabilizante na matriz do floco (BITTON, 2005).

Além de SPE, a atividade microbiana resulta em produtos microbianos solúveis (PMS), constituídos por produtos resultantes do metabolismo celular associado à utilização de substrato, crescimento de biomassa e produtos originados no decaimento e morte celular. Os PMS também contribuem para a formação de depósitos nas membranas, pois segundo Chang e Lee (1998), quanto mais elevada for a concentração de PMS, mais rápido o depósito irá se estabelecer.

A SPE seria então o conjunto formado por SPE facilmente extraível e por PMS. Um esquema das parcelas que compõem a SPE pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 - Esquema simplificado SPE.

Fonte: Le-Clech et al. (2006).

Na Figura 2, é possível identificar a SPE extraída artificialmente do floco biológico (SPE_e) e a parcela solúvel de SPE presente no sobrenadante e não aderido à célula, os produtos microbianos solúveis (PMS). A definição de SPE_e e PMS varia de acordo com o método utilizado para obter e caracterizar essas soluções (LE-CLECH et al., 2006).

Cicek et al. (1999) estabeleceram um modelo para inferir a concentração de PMS em MBR, assumindo-se que o PMS resulta da lise celular e o todo PMS gerado a partir dessa lise tende a se acumular sobre a superfície da membrana, os autores concluíram que os PMS têm influência na resistência à filtração.

Embora a SPE seja fundamental ao metabolismo e à estruturação de flocos e biofilme, essas substâncias promovem interações físicas e químicas com a superfície das membranas, resultando na formação dos depósitos. A presença das SPE é universal onde há comunidades microbianas, se localizam fora das células e podem estar ligadas a elas formando frações de SPE fortemente ligadas (SPE_{fo}) e

fracamente ligadas (SPE_{fr}), ou ainda difundirem-se no meio como uma solução viscosa amorfa, denominada fração solúvel do SPE, sendo SPE_s ou PMS. Segundo Laspidou e Rittmann (2002), sob o ponto de vista do metabolismo celular, a principal diferença entre SPE_s , SPE_{fr} e SPE_{fo} é que as duas primeiras categorias são passíveis de serem hidrolisadas por ação enzimática e servir de substrato à biomassa, enquanto a SPE_{fo} permaneceria aderida à parcela inerte da biomassa.

Segundo Lovatel (2011), diversas pesquisas revelaram que os produtos resultantes do metabolismo microbiano eram constituídos dos mesmos grupos funcionais orgânicos, diferindo apenas na forma como estavam relacionados com a biomassa. Enquanto a parcela de PMS permanecia em solução ao redor do floco, a parcela SPE mantinha-se aderida às células. Laspidou e Rittmann (2002) propuseram um modelo unificado no qual PMS seriam constituintes da fração solúvel de SPE.

Embora muitos trabalhos abordem a relação entre SPE e PMS com a propensão à formação de depósitos, ainda não há uma metodologia definida para a determinação dessas parcelas em liquor misto de MBR e MB-MBR e nem mesmo qual seria a contribuição de cada parcela à resistência à filtração. Entretanto, algumas pesquisas têm atribuído maior participação da fração solúvel de SPE, ou seja, de PMS, na formação de depósitos na superfície das membranas, enquanto que a fração em suspensão de SPE não está diretamente relacionada com o processo de formação de depósitos, embora influencie nas características do lodo (GENG e HALL et al., 2008).

Sendo assim, o controle de PMS pode ser crucial na operação dos sistemas MBR e MB-MBR, sendo possível reduzir a concentração dessas substâncias e, consequentemente, a formação de depósitos, através de parâmetros operacionais (tempo de detenção hidráulico, tempo e retenção de sólidos, temperatura, aeração, entre outros) e adição de adsorventes e coagulantes (MENG et al., 2009). Maiores tempos de retenção de sólidos favorecem a eliminação de PMS por biodegradação e adsorção, variações bruscas de temperatura e concentrações baixas de oxigênio dissolvido tendem a aumentar a concentração de PMS (DREWS et al 2007). Embora

muitas pesquisas comprovem a redução nas concentrações de PMS após a adição de coagulantes, os impactos dessas substâncias no metabolismo microbológico devem ser mais bem estudados para se avaliar a real aplicação desses compostos no controle de depósitos (IVERSEN et al., 2008).

Uma parcela significativa da matéria orgânica dissolvida presente no sobrenadante do liquor misto é adsorvida na membrana e pela membrana durante a filtração, bloqueando os poros e formando uma parte da estrutura do gel irreversível na superfície da membrana e nos poros da membrana causando o depósito (ZUTHI et al., 2012).

3.7. FILTRABILIDADE

A filtrabilidade é um parâmetro físico do lodo ativado e pode ser um indicador de propensão à formação de depósitos sobre as membranas. Ela é utilizada para identificar as condições existentes nos processos de tratamento por MBR e MB-MBR, de modo que uma boa filtrabilidade do lodo resulta em operação com menos problemas e menor consumo energético por operar com menores pressões (EVENBLIJ, 2005).

O monitoramento da filtrabilidade do liquor misto pode ser utilizado para indicar se o decréscimo na produção de permeado de uma instalação de MBR em escala real poderia ser atribuído à má filtrabilidade do lodo ou a condições operacionais inadequadas (GEILVOET 2010).

A eficiência do processo de filtração de um sistema de tratamento por MBR e/ou MB-MBR é baseada na capacidade de filtração do liquor misto, a qual é determinada pelas interações entre a biomassa, o efluente, a membrana e as condições do processo aplicado (LOUSADA-FERREIRA et al., 2011).

3.8. MODIFICAÇÃO DE MEMBRANAS

As membranas poliméricas possuem a hidrofobicidade como uma de suas características, o que as torna mais propensas à formação de depósito por apresentarem afinidade pela matéria orgânica presente em tanques biológicos (JUDD, 2011). Intervenções durante a síntese das membranas poliméricas são boas alternativas para reduzir a propensão ao depósito por aumentar a hidrofiliabilidade na superfície das membranas e fazer com que o uso de sistemas de separação por membranas se torne cada vez mais competitivo (NG et al., 2013).

A síntese de membranas com materiais orgânicos e inorgânicos, com propriedades controladas tem sido uma área de grande interesse e vem sendo investigada ao longo dos últimos anos. Segundo resultados obtidos por Rodrigues et al. (2012), a incorporação de 3%, em massa, de nanopartículas de argila (montmorilonita hidrofílica) em polisulfona (PSU) durante a síntese de membranas do tipo placa plana, resultou em membranas com maior permeabilidade e menor resistência hidráulica. Morihama e Mierzwa (2012) também relataram que adição de nanopartículas de argila (montmorilonita hidrofílica), como formadores de poros, em membranas de fluoreto de polivinilideno (PVDF) resultou em aumento de 732% no fluxo de permeado de água. As argilas têm sido pesquisadas para uso na síntese de membranas principalmente por possuírem capacidade de dispersão na matriz polimérica e elevada capacidade hidrofílica (GHAEMI et al., 2011).

Alguns outros exemplos de intervenções durante a síntese de membranas, com o intuito de aumentar a hidrofiliabilidade das membranas, para reduzir a propensão ao depósito podem ser citados, como a adição de nanopartículas de óxidos de zinco em membranas de PVDF para microfiltração (HONG; HE, 2012); adição de nanopartículas de sílica em membranas de PVDF (YU et al., 2009) e nanopartículas de prata em membranas de PSU (ZODROW et al., 2009).

Poucos são os relatos na literatura de aplicação de membranas modificadas em tratamentos por MBR ou MB-MBR. MAXIMOUS et al. (2009) avaliaram membranas de polietersulfona (PES) produzidas com adição de óxidos de alumínio em tratamento de esgoto por MBR e verificaram que a adição de 2% de óxido de

alumínio (Al_2O_3) resultou em menor interação hidrofóbica entre a superfície das membranas e compostos formadores de depósito, houve menos perda de fluxo. Maximous et al. (2010) otimizaram a modificação de membranas de PES por adição de óxidos de alumínio e variações do solvente utilizado durante a síntese das membranas. Verificou-se que, com as membranas modificadas, houve aumento de hidrofiliabilidade, porosidade, permeabilidade e consequente redução de propensão ao depósito em MBR aeróbio.

Bae e Tak (2005) investigaram o efeito de dióxido de titânio (TiO_2) imobilizado em membranas de MF em PES e de UF em acetato de celulose na redução de depósito durante a separação em tratamentos por lodo ativado e verificaram redução na propensão ao depósito em ambos os casos.

Um dos métodos utilizados para a síntese de membranas poliméricas é o processo de inversão de fases em que ocorre a transição de um polímero de seu estado líquido ao estado sólido. A maioria das membranas disponíveis comercialmente é fabricada por esse método, em que a solução polimérica é aplicada em um suporte e ambos são imersos em um banho com o não solvente para que ocorra a coagulação e as membranas sejam formadas (MULDER, 2003).

Embora existam diversas iniciativas de modificação de membranas para reduzir a formação de depósitos, os relatos sobre aplicação de membranas modificadas em sistemas MBR são escassos e em sistemas MB-MBR ainda estão em desenvolvimento. Sendo assim, o desenvolvimento e aperfeiçoamento de estratégias de controle do depósito em sistemas de tratamento que combinem a tecnologia de separação por membranas e tratamentos biológicos é um importante aspecto a ser abordado para promover a disseminação de tecnologias mais eficientes de tratamento de esgoto.

3.9. FLUXO CRÍTICO

Diversas técnicas têm sido relatadas para avaliar e monitorar os efeitos que o depósito exerce sobre as membranas, por exemplo: Bouhabila et al. (1998) caracterizaram o depósito ao mensurar a resistência à filtração; Huyskens et al. (2011) basearam seus estudos em métodos de filtração direta, do tipo *dead-end*; Xu et al. (2009) aplicaram reflectometria ultrassônica para monitorar o depósito em tempo real. Outro método para caracterizar a propensão ao depósito é o fluxo em degrau, do inglês *step-flux*, o qual avalia a propensão ao depósito para uma dada condição de operação e fornece uma estimativa do fluxo crítico (MONCLÚS et al 2011). Diante de tamanha variedade de métodos disseminados na literatura para se determinar o fluxo crítico, não existe uma forma padronizada para tal determinação, o que dificulta a compreensão e comparação dos resultados.

O conceito de fluxo crítico foi apresentado originalmente por Field et al. (1995) *apud* Judd (2011), os quais relataram que para os processos de microfiltração e ultrafiltração, na etapa de partida, existe um fluxo em que não ocorre o declínio de fluxo de permeado com o tempo, acima deste, o fluxo crítico é observado.

De acordo com Judd (2011) existem duas formas para se determinar o fluxo crítico, forma robusta e forma alternativa. Na forma robusta de determinação, há a determinação de um fluxo subcrítico o qual seria igualado ao fluxo de água limpa sob as mesmas condições. Raramente os fluxos para águas residuárias, como águas de alimentação, aproximam-se dos fluxos obtidos com água limpa devido à adsorção irreversível de alguns solutos pela membrana. Uma alternativa mais simples seria determinar o fluxo subcrítico quando o fluxo se estabilizar e manter-se por algum período durante a etapa inicial da filtração, o que não é necessariamente equivalente ao fluxo de água limpa.

A deposição de biomassa e sólidos em suspensão na superfície da membrana e no interior dos poros da membrana leva ao aumento da resistência hidráulica, devido à formação de depósito, e ao declínio do fluxo de permeado (BOTTINO et al., 2009).

Assim, ao manter a atuação do depósito reduzida, a vida útil da membrana é prolongada, mantendo-se o fluxo de permeado abaixo do chamado fluxo crítico.

O autor Howell (1995) já preconizava que o fluxo subcrítico seria determinado por uma permeabilidade constante durante um período de tempo de operação estendido, sempre quando precedido por um declínio de fluxo inicial. Por outro lado, determinações experimentais de fluxo crítico foram realizadas por observação de deposição de material nas membranas com o uso de suspensão com partículas de poliestireno (KWON; VIGNESWARAN, 1998).

Em sistemas reais, a determinação do fluxo crítico é experimental. Ao plotar os valores de fluxo em função da pressão transmembrana é possível observar uma transição na relação entre a variação do fluxo de permeado e a pressão aplicada, de linear para exponencial, acima desse ponto de transição, o depósito tem lugar e operações de limpeza são necessárias para restaurar o fluxo da membrana (JUDD, 2011; LE CLECH et al., 2003; FIELD et al., 1995), como pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 - Determinação do fluxo crítico.

Fonte: Field et al. (1995) *apud* Rodrigues (2012).

No entanto, esses métodos têm certa limitação, pois não podem ser monitorados remotamente ou alguns são muito invasivos e requerem limpezas químicas

frequentes e outros são métodos que requerem equipamentos caros para instrumentação. Por existirem diversos métodos para a determinação do fluxo crítico, há grande dificuldade em comparar os resultados da literatura.

Alguns autores como Yoon (2016) consideram o fluxo crítico como inexistente, pois o liquor misto de sistemas de tratamento por MBR contém várias macromoléculas com várias cargas, grupos funcionais e tamanhos, que interagem com a membrana assim que o liquor misto entra em contato com a membrana e seguem se depositando e reagindo com a camada de torta inicialmente formada ainda que o fluxo pela membrana tenha sido interrompido. Assim, o depósito na membrana pode ocorrer gradualmente para fluxos extremamente baixos e desse modo a forma fraca de determinação de fluxo crítico não existiria em sistemas MBR.

Diante do exposto, ainda que existam diversas limitações e divergências entre a definição de fluxo crítico, a determinação do fluxo crítico foi adotada como proposto por Le Clech et al. (2003) e Field et al. (1995), a qual mostrou-se mais adequada para sistemas de MBR.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido sob três aspectos: a determinação da composição e síntese das membranas modificadas; a operação do sistema de tratamento por MBR com membranas modificadas e membranas disponíveis comercialmente e a operação do sistema de MB-MBR com membranas modificadas, de acordo com o diagrama apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Diagrama das etapas de desenvolvimento da pesquisa com as análises realizadas em cada etapa.

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

4.1. SÍNTESE DAS MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO MODIFICADAS

Algumas membranas poliméricas modificadas foram desenvolvidas no Centro Internacional de Referência em Reúso de Água (CIRRA) na Universidade de São Paulo, como é o caso das membranas em polisulfona (PSU) e em fluoreto de polivinilideno (PVDF). Para o presente trabalho, foram selecionadas as membranas em polietersulfona (PES), que já haviam sido sintetizadas por Mierzwa et al. (2013),

no entanto, algumas modificações na metodologia foram necessárias para que as membranas modificadas fossem colocadas em operação.

Os polímeros como PSU e PES suportam variações de temperatura, são resistentes aos ataques químicos que ocorrem durante a sanitização e toleram variações de pH entre 1 e 13 (MIERZWA et al., 2013; CHERYAN, 1998). As membranas poliméricas em PVDF também são resistentes ao cloro e apresentam elevada resistência mecânica e térmica, no entanto são bastante hidrofóbicas (PRINCE et al., 2012), daí a necessidade de modificações internas e/ou na superfície das membranas. As estruturas químicas dos polímeros PSU, PVDF e PES podem ser observadas na Figura 6.

Figura 6 - Estrutura química dos polímeros PES, PSf e PVDF.

Fonte: Mierzwa (2015).

A modificação nas membranas em PES utilizadas na presente pesquisa baseou-se na adição de nanopartículas de um argilomineral, a montmorilonita argila-bentonite (Marca SIGMA-ALDRICH), durante a síntese das membranas. As membranas avaliadas foram do tipo placa plana e foram sintetizadas pelo método de inversão de fases.

Para a síntese pelo método de inversão de fases, utilizou-se n-metil-pirrolidona (NMP), com teor de 99,5% (Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.), como solvente e água desmineralizada como não solvente. A água desmineralizada foi obtida a partir de uma unidade de osmose reversa de duplo passo (Invict RO-DP 50) instalada nas dependências do CIRRA, sendo a condutividade inferior a

$1,0 \pm 0,5 \mu\text{S/cm}$. A argila foi adicionada à solução polimérica aos poucos para melhor dispersão, juntamente com um formador de poros, o óxido de polietileno (PEO) (Marca SIGMA-ALDRICH), com peso molecular de $100.000 \text{ g.mol}^{-1}$ (SIGMA-ALDRICH, 2015).

Para que a melhor composição de membrana fosse definida, foram avaliadas adições de argila que variaram de 1 a 4% em relação à massa de polímero utilizado para a produção da solução que deu origem às membranas e mais 2 e 4% de formador de poros PEO, também em relação à massa de polímero utilizado.

A seleção da melhor composição para a produção das membranas a serem utilizadas nos sistemas MBR e MB-MBR foi baseada na membrana que obteve maior permeabilidade para água desmineralizada e poros mais longos em sua estrutura observada por microscopia eletrônica de varredura.

Para determinar a permeabilidade das membranas modificadas, utilizou-se uma célula de teste, com fluxo em paralelo (*cross flow*) e área retangular de 77 cm^2 . A unidade utilizada para os ensaios de permeabilidade pode ser observada na Figura 7. Nas Figuras 8 e 9 podem ser observados um esquema do funcionamento da unidade e da célula de teste de fluxo tangencial, respectivamente. Os ensaios foram realizados com água desmineralizada e tiveram duração de 1 hora, sendo as vazões registradas a cada 5 minutos. Para cada composição das membranas, foram analisadas sete amostras para a determinação da permeabilidade.

Figura 7 - Unidade utilizada para determinação da permeabilidade das membranas.

Fonte: Produzida pelo autor (2016).

Figura 8 - Esquema da unidade de determinação de permeabilidade.

Fonte: Adaptado de Pucca (2010).

Figura 9 - Esquema da célula de teste de fluxo tangencial.

Fonte: Adaptado de Pucca (2010).

Inicialmente, o polímero e argila utilizados na solução eram pesados, as relações em massa estabelecidas e o processo de síntese das membranas tinha início. No entanto, verificou-se que as membranas sintetizadas após a secagem do polímero e argila em estufa tiveram melhor permeabilidade.

Desse modo, o polímero e argila utilizados na solução passaram por etapa de secagem com duração de 24 horas em estufa, 100 °C. A solução formada por

solvente, polímero, formador de poros e argila foi mantida sob agitação (205 rpm), em temperatura ambiente (25 °C), por 20 horas.

A agitação da solução teve a função de garantir a mistura completa da solução, houve uso de ultrassom por 15 minutos para que a solução passasse pelo processo de desgaseificação, como modo de prevenir a formação de bolhas na solução e, conseqüentemente, furos nas membranas.

Após período de desgaseificação a solução seguiu em repouso por 24 horas para posterior espalhamento, o qual foi realizado com auxílio de uma mesa espalhadora. A solução foi espalhada sobre placas de vidro preparadas previamente com suporte em um não tecido em poliéster, peso base: $\sim 85 \text{ g.m}^{-2}$, vazão de ar: menor que $20 \text{ L m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ e espessura de 150 micrometros (Marca: Rising Sun Membrane Technology). O suporte utilizado teve a função de garantir resistência mecânica à membrana (Figura 10).

Figura 10 - Mesa espalhadora com placa de vidro preparada com não tecido para receber a solução formadora de membrana.

Fonte: Produzida pelo autor (2016).

As membranas foram espalhadas com espessura de 130 μm . Após o espalhamento, a placa foi mantida em banho para inversão de fase por 2 minutos. Após banho de

inversão de fase, as membranas sintetizadas foram mantidas em água desmineralizadas por mais 24 horas para garantir que todo o solvente migrasse das membranas para a água. As membranas seguiram para repouso, por 24 horas, em solução de álcool isopropílico, com teor de 99,5% (Marca Labsynth), e glicerina padrão analítico (Marca Casa das Essências), sendo 30% do volume destinado à glicerina, a qual teve a função de manter os poros íntegros após a volatilização do álcool e água (PORTER, 1990).

Para a etapa de secagem, as membranas foram mantidas entre placas de vidro por mais 24 horas para que a secagem ocorresse sem que houvesse deformação das membranas.

Um fluxograma do processo de síntese das membranas poliméricas modificadas pode ser observado na Figura 11.

Embora a etapa de síntese das membranas tenha sido concluída, esse processo se repetiu por algumas vezes para que houvesse substituição de membranas danificadas durante a operação dos sistemas de tratamento.

Figura 11 - Fluxograma do processo de síntese de membranas modificadas.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Na Tabela 1 estão relacionados os equipamentos utilizados no processo de síntese das membranas modificadas, bem como as etapas em que foram utilizados.

Tabela 1 - Equipamentos utilizados para a síntese das membranas modificadas.

Etapa	Equipamento	Marca	Modelo
Preparo da solução polimérica	Balança semi-analítica	Shimadzu	UX6204
	Balança analítica	Shimadzu	AUX220
	Estufa	BrasDonto	Mod1
	Capela para exaustão de gases	ProjLab	
	Dessecadores		
	Ultrassom	Elmasonic	S30H
	Agitador Magnético	Ika	RW20
	Banho Termostático	Quimis	Q218-2
	Vidraria para laboratório (provetas, beckers, funis)		
Espalhamento	Indicadores de temperatura e pressão		
	Desumidificador de ar	Arsec	160
	Máquina aplicadora de filme	Elcometer	K4340M10
	Aplicador ajustável de filme	Elcometer	3530
	Banho maria para inversão de fase	Precitherm	C10BE
	Banho de enxague		
	Equipamento de osmose reversa duplo passo	Invict	RO-DP 50
Secagem	Placas de vidro		
Avaliação das membranas prontas	Microscópio Eletrônico de Varredura	FEI	Quanta 600

Fonte: Elaborado pelo autor (2016)

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

Amostras das membranas modificadas sintetizadas pelo grupo de pesquisa no CIRRA e de membranas comerciais foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para que a estrutura dos poros das membranas fosse avaliada. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

As análises de MEV foram realizadas em microscópio Quanta 600 FEG (Marca: FEI), equipado com espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS)

Quantax 400 (tecnologia SDD – SiliconDrift Detector) e software Sprit, marca Bruker. A rotina de trabalho estipulada compreendeu a coleta de imagens de elétrons secundários e voltagem de aceleração (HV) de 10 kV. Todas as amostras de membranas foram revestidas com um sistema de revestimento modular de alto vácuo (BAL-TEC MED 020), resultando numa camada de platina com cerca de 10 nm, após 120-160 s de deposição em 43 mA de corrente. As amostras foram distribuídas em fita dupla face de carbono e fixadas em suporte próprio para MEV.

As membranas comerciais selecionadas para esse estudo foram de ultrafiltração (espessura: 110 a 140 μm ; poro: 0,1 μm – dados fornecidos pelo fabricante), adquiridas da empresa ANOW Hangzhou Anow Microfiltration Co., Ltd. As membranas modificadas utilizadas foram também de ultrafiltração, com espessura variando de 110 a 130 μm e poro de 0,01 μm .

Diveros autores consideram a medida de poro de 0,1 μm o limite para a classificação das membranas como de ultrafiltração ou microfiltração, sendo assim, a membrana comercial poderia ser classificada como de ultra ou de microfiltração, sendo no presente estudo, classificada como uma membrana de ultrafiltração (MULDER, 2003). Embora o tamanho dos poros das membranas modificadas não tenha sido mensurado, eles foram estimados com base no tamanho das partículas do formador de poros utilizados na síntese das membranas modificadas, resultando em poros com 0,01 μm .

4.3.MONTAGEM DOS REATORES

PREPARO DOS CASSETES DE MEMBRANAS

Após a síntese das membranas, teve início a montagem dos módulos que formaram os cassetes de membranas dos reatores de MBR e MB-MBR.

Os módulos foram montados a partir de placas de PVC, as quais foram previamente lavadas com Extran e enxaguadas com água e álcool. Espaçadores foram colados

nas placas de PVC para que o permeado percolasse pela placa e fosse conduzido ao tanque de permeado com o auxílio das bombas peristálticas. Sobre os espaçadores foram coladas as membranas com cola epoxi (Figura 12). Cada placa possuía as dimensões de 21 cm por 30 cm, recebendo membranas nas duas superfícies.

Figura 12 - Placa de PVC com espaçador e cola epoxi para receber a membrana.

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

As placas de PVC que receberam as membranas foram prensadas utilizando estruturas de madeira encapadas com papel alumínio para evitar que a cola de uma placa danificasse as membranas da outra placa (Figura 13).

Figura 13 - Etapa de colagem das membranas
(A – Estrutura de madeira para evitar danos pela colagem; B – Prensamento para garantir que toda a extremidade da membrana ficasse vedada).

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

As etapas de confecção dos módulos de membrana, ou seja, colagem de membranas nas placas de PVC foi repetida para as membranas comerciais e membranas modificadas. As membranas foram coladas nas duas faces das placas de PVC.

As placas foram mantidas prensadas por 24 horas para garantir a cura da cola e completa vedação. Os módulos prontos podem ser observados na Figura 14.

Figura 14 - Módulos de membranas do tipo placa plana.

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

Após a etapa de colagem, teve início o preparo do cassete de membranas. Houve a necessidade de desenvolvimento de um cassete, pois os cassetes disponíveis comercialmente não permitiam a aplicação das membranas modificadas.

Sendo assim, um cassete de membranas foi projetado exclusivamente para receber os módulos de membranas modificadas e de membranas comerciais, com 50 cm de altura, 22 cm de profundidade e 30 cm de largura. A perspectiva do cassete desenvolvido pode ser observada na Figura 15.

Figura 15 - Perspectiva do cassete desenvolvido para receber os módulos de membranas.

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

Depois que os módulos foram montados para as membranas modificadas e comerciais, os cassetes confeccionados em acrílico foram montados e podem ser observados na Figura 16. Cada cassete de membranas recebeu 16 módulos de membranas.

Figura 16 - Cassete de membranas.

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

O cassete de membranas produzido em acrílico não possuía espaço para uso de aeradores disponíveis comercialmente para sistemas de tratamento de esgoto, por esse motivo todo o sistema de aeração dos sistemas MBR e MB-MBR foi feito com pedras porosas formadoras de cortina de bolhas de modo a ocupar menor volume no reator. As pedras porosas foram fixadas no fundo dos reatores.

Na Figura 17 pode ser observado o cassete de membranas no reator MBR com os módulos de membranas com (Figura 17 A) e sem (Figura 17 B) o sistema de aeração ativado para avaliar o comportamento das bolhas produzidas pelo sistema de aeração.

Figura 17 - Cassete de membranas com (A) e sem (B) aeração no reator de MBR.

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

O sistema de aeração teve como função prevenir o acúmulo de depósito na superfície das membranas e fornecer oxigênio para o pleno desenvolvimento da biomassa, de acordo com a demanda específica de aeração (DEA) para membranas do tipo placa plana, a qual é definida como o fluxo de ar necessário para remover depósitos da superfície das membranas por cisalhamento e varia de 0,18 a 0,60 m³ de ar.m⁻² de membrana/hora (JUDD, 2011).

Desse modo, a vazão de ar necessária para aeração de 2,8 m² de membrana em cada cassete de membranas foi de 14 L.min⁻¹, conforme Equação (1) (JUDD, 2011).

$$DEA_{\text{área}} = \frac{Q_{\text{ar}}}{\text{Area}_{\text{membrana}}} \quad (1)$$

Sendo fornecido um DEA de $0,3 \text{ m}^3 \text{ de ar.m}^{-2} \text{ de membrana.hora}^{-1}$. A vazão de ar foi mantida constante por meio de rotômetros de ar. Com os cassetes de membranas montados, teve início a partida dos sistemas biológicos de MBR e MB-MBR.

CARACTERIZAÇÃO DO AFLUENTE UTILIZADO

As unidades piloto foram abastecidas por esgoto doméstico oriundo do Conjunto Residencial da Universidade de São Paulo (CRUSP) e do Restaurante Central. O CRUSP possui capacidade para 1.144 pessoas e o Restaurante Central produz 7.800 refeições por dia entre café da manhã, almoço e jantar (SAS, 2016).

O esgoto doméstico bruto era recalcado da rede coletora de esgoto por uma unidade elevatória até o Centro Tecnológico de Hidráulica, onde havia o tratamento preliminar, composto por grade mecânica, caixa separadora de areia e calha Parshall (Figura 18).

Figura 18 – Unidade de Tratamento Preliminar

Fonte: Elaborado pelo autor (2016).

Após o tratamento preliminar, o esgoto foi bombeado para um reservatório de 1.000 L, que atuou como tanque de equalização e supriu a alimentação das unidades pilotos em caso de problemas, de modo a reduzir as interrupções no abastecimento de esgoto (Figura 19). A partir do tanque de equalização, a alimentação das unidades piloto MBR e MB-MBR foi realizada por gravidade.

Figura 19 – Tanque de equalização para alimentação das unidades piloto de MBR e MB-MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2016).

O esquema de alimentação das unidades de tratamento pode ser observado na Figura 20.

Figura 20 - Esquema da alimentação dos sistemas de tratamento MBR e MB-MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2016).

As principais características quanto à qualidade do esgoto, após pré-tratamento, utilizado para alimentação das unidades piloto podem ser verificadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais características do afluente das unidades piloto de MBR e MB-MBR.

Parâmetros*	Concentração (mg.L ⁻¹)	Desvio Padrão
DQO	832	± 489
DBO ₅	539	± 192
COT	89,6	± 23,5
NTK	96	± 36
Nitrogênio amoniacal	59	± 13
Fósforo	6	± 1,4
Alcalinidade	269	± 65

* Médias verificadas no afluente durante o período de monitoramento das unidades.

Fonte: Elaborado pelo autor (2016).

UNIDADES PILOTO

A operação dos sistemas MBR e MB-MBR em baixa razão Alimento/Microrganismo pode causar algumas mudanças no metabolismo bacteriano devido à limitação do substrato como: perda de biomassa por decaimento endógeno, lise celular e predação. A tecnologia de separação por membranas pode selecionar bactérias não formadoras de flocos e modificar a natureza e estrutura do floco biológico. Assim, os reatores foram dimensionados com base no Activated Sludge Model, nº 2 (HENZE et al., 2000) de acordo com as Equações (2), (3), (4) e (5), para estimar a concentração final de DQO, vazão de descarte de lodo e volume do reator.

$$S_s = \frac{K_S(1+\theta \cdot b_{L,H})}{\theta \cdot (\mu_{Hmax} \cdot f_{OXH} - b_{L,H}) - 1} \quad (2)$$

$$\theta = \frac{V \cdot X_{BH}}{Q_w \cdot X_{BH}} = \frac{V}{Q_w} \quad (3)$$

$$f_{OXH} = \left(\frac{S_o}{K_{O,H} + S_o} \right) \quad (4)$$

$$V = \frac{Y_H \cdot \theta \cdot Q \cdot (S_o - S_s)}{X_{BH} \cdot (1 + \theta \cdot b_{L,H})} \quad (5)$$

em que, V é o volume do reator (m^3); X_{BH} é a concentração de biomassa heterotrófica ($mg\ DQO.L^{-1}$) sendo adotada a relação entre DQO e massa de sólidos em suspensão voláteis (SSV) igual a $1,42\ mg\ DQO.mg.SSV^{-1}$, pela qual X_{BH} foi determinada. A constante de decaimento endógeno para bactérias heterotróficas, $b_{L,H}$ (h^{-1}), teve o valor corrigido para $20\ ^\circ C$, sendo o valor de $b_{L,H}$ utilizado igual a $0,0025\ h^{-1}$ (METCALF; EDDY, 2016).

A produção de detritos foi estimada segundo a Equação (6).

$$X_{DH} = \theta \cdot f'_D \cdot b_{L,H} \cdot X_{BH} \quad (6)$$

O consumo de oxigênio e a vazão de ar necessária foram estimados, segundo as Equações (7), (8) e (9).

$$CO = Q \cdot (S_o - S_s) \cdot \left[1 - \frac{Y_H \cdot (1 + f_D' \cdot \theta \cdot b_{L,H})}{1 + \theta \cdot b_{L,H}} \right] \quad (7)$$

$$Q_{Ar} = \frac{CO \cdot 100}{f_{O_2 \text{ Ar}} \cdot \rho_{ArT} \cdot \eta_{tAr}} \quad (8)$$

$$\rho_{ArT} = \frac{P_{atm} \cdot 28,84}{R \cdot T} \quad (9)$$

em que, $f_{O_2 \text{ Ar}}$ foi de 0,21, a temperatura em Kelvin, R igual a $0,082 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ e η_{tAr} adotado em 10%.

Embora os sistemas não tenham sido dimensionados para que ocorresse a desnitrificação, a nitrificação ocorreu de acordo com as equações que determinaram a concentração de amônia no reator e alcalinidade, segundo as Equações (10) e (11).

$$S_{NH} = \frac{K_{NH}(1 + \theta \cdot b_{L,A})}{\theta \cdot (\mu_{Amax} \cdot f_{OX_A} - b_{L,A}) - 1} \quad (10)$$

$$S_{ALC} = -\frac{V}{Q} \cdot \left[\frac{i_{N/XB} \cdot X_{BH} \cdot Y_A \cdot (1 + \theta \cdot b_{L,H}) + X_{BA} \cdot (i_{N/XB} \cdot Y_A + 2) \cdot (1 + \theta \cdot b_{L,A})}{14 \cdot Y_A \cdot \theta} \right] \quad (11)$$

Os principais coeficientes estequiométricos e cinéticos utilizados para dimensionamento dos sistemas MBR e MB-MBR são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Coeficientes estequiométricos e parâmetros cinéticos para dimensionamento de sistemas MBR e MB-MBR.

Símbolo	Unidades	Valores		
		15°C	20°C	25°C
Coeficientes estequiométricos				
Y _H	Produção de biomassa em função da DQO consumida (mg DQO _{formada} /mg DQO _{remov})	0,6		
f' _D	Produção de detritos (mg DQO _{detritos} /mg DQO _{biomassa})	0,08		
i _{N/XB}	Quantidade de nitrogênio na biomassa (mg N/mg DQO _{biomassa})	0,07		
Y _A	Produção de biomassa em função do N oxidado (mg DQO _{formada} /mg N _{oxidado})	0,24		
Parâmetros cinéticos				
μ _{Hmax}	Constante de produção máxima de biomassa heterotrófica (h ⁻¹)	0,17	0,25	0,37
K _S	Constante de saturação para meia velocidade de oxidação de substrato (mg DQO.L ⁻¹)	20		
K _{O,H}	Constante de limitação de oxigênio para bactérias heterotróficas (mg O ₂ /L)	0,2		
b _{L,H}	Constante de decaimento endógeno para bactérias heterotróficas (h ⁻¹)	0,002	0,0025	0,003
K _{NH}	Constante de saturação para meia velocidade de oxidação de amônia (mg N/L)	0,519	1,0	1,925
b _{L,A}	Constante de decaimento endógeno para bactérias autotróficas (h ⁻¹)	0,005	0,006	0,008

Fonte: Henze (2000).

Os reatores foram dimensionados inicialmente para uma concentração de sólidos em suspensão totais em torno de 8.000 mg.L⁻¹, para vazão de permeado de 0,015 m³.h⁻¹, DQO afluente igual a 862 mg.L⁻¹ e concentração de NTK afluente de 40 mg.L⁻¹. Os resultados obtidos por meio de cálculos para dimensionamento podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores obtidos para dimensionamento dos reatores (temperatura a 20 °C).

Parâmetro	Valor calculado	Unidade
S_O	862	g.m^{-3}
TRS	20	dias
$X_{BHaerob}$	8.000	g.m^{-3}
S_S	0,4	g.m^{-3}
V_{aerob}	0,149	m^3
S_{NH}	0,25	g.m^{-3}
CO_{DQO}	$9,06 \times 10^{-3}$	Kg.h^{-1}
Q_{Ar}	0,369	$\text{m}^3.\text{h}^{-1}$
$S_{ALCaerob}$	-154,49	$\text{g de CaCO}_3.\text{m}^{-3}$

Fonte: Elaborado pelo autor (2016).

Inicialmente foi prevista a operação do reator com 8.000 mg.L^{-1} de sólidos em suspensão, o que resultou em um, reator com volume de 149 L. Quando os sistemas atingiram a condição de operação de equilíbrio, ou seja, com a concentração de sólidos em suspensão totais em torno de 12.000 mg.L^{-1} para o sistema MBR, por exemplo, o volume do reator poderia ser otimizado e operar com volumes menores, de 106 L.

Assim, o volume do reator biológico de MBR foi adotado em 144 L e o volume do reator de MB-MBR em 199 L, sendo que 30% foi ocupado por mídias plásticas. Um esquema dos reatores de MBR e MB-MBR podem ser observados na Figura 21.

Figura 21 - Esquema dos reatores MBR e MB-MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2016).

A sucção do efluente tratado ocorreu por meio de bombas peristálticas, com a vazão que pode variar entre 4 e 140 L.h⁻¹ (Marca: Provitec, Modelo: OP 5000 TX-D) conectadas aos coletores do cassete de membranas.

As unidades piloto de tratamento por MBR e MB-MBR foram montadas no Centro Internacional de Referência em Reúso de Água (CIRRA) na Universidade de São Paulo.

Na Tabela 5 podem ser observados os parâmetros de operação adotados no presente estudo.

Tabela 5 - Condições de operação dos sistemas de tratamento por MBR e MB-MBR.

Parâmetro	MBR	MB-MBR
Concetração de biomassa no reator (mg.L ⁻¹)	8.820 (±3186)*	10.553 (±2212)**
Relação A/M (g DBO ₅ /g SSV.d)	0,3*	0,2
Vazão de ar (m ³ .h ⁻¹)	0,84	1,2
Tempo de retenção de sólidos (d)	23***	23***
Tempo de detenção hidráulico (h)	9	13
Vazão de permeado (L.h ⁻¹)	15	10,5
Taxa de carregamento orgânico (kg DQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	2,45	0,930
Vazão de descarte de lodo (L.d ⁻¹)	6***	6***

* Entre 90 e 188 dias de operação. ** Após 140 dias de operação e incluindo a biomassa presente nas mídias plásticas. *** Sendo descartados entre 4 e 8 Litros de lodo por dia, após as condições estacionárias terem sido atingidas, de acordo com a variação na concentração de sólidos no liquor misto.

Fonte: Elaborado pelo autor (2016).

Nas Figuras 22 e 23 são apresentados os fluxogramas de processo das unidades piloto de MBR e MB-MBR, respectivamente.

Figura 22 - Fluxograma do Sistema MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Figura 23 - Fluxograma do Sistema MB-MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

As unidades piloto foram equipadas com sistema de aquisição de dados *online* por meio de *Data Logger* (Marca: Novus), sistema de controle de pH composto por sensor de pH e bomba dosadora (Marca: Etatron, Modelo: E.Co.pH) de hidróxido de sódio mantendo o pH nos tanques de reação em torno de 7,0, sensores para monitoramento de temperatura (Marca: NAKA, Modelo: T), Pressão (Marca: Gulton, Modelo: GTP 1000) e vazão (Marca: Burket, Modelo 8611). Na Figura 24 pode ser observada a interface dos equipamentos de monitoramento das unidades piloto com o usuário.

Figura 24 – Interface de monitoramento com usuário.

Fonte: Elaborado pelo autor (2016).

Para efeito de comparação do desempenho das membranas modificadas e comerciais, no sistema MBR, as membranas foram instaladas no mesmo reator, com dois conjuntos de separação por membranas, um para as membranas modificadas e outro para as membranas comerciais. Após o período de operação do sistema MBR com duas membranas distintas, optou-se por colocar o sistema MB-MBR em operação apenas com membranas modificadas.

O reator com crescimento de biomassa aderido (MB-MBR) teve uma parte de seu volume preenchido com mídias plásticas. Embora a literatura recomende preenchimento de 50 a 60% do volume do reator com as mídias plásticas (METCALF; EDDY, 2016), o volume mais adequado verificado para o sistema de

MB-MBR foi de 33,3% do volume do reator, pois nessa proporção as mídias são movimentadas pela aeração.

Na Figura 25 pode ser observado o reator MB-MBR com as mídias plásticas em suspensão.

Figura 25 - Preenchimento do reator de MB-MBR com mídias plásticas.

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

As mídias plásticas utilizadas, em polipropileno de alta densidade e com área específica de $650 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ (Figura 26) foram doadas pela BioWater Technology (BioWater™ Biofilm carrier HS Code 8421.99.00).

Figura 26 – Imagem e esquema dos carreadores utilizados no sistema MB-MBR.

Fonte: BioWater Technology.

As mídias plásticas tinham dimensões de 15 x 15 mm e profundidade de 5 mm e eram subdivididos em nove células para promover maior adesão de biofilme e maior concentração de biomassa.

PARTIDA DOS SISTEMAS MBR E MB-MBR

Para o sistema de MBR foi utilizado como inóculo o lodo proveniente do tanque de aeração de um sistema de tratamento por lodos ativados de esgoto doméstico doado pela SABESP, ETE – Barueri, com concentração de sólidos em suspensão totais de 3.000 mg.L^{-1} e $2.760 \text{ mg SSV.L}^{-1}$, sendo a relação SSV/SST de 0,92, retratando grande presença de biomassa no lodo. Metade do volume do reator foi preenchido com o inóculo e o restante do volume foi preenchido com o afluente.

O cassete de membranas foi inserido no reator e houve operação sem descarte de lodo até que a concentração de sólidos em suspensão voláteis (SSV) no liquor misto aumentasse. O sistema MBR foi operado sem que houvesse descarte de lodo até que a concentração de SSV estivesse em torno de 12.000 mg.L^{-1} , o que ocorreu após cerca de 90 dias de operação. A partir desse período o sistema operou por mais 90 dias.

Com o lodo descartado da unidade de MBR, o sistema MB-MBR foi inoculado e passou por 20 dias operando em batelada, com adição do material de enchimento. O cassete de membranas foi inserido no reator e teve início a operação do sistema em fluxo contínuo por cerca de 130 dias.

Com o intuito de promover a maior mistura no biorreator, remover partículas depositadas na superfície da membrana e providenciar oxigênio para o crescimento da biomassa, foi fornecida aeração de modo contínuo com o uso de compressor de ar e difusores.

O sistema MBR operou com $1,4 \text{ m}^2$ de área de membrana comercial e $1,4 \text{ m}^2$ de área de membrana modificada, enquanto o sistema MB-MBR operou com $2,8 \text{ m}^2$ de área de membrana modificada.

4.4. AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DAS UNIDADES

O desempenho das unidades de tratamento por MBR e MB-MBR foi avaliado de acordo com a qualidade dos permeados produzidos e segundo o desempenho das membranas.

A qualidade dos permeados foi monitorada de acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 6, na qual podem ser vistas as variáveis utilizadas durante os experimentos, os respectivos métodos analíticos, ponto de amostragem e a frequência de análise.

Tabela 6 – Métodos utilizados para ensaios laboratoriais.

Parâmetro	Metodologia	Ponto amostrado	Frequência
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	SM20 5520B	Entrada e saída dos reatores	1 X / semana
Demanda bioquímica de Oxigênio (DBO)	SM20 5210 D	Entrada e saída dos reatores	1 X / semana
Carbono orgânico Total (COT)	SM20 5310 B	Entrada e saída dos reatores	1 X / semana
Alcalinidade	SM2320	Entrada dos reatores	1 X / semana
Nitrogênio Amoniacal	SM20 4500 NH3 C	Entrada e saída dos reatores	1 X / semana
Nitrogênio Total Kjeldahl	SM20 4500 N Org B e 4500 NH3 C	Entrada e saída dos reatores	1 X / semana
Fósforo Total	SM20 4500 P E	Entrada e saída dos reatores	1 X / mês
Sólidos Suspensos Totais	SM20 2540 D	Liquor misto	2 X / semana
Sólidos Suspensos Fixos	SM20 2540 E	Liquor misto	2 X / semana

Fonte: Elaborada pelo autor (2016).

Foram realizadas análises para determinar nitrito e nitrato em algumas amostras do afluente e dos permeados do sistema MBR para melhor entendimento dos processos de remoção de nitrogênio, para tal, foi utilizado um cromatógrafo de íons (Marca: Dionex – 100, coluna: ACSR – 2 mm e CSR – 2 mm). Apenas 4 amostras

foram tomadas pois o equipamento esteve em manutenção no período restante do estudo.

Para o sistema MB-MBR, a biomassa aderida foi quantificada após extração do biofilme aderido às mídias plásticas. O material suporte coletado (10 unidades) foi acondicionado em frascos, mantidos sob vibração por 10 minutos, para pré-soltura do material aderido. O restante do material foi raspado com uma escova de uso odontológico e transferido para um *becker*, sendo o volume resultante, medido. Posteriormente, foram realizadas determinações das concentrações de sólidos em suspensão voláteis e sólidos totais.

A microbiologia dos líquidos mistos dos sistemas de tratamento por MBR e MB-MBR foi pontual por meio de observação por microscopia óptica (Microscópio EVOS FL, com câmera acoplada sendo utilizado o software intuitivo EVOS FL). Sendo as amostras coletadas diluídas em fator de 1:10.

Após o período de operação das unidades piloto, algumas amostras das membranas modificadas e comerciais, dos sistemas de MBR e MB-MBR, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura para avaliar a presença de depósito na superfície das membranas (Marca: FEI, Microscópio Quanta 600 FEG). As amostras tomadas, aleatoriamente, passaram por secagem durante 24 horas em estufa a 30 °C

O desempenho das membranas do sistema de MBR e MB-MBR foram avaliados quanto ao fluxo de permeado produzido ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$), permeabilidade das membranas ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$) e resistência à filtração (m^{-1}).

O controle de depósitos na superfície das membranas foi feito de modo contínuo por cisalhamento causado pela passagem de bolhas de ar pelos cassetes de membranas e intervalos de relaxamento de sucção das membranas. O tempo de filtração e relaxamento foi de 9 e 1 minutos, respectivamente.

A integridade das membranas foi averiguada por monitoramento da turbidez e da pressão transmembrana.

ESTIMATIVA DA DENSIDADE DE BACTÉRIAS HETEROTRÓFICAS

Com o intuito de investigar a capacidade de rejeição das membranas utilizadas nos sistemas de tratamento por MBR e MB-MBR, foram realizadas análises para determinação da densidade de bactérias heterotróficas.

Esse ensaio foi realizado em amostras do afluente e em amostras dos permeados produzidos pelas membranas modificadas e comerciais para o sistema MBR e de amostras do permeado das membranas modificadas do sistema MB-MBR. Foram analisadas duas amostras, apenas com o intuito de investigação.

Esse ensaio baseou-se na inoculação das amostras e suas diluições em placas com poços de fácil contagem e posterior adição do meio de cultura ágar que se misturou à amostra produzindo o crescimento de colônias.

As colônias formadas em pares, cadeias, grupamentos ou em células unitárias foram todas incluídas no termo “unidades formadoras de colônias” (UFC).

O substrato foi dissolvido em água destilada esterilizada e a cada análise foi adicionado 9 mL de substrato e 1 mL de amostra ao centro da placa. Amostra e substrato foram distribuídos uniformemente, desprezando-se o excesso e em seguida, as placas foram incubadas em estufa bacteriológica a 35°C ($\pm 0,5^\circ\text{C}$) por 48 horas.

As amostras positivas foram detectadas pela formação de células com fluorescência quando expostas à luz UV de 6 W, ondas longas de 366 nm. A determinação do NMP de bactérias heterotróficas foi realizada de acordo com a tabela de conversão presente no kit de análise, baseado no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – Method 9215 B – Pour Plate (APHA, 2004).

ESTIMATIVA DE COLIFORMES TOTAIS E ESCHERICHIA COLI

A estimativa do número mais provável de coliformes totais e *Escherichia coli* foi motivada por servir como uma investigação para avaliar a possibilidade de reúso do

permeado produzido pelas unidades de tratamento de esgoto doméstico, por isso esse ensaio foi realizado em apenas duas amostras.

Foram tomadas amostras do afluente e dos permeados produzidos nos sistemas MBR e MB-MBR para a determinação do número mais provável de coliformes totais e *Escherichia coli*. Para tal experimento, foram utilizados kits Colilert (sistema patenteado por IDEXX Laboratories), o qual utiliza um substrato enzimático que quantifica simultaneamente *C. totais* e *E. coli*.

Para quantificação dos coliformes totais e *Escherichia coli* foi utilizado o sistema Quanti-Tray, que é composto por frascos estéreis graduados com capacidade para 100 mL, flaconetes com meio de cultura, cartelas estéreis com 97 cavidades e seladora Quanti-Tray, marca IDEXX.

O resultado de coliformes totais e *Escherichia coli* foi obtido simultaneamente. A presença de coliformes totais foi confirmada pela alteração da coloração do meio, de incolor para amarelo. A presença de *Escherichia coli* foi confirmada através da ação da enzima β -glucoronidase, caracteristicamente produzida por *Escherichia coli* no substrato 4-metilumbeliferil- β -D-glucoronídeo (MUG); quando o MUG foi degradado, o produto resultante 4-metilumbeliferona apresentou fluorescência azul sob luz ultravioleta (COVERT et al., 1989; SILVA et al., 2000).

A mistura foi distribuída em cartelas Quanti-Tray, as cartelas foram seladas e incubadas em estufa bacteriológica a 35°C ($\pm 0,5^\circ\text{C}$), por 24 horas.

Amostras positivas para coliformes totais foram identificadas visualmente pela coloração amarelada do meio de cultura.

A determinação de NMP para coliformes totais foi de acordo com tabela presente no método Colilert, baseado no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – Method 9221 (APHA, 2004).

4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES DE SUBSTÂNCIAS POLIMÉRICAS EXTRACELULARES (SPE) E PRODUTOS MICROBIANOS SOLÚVEIS (PMS)

A parcela do liquor misto correspondente às SPE (Substâncias Poliméricas Extracelulares) é formada basicamente por uma matrix constituída por proteínas e carboidratos, cuja função é manter os micro-organismos agrupados. A SPE tem a função de promover a formação dos flocos por adesão de microrganismos, permitindo a formação de interstícios pelos quais os substratos chegam até os microrganismos localizados nas camadas mais internas do floco (BITTON, 2005).

É sabido que em sistemas de tratamento biológicos são produzidos diversos compostos oriundos das atividades dos microrganismos envolvidos no processo de tratamento. Esses produtos originados das atividades metabólicas dos microrganismos contribuem fortemente para a formação de depósitos nas membranas em sistemas que combinam tratamentos biológicos e processos de separação por membranas, por isso a necessidade da caracterização de SPE e SMP presentes no liquor misto. Pela característica associada à formação de flocos, pode-se inferir que as SPE responsáveis por este fenômeno são hidrofóbicas nas condições predominantes no reator biológico, principalmente em relação ao pH. Desta forma, a PMS deve representar uma fração menos significativa dos biopolímeros presentes (LOOSDRECHT et al., 1897).

Segundo Lovatel (2011) há diversas metodologias analíticas empregadas para extração e caracterização das frações de SPE sem que uma normatização tenha sido estabelecida, o que torna a comparação de resultados difícil.

Para o presente estudo, foi adotada a metodologia proposta por Le-Clech (2006), a qual preconiza a extração de PMS de uma amostra de 100 mL do liquor misto por centrifugação (5.000 G por 10 minutos, a 4°C), seguida de filtração do sobrenadante em filtro de 0,8 µm. O carbono orgânico total do filtrado foi analisado e o resultado correspondeu à parcela de PMS (LE-CLECH et al., 2006).

Para análise da parcela de SPE, o acumulado após a centrifugação foi ressuspenso em 100 mL de água desmineralizada e passou por aquecimento (80°C, por 10 min), em seguida houve nova centrifugação (7.000 G por 10 minutos) seguida de filtração em filtro de 0,8 µm. O carbono orgânico total do filtrado foi analisado e o resultado correspondeu à parcela de SPE (LE-CLECH et al., 2006).

Um fluxograma da análise de PMS e SPE proposto por Le-Clech (2006) pode ser observado na Figura 27.

Figura 27 - Fluxograma do processo de extração de PMS e SPE extraível.

Fonte: Le-Clech (2006) modificado.

4.6.DETERMINAÇÃO DA HIDROFOBICIDADE RELATIVA DO LIQUOR MISTO

A determinação da hidrofbicidade relativa do lodo foi realizada pelo fato de muitos dos produtos constituintes do liquor misto possuírem baixa solubilidade em água, principalmente os produtos formadores da SPE (GARCIA BECERRA et al., 2010). Assim, o método para determinar as parcelas hidrofílicas e hidrofóbicas do liquor misto foi proposto de modo a complementar as respostas obtidas com a determinação das parcelas de PMS e SPE.

A análise da hidrofbicidade do lodo partiu do princípio de que a extração alcalina, principalmente com solução de NaOH, ioniza grupos carregados de proteínas e polissacarídeos, aumentando a repulsão dos componentes da matriz polimérica formadora dos flocos, aumentando a solubidade. Embora o método de extração

alcalina seja bastante efetivo, acaba por induzir extensivamente a lise celular (BITTON, 2005). No entanto, é muito efetiva para a extração de proteínas (GARCIA BECERRA et al., 2010).

Desse modo, a determinação da hidrofobicidade relativa do lodo baseou-se nas concentrações de carbono orgânico total (COT) verificadas após extrações ácidas, neutras e alcalinas de amostras de liquor misto das unidades de tratamento por MBR e MB-MBR.

O procedimento proposto para a avaliação da hidrofobicidade do lodo seguiu o seguinte protocolo:

1. Análise de sólidos no liquor misto para correlacionar a concentração de COT hidrofóbico com a massa de lodo.
2. Foram centrifugadas três amostras de liquor misto de 100 mL por 10 minutos.
3. As três parcelas sólidas resultantes da centrifugação das amostras de liquor misto foram ressuspensas, sendo uma amostra em 100 mL de solução de ácido sulfúrico (0,01 M); uma amostra em 100 mL de água desmineralizada e outra amostra ressuspensa em 100 mL de solução de hidróxido de sódio (0,01 M).
4. As soluções resultantes da ressuspensão foram agitadas por 10 minutos.
5. As amostras ressuspensas em soluções ácida, neutra e alcalina foram centrifugadas por 10 minutos.
6. Foram realizadas análises de COT do sobrenadante de cada amostra centrifugada, sendo necessária uma diluição de 1:10 para a amostra alcalina e filtração de todas as amostras para evitar danos ao equipamento de análise de COT.
7. A parcela de COT obtida da solução ácida correspondeu à parcela hidrofílica presente no liquor misto; o COT verificado na solução neutra foi responsável pela parcela anfifílica presente no liquor misto e o COT da solução alcalina correspondeu ao COT total. Para determinar a parcela hidrofóbica presente no liquor misto foi utilizada a Equação 12.

$$COT_{hidrofóbico} = COT_{total} - (COT_{anfifílico} + COT_{hidrofílico}) \quad (12)$$

8. A hidrofbicidade relativa do lodo foi então determinada pela Equação 13.

$$\text{Hidrofbicidade relativa do lodo}_{[mg\ COT/mg\ SST]} = \frac{COT_{hidrofóbico}}{\text{sólidos suspensos totais}} \quad (13)$$

4.7. FILTRABILIDADE DO LIQUOR MISTO

Os ensaios de filtrabilidade para os liquores mistos provenientes das unidades de tratamento por MBR e MB-MBR foram conduzidos com as membranas modificadas e comerciais, com o intuito de avaliar as contribuições das diversas parcelas envolvidas na formação de depósitos e avaliar a interação das membranas com as parcelas do liquor misto quanto à formação dos depósitos.

A contribuição das parcelas envolvidas na formação de depósitos nas membranas foi determinada em termos de resistência à filtração. A avaliação da resistência à filtração foi feita por meio de experimentos com filtração perpendicular, ou *dead-end*, o qual baseiou-se na filtração de um volume conhecido de amostra (200 mL) sob pressão predefinida (0,3 bar), durante 16 minutos, com volume coletado a cada 30 segundos. O esquema para o ensaio proposto pode ser observado na Figura 28.

Figura 28 - Esquema do ensaio de filtrabilidade.

(1 – cilindro de nitrogênio para fornecer a pressão de filtração desejada; 2 – válvula reguladora de pressão; 3 – manômetro; 4 – manômetro redutor de pressão; 5 – célula de proteção do sistema; 6 – célula de filtração; 7 – haste de agitação; 8 – cilindro graduado; 9 – coleta do permeado e 10 – balança para quantificar o permeado em relação ao tempo de filtração).

Fonte: Wang et al. (2009)

A determinação da resistência à filtração foi feita com base no modelo de resistência em série (JUDD, 2011), de acordo com as Equações 14 a 17.

$$J = \frac{Q_p}{A_m} \quad (14)$$

$$J_p = \frac{J}{\Delta P_t} \quad (15)$$

$$R_t = \frac{\Delta P_t}{\mu \cdot J} \quad (16)$$

$$R_t = R_m + R_p + R_f \quad (17)$$

em que, J é o fluxo de permeado produzido ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$), J_p é a permeabilidade das membranas ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$); μ é a viscosidade do permeado (Pas.s); R_t é a resistência total (m^{-1}); R_m é a resistência intrínseca da membrana (m^{-1}); R_p é a resistência da camada de polarização de concentrações (m^{-1}) e R_f é a resistência devido ao depósito (m^{-1}).

Sistemas que associam tratamento biológico e separação por membranas, atuam com baixa pressão de operação, por isso a resistência atribuída à camada de polarização de concentrações não foi calculada.

Sendo assim, a propensão ao depósito foi avaliada segundo metodologia proposta por Judd (2011) (Equação 18).

$$R_t = R_m + R_{SS} + R_{col} + R_{sol} \quad (18)$$

em que, R_t é a resistência total à filtração (m^{-1}); R_m é a resistência intrínseca da membrana (m^{-1}); R_{SS} é a resistência hidráulica causada pela presença de sólidos em suspensão (m^{-1}); R_{col} é a resistência devido aos colóides (m^{-1}) e R_{sol} é a resistência atribuída aos solúveis (m^{-1}).

Na Figura 29 pode ser observado o fluxograma do método experimental de determinação das parcelas contribuintes para a resistência à filtração.

Figura 29 - Método experimental para determinar as parcelas contribuintes para a resistência à filtração.

Fonte: Le-Clech et al. (2006) modificado.

É válido ressaltar que, R_m , a resistência intrínseca da membrana (m^{-1}), deve ser considerada para todas as parcelas presentes na Equação 18. Desse modo, a resistência atribuída ao liquor misto seria (Equação 19):

$$R_{LM} = R_t - R_m \quad (19)$$

em que, R_{LM} é a resistência hidráulica atribuída ao liquor misto (m^{-1}), R_t é a resistência total à filtração (m^{-1}) e R_m é a resistência intrínseca da membrana (m^{-1}).

4.8. DETERMINAÇÃO DO DEPÓSITO IRREVERSÍVEL

O depósito irreversível foi considerado como aquele que não é removido da membrana através de limpeza física. Portanto, para determiná-lo, aplicou-se o teste de filtrabilidade com uma membrana nova, que não havia sido utilizada e, depois de submetê-la a uma limpeza física, repetiu-se o teste de filtrabilidade, comparando-se a redução do fluxo entre os dois ensaios e o aumento de resistência à filtração da membrana em estudo (LE-CLECH et al., 2006).

A determinação dos depósitos irreversíveis, caracterização de SPE e PMS e as análises de hidrofobicidade relativa do lodo foram realizadas tomando amostras do liquor misto das unidades de MBR e MB-MBR, 1 vez por semana, tendo início a partir de 110 dias do início da operação do sistema MBR e de 150 dias do início da operação do sistema MB-MBR.

4.9. FLUXO CRÍTICO

O fluxo crítico foi estimado por meio de cinco ensaios, sendo dois realizados na unidade piloto MBR e três realizados na unidade piloto MB-MBR, ambas em operação com membranas modificadas.

O fluxo crítico foi estimado por meio da avaliação do aumento do fluxo de permeado em função do aumento da pressão transmembrana, sendo o fluxo crítico determinado no momento em ocorreu a perda de linearidade entre esse dois parâmetros.

Para o MBR foram avaliados cinco “degraus” e para o MB-MBR foram avaliados onze “degraus”, cada “degrau” foi avaliado por vinte minutos.

4.10. AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS DADOS

Para verificar se houve diferença estatística entre os dados obtidos para membranas modificadas e comerciais, foi aplicada a análise de variância. A ferramenta utilizada para a avaliação estatística foi ANOVA (Microsoft excel, versão 2010). O intervalo de confiança foi de 95%.

A correlação entre os dados foi avaliada por meio da determinação do coeficiente de Pearson, indicando o grau de correlação entre as variáveis (Microsoft excel, versão 2010).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PERMEABILIDADE DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE PES MODIFICADAS E COMERCIAIS

As membranas em PES modificadas foram sintetizadas com 0%, 1%, 2% e 4% para argila, em relação à massa de PES e 2% e 4% de PEO, também em relação à massa de PES. Inicialmente, foi selecionada a composição de membranas com 2% de massa de argila e 2% em massa de formador de poros em relação à massa total de polímero. Uma membrana modificada, após etapa de secagem, pode ser observada na Figura 30.

Figura 30 - Membrana em PES modificada pela adição de nanopartículas de argila.

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

No Gráfico 1 podem ser observados os resultados de permeabilidade obtidos com membranas sintetizadas com polímeros e argilas sem a etapa de secagem em estufa e permeabilidade das membranas sintetizadas com polímeros e argilas após secagem em estufa.

Gráfico 1 - Permeabilidade de membranas modificadas sintetizadas com e sem secagem de argila e polímeros (2% de argila e 2% PEO).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

A permeabilidade média verificada para as membranas que foram sintetizadas sem a etapa de secagem foi em torno de 40 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹, enquanto a permeabilidade das membranas sintetizadas após a etapa de secagem foi cerca de 75 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹, sendo assim, a secagem de argila e do polímero utilizados na síntese das membranas foi adotada para todas as membranas sintetizadas.

Embora tenha sido verificada maior permeabilidade com a etapa de secagem, a permeabilidade atingida pelos autores Mierzwa et al. (2013) para a composição de membranas em PES com 2% de argila e 2% de PEO não foi atingida e novas composições de aditivos foram avaliadas (Gráfico 2).

Gráfico 2 - Permeabilidade de membranas modificadas com diversas composições de argila e formador de poros.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Ao observar os resultados apresentados no Gráfico 2, verifica-se que as membranas sem PEO como formador de poros, mas com 0%; 1% e 2% de argila, apresentaram permeabilidade média inferior a $50 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$.

As membranas sintetizadas com 4% de argila apresentaram permeabilidade média superior a $50 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ e a permeabilidade mostrou-se estável em torno de $50 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, após 45 minutos, sob pressão em torno de 1,0 bar.

De acordo com os resultados apresentados no Gráfico 2, foi possível verificar que a maior permeabilidade foi obtida para a composição de membrana com 4% de argila e 4% de PEO em relação à massa de PES, sendo a permeabilidade média de $222 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. Por isso, essa foi a composição selecionada para sintetizar as membranas que foram avaliadas nos sistemas de tratamento MBR e MB-MBR.

Os autores Mierzwa et al. (2013) sintetizaram membranas de ultrafiltração em polietersulfona modificadas pela adição de nanopartículas de argila e concluíram que as melhores permeabilidades foram obtidas para adição de 1% de argila e 1% de hexametáfosfato como dispersante de argila e também para adição de 2%

apenas de argila, sendo encontrados os valores de permeabilidade de $312 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ e $389 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, respectivamente.

Desse modo, verificou-se que mesmo com a necessidade de uma maior dosagem de argila em relação ao obtido por Mierzwa et al. (2013), a adição de nanopartículas de argila durante o processo de síntese das membranas de PES melhorou o desempenho das membranas modificadas em 25 vezes, quanto à permeabilidade, para água desmineralizada. Verificou-se ainda que a adição de formador de poro (PEO) resultou em aumento significativo da permeabilidade das membranas para todas as composições de membranas avaliadas.

Para averiguar se o uso de suporte teria influência na permeabilidade, foram sintetizadas membranas (4% de argila e 4% de PEO, em relação à massa de PES) com e sem suporte e verificou-se que não houve redução de permeabilidade para as membranas com suporte. As membranas com suporte apresentaram permeabilidade média de $293 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, enquanto a permeabilidade para as membranas sem suporte foi de $222 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ (Gráfico 3). O uso do suporte na síntese das membranas teve como função conferir maior resistência às membranas modificadas.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

A permeabilidade média das membranas comerciais foi avaliada para cinco amostras e o valor obtido foi de $136 (\pm 13) \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ (Gráfico 4), sendo inferior à permeabilidade média das membranas modificadas.

Assim, as membranas modificadas mostraram-se com desempenho superior às membranas comerciais para a permeabilidade com água desmineralizada. De acordo com Mierzwa et al. (2013), essa melhora no desempenho das membranas modificadas pode ser atribuída à alteração da morfologia dos poros das membranas modificadas, com base nas análises de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

5.2. ANÁLISE MORFOLÓGICA DAS MEMBRANAS

A avaliação morfológica de amostras das membranas modificadas e da membrana disponível comercialmente foram realizadas e indicaram algumas diferenças quanto à conformação dos poros para as membranas modificadas e comerciais e para as membranas modificadas sintetizadas com a etapa de secagem e sem a etapa de secagem de argila e polímero.

As membranas sintetizadas com produtos que passaram pela etapa de secagem apresentaram 82% de porosidade, enquanto as membranas sintetizadas sem que houvesse a etapa de secagem apresentaram porosidade de 67%, para cada condição foram avaliadas 4 amostras.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas de amostras das membranas modificadas com composição de 2% de argila e 2% PEO e com composição de 4% de argila e 4% PEO e para amostras da membrana comercial.

Na Figura 31 (A) pode ser observada a estrutura transversal de uma amostra de membrana sintetizada sem que houvesse secagem dos reagentes e uma imagem com maior detalhe para os poros da superfície (Figura 31 (B)).

Figura 31 – (A) Imagem da estrutura transversal e (B) detalhe do topo da membrana com composição de 2% de argila e 2% PEO (sem secagem dos reagentes).

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

A permeabilidade reduzida pode ser atribuída aos poros serem muito pequenos na superfície das membranas.

As membranas sintetizadas com 2% de argila e 2% PEO, com secagem da argila e do polímero em estufa, apresentaram estrutura diferenciada, pois os condutos responsáveis por permear água demonstraram alargamento e a camada esponjosa na parte inferior da membrana, que poderia oferecer maior resistência ao fluxo, mostrou-se bastante reduzida (Figura 33).

Figura 32 - Imagem da estrutura transversal de membrana modificada com 2% de argila e 2% PEO (com secagem dos reagentes).

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

Na Figura 34 pode ser observada uma imagem de MEV de uma membrana sintetizada com 2% de argila, utilizada após secagem, sem adição de formador de poros.

Figura 33 - Imagem da estrutura transversal de membrana 2% de argila com secagem de argila, sem adição de formador de poros.

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

As membranas sintetizadas sem o formador de poros tiveram a formação de uma espessa camada com estrutura esponjosa intercalada por microvoides na parte inferior da membrana como característica (Figura 33). Essa camada esponjosa confere maior resistência ao fluxo de água pela membrana. Na Figura 35 a camada esponjosa de membranas sem formador de poro pode ser observada com maior detalhe.

Figura 34 - Detalhe da camada esponjosa (2% argila, após secagem).

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

A partir da análise das imagens de MEV, foi constatado que a secagem da argila e do polímero utilizados na síntese das membranas modificadas resultou em alterações positivas na morfologia das membranas. Desse modo, para a síntese das membranas modificadas com a composição que resultou em maior permeabilidade (4% de argila e 4% de PEO), toda a argila e PES foi seca em estufa antes do processo de síntese.

Na Figura 36 pode ser observada a estrutura morfológica de uma amostra de membrana modificada (4% de argila e 4% de PEO).

Figura 35 - Imagem transversal de membrana modificada (4% de argila e 4% de PEO).

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

Na Figura 37 podem ser observados detalhes da parte mais próxima da superfície da membrana modificada (Figura 37 A) e da formação de uma camada mais esponjosa na parte inferior da membrana (Figura 37 B).

Figura 36 - Detalhe da formação de poros mais próximos da superfície da membrana (A) e da camada esponjosa (B) - 4% de argila e 4% de PEO.

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

Ao observar a superfície das membranas modificadas e comerciais (Figura 38) verifica-se que a membrana comercial possui poros com maior abertura, formando

uma estrutura esponjosa (Figura 38 B). Maiores poros favorecem maior acúmulo de partículas e, conseqüentemente, perda de fluxo. Enquanto para a membrana modificada (Figura 38 A), os poros são bem pequenos, o que poderia ser um indicativo de menor potencial para a formação de depósitos na membrana modificada, em relação à comercial.

Figura 37 - Superfície das membranas modificada (A) (4% argila e 4% PEO) e comercial (B).

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

Ao observar a estrutura transversal da membrana comercial em PES (Figura 39 A e B) verifica-se que a morfologia dos poros é do tipo esponjosa por toda a sua extensão, condição que resulta em maior resistência ao fluxo de água e, ainda, maior tendência à formação de depósitos, como já mencionado.

Figura 38 - Estrutura transversal da membrana comercial (A) e detalhe da formação esponjosa de poros (B).

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

Ao comparar as imagens correspondentes à membrana modificada (4% argila e 4% PEO) e as imagens correspondentes à membrana comercial, várias diferenças morfológicas foram verificadas, como a formação de poros em formato de canais, ou *fingers*, nas membranas modificadas (Figura 36 e Figura 37) e poros com estrutura esponjosa nas membranas comerciais (Figura 39 A).

Na Tabela 7 está um resumo das principais composições e características das membranas avaliadas.

Tabela 7 - Principais composições e características das membranas avaliadas.

Composição	Permeabilidade* (L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹)	Características
0% PES	18,28	Baixa permeabilidade
1% Argila	14,23	Baixa permeabilidade
2% Argila	39,05	Baixa permeabilidade
4% Argila	40,71	Melhor permeabilidade verificada para a adição de argila. Sem secagem dos reagentes.
4% Argila	55,63	Melhor permeabilidade verificada para a adição de argila. Com secagem dos reagentes.
2% Argila + 2% PEO	100,2	Com secagem dos reagentes. Formação de condutos de permeados bem definidos e camada esponjosa.
2% Argila + 4% PEO	134,37	Com secagem dos reagentes Formação de condutos com formatos de microvóides
4% Argila + 4% PEO	222,92	Com secagem dos reagentes Formação de condutos que atravessam a membrana no sentido transversal, camada esponjosa reduzida e poros menores na superfície.
4% Argila + 4% PEO	293,08	Com secagem dos reagentes Com suporte (o uso do suporte não teve impacto negativo na permeabilidade, no entanto, não foi possível avaliar a estrutura transversal das membranas por não ser possível a “quebra” da membrana com suporte para observação por MEV).
PES comercial	136,93	Membrana disponível comercialmente. Camada do tipo esponjosa em toda sua extensão.

* Para água desmineralizada.

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

Diante das características das membranas avaliadas, foi selecionada a membrana sintetizada com a composição de 4% de argila e 4% em PEO, em relação à massa, com secagem dos reagentes e uso de suporte, e as membranas em PES disponíveis comercialmente para serem avaliadas nas unidades piloto.

Após caracterização das membranas modificadas e comerciais e montagem dos módulos de membranas e a sua imersão nos reatores, foram iniciados os testes nos

sistemas de tratamento biológico (MBR e MB-MBR), os quais tiveram seus desempenhos comparados.

5.3. OPERAÇÃO DO SISTEMA MBR

O sistema de MBR foi posto em operação com as membranas em PES modificadas pela adição de 4% de argila e 4% de formador de poros em relação à massa de PES e com membranas comerciais em PES, inseridas no mesmo reator. Os módulos de membranas modificadas e comerciais, formados pelas placas de PVC revestidas com as membranas, foram intercalados no cassete imerso no reator, para que as membranas modificadas e comerciais estivessem sob as mesmas condições operacionais.

Os permeados oriundos das membranas modificadas e das membranas comerciais foram coletados de forma independente, com a utilização de bombas de sucção específicas, para que a qualidade dos mesmos fosse avaliada quanto à remoção de matéria orgânica, nitrogênio, fósforo e turbidez.

Caracterização da biomassa

Para sistemas de tratamento por MBR, o liquor misto é de extrema relevância para que se obtenha um permeado de boa qualidade e para que as membranas operem em capacidade de produção por maior tempo sem que haja perda de fluxo (JUDD, 2011). Por isso, a concentração de sólidos em suspensão no liquor misto foi monitorada e os resultados podem ser vistos no Gráfico 5.

Gráfico 5 - Concentração de sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) no liquor misto do sistema MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Entre 0 e 90 dias de operação foi considerada a etapa de crescimento de biomassa no sistema, o cassete de membranas foi colocado no sistema e passou a operar, sem que houvesse descarte de lodo, até que a concentração de sólidos voláteis atingisse 7.500 mg.L⁻¹, o que ocorreu após 90 dias de operação.

Uma falha no sensor de nível no tanque de reação resultou em perda de biomassa após 10 dias de operação.

A partir de 90 dias de operação, teve início a operação do sistema em condição de equilíbrio. Na etapa de operação em que o sistema estava em condições de equilíbrio houve descarte de liquor misto para manter as concentrações de SST em torno de 12.000 mg.L⁻¹. O controle da concentração de lodo no reator foi feito por meio do monitoramento da concentração de SST, quando a sua concentração era superior à concentração previamente estabelecida, uma parcela era removida. A quantidade de lodo a ser removida foi determinada por meio de balanço de massa.

Entre 90 e 120 dias de operação, o sistema atingiu concentrações de SST de até 16.210 mg.L⁻¹. A idade de lodo nesse período foi de 23 dias. A relação SSV/SST

média para o sistema MBR foi de 0,85, indicando que 85% dos sólidos presentes no liquor misto eram biomassa em atividade. Na Figura 40 é apresentado o comportamento dos sólidos presentes no liquor misto.

Figura 39 – Box-plot das concentrações de sólidos em suspensão no liquor misto do sistema MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2016).

Assim, ao observar os dados da Figura 40 identificou-se as duas etapas de operação, sendo elas: crescimento de biomassa e condição de equilíbrio. Os dados representando as etapas de crescimento de biomassa e condição de equilíbrio refletem o aumento de biomassa verificado no Gráfico 5.

Na etapa de crescimento de biomassa os valores médios para SST e SSV foram de 5.630 ($\pm$ 2.019) mg.L⁻¹ e 4.842 ($\pm$ 1.522) mg.L⁻¹, respectivamente. Para a etapa em condição de equilíbrio as concentrações médias de SST e SSV foram de 11.442 ($\pm$ 2.173) mg.L⁻¹ e 9.977 ($\pm$ 2.002) mg.L⁻¹, respectivamente.

Tendo em vista que os microrganismos presentes no sistema são os grandes responsáveis pelo tratamento, foram realizadas análises microscópicas para avaliar a microfauna do liquor misto do sistema MBR. Foram tomadas amostras do liquor misto, aos 175 dias de operação, quando o sistema estava operando em condição de equilíbrio e com a concentração de sólidos em suspensão voláteis de 12.000 mg.L⁻¹. Algumas imagens podem ser observadas na Figura 41.

Ao observar a microbiota existente no liquor misto verificou-se a presença de bactérias filamentosas formando a estrutura do floco, conhecida como o “esqueleto” (Figura 41 A), dando sustentação para que outros grupos de bactérias crescessem e se consolidassem no floco. A presença de Micrometazoários representados por nematóide (Figura 41 B), predadores de organismos livres, podem indicar alta idade do lodo. A presença de ciliados predadores de bactérias livres e matéria orgânica presente nos flocos (Figura 41 C e D) podem ter refletido em flocos bem formados resultando em baixa DBO no efluente final. Os ciliados fixos em codominância com ciliados predadores de flocos indicaram boa depuração (Figura 41 E) e a presença de suctórias (Figura 41 F), um ciliado sésil, predador de outros ciliados, indicou a presença de um lodo com alta idade e recebendo baixa carga orgânica (CETESB, 2000; MADONI, 1981).

Assim, as análises microbiológicas por microscopia óptica revelaram diversidade de microrganismos em atividade no liquor misto do sistema de tratamento por MBR o que revelou a boa qualidade do lodo com elevada remoção de matéria orgânica.

Figura 40 - Microrganismos presentes no liquor misto do sistema MBR.
 (A – Filamentos presentes em flocos biológicos; B – Metazoários da Classe Nemátode;
 C e D – Ciliados livres se alimentando de floco biológico; E - Ciliados fixos (semelhante ao Gênero *Vorticella*); e F – Ciliados sésseis (semelhante ao Gênero *Suctórias*)).

Fonte: Produzidas pelo autor (2015).

Foram tomadas amostras do lodo presente na superfície das membranas para análise por microscopia eletrônica de varredura (Figura 42) e foram verificadas morfologias de microrganismos em formato de bastonetes (Figura 42 A e B).

Figura 41 – Imagens de microrganismos de lodo biológico na superfície da membrana do sistema MBR.

(A – Matriz envolvendo células bacterianas; B – Células bacterianas em forma de bastonetes).

Fonte: Produzidas pelo autor (2015).

Ao observar a Figura 42 foi possível verificar a formação de depósito biológico com predominância de bactérias envoltas por uma matriz (Figura 42 A e B), a qual pode ser denominada como substância polimérica extracelular.

Remoção de matéria orgânica

A qualidade dos permeados, produzidos pela unidade de MBR, foi avaliada quanto à remoção de matéria orgânica, verificada na forma de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e carbono orgânico total (COT). Os parâmetros foram avaliados para a linha de alimentação do sistema e nos permeados das membranas modificadas e comerciais e o monitoramento da remoção de matéria orgânica passou a ser realizado após 60 dias de operação.

No Gráfico 6 podem ser observadas as variações de concentração de DQO no afluente e nos permeados das membranas comerciais e modificadas, bem como as eficiências de remoção de DQO obtidas nos permeados com os dois tipos de membranas para o sistema MBR, após o período de início de operação do sistema.

Gráfico 6 - Concentração e Eficiência de remoção de DQO pelo sistema MBR com membranas modificadas e comerciais.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Como pode ser verificado no Gráfico 6, mesmo com variações na concentração de DQO de entrada, o sistema manteve-se com elevada eficiência de remoção para todo o período de operação, tendo seu valor médio em torno de 93% para os dois tipos de membranas avaliadas. A capacidade de manter a eficiência de remoção para matéria orgânica ainda que a concentração afluente varie é uma característica bastante peculiar dos sistemas de tratamento por MBR e tem sido relatada por diversos autores (JUDD, 2011; HAI et al., 2014).

Os valores médios de DQO efluente, que correspondem à DQO solúvel, foram de 42 mg.L^{-1} e 49 mg.L^{-1} para as membranas modificadas e comerciais, respectivamente, no sistema MBR. Os autores Yang et al. (2009), trataram esgoto sintético por MBR e verificaram 96% de eficiência de remoção de DQO pelo sistema, uma eficiência de remoção próxima ao que foi verificada no presente estudo.

Embora o valor médio de DQO do permeado das membranas modificadas seja menor que o valor médio de DQO no permeado das membranas comerciais, a

análise estatística (ANOVA) indicou que os resultados não são estatisticamente diferentes (Tabela 13). O que confirma que a biomassa atuante no tratamento do esgoto doméstico foi a maior responsável pela remoção de matéria orgânica.

Para averiguar a degradação da matéria orgânica biologicamente degradável, foi realizado o monitoramento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5). No Gráfico 7 são apresentados os valores de DBO_5 para o afluente e permeado das membranas modificadas e das membranas comerciais, bem como a eficiência de remoção de DBO_5 nos permeados dos dois tipos de membranas, para o período que seguiu após o início de operação do sistema MBR, após 60 dias de operação.

Gráfico 7 - Concentração e Eficiência de remoção de DBO_5 pelo sistema MBR com membranas modificadas e comerciais.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Ao observar o Gráfico 7 verificou-se que a eficiência de remoção média de DBO_5 foi de 96%. Os valores médios de DBO_5 afluente foi de 539 mg.L^{-1} e para os permeados das membranas modificadas e comerciais foram de 18 mg.L^{-1} e 24 mg.L^{-1} , respectivamente. Valores relatados na literatura, indicam permeados com concentração de DBO_5 inferiores a 5 mg.L^{-1} (JUDD, 2011), no entanto, ainda que a eficiência de remoção tenha sido elevada, essa faixa de valores para DBO_5 não foi verificada no presente estudo, o que pode ser justificado pela elevada concentração

de DBO_5 no afluente, em comparação ao esgoto doméstico típico, que possui concentração de DBO_5 média de 200 mg.L^{-1} (METCALF; EDDY, 2016).

Para avaliar a remoção de matéria orgânica também foi monitorado a concentração de carbono orgânico total (COT) para o afluente, permeado das membranas modificadas e das membranas comerciais, bem como as eficiências de remoção. Os resultados podem ser observados no Gráfico 8. Por indisponibilidade do equipamento, o monitoramento de COT foi realizado apenas entre 60 e 120 dias de operação do sistema MBR.

Gráfico 8 - Concentração e Eficiência de remoção de COT pelo sistema MBR com membranas modificadas e comerciais.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

O valor médio de COT verificado no permeado das membranas modificada e comercial foi igual a 10 mg.L^{-1} para as duas mebranas, fato que confirma que a biomassa é a maior responsável pela remoção de matéria orgânica. A eficiência de remoção de COT foi de 85,5%. Os dados de eficiência de remoção de COT apresentados no Gráfico 8 confirmam a elevada capacidade que o sistema de MBR apresentou para a remoção de matéria orgânica.

Conversão de nitrogênio

Um dos parâmetros de qualidade utilizados para a avaliação do permeado produzido pela unidade de tratamento por MBR foi conversão de nitrogênio nas formas de nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio amoniacal e nitrogênio orgânico, para nitrito, nitrato e biomassa, ainda que esta avaliação não tenha sido um dos princípios objetivos do presente estudo.

No Gráfico 9 podem ser observados os valores obtidos para a concentração de NTK no afluente e nos permeados das membranas modificadas e comerciais.

Gráfico 9 - Concentração de NTK no afluente e nos permeados do sistema MBR para membranas modificadas e comerciais.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Ao observar os dados apresentados no Gráfico 9, verificou-se que durante os primeiros 90 dias de operação a concentração de NTK no efluente foi bastante baixa, em torno de 7 mg.L^{-1} , quando o sistema operou de modo a aumentar a biomassa presente no liquor misto do sistema MBR e após 90 dias de operação o sistema passou a operar em condições de equilíbrio.

Esses padrões de operação tiveram impacto na remoção de NTK, pois ao longo do período de operação, a concentração de NTK nos permeados sofreu aumento. Durante a etapa de operação em equilíbrio, após 90 dias de operação, a concentração média de NTK nos permeados foi de 36 mg.L⁻¹.

O comportamento observado quanto ao NTK pode estar relacionado ao tempo de detenção hidráulico, que foi maior para a etapa de crescimento de biomassa (12 horas), enquanto que na condição de equilíbrio (após 90 dias de operação) o tempo de detenção hidráulico foi menor (7 horas) em decorrência da maior produção de permeado nessa etapa, o que pode não ter permitido tempo hábil para a remoção de NTK.

Para que houvesse maior entendimento quanto à conversão de nitrogênio foram avaliadas também as taxas de carregamento orgânico (TCO) durante as duas etapas de operação (Figura 43).

Figura 42 - Box-plot das taxas de carregamento orgânico durante as etapas de operação do sistema MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2016).

Ao observar as TCO apresentadas na Figura 43, verificou-se que a TCO na etapa de crescimento de biomassa foi menor que na etapa de equilíbrio do sistema. As maiores TCO na etapa de equilíbrio do sistema podem ter favorecido o desenvolvimento de microrganismos heterotróficos, os quais são eficientes na remoção de matéria orgânica, mas não são efetivos quanto à conversão de nitrogênio e possuem maiores taxas de crescimento que as bactérias quimioautotróficas, envolvidas na remoção de nitrogênio. De acordo com Foco et al. (2015) elevadas TCO favorecem microrganismos heterotróficos na competição com os microrganismos autótrofos por alimento e oxigênio, pois a biomassa heterotrófica utiliza a matéria carbonácea rapidamente biodegradável (solúvel). Assim, esse aumento na presença de NTK nos permeados pode ser atribuído à redução da população de microrganismos autotróficos, os quais são os maiores responsáveis pela remoção de nitrogênio.

Além da maior TCO, foi avaliada a necessidade de oxigênio para a nitrificação e verificou-se a falta de oxigênio em ambas as etapas, pois foi fornecido $0,9 \text{ m}^3.\text{h}$ de ar, mas na primeira etapa a necessidade era de $1,7 \text{ m}^3.\text{h}$ de ar e na segunda etapa a necessidade foi de $5,1 \text{ m}^3.\text{h}$ de ar. Sendo assim, a falta de oxigênio, principalmente na segunda etapa de operação, associada a maior TCO pode ter resultado em menor remoção de NTK e, conseqüentemente, menor remoção de nitrogênio amoniacal (HENZE et al., 2000; METCALF; EDDY, 2016).

No Gráfico 10 podem ser verificados os valores encontrados para nitrogênio amoniacal no esgoto afluente ao sistema e nos permeados das membranas modificadas e comerciais.

Gráfico 10 - Concentração de nitrogênio amoniacal no afluente e nos permeados do sistema MBR para membranas modificadas e comerciais.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

O mesmo comportamento apresentado para NTK foi visto para a remoção de nitrogênio amoniacal, ou seja, a concentração média de nitrogênio amoniacal nos permeados produzidos na etapa de crescimento de biomassa foi de $2 (\pm 1,31) \text{ mg.L}^{-1}$, enquanto na etapa de equilíbrio, a concentração média de nitrogênio amoniacal nos permeados foi de $35 (\pm 12) \text{ mg.L}^{-1}$. A reduzida remoção de nitrogênio amoniacal no período de operação em equilíbrio pode ser atribuída ao aumento de bactérias heterotróficas em detrimento das bactérias autotróficas.

Após os primeiros 90 dias de operação, quando o sistema entrou em equilíbrio, houve aumento na produção de permeado devido à maior concentração de sólidos no sistema, o que resultou em menor resistência à filtração. Desse modo, o tempo de detenção hidráulico foi reduzido não sendo suficiente para a conversão do nitrogênio amoniacal, esse pode ter sido também o motivo para as maiores concentrações de NTK nos permeados após os 90 dias de operação.

Para nitrogênio orgânico, a concentração média verificada no esgoto afluente foi de $25 (\pm 20) \text{ mg.L}^{-1}$ e para os permeados das membranas modificadas e comerciais, a concentração média de nitrogênio orgânico foi de $3 (\pm 2) \text{ mg.L}^{-1}$.

Diante da observação dos dados relacionados à remoção de nitrogênio concluiu-se que a composição das membranas não teve influência na remoção de nitrogênio, a biomassa foi a maior responsável nessa atividade. Maiores taxas de carregamento orgânico favorecem bactérias heterotróficas, as quais têm maior afinidade para a remoção de matéria orgânica, no entanto, as bactérias não foram identificadas para que se possa afirmar a prevalência de uma biomassa predominantemente heterotrófica.

Remoção de fósforo total

A avaliação de fósforo total foi realizada para verificar as proporções de nutrientes necessárias para o bom desempenho do sistema biológico, de modo que os nutrientes não limitassem o desenvolvimento da biomassa.

O valor médio da concentração de fósforo total de esgoto afluente foi de 5,9 mg.L⁻¹ e para os permeados das membranas modificadas e comerciais, o valor médio de fósforo total foi de 4,1 mg.L⁻¹. Desse modo, verificou-se que a relação mínima entre demanda bioquímica de oxigênio, nitrogênio e fósforo de 100:5:1, respectivamente, foi atendida, sendo verificada a relação de 108:17:1,1.

A eficiência média de remoção para fósforo total foi de 20% durante o período de operação e foi atribuída à assimilação de fósforo no processo de síntese celular e ao descarte de lodo excedente, durante a etapa de operação em equilíbrio do sistema. A baixa eficiência de remoção de fósforo do sistema foi em decorrência de não ter sido priorizado o desenvolvimento de bactérias acumuladoras de fósforo, uma vez que a remoção de fósforo não faz parte dos objetivos do presente estudo.

Produção de permeado

A produção de permeado foi monitorada para as membranas modificadas e para as membranas comerciais durante o período de operação do sistema MBR e a

integridade das membranas utilizadas foram avaliadas por meio do monitoramento da turbidez nos permeados, os resultados obtidos podem ser observados no Gráfico 11.

Gráfico 11 - Variação da Turbidez no afluente e nos permeados das membranas modificadas e comerciais para o sistema MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

De um modo geral, os permeados produzidos pelas membranas do sistema de tratamento por MBR possuíam turbidez inferior a 1,0 UNT (Gráfico 11), sendo a turbidez média no permeado das membranas modificadas igual a 0,38 ($\pm 0,2$) UNT e de 6,8 ($\pm 33,9$) UNT para o permeado das membranas comerciais. Em relatos na literatura correlata a turbidez típica de permeados de sistemas de tratamento por MBR é menor que 1,0 UNT (JUDD, 2011; HAI et al., 2014).

Para algumas ocorrências isoladas foram verificados valores de turbidez em torno de 200 UNT, esses valores elevados foram verificados no permeado das membranas comerciais e foram associados à ruptura das membranas que permitiu a passagem de sólidos para a linha de permeado. Quando foi identificado que alguma membrana havia se rompido, foi feita a substituição da membrana danificada. Verificou-se que a incidência de membranas danificadas foi maior para

as membranas comerciais que para as membranas modificadas. Os danos verificados para as membranas modificadas estavam relacionados ao descolamento entre placa, suporte e membrana, que resultaram em turbidez de até 17 UNT. Não sendo verificados rompimentos nas membranas modificadas.

No Gráfico 12 podem ser observadas as permeabilidades das membranas modificadas e comerciais, em relação à concentração de sólidos totais presente no liquor misto durante as duas etapas de operação do sistema de tratamento por MBR. As permeabilidades apresentadas foram normalizadas para a temperatura de 20 °C.

Gráfico 12 - Permeabilidade das membranas modificadas e comerciais em relação aos sólidos em suspensão totais.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Durante a etapa de crescimento de biomassa a permeabilidade média para membranas modificadas e comerciais foi de $22 (\pm 12) L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ e $19 (\pm 15) L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$, respectivamente. Quando as condições de equilíbrio foram estabelecidas, a permeabilidade média para as membranas modificadas foi de

1.166 ($\pm$ 1.559) $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, enquanto para as membranas comerciais, a permeabilidade média foi de 322 ($\pm$ 353) $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$.

Autores, como Bilad et al. (2015), avaliaram o desempenho de algumas membranas tipicamente utilizadas em sistemas de tratamento de esgoto sintético por MBR e os valores de permeabilidade por eles encontrados podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8 - Permeabilidade média verificada para tratamento de esgoto sintético por MBR.

Membrana Avaliada	Características da membrana	Permeabilidade ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$)
PVDF – Marca Toray	poros de 0,22 μm e espessura de 165 μm	750
PE – Marca Kubota	poros de 0,03 μm e espessura de 320 μm	681
PVC e sílica	membrana de bimodal, com dois tamanhos de poros variando de 0,04 a 0,05 e 1 a 2 μm e espessura de 660 μm	850($\pm$ 6)

Fonte: Bilad et al. (2015) adaptada.

Ao verificar os valores de permeabilidade obtidos com membranas tipicamente utilizadas em sistemas MBR (Tabela 8), constatou-se que o desempenho das membranas modificadas avaliadas no presente estudo foi superior ao desempenho de todas as membranas avaliadas por Bilad et al. (2015), quando a concentração de SST foi superior a 12.000 mg.L^{-1} .

Os autores Adham e DeCarolís (2004) avaliaram quatro membranas de diferentes fabricantes em sistemas de tratamento para esgoto doméstico por MBR (Tabela 9). Os sistemas foram avaliados para concentração de SST no tanque de reação variando entre 8.000 e 16.000 mg.L^{-1} .

Tabela 9 - Permeabilidades de membranas utilizadas em MBR para tratamento de esgoto doméstico.

Marca da membrana	Tipo da membrana	Permeabilidade ($L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$)
Kubota	MF - placa plana	191,5
US Filter	MF - fibra oca	187,6
Mitsubishi	MF - fibra oca	160
Zenon	UF - fibra oca	195,3

Fonte: Adham e DeCarolis (2004) adaptada.

Desse modo, verificou-se que a permeabilidade obtida no presente estudo, para as membranas modificadas, foi superior aos valores típicos de operação verificados durante o tratamento de esgoto doméstico, seja sintético ou doméstico.

Verificou-se ainda que a modificação das membranas com adição de nanopartículas de argila resultou em permeabilidade superior aos valores reportados na literatura como típicos em sistemas MBR (BILAD et al., 2015; ADHAM; DECAROLIS, 2004).

Relatos de Judd (2011) indicaram que a melhor faixa de operação para reatores MBR seria entre 10.000 e 17.000 mg de SST.L⁻¹, esse relato se confirma ao observar o desempenho verificado para as membranas utilizadas no presente estudo (Gráfico 12).

Após cerca de 130 dias de operação foi observado decréscimo da permeabilidade para as membranas modificadas e para as membranas comerciais, esse decréscimo da permeabilidade foi verificado após 150 dias de operação. Esse comportamento está associado à formação de depósitos causada por substâncias poliméricas extracelulares que vão se acumulando nas superfícies e nos poros das membranas e podem causar redução acentuada e repentina na permeabilidade das membranas (WANG et al., 2009).

É válido ressaltar que, embora a permeabilidade das membranas comerciais tenha sido inferior à da membrana modificada, o comportamento de aumento da permeabilidade se repete para as duas membranas quando a concentração de SST aumenta.

O comportamento verificado para a permeabilidade foi repetido para a pressão transmembrana das membranas modificadas e comerciais durante a operação do sistema de tratamento por MBR. No Gráfico 13 é possível observar o comportamento da pressão transmembrana para as membranas comerciais e para as membranas modificadas em relação à concentração de SST.

Gráfico 13 - Pressão Transmembrana para membranas modificadas e comerciais no sistema MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Na etapa de crescimento da biomassa, as pressões transmembrana foram elevadas, tanto para as membranas modificadas quanto para as membranas comerciais. A pressão transmembrana foi diminuindo na medida em que a concentração de sólidos aumentou.

Até 90 dias de operação, a pressão transmembrana foi maior para as membranas modificadas que para as membranas comerciais. Quando a etapa de equilíbrio foi estabelecida, a pressão transmembrana das membranas modificadas e comerciais foi bastante baixa, em torno de 0,05 bar. Assim, concluiu-se que, para o sistema de

tratamento por MBR em estudo, concentrações de SST superiores a 10.000 mg.L^{-1} (Gráfico 13) resultou em menores valores de pressão transmembrana.

Uma característica a ser observada é que a pressão transmembrana mostrou-se inversamente proporcional à concentração de sólidos em suspensão totais no sistema. É válido ressaltar que quanto menor a pressão transmembrana, menor o consumo energético de operação do sistema.

Nas Tabelas 10 e 11, podem ser observados os valores médios obtidos durante duas fases de operação do sistema MBR com as membranas modificadas e comerciais como vazão, fluxo, permeabilidade, pressão transmembrana e resistência total à filtração.

Tabela 10 - Valores médios verificados durante a operação do sistema MBR para membranas modificadas.

Parâmetros	Crescimento de biomassa	Condição de equilíbrio
Vazão (L.h^{-1})	6,34 ($\pm 3,38$)	9,87 ($\pm 5,68$)
Fluxo ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	3,90 ($\pm 2,07$)	6,35 ($\pm 3,66$)
Permeabilidade ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$)	21,54 ($\pm 12,22$)	1.166,08 ($\pm 1.559,68$)
Pressão (bar)	0,25 ($\pm 0,08$)	0,04 ($\pm 0,06$)
Resistência Total (10^{17} m^{-1})	30,49 ($\pm 20,35$)	3,29 ($\pm 6,05$)

Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

Tabela 11 - Valores médios verificados durante a operação do sistema MBR para membranas comerciais.

Parâmetros	Crescimento de biomassa	Condição de equilíbrio
Vazão (L.h^{-1})	5,19 ($\pm 4,49$)	10,48 ($\pm 6,43$)
Fluxo ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	3,17 ($\pm 2,75$)	6,73 ($\pm 4,13$)
Permeabilidade ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$)	19,15 ($\pm 15,36$)	326,69 ($\pm 353,97$)
Pressão (bar)	0,18 ($\pm 0,05$)	0,05 ($\pm 0,06$)
Resistência Total (10^{17} m^{-1})	27,41 ($\pm 13,91$)	4,44 ($\pm 7,31$)

Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

De um modo geral, os valores médios apresentados nas Tabelas 10 e 11 são parecidos para as membranas modificadas e comerciais para as etapas de operação avaliadas, exceto para o parâmetro permeabilidade na etapa de equilíbrio do sistema. A permeabilidade média verificada para as membranas modificadas durante a etapa de equilíbrio foi em torno de 3,6 vezes superior a permeabilidade média verificada para a membrana comercial.

Os valores de permeabilidade elevados para as membranas modificadas foram atribuídos à atuação das nanopartículas de argila adicionadas durante a etapa de síntese das membranas modificadas, resultando em maior hidrofiliabilidade da membrana polimérica, o que reduziu a adesão de biofilme na superfície das membranas. Esse aumento de afinidade pela água deve-se às propriedades da argila, a qual é carregada com cargas negativas assim como moléculas orgânicas com potencial para adesão à superfície das membranas (DI BERNARDO; DANTAS, 1993).

Para melhor compreensão do comportamento dos dados, principalmente para os parâmetros vazão, pressão e permeabilidade foram avaliadas o período entre 100 e 160 dias de operação, quando o sistema MBR atingiu a condição de equilíbrio e a concentração de SST e a produção de permeado foram estabilizados (Tabela 12).

Tabela 12 - Valores médios - operação do sistema MBR entre 100 e 160.

Parâmetros	Membrana modificada	Membrana comercial
Vazão (L.h ⁻¹)	10,54 (± 2,34)	11,20 (± 2,64)
Permeabilidade (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	1.521,21 (± 1.648,7)	430,64 (± 354,41)
Pressão (bar)	0,017 (± 0,01)	0,026 (± 0,023)

Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

Ao observar os dados apresentados na Tabela 12, verificou-se que entre 100 e 160 dias de operação do sistema MBR, a vazão média de permeado das membranas nesse período tiveram valores bastante próximos, entre 10 e 11 L.h⁻¹, a permeabilidade média da membrana modificada foi 71 % maior que a

permeabilidade da membrana comercial. Enquanto a pressão transmembrana da membrana comercial foi superior a da membrana modificada em 53 %.

Análises estatísticas dos dados

Foram realizadas análises estatísticas (ANOVA) dos dados obtidos durante todo o período de operação da unidade MBR, para as membranas modificadas e comerciais, com o objetivo de verificar se os dados são estatisticamente diferentes entre si. Os principais resultados encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados da análise estatística (ANOVA).

Parâmetro	<i>F calculado</i>	<i>P-valor</i>	<i>F crítico</i>
DQO	1,785691	0,185547	3,97023
DBO ₅	1,194494	0,282108	4,130018
COT	0,01293	0,471715	4,413873
NKT	0,006768	0,434738	4,019541
Nitrogênio amoniacal	0,003443	0,453428	4,019541
Permeabilidade	17,49684	0,573428	3,872853
Pressão transmembrana	1,705896	0,192526	3,872853

Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

Para a análise estatística dos resultados de DQO obtidos com os permeados das membranas modificadas e comerciais, o F calculado foi menor que o F crítico (Tabela 13), portanto a hipótese nula é válida e os dados pertencem ao mesmo grupo, não existindo diferenças estatísticas entre os resultados. A mesma situação relatada para os dados referentes à DQO se repetiu para os dados referentes à DBO₅, COT, NTK e nitrogênio amoniacal, ou seja, não houve diferenças estatísticas entre os resultados nos permeados das membranas modificadas e comerciais.

Sendo assim, os parâmetros de qualidade dos permeados produzidos no sistema MBR não são diferentes estatisticamente entre si, uma vez que o sistema biológico é o maior atuante quanto a esses parâmetros.

As análises estatísticas indicaram que os dados de permeabilidade, para as membranas modificadas e comerciais, apresentaram diferenças estatísticas entre si, indicando que os resultados podem ser considerados distintos, estatisticamente.

Ao observar os dados apresentados na Tabela 13, verificou-se que não houve diferenças estatísticas quanto à pressão transmembrana, sendo assim, optou-se por realizar a avaliação estatística para os dados de pressão transmembrana entre 100 e 160 dias de operação (Tabela 14).

Tabela 14 - Resultados da análise estatística (ANOVA) para dados entre 100 e 160 dias de operação.

Parâmetro	<i>F calculado</i>	<i>P-valor</i>	<i>F crítico</i>
Pressão transmembrana	7,633082	0,006634	3,920124
Permeabilidade	25,09325	$1,9006 \cdot 10^{-6}$	3,920124

Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

Ao analisar os dados apresentados na Tabela 14 identificou-se que, durante 100 e 160 dias de operação, há diferenças estatísticas entre os dados de pressão transmembrana e permeabilidade. Desse modo, conclui-se que as membranas modificadas tiveram melhor desempenho hidráulico quando a concentração de SST esteve acima de 8.000 mg.L^{-1} e as condições de equilíbrio se estabeleceram.

Observação das membranas após uso no sistema de MBR

Após cerca de 180 dias de operação, as membranas foram retiradas do reator e foram avaliadas visualmente e por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Por análise visual dos módulos de membranas foi evidenciado ruptura em algumas membranas comerciais (Figura 44), essas rupturas foram as causadoras de picos de turbidez verificadas em amostras de permeado.

Figura 43 - Módulo de membrana comercial com membrana danificada - sistema MBR.

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

Os módulos de membranas modificadas e comerciais foram retirados do cassete para que houvesse limpeza física com uso de esponja. Na Figura 45 é possível observar os módulos de membrana modificada antes e após a limpeza com esponja. Na Figura 46 estão as membranas comerciais antes e após limpeza com esponja.

Figura 44 - Membranas modificadas antes (A) e após (B) limpeza com esponja.

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

Figura 45 - Membranas comerciais antes (A) e após (B) limpeza com esponja.

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

Ao observar as Figuras 45 e 46, verificou-se que a limpeza física com esponja removeu toda a parcela de depósito visível tanto das membranas modificadas quanto das membranas comerciais.

Figura 46 - Membranas modificada (A) e comercial (B) antes da limpeza com esponja.

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

Ao comparar as membranas modificadas e comerciais antes da limpeza física (Figura 47), foi possível notar que as membranas modificadas tiveram menor

adesão de depósitos na superfície que as membranas comerciais. O biofilme aderido na superfície das membranas relacionou-se com a produção de permeado, pois quanto maior foi o depósito nas membranas menor foi a permeabilidade das mesmas, assim, a propriedade de menor propensão ao depósito que a membrana modificada apresentou resultou em maiores permeabilidades.

Os depósitos verificados estavam fracamente aderidos sobre as membranas e puderam ser removidos facilmente com a limpeza física (Figura 47). Para avaliar os depósitos irreversíveis, foram tomadas algumas amostras aleatórias das membranas comerciais após a limpeza física (Figura 48). As membranas modificadas mostraram-se aptas para retornar à operação, por isso não foram tomadas amostras para análise por microscopia eletrônica de varredura, uma análise destrutiva.

Figura 47 - Membrana comercial limpa, após operação no reator MBR.

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

Os depósitos verificados na Figura 48 representam os depósitos irreversíveis presentes nas membranas comerciais. Foram identificados depósitos sobre as fibras

da membrana (Figura 48 A e B), estruturas que remetem à presença de bactérias (Figura 48 C) e algumas rupturas (Figura 48 D). Como esses depósitos foram verificados após limpeza, eles foram caracterizados como depósitos de difícil remoção ou irreversíveis.

Durante realização de análises em membranas após uso em sistemas de tratamento de esgoto sintético por MBR, os autores Bilad et al. (2015) avaliaram membranas em três tipos de materiais: PVDF, polietileno e PVC com sílica. Os referidos autores identificaram depósitos muito parecidos com os depósitos encontrados nas superfícies das membranas comerciais utilizadas no presente estudo, no entanto verificaram que as membranas em PVDF apresentaram maior propensão aos depósitos que as membranas sintetizadas em polietileno e em PVC com sílica.

5.4. OPERAÇÃO DO SISTEMA MB-MBR E MBR COM MEMBRANAS MODIFICADAS

Após período de operação do sistema MBR com membranas modificadas e comerciais, foi verificado que o desempenho das membranas modificadas foi superior ao das membranas comerciais, principalmente quanto ao parâmetro permeabilidade. Por esse motivo, optou-se por operar os sistemas MBR e MB-MBR apenas com membranas modificadas.

Durante a operação do sistema de tratamento por MBR, as membranas modificadas não apresentaram rompimento e passaram por uma limpeza química com solução de 500 mg.L⁻¹ de hipoclorito de sódio e pH 11, para recuperação de fluxo das membranas, as quais permaneceram imersas na solução de limpeza por 24 horas antes que a operação do sistema MBR fosse retomada e foram utilizadas novamente no reator MBR, que operou em paralelo com o reator MB-MBR para comparação de desempenho.

O sistema de tratamento de esgoto doméstico por MB-MBR operou em fluxo contínuo, por 130 dias, com idade do lodo de 23 dias, tempo de detenção hidráulico de 13 horas e vazão média de permeado de 10,5 L.h⁻¹. Para avaliar o desempenho dos sistemas foram monitorados a remoção de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo total. A biomassa foi caracterizada quanto à concentração de sólidos e por meio de microscopia óptica e de varredura e o desempenho das membranas foi avaliado quanto à produção de permeado e pressão transmembrana.

Remoção de matéria orgânica

A remoção de matéria orgânica foi avaliada quanto ao carbono orgânico total (COT) e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅). No Gráfico 14 é possível observar a variação da concentração de COT para o afluente e os permeados dos sistemas MBR e MB-MBR.

Gráfico 14 - Variação de carbono orgânico total para os sistemas MBR e MB-MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

A concentração média de COT para o esgoto afluente foi em torno de $108 (\pm 39) \text{ mg.L}^{-1}$ e para os permeados do sistema MBR e MB-MBR, a concentração média de COT foi de $9,3 (\pm 3,7)$ e $10,4 (\pm 2,12) \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente resultando em mais de 90 % de eficiência de remoção de COT para ambos os sistemas.

A matéria orgânica facilmente assimilável pela biomassa foi avaliada por meio da demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5), sendo a DBO_5 média do esgoto afluente, para os dois sistemas, de $680 (\pm 189) \text{ mg.L}^{-1}$, para os permeados do MBR e do MB-MBR, a DBO_5 média foi de $6,7 (\pm 2,7)$ e $6,3 (\pm 2,5) \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente (Gráfico 15) sendo a eficiência de remoção para DBO_5 superior a 99 % para ambos os sistemas.

Gráfico 15 - Variação DBO_5 para os sistemas MBR e MB-MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Sistemas de tratamento com crescimento aderido têm sido reportados como mais eficientes que sistemas de tratamento com crescimento em suspensão devido a maior concentração de biomassa no sistema, o que poderia utilizar mais substratos orgânicos presentes no afluente a ser tratado (FU et al., 2016).

Embora sistemas de tratamento com crescimento aderido tenham sido reportados como mais eficientes que os sistemas com crescimento em suspensão, essa

tendência não foi observada no presente estudo, pois os resultados obtidos para remoção de matéria orgânica por análise de COT e DBO_5 nos permeados foram muito parecidos para ambos sistemas.

Ainda assim, o sistema MB-MBR pode ser considerado mais robusto que o sistema MBR, pois diversas intercorrências afetaram a unidade de tratamento por MB-MBR, como falta de afluente concomitante ao não funcionamento do sensor de nível de segurança da unidade, o que por diversas vezes resultou em elevada concentração dos sólidos presentes no reator e formação de espessa camada de torta na superfície das membranas (Figura 49), comprometendo a qualidade e quantidade de permeado produzido e ainda assim o permeado produzido pela unidade MB-MBR teve qualidade semelhante ao produzido pela unidade MBR.

Figura 48 - Camada de torta na superfície das membranas do sistema MB-MBR.

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

Com o intuito de avaliar a qualidade dos permeados dos sistemas MBR e MB-MBR para futuras aplicações de reúso de água, foram feitas contagens para número mais

provável (NMP) de coliformes totais, *E. coli* e bactérias heterotróficas, os resultados obtidos encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15 – Contagem de Coliformes totais, *E. coli* e bactérias heterotróficas.

Amostra	Coliformes totais (NMP)	<i>E. coli</i> (NMP)	Bactérias heterotróficas
Bruto	3,88E+07	5,32E+03	8,00E+04
MBR*	1,01E+03	3,00E+00	7,38E+01
MB-MBR**	1,01E+03	6,30E+00	>7,38E+01

* As amostras foram tomadas com 10 dias de operação do sistema MBR operando em paralelo com o sistema MB-MBR, com SST de 6.800 mg.L⁻¹. ** As amostras foram tomadas com 40 dias de operação do sistema MB-MBR e SST de 10.090 mg.L⁻¹.

Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

Os dados apresentados na Tabela 15 revelam que os sistemas MBR e MB-MBR reduzem de modo significativo o NMP de coliformes totais, *E. coli* e bactérias heterotróficas. Tanto o sistema de tratamento por MBR, quanto por MB-MBR, possibilitou uma eficiência de remoção de Coliformes totais de 99,99% (quatro logs). Para *E. coli*, ambos sistemas tiveram 99,9% de remoção (três logs), a mesma eficiência obtida para a remoção de bactérias heterotróficas.

É válido ressaltar que os resultados obtidos para coliformes totais, *E. coli* e bactérias heterotróficas foram bastante parecidos para os permeados dos sistemas de tratamento de esgoto doméstico por MBR e MB-MBR, o que indica que a remoção dessas bactérias ocorreu devido à ação das membranas, que possuem poros com 0,01 µm, enquanto as bactérias avaliadas possuem tamanho de 0,1 a 30 µm.

Os autores Purnell et al. (2016) avaliaram a remoção de coliformes termotolerantes e vírus patogênicos (adenovírus, hepatite A, norovírus) em uma unidade de tratamento de esgoto doméstico por MBR, a unidade avaliada operava com uma concentração de sólidos em suspensão totais no liquor misto de 7.000 g.L⁻¹ e as membranas de ultrafiltração utilizadas possuíam poros com 0,04 µm (Siemens Water Technologies Memcor Ltd), obtendo eficiências de remoção para coliforme

termotolerantes e adenovírus de 99,99%, não houve remoção para o vírus causador da hepatite A e houve 90% de remoção para norovírus. A água produzida pela estação de tratamento por MBR era utilizada na irrigação de um parque em Londres.

Sendo assim, a associação entre sistemas biológicos e processos de separação por membranas, para tratamento de esgoto doméstico, mostrou-se eficiente na remoção de alguns microrganismos causadores de doenças, demonstrando potencial para produção de água para reuso.

Conversões de nitrogênio

A concentração média de nitrogênio total Kjeldahl (NTK) no esgoto afluente aos sistemas foi de $118 (\pm 39) \text{ mg.L}^{-1}$, para os permeados dos sistemas MBR e MB-MBR, as concentrações médias de NTK foram de $13 (\pm 8)$ e $11 (\pm 4) \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente, sendo a eficiência de remoção de NTK superior a 88 % para os sistemas de tratamento por MBR e MB-MBR.

Para nitrogênio amoniacal, a concentração média no esgoto afluente foi de $58 (\pm 8) \text{ mg.L}^{-1}$. Para os permeados dos sistemas MBR e MB-MBR, as concentrações médias de nitrogênio amoniacal foram de $10 (\pm 7)$ e $5 (\pm 3) \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente, sendo 82 % de eficiência de remoção para nitrogênio amoniacal pelo sistema MBR e 91 % pelo sistema MB-MBR.

Quanto ao nitrogênio orgânico, foram verificados $58 (\pm 8) \text{ mg.L}^{-1}$ no esgoto afluente aos sistemas, nos permeados foram verificados $2 (\pm 3) \text{ mg.L}^{-1}$ para ambos os sistemas, resultando em 96 % de eficiência de remoção. Os resultados obtidos para NTK e nitrogênio amoniacal podem ser observados nos Gráficos 16 e 17.

Gráfico 16 - Variações nas concentrações de NTK para o esgoto afluyente e permeados dos sistemas MBR e MB-MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

Gráfico 17 - Variações nas concentrações de nitrogênio amoniacal para o esgoto afluyente e permeados dos sistemas MBR e MB-MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

Quanto à conversão de nitrogênio, não foram verificadas diferenças significativas na atuação dos sistemas de tratamento por MBR ou MB-MBR.

Durante a operação do sistema MBR, com membranas modificadas e comerciais, verificou-se que as elevadas concentrações de DQO e DBO_5 no afluente, associadas ao reduzido tempo de detenção hidráulico configurou uma operação de alta taxa, o que não favoreceu a proliferação de bactérias autotróficas responsáveis pelas conversões que resultariam em remoção de nitrogênio. Nos sistemas de tratamento por MBR e MB-MBR, com as membranas modificadas, ocorreu o mesmo comportamento relatado para o sistema MBR, operando com membranas modificadas e comerciais, ou seja, a remoção de nitrogênio não foi priorizada e as bactérias prevalentes podem ter sido as do tipo heterotróficas, atuantes na remoção de matéria orgânica e não na remoção de nitrogênio (METCALF; EDDY, 2016). Assim, a produção de permeado com baixos teores de nitrogênio só é possível se os sistemas forem projetados para essa finalidade.

Os autores Reboleiro-Rivas et al. (2015), ao avaliar sistemas de tratamento de esgoto doméstico por membranas com crescimento suspenso (MBR) e com crescimento aderido (MB-MBR), verificaram que a abundância e a dinâmicas de bactérias nitrificantes e desnitrificantes foi similar para os dois sistemas avaliados. As variáveis identificadas pelos autores como relevantes para a remoção de nitrogênio foram: concentração de sólidos totais no liquor misto, tempo de retenção de sólidos e tempo de detenção hidráulico, mas não necessariamente o uso de mídias plásticas ou não. Desse modo, não se pode afirmar que o sistema MB-MBR foi mais eficiente que o sistema MBR quanto à remoção de nitrogênio.

Remoção de fósforo total

A concentração média de fósforo total no esgoto afluente, que alimentou as duas unidades piloto, foi em torno de $6 (\pm 1,4) \text{ mg.L}^{-1}$, para os permeados dos sistemas MBR e MB-MBR as concentrações médias de fósforo total foram de $3,4 (\pm 0,9)$ e

4,6 ($\pm 0,8$) mg.L⁻¹, respectivamente. As eficiências de remoção para fósforo total foram de 46%, para o sistema MBR, e de 37%, o sistema para MB-MBR, sendo superior à eficiência de remoção verificada durante a operação do sistema MBR com membranas modificadas e comerciais, que foi de 20%.

Os valores verificados para fósforo total são típicos de esgoto doméstico e possibilitaram a relação entre nutrientes e matéria orgânica necessária para o desenvolvimento da biomassa. As eficiências de remoção estão de acordo com o esperado para a configuração adotada para os sistemas, os quais não possuem a remoção de fósforo como objetivo principal durante o tratamento do esgoto doméstico.

Caracterização da biomassa

A biomassa presente no liquor misto dos sistemas MBR e MB-MBR foram caracterizadas quando à concentração de sólidos em suspensão totais (SST) e sólidos em suspensão voláteis (SSV) e por meio de microscopia óptica.

A concentração de biomassa foi mensurada, de modo indireto, por meio da concentração de sólidos em suspensão voláteis e os valores obtidos para as concentrações de sólidos totais e voláteis podem ser observados no Gráfico 18.

Gráfico 18 - Variações nas concentrações de SST e SSV dos sistemas MBR e MB-MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Ao observar o Gráfico 18, verificou-se que, em aproximadamente 20 dias de operação dos sistemas MBR e MB-MBR operando em paralelo, houve redução de SST e SSV para o sistema MBR e no sistema MB-MBR, a redução de SST e SSV foi após 40 dias de operação. Essas reduções de SST e SSV ocorreram devido a problemas com a bomba responsável pelo bombeamento do esgoto do tratamento preliminar para o tanque de equalização que alimentava os sistemas. A perda dos sólidos se deu por forte incidência de espuma que culminou em diversos transbordamentos (Figura 50).

Figura 49 - Transbordamento de espuma com perda de sólidos (sistema MBR).

Fonte: Produzida pelo autor (2015).

Na Figura 50 pode ser visto o aspecto da espuma produzida pelo reator MBR após períodos de falta de esgoto para alimentação. Após os períodos em que houve perda de sólidos, 20 dias de operação para MBR e 40 dias de operação para MB-MBR, os sistemas seguiram em operação e mostraram recuperação.

A concentração média de SST para o sistema MBR, operando em paralelo com o sistema MB-MBR, foi de $6.226 (\pm 1.615) \text{ mg.L}^{-1}$ e para SSV, a concentração média foi de $5.154 (\pm 1.409) \text{ mg.L}^{-1}$.

Para o sistema MB-MBR, as concentrações médias de SST e SSV no liquor misto foram de $7.604 (\pm 2.383) \text{ mg.L}^{-1}$ e $6.492 (\pm 2.290) \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Os sólidos presentes nas mídias plásticas foram mensurados e a concentração média de SST e SSV aderidos nas mídias plásticas foram de $4.362 (\pm 570) \text{ mg.L}^{-1}$ e $4.020 (\pm 354) \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente.

Para que os microrganismos do liquor misto do sistema MB-MBR fossem avaliados, foram tomadas algumas amostras do liquor misto e do material aderido às mídias plásticas para avaliação por microscopia óptica (Figura 50). As amostras para análises microscópicas foram tomadas após 30 dias de operação do sistema MB-MBR, sendo a concentração de SST e SSV no liquor misto de 10.320 e 9.050 mg.L^{-1} , respectivamente.

Figura 50 – Microrganismos presentes no sistema MB-MBR.

(**A:** Micrometazoário semelhante aos pertencentes ao filo dos Rotíferos; **B:** Ciliados livre natantes predadores de bactérias; **C:** Estruturas semelhantes às de Bactérias filamentosas; **D:** Estruturas semelhantes às de Bactérias do gênero *Zooglea*; **E:** Estruturas semelhantes às de Rizópodes com carapaça pertencente à ordem *Tecameba*; **F:** Organismos semelhantes a Ciliados pedunculados do gênero *Vorticella*).

Fonte: Produzidas pelo autor (2015).

Ao observar os microrganismos do sistema MB-MBR por microscopia óptica, verificou-se a presença de muitos organismos ciliados e de mobilidade rápida. Alguns microrganismos possuíam morfologias parecidas com as de indivíduos pertencentes ao filo dos Rotíferos (Figura 49 A). A presença de rotíferos em liquor misto está associada à idade de lodo mais elevada, esses organismos se alimentam de bactérias e material orgânico particulado, portanto podem estar associados ao polimento dos efluentes (MADONI, 1994; CETESB, 2000).

Foram observados organismos ciliados livre natantes predadores de bactérias (Figura 49 B), esses organismos possuem papel secundário na remoção de matéria orgânica e também se alimentam de outros protozoários (MADONI, 1994; CETESB, 2000).

Com as imagens obtidas, foram observados microrganismos com morfologias semelhantes às bactérias filamentosas e bactérias do gênero *Zooglea* (Figura 49 C e D), ambas envolvidas na formação do floco, estando associadas à estrutura e adesão do floco, respectivamente.

Com a análise por microscopia óptica foram encontrados microrganismos parecidos com os pertencentes ao (Figura 49 E) gênero das Tecamebas, a presença desses microrganismos indica ocorrência de boa oxigenação. Foram verificados microrganismos com estruturas semelhantes à de ciliados fixos ou pedunculados do gênero *Vorticella* (Figura 49 F) esses ciliados alimentam-se por filtração e estão associados à remoção de matéria orgânica e bactérias (CETESB, 2000). De um modo geral, a análise por microscopia óptica do liquor misto do sistema MB-MBR permitiu identificar microrganismos variados, sendo esse um dos indicativos de que o sistema operou em boas condições.

O liquor misto do sistema MBR havia sido avaliado anteriormente (Figura 41), por isso não foram realizadas novas análises.

Produção de permeado

O desempenho dos sistemas de tratamento de esgoto doméstico por MBR e MB-MBR, ambos operando com membranas modificadas, foi avaliado com base na produção de permeado por meio da permeabilidade e pressão transmembrana em relação à concentração de sólidos em suspensão totais (SST) presentes no liquor mistos. As permeabilidades das membranas nos sistemas MBR e MB-MBR, com correção da temperatura para 20 °C, podem ser observadas nos Gráficos 19 e 20, as pressões transmembrana podem ser observadas nos Gráficos 21 e 22, para os sistemas MBR e MB-MBR, respectivamente.

Gráfico 19 – Permeabilidade (20 °C) das membranas em relação à concentração de SST para o sistema MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Ao observar o Gráfico 19, que trata da variação de permeabilidade, corrigida para 20°C, em relação à concentração de SST no sistema MBR, verificou-se que nos momentos em que houve redução na concentração de SST no liquor misto (Gráfico

19, indicado pelas setas, após cerca de 8 e 61 dias de operação) houve também a redução na permeabilidade. Após 8 dias de operação houve redução de SST, resultando em declínio da permeabilidade de 560 para 20 $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, mesmo com aumento de SST no liquor misto, a permeabilidade seguiu bastante baixa, até que a concentração de SST atingisse 8.000 mg.L^{-1} , em 54 dias de operação, após esse período a permeabilidade aumentou para 170 $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. Após 61 dias de operação houve nova redução de SST resultando em redução de permeabilidade.

O mesmo comportamento verificado no sistema MBR foi observado no sistema MB-MBR, pois ao observar o Gráfico 20, verificou-se que houve redução na concentração de SST, a partir de 31 dias de operação (Gráfico 20, indicado pela seta) e essa redução de SST resultou em redução da permeabilidade de 260 para 30 $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. A retomada de crescimento dos SST resultou em aumento da permeabilidade apenas quando a concentração de SST superou 8.000 mg.L^{-1} , após 97 dias de operação. Como dito anteriormente, as ocorrências que resultaram em redução de SST estão relacionadas a problemas que ocorreram na alimentação dos sistemas.

Gráfico 20 – Permeabilidade (20 °C) das membranas em relação à concentração de SST para o sistema MB-MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Ao observar as pressões transmembrana apresentadas no Gráfico 21, para o sistema MBR, verificou-se que a redução da concentração de SST implicou em maiores pressões transmembrana, na ordem de 0,25 bar (Gráfico 21, indicado pela seta, após 34 dias de operação). Com o aumento da concentração de SST para valores superiores a 8.000 mg.L^{-1} , a pressão transmembrana foi reduzida para valores em torno de 0,03 bar (Gráfico 21, indicado pela seta, após 54 dias de operação).

Gráfico 21 – Pressão transmembrana das membranas em relação à concentração de SST para o sistema MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Ao observar os dados de pressão transmembrana para o sistema de tratamento por MB-MBR, apresentados no Gráfico 22, constatou-se o impacto causado pela concentração de SST na pressão transmembrana. Pois quando a concentração de SST manteve-se acima de 8.000 mg.L⁻¹, a pressão transmembrana manteve-se em torno de 0,007 bar (Gráfico 22, indicado pela seta em 10 dias de operação). Quando houve redução na concentração de SST (Gráfico 22, indicado pela seta em 40 dias de operação), a pressão transmembrana apresentou valores de 0,07 bar, um aumento de 10 vezes.

Gráfico 22 – Pressão transmembrana das membranas em relação à concentração de SST para o sistema MB-MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

A relação entre desempenho de sistemas MBR e MB-MBR, tratando esgoto doméstico, e concentração de SST foi também avaliada pelos autores Martí-Pascual et al. (2016), os quais constataram que a redução de SST em sistemas MB-MBR e MBR aumentou a taxa de incrustação da membrana, resultando em aumento da pressão transmembrana. Esse aumento na pressão transmembrana foi atribuído a maior presença de substâncias poliméricas extracelulares dissolvidas no liquor misto que terminaram por se depositarem sobre as membranas.

Desse modo, constatou-se no presente estudo que concentrações de SST elevadas resultaram em melhor desempenho das membranas em sistemas MBR e MB-MBR, uma vez que maiores pressões transmembrana implicam em maior consumo energético e maior colmatação das membranas envolvidas no tratamento (JUDD, 2011).

Na Tabela 16, estão presentes os valores médios verificados para vazão, fluxo, permeabilidade corrigida para 20°C e pressão transmembrana obtidos durante a operação dos sistemas MBR e MB-MBR, operando em paralelo.

Tabela 16 - Valores médios de operação do sistema MBR e MB-MBR.

Parâmetros	MBR	MB-MBR
Vazão (L.h^{-1})	11,8 ($\pm 0,77$)	10,55 ($\pm 2,47$)
Fluxo ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	7,22 ($\pm 0,33$)	3,77 ($\pm 0,75$)
Permeabilidade ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)	208,65 (± 239)	251,50 ($\pm 132,1$)
Pressão (bar)	0,12 ($\pm 0,10$)	0,03 ($\pm 0,03$)

Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

Após observar os dados compilados na Tabela 16, verificou-se que os valores médios para vazão e permeabilidade foram bastante parecidos para os dois sistemas de operação, no entanto, a pressão transmembrana do sistema MB-MBR apresentou valor médio menor que para o sistema MBR.

O fluxo médio do sistema MBR foi o dobro do fluxo médio verificado no sistema MB-MBR, o que se deve ao fato de a vazão ser parecida em ambos os sistemas e o sistema MBR operar com apenas $1,4 \text{ m}^2$ de área de membrana e o sistema MB-MBR operar com $2,8 \text{ m}^2$. A área de membrana nos sistemas teve impacto também na pressão transmembrana, pois o sistema MBR operou com a metade de área de membrana que o sistema MB-MBR, fornecendo vazão próxima da vazão de permeado do sistema MB-MBR, o que significa que as membranas do MBR foram mais solicitadas e estiveram sob maior efeito da camada de torta formada na superfície das membranas, resultando em maior pressão transmembrana para o sistema MBR.

Quanto à variação de permeabilidade entre os sistemas MBR e MB-MBR, foram realizadas análises estatísticas para verificar se os dados eram distintos entre si e verificou-se que os resultados são semelhantes estatisticamente, pois segundo a Tabela 17, o F calculado apresentou valor inferior ao F crítico.

Tabela 17 - Análise de variância para permeabilidade das membranas nos sistemas MBR e MB-MBR.

<i>F calculado</i>	<i>P-valor</i>	<i>F crítico</i>
0,480914	0,490371	3,981896

Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

Desse modo, conclui-se que maiores concentrações de SST são benéficas para ambos os sistemas, MBR e MB-MBR, no entanto não é possível concluir que o sistema MB-MBR teve melhor desempenho que o sistema MBR.

5.5. FLUXO CRÍTICO PARA SISTEMAS DE MBR E MB-MBR OPERANDO COM MEMBRANAS MODIFICADAS E COMERCIAIS

Nos Gráficos 23, 24, 25 e 26, podem ser observados os comportamentos da pressão transmembrana e do fluxo de permeado, normalizado a 20°C, em relação ao tempo durante ensaios para determinação do fluxo crítico na unidade piloto de MBR para tratamento de esgoto doméstico, pelo método de etapas.

Gráfico 23 - Determinação do fluxo crítico da unidade piloto de MBR.
Concentração de sólidos no liquor misto: 7.340 mg de SST.L⁻¹ e 6.200 mg de SSV.L⁻¹ (230 dias de operação).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Ao observar o Gráfico 23 é possível identificar três etapas em que houve aumento do fluxo de permeado e da pressão transmembrana seguida de duas etapas em que

houve decréscimo de fluxo de permeado e de pressão transmembrana, os fluxos referentes às etapas estão representados pelos círculos presentes no Gráfico 23.

O aumento da pressão transmembrana e do fluxo até a segunda etapa (Gráfico 23) mantém a pressão transmembrana em relação ao tempo sem que haja aumento da pressão e o fluxo de permeado se mantém constante, em $16 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Na terceira etapa, a pressão transmembrana sofre aumento e o fluxo reduz no decorrer da corrida, indicando que o fluxo crítico foi ultrapassado (Gráfico 23, indicado por setas).

Na fase decrescente do fluxo em relação à pressão transmembrana (Gráfico 23), verificou-se que ao reduzir a pressão transmembrana, houve muita oscilação da pressão durante a corrida e nem o fluxo, nem a pressão transmembrana retornaram aos valores correspondentes à segunda etapa. Essa análise revelou que não houve a total recuperação da membrana após o teste, indicando a ocorrência de depósitos, o que resulta em maiores pressões de operação.

No Gráfico 24 podem ser observados os valores médios do fluxo de permeado normalizado para 20°C em relação à pressão transmembrana, para as etapas ascendentes.

Gráfico 24 - Traçado da curva para determinar o fluxo crítico da unidade piloto de MBR.

Concentração de sólidos no liquor misto: 7.340 mg de SST.L⁻¹ e 6.200 mg de SSV.L⁻¹ (230 dias de operação).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Ao observar a curva presente no Gráfico 24 verificou-se que o aumento do fluxo normalizado para 20°C foi diretamente proporcional ao aumento da pressão transmembrana até um valor de fluxo de 20 L.m⁻².h⁻¹, desse ponto em diante o aumento do fluxo de permeado e da pressão transmembrana não são diretamente proporcionais. Desse modo, para a concentração de sólidos de 7.340 mg de SST.L⁻¹ e 6.200 mg de SSV.L⁻¹, esse valor corresponde ao fluxo crítico da unidade de MBR tratando esgoto doméstico.

No Gráfico 25 podem ser observados os dados obtidos para uma nova determinação de fluxo crítico na unidade de tratamento por MBR, para a concentração de sólidos de 6.900 mg de SST.L⁻¹ e 6.040 mg de SSV.L⁻¹.

Ao observar os dados presentes no Gráfico 25 verificou-se que o ensaio para determinação do fluxo crítico foi realizado em cinco etapas, as quais estão representadas pelos círculos.

Gráfico 25 - Determinação do fluxo crítico da unidade piloto de MBR. Concentração de sólidos no liquor misto: 6.900 mg de SST.L⁻¹ e 6.040 mg de SSV.L⁻¹ (228 dias de operação).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Para os dados presentes no Gráfico 25, o fluxo de permeado manteve-se constante apenas na primeira etapa, ou seja, o aumento da pressão transmembrana resultou em um fluxo de permeado constante em 7 L.m⁻².h⁻¹, a partir da segunda etapa, o fluxo passou a, levemente, diminuir e a pressão transmembrana a aumentar, no decorrer da corrida. Na terceira etapa esse comportamento fica mais evidente, o que indicou que o fluxo crítico foi ultrapassado.

No Gráfico 26 pode ser observada a curva indicando o comportamento do fluxo de permeado, normalizado para 20°C, em relação à pressão transmembrana.

Gráfico 26 - Traçado da curva para determinar o fluxo crítico da unidade piloto de MBR. Concentração de sólidos no liquor misto: 6.900 mg de SST.L⁻¹ e 6.040 mg de SSV.L⁻¹.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Ao observar a curva apresentada no Gráfico 26, verificou-se que o aumento do fluxo médio de permeado deixou de ser diretamente proporcional ao aumento da pressão transmembrana média para 8 L.m⁻².h⁻¹, sendo esse o fluxo crítico para a unidade de MBR operando com liquor misto com concentração de sólidos iguais a 6.900 mg de SST.L⁻¹ e 6.040 mg de SST.L⁻¹.

De um modo geral, o fluxo crítico determinado para a unidade de MBR foi de 20 e 8 L.m⁻².h⁻¹, para concentrações de sólidos em suspensão totais no liquor misto de 7.340 e 6.900 mg de SST.L⁻¹, respectivamente. Autores como Diez et al. (2014) encontraram valores de fluxo crítico, para uma unidade de MBR operando em condição de nitrificação e desnitrificação, variando entre 6,76 e 7,48 L.m⁻².h⁻¹, para concentração de sólidos em suspensão totais com 6.390 mg.L⁻¹. Assim, os valores de fluxo crítico obtidos no presente estudo foram até superiores aos verificados na literatura, o que pode estar relacionado à concentração de sólidos nos liquores mistos avaliados.

Nos Gráficos 27, 28, 29, 30, 31 e 32 podem ser observados os dados de fluxo de permeado e pressão transmembrana obtidos na determinação de fluxo crítico para a unidade piloto de tratamento de esgoto doméstico por MB-MBR.

Gráfico 27 - Determinação do fluxo crítico da unidade piloto de MB-MBR.
Concentração de sólidos no liquor misto: 6.350 mg de SST.L⁻¹ e
5.170 mg de SSV.L⁻¹ (50 dias de operação).

Fonte: Elaboradpo pelo autor (2015).

No Gráfico 27 são apresentados os dados de fluxo, normalizado a 20°C, e pressão transmembrana em relação ao tempo e podem ser observadas nove etapas. Das nove etapas observadas, há cinco etapas que são referentes ao aumento de fluxo e pressão transmembrana, seguidas de quatro etapas de decréscimo de fluxo e pressão transmembrana, essas etapas estão destacadas por círculos.

A partir da terceira etapa, em sentido crescente, é possível notar que houve leve redução do fluxo de permeado e aumento da pressão transmembrana ao longo do ensaio (Gráfico 27), indicando que o fluxo crítico foi atingido antes da terceira etapa para a unidade de MB-MBR.

Para melhor compreensão do comportamento verificado no Gráfico 27, foi traçada uma curva do fluxo de permeado, normalizado para 20°C, em relação à pressão transmembrana (Gráfico 28).

Gráfico 28 - Traçado da curva para determinar o fluxo crítico da unidade piloto de MB-MBR. Concentração de sólidos no liquor misto: 6.350 mg de SST.L⁻¹ e 5.170 mg de SSV.L⁻¹.

Fonte: Elaborado pelo mautor (2015).

Os dados apresentados no Gráfico 28, indicaram que o aumento do fluxo médio de permeado deixou de ser diretamente proporcional ao aumento da pressão transmembrana média para um fluxo de 4 L.m⁻².h⁻¹, sendo esse o fluxo crítico para a unidade de MB-MBR operando com liquor misto com concentração de sólidos iguais a 6.350 mg de SST.L⁻¹ e 5.170 mg de SSV.L⁻¹.

No Gráfico 29 podem ser observados os dados de fluxo de permeado, normalizado a 20°C, e pressão transmembrana em relação ao tempo para a unidade de MB-MBR com 5.650 mg de SST.L⁻¹ e 4.750 mg de SSV.L⁻¹.

Gráfico 29 - Determinação do fluxo crítico da unidade piloto de MB-MBR.
 Concentração de sólidos no liquor misto: 5.650 mg de SST.L⁻¹ e
 4.750 mg de SSV.L⁻¹ (58 dias de operação).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Ao observar os dados apresentados no Gráfico 29, foram identificadas nove etapas representadas por círculos, das quais cinco etapas são ascendentes e quatro etapas são descendentes. A partir da segunda etapa ascendente verificou-se que o fluxo de permeado normalizado a 20°C não se manteve constante e tendeu a reduzir, o que indicou que o fluxo crítico foi ultrapassado.

Para determinação do valor de fluxo crítico, foi então traçada uma curva com valores médios do fluxo normalizado a 20°C em relação à pressão transmembrana média (Gráfico 30).

Gráfico 30 - Traçado da curva para determinar o fluxo crítico da unidade piloto de MB-MBR. Concentração de sólidos no liquor misto: 5.650 mg de SST.L⁻¹ e 4.750 mg de SSV.L⁻¹.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Ao observar os dados presentes no Gráfico 30 verificou-se que não houve proporcionalidade entre o fluxo médio, normalizado a 20°C, e a pressão transmembrana a partir de 3,8 L.m⁻².h⁻¹, indicando que esse seja o fluxo crítico para a unidade de tratamento por MB-MBR com 5.650 mg de SST.L⁻¹ e 4.750 mg de SSV.L⁻¹ no liquor misto.

No Gráfico 31 podem ser observados os dados de fluxo de permeado, normalizado a 20°C, e da pressão transmembrana em relação ao tempo. Foram identificadas onze etapas, sendo seis etapas ascendentes e cinco etapas descendentes, as mesmas estão indicadas por círculos.

Gráfico 31 - Determinação do fluxo crítico da unidade piloto de MB-MBR.
 Concentração de sólidos no liquor misto: 5.600 mg de SST.L⁻¹ e
 4.690 mg de SSV.L⁻¹ (45 dias de operação).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Observando o Gráfico 31, verificou-se que a partir da terceira etapa, o fluxo de permeado não se manteve constante, o que indicou que o fluxo crítico foi ultrapassado.

No Gráfico 32 pode ser observado o gráfico formado pelos valores médios do fluxo de permeado e da pressão transmembrana das etapas ascendentes.

Gráfico 32 - Traçado da curva para determinar o fluxo crítico da unidade piloto de MB-MBR. Concentração de sólidos no liquor misto: 5.600 mg de SST.L⁻¹ e 4.690 mg de SSV.L⁻¹.

Fonte: Elaborado pelo autor (2016).

Ao observar o Gráfico 32 verificou-se que o fluxo de permeado médio e pressão transmembrana média variaram de modo linear até 1,2 L.m⁻².h⁻¹, após esse valor não houve proporcionalidade entre o fluxo médio, normalizado a 20°C, e a pressão transmembrana, indicando que esse foi o fluxo crítico para a unidade de tratamento por MB-MBR com 5.600 mg de SST.L⁻¹ e 4.690 mg de SSV.L⁻¹ no liquor misto.

De um modo geral, os fluxos críticos verificados para as unidades de tratamento de esgoto doméstico por MBR e MB-MBR apresentaram valores entre 1,2 e 20 L.m⁻².h⁻¹. Para os ensaios realizados na unidade de MBR, foram obtidos fluxos críticos maiores e para a unidade de tratamento por MB-MBR, os valores obtidos para o fluxo crítico foram bastante baixos, como pode ser observado na Tabela 18.

O fluxo crítico está relacionado a diversos fatores como a composição do efluente a ser tratado; cisalhamento nas membranas pelas bolhas de ar no cassete de membranas; condições da biomassa como idade do lodo e concentração de sólidos.

No presente estudo, não houve variações na composição do efluente das unidades MBR e MB-MBR, uma vez que as unidades eram abastecidas pela mesma linha de alimentação. O que foi verificado como fator decisivo na determinação do fluxo crítico foi a condição de biomassa. O sistema MBR passou por menos falhas que o sistema MB-MBR, o que fez com que a biomassa do sistema MBR tivesse um melhor desenvolvimento e atingisse maiores concentrações de SST no liquor misto. Desse modo, os maiores valores de fluxo crítico foram obtidos na unidade MBR (Tabela 18).

Tabela 18 - Fluxos críticos para as unidades de MBR e MB-MBR.

Sistema	Concentração de sólidos em suspensão totais (mg.L⁻¹)	Fluxo crítico (L.m⁻².h⁻¹)
MBR	7.340	20
MBR	6.900	8
MB-MBR	6.350	4
MB-MBR	5.650	3,8
MB-MBR	5.600	1,2

Fonte: Elaborado pelo autor (2016).

Assim, para o presente estudo, verificou-se que maiores concentrações de sólidos em suspensão totais resultaram em maiores fluxos críticos, tanto para o sistema de MBR quanto para o sistema de MB-MBR. É válido ressaltar que não há na literatura correlata relatos sobre fluxo crítico para unidades de tratamento por MB-MBR.

5.6. FILTRABILIDADE DO LIQUOR MISTO DE BIORREATORES COM MEMBRANAS - BIOMASSA COM CRESCIMENTO EM SUSPENSÃO (MBR) E DE BIORREATORES COM MEMBRANAS - BIOMASSA COM CRESCIMENTO ADERIDO (MB-MBR) PARA MEMBRANAS MODIFICADAS E MEMBRANAS COMERCIAIS

A filtrabilidade de liquores misto obtidos de unidades piloto de sistemas de MBR e MB-MBR aplicados ao tratamento de esgoto doméstico proveniente da moradia

estudantil da Universidade de São Paulo foi avaliada em termos de resistência à filtração.

A avaliação da resistência à filtração dos líquidos misto dos sistemas de MBR e MB-MBR foi realizada para membranas poliméricas modificadas pela adição de nanopartículas de argila e para membranas poliméricas disponíveis comercialmente, ambas em polietersulfona.

No Gráfico 33 é possível observar a resistência à filtração durante o ensaio de filtrabilidade do líquido misto da unidade piloto de tratamento por MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

A temperatura média no líquido misto foi de 23,56 °C e a permeabilidade normalizada para 20 °C, para a membrana modificada foi de 312,89 L.m⁻².h.⁻¹.bar⁻¹, para as membranas comerciais, a permeabilidade média foi de 239,32 L.m⁻².h.⁻¹.bar⁻¹ (Gráfico 33), ou seja, o desempenho da membrana modificada, para a faixa de concentração de sólidos avaliada, foi 30% superior ao da membrana comercial.

O ΔR médio, ou seja, o incremento médio na resistência total durante a filtração do liquor misto foi de $0,05 \times 10^{17} \text{ m}^{-1}$ para as membranas modificadas e de $0,184 \times 10^{17} \text{ m}^{-1}$, indicando um maior potencial de interação do lodo biológico com as membranas comerciais, em comparação com as membranas modificadas. Isto é um indicativo da influência positiva para a utilização das nanopartículas de argila como aditivo para a fabricação de membranas.

Ensaio de filtrabilidade com liquor misto de menor concentração de sólidos totais foram realizados, Gráfico 34, para confirmar a hipótese apresentada anteriormente.

Gráfico 34 - Filtrabilidade do liquor misto de MBR
(SST: 11.960 mg.L^{-1} ; SST: 9.850 mg.L^{-1} ; 150 dias de operação).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

A temperatura média no liquor misto foi de $21,67 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A permeabilidade das membranas modificadas, normalizada para $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, foi de $394,9 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ e para as membranas comerciais foi de $342,27 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. Verificou-se, pela análise dos dados apresentados no Gráfico 34, que a permeabilidade da membrana modificada foi, aproximadamente, 15% superior à da membrana comercial, o que confirma a hipótese de as nanopartículas de argila melhorarem o desempenho da

membrana modificada. É importante destacar que as permeabilidades das membranas modificada e comercial para o ensaio com menor concentração de sólidos no licor misto foram superiores aos obtidos nos ensaios com o licor misto com maior concentração de sólidos. Isto indica que o teste de filtrabilidade em bancada é afetado de forma negativa com o aumento da concentração de sólidos no licor misto, em razão deste ensaio ser realizado com escoamento perpendicular (*dead-end*). Isto resulta na formação de uma torta sobre a superfície da membrana, cuja resistência à filtração aumenta com o aumento da concentração de sólidos no licor misto.

A condição observada nos testes de filtrabilidade em bancada não representa o comportamento nos reatores com membranas submersas, seja em unidades piloto ou em estações de grande porte, uma vez que a ação de cisalhamento resultante da circulação do licor misto e das bolhas de ar que tangenciam a superfície das membranas impede o acúmulo excessivo de sólidos. Ao contrário do que ocorre no teste de bancada, o aumento da concentração de sólidos em suspensão em sistemas MBR piloto ou estações de grande porte melhora o desempenho das membranas, como pode ser constatado pela análise dos resultados já apresentados. Além disto, o ensaio de filtrabilidade, por ser um teste de curta duração, apenas 15 minutos, não é representativo dos fenômenos de interação que podem ocorrer entre as membranas e os compostos presentes no liquor misto, como as SPE.

No Gráfico 35 é possível observar os dados de filtrabilidade para o liquor misto obtido da unidade piloto de MB-MBR.

Gráfico 35 - Filtrabilidade do liquor misto de MB-MBR
(SST: 10.320 mg.L⁻¹; SST: 9.050 mg.L⁻¹; 212 dias de operação).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

O liquor misto utilizado para o ensaio de filtrabilidade, cujos dados foram apresentados no Gráfico 35, foi proveniente da unidade piloto de tratamento de esgoto doméstico por MB-MBR.

A temperatura média no liquor misto foi de 27,92 °C. Para o liquor misto da unidade de tratamento por MB-MBR, foram obtidas permeabilidade normalizada para 20°C média de 180,42 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ quando foi utilizada membrana modificada e permeabilidade média de 210,10 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ quando utilizada membrana comercial. No entanto, após 600 segundos de ensaio verificou-se que a permeabilidade para a membrana modificada foi de 163,2 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹, enquanto a permeabilidade para a membrana comercial foi de 110,0 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹, demonstrando o melhor desempenho das membranas modificadas ao longo do experimento.

Ao observar o Gráfico 35, verificou-se que a resistência total à filtração da membrana comercial não atingiu estabilidade e seguiu uma tendência crescente,

enquanto a resistência total à filtração para a membrana modificada atingiu estabilidade em torno de $2,0 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$.

Os resultados obtidos por Evenblij et al. (2005) para resistência total de liquor misto obtidos de três unidades piloto de MBR durante ensaios de filtrabilidade, estiveram em torno de $1,0 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$. Os autores relacionaram a maior resistência total à filtração ao tamanho de poro das membranas e concluíram que quanto maior o poro da membrana maior a probabilidade de acúmulo de pequenos sacarídeos nos poros com consequente aumento da resistência total à filtração (EVENBLIJ et al., 2005).

Os autores Diez et al. (2014) verificaram resistência total à filtração, para liquor misto de MBR tratando esgoto doméstico, com valores de $10,2 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, para ensaio produzindo permeabilidade de $70 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, com liquor misto com 6.390 mg.L^{-1} de SST. Diez et al. (2014) correlacionaram a elevada resistência total verificada à camada de torta formada sobre a membrana com o acúmulo dos sólidos no decorrer do ensaio de filtrabilidade.

O mesmo fenômeno descrito por Diez et al. (2014) ocorreu nos ensaios de filtrabilidade realizados no presente estudo, conforme observado nos Gráficos 33, 34 e 35. No entanto, as membranas modificadas resultaram em menor resistência total à filtração para o liquor misto de sistemas MBR e MB-MBR e para diferentes concentrações de sólidos em suspensão, o que ocorreu em decorrência das características da membrana modificada por adição de nanopartículas de argila a qual atuou na conformação dos poros da membrana aumentando a hidrofiliabilidade da mesma.

O impacto da concentração da biomassa sobre a ocorrência de depósito nas membranas tem sido constantemente avaliado para sistemas MBR e tem sido frequentemente considerado como um dos mais importantes parâmetros responsáveis por este fenômeno. No entanto, com o aumento o número de publicações, muitos resultados contraditórios têm sido apresentados.

Em relatos de Le-Clech et al. (2006) foi reportado que o aumento na concentração de biomassa em sistemas de MBR teve um impacto positivo para a menor

propensão ao depósito das membranas. Entretanto, outros autores reportaram uma correlação negativa entre depósito e a concentração de sólidos, como é o caso reportado por Lee et al. (2001), em que a menor propensão ao depósito foi dada para menores concentrações de biomassa. Esse fato pode ser entendido pela redução dos depósitos causados pela biomassa suspensa em menor concentração, pois a resistência à filtração da camada de biofilme contribui com até 80% da resistência total à filtração (LEE, et al., 2001).

Jeison e Van Lier (2007) fizeram um estudo em unidade piloto, durante 200 dias, onde concluíram que o aumento de sólidos em suspensão favorecia a deposição de bactérias e outros microrganismos na superfície das membranas, aumentando a resistência à filtração e diminuindo o fluxo de permeado.

Comparando os resultados obtidos (Gráfico 33, 34 e 35), observou-se uma menor resistência à filtração para o sistema com biomassa aderida, ou seja, para o sistema MB-MBR, indicando uma possível diminuição na formação de depósitos em relação aos sistemas com biomassa suspensa, MBR.

Conclui-se, portanto, que os ensaios de filtrabilidade em bancada não são aplicáveis em tecnologias de separação por membranas, pois a variação da resistência depende da concentração de SST e a célula de teste para a determinação da filtrabilidade opera em modo de filtração do tipo *dead end*, uma vez que os resultados obtidos no presente estudo que indica que maiores concentrações de SST presentes no liquor misto melhoram o desempenho dos sistemas de tratamento em escala piloto.

Pelo modelo das resistências em série, utilizando-se a célula de filtração por *dead end*, verificou-se que a resistência média das membranas modificadas e comerciais foram de $1,16 \times 10^{10}$ e de $4,19 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$, respectivamente. Pela análise das resistências das membranas, constatou-se que a modificação realizada nas membranas pela adição de nanopartículas de argila resultou em uma menor resistência à filtração atribuída à membrana em comparação com as membranas comerciais.

A determinação das parcelas do liquor misto da unidade de tratamento por MBR que compõem a resistência à filtração foram determinadas pelo modelo de resistência em série e os valores encontrados podem ser verificados na Tabela 19.

Os dados obtidos para a resistência em série foram determinados para liquor misto de MBR com a concentração de sólidos em suspensão totais igual a 9.400 mg.L^{-1} e a concentração de sólidos em suspensão voláteis igual a 8.190 mg.L^{-1} .

Tabela 19 - Parcelas da resistência à filtração do liquor misto da unidade de MBR (sendo a resistência das membranas descontadas desses valores).

Resistência	Membrana modificada (m^{-1})	Membrana comercial (m^{-1})
Resistência total à filtração (R_t)	$7,57 \times 10^{11}$	$7,94 \times 10^{11}$
Resistência do liquor misto (R_{LM})	$4,90 \times 10^{11}$	$4,90 \times 10^{11}$
Resistência da parcela solúvel (R_{sol})	$3,68 \times 10^{10}$	$8,25 \times 10^{10}$
Resistência atribuída aos colóides (R_{col})	$2,55 \times 10^{11}$	$2,90 \times 10^{11}$

Os valores de resistência à filtração das membranas foram descontados para todas as parcelas avaliadas.

Fonte: Elaborado pelo autor (2016).

Na Tabela 20, podem ser observados os valores atribuídos às parcelas que constituem a resistência à filtração, para membrana modificada, do liquor misto da unidade de tratamento de esgoto doméstico por MB-MBR.

Tabela 20 - Parcelas da resistências à filtração do liquor misto da unidade de MB-MBR.

Resistência	Membrana modificada (m^{-1})
Resistência total à filtração (R_t)	$5,97 \times 10^{11}$
Resistência do liquor misto (R_{LM})	$4,63 \times 10^{11}$
Resistência da parcela solúvel (R_{sol})	$4,57 \times 10^{10}$
Resistência atribuída aos colóides (R_{col})	$1,30 \times 10^{11}$

Os valores de resistência à filtração das membranas foram descontados para todas as parcelas avaliadas.

Fonte: Elaborado pelo autor (2016).

O liquor misto da unidade de MB-MBR possuía concentração de sólidos em suspensão totais de 5.600 mg.L^{-1} e de sólidos em suspensão voláteis de 4.690 mg.L^{-1} .

Embora alguns autores possam relatar menor resistência à filtração para sistemas de tratamento de esgoto doméstico com crescimento de biomassa aderida, esse comportamento não foi verificado no presente estudo, pois ao observar os dados presentes nas Tabelas 19 e 20 não foram verificadas diferenças significativas entre as parcelas de resistência do liquor misto para os sistemas MBR e MB-MBR. Como pode ser verificado pela análise de variância pelo método Anova (Tabela 21).

Tabela 21 - Análise de variância (ANOVA) para resistência à filtração das membranas modificadas e comerciais com liquor misto dos sistemas MBR e MB-MBR.

Resistências	<i>F calculado</i>	<i>P-valor</i>	<i>F crítico</i>
Membranas modificadas e comerciais (MBR)	0,02337	0,885901	7,708647
Membranas modificadas (MB-MBR)	0,185078	0,68921	7,708647

Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

Assim, os valores de F crítico para as análises de variância foi sempre maior que o F calculado (Tabela 21). No entanto, o crescimento de biomassa aderida possui como característica menos material coloidal disperso (BITTON, 2005) e na Tabela 20 verificou-se uma menor resistência à filtração atribuída à resistência coloidal, embora esse dado não seja relevante estatisticamente.

5.7. DEPÓSITO IRREVERSÍVEL

A avaliação do depósito irreversível teve por objetivo verificar a adesão de contaminantes nas membranas, os quais não puderam ser removidos por meio de limpeza física. Os resultados foram mensurados através da redução de fluxo e aumento da resistência total à filtração para as membranas modificadas e

comerciais novas. O liquor misto utilizado para esse ensaio foi proveniente da unidade de tratamento por MBR e possuía concentração de SST de 7.550 mg.L^{-1} e de SSV de 6.650 mg.L^{-1} .

No Gráfico 36 podem ser verificados os resultados dos fluxos de permeado obtidos, para membrana modificada, antes e após a lavagem da membrana.

Gráfico 36 - Variação do fluxo de permeado para membrana modificada antes e após limpeza da membrana.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

O fluxo médio de permeado, para a membrana modificada, antes que a limpeza ocorresse, foi de $209 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e após a lavagem, o fluxo médio de permeado foi de $182 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Assim, após a lavagem da membrana houve recuperação de 87% da capacidade de produção da membrana, sendo que 12% da perda da capacidade de produção de permeado da membrana modificada foi atribuído ao depósito irreversível (Gráfico 36)

No Gráfico 37 pode ser observado o comportamento da resistência total à filtração para a membrana modificada durante a filtração.

Gráfico 37 - Comportamento da resistência total à filtração para a membrana modificada.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Ao observar o Gráfico 37, constatou-se aumento na resistência total à filtração para a membrana modificada após a lavagem da membrana. A resistência total média à filtração antes da lavagem foi de $6,1 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ e após a lavagem, foi de $6,85 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$, assim, o depósito irreversível apresentou resistência à filtração de $0,75 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ para a membrana modificada.

No Gráfico 38 podem ser observados os valores de fluxo de permeado obtidos para a membrana comercial.

Gráfico 38 - Variação do fluxo de permeado para membrana comercial antes e após limpeza da membrana.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Ao observar o Gráfico 38, constatou-se que houve perda de fluxo após a lavagem da membrana comercial, o qual pode ser atribuído ao depósito irreversível. O fluxo médio de permeado, para a membrana comercial, antes da lavagem, foi de $256 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e após a lavagem, o fluxo médio de permeado foi de $228 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Assim, após a lavagem da membrana houve recuperação de 90% da capacidade de produção da membrana, sendo que 10% da perda da capacidade de produção de permeado da membrana comercial foi atribuído ao depósito irreversível.

No Gráfico 39 pode ser observado o comportamento da resistência total à filtração para a membrana comercial durante a filtração.

Gráfico 39 - Comportamento da resistência total à filtração para a membrana comercial.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Ao observar o Gráfico 39, foi também constatado que houve aumento na resistência total à filtração após a lavagem da membrana, mas para a membrana comercial. A resistência total média à filtração antes da lavagem foi de $5,63 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ e após a lavagem, foi de $6,44 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$, assim, o depósito irreversível apresentou resistência à filtração de $0,81 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ para a membrana comercial.

Após análise dos dados apresentados, verificou-se que houve perda de fluxo para a filtrabilidade de liquor misto de MBR após a lavagem das membranas modificada e comercial (Gráficos 36 e 38) e verificou-se também o aumento na resistência total à filtração para as membranas modificada e comercial (Gráficos 37 e 39). Esse comportamento foi atribuído à formação de depósito que não foi removido pela limpeza física e pode levar ao sacrifício da membrana ao longo do tempo. Para evitar a formação do depósito irreversível, deve-se fazer limpezas químicas, o que também pode reduzir a vida útil da membrana (YAMAMURA, et al., 2007).

A resistência total à filtração atribuída ao depósito irreversível foi ligeiramente maior para a membrana comercial, pois sua composição tornou a membrana comercial mais hidrofóbica que a membrana modificada. Desse modo, a adição de nanopartículas de argila durante a síntese das membranas modificadas resultou em menor propensão à formação de depósitos irreversíveis entre os poros das membranas de ultrafiltração.

Os autores Filloux et al. (2016) avaliaram a formação de depósito irreversível para membranas de microfiltração em PVDF e membranas de ultrafiltração em PES, ambas em fibra oca, filtrando lodo de um sistema convencional de lodos ativados e sobrenadante de um sistema de MBR. Nesse estudo foi verificado que substâncias com elevada massa molar estavam relacionadas com o depósito reversível, enquanto as substâncias húmicas contribuíram fortemente para o depósito irreversível (FILLOUX et al., 2016). Os ácidos húmicos também foram responsabilizados por depósito irreversível em membranas de ultrafiltração nos estudos de Chang et al. (2015).

De um modo geral, o depósito nas membranas ocorre mais rapidamente em superfícies hidrofóbicas do que em superfícies hidrofílicas devido às interações entre os causadores de depósitos e as membranas, sendo assim, novas pesquisas sugerem a utilização de materiais que aumentem a hidrofiliabilidade das membranas, principalmente das membranas que serão utilizadas em sistemas que combinam tratamentos biológicos e separação por membranas, de modo a reduzir a ocorrência do fenômeno depósito e diminuir a resistência à filtração.

5.8. QUANTIFICAÇÃO DAS PARCELAS DE SPE E PMS DO LIQUOR MISTO DE SISTEMAS DE MBR E MB-MBR

No Gráfico 40 podem ser observadas as parcelas de SPE e PMS extraídas do liquor misto da unidade piloto de MBR em relação à concentração de sólidos em suspensão totais.

Gráfico 40 - Concentração de carbono orgânico total verificada nas parcelas de PMS e SPE em relação à concentração de sólidos em suspensão totais do liquor misto da unidade de tratamento por MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Ao observar os dados apresentados no Gráfico 40 constatou-se que, para o sistema de tratamento de esgoto doméstico por MBR, houve menor produção de PMS e SPE quando a concentração de sólidos em suspensão totais esteve entre 6.000 e 7.500 mg.L⁻¹.

No Gráfico 41 pode ser observado o comportamento da concentração carbono orgânico total extraído dos PMS em relação à concentração de biomassa no liquor misto da unidade de MBR.

Gráfico 41 - Concentração de carbono orgânico total verificada na parcela de PMS em relação à concentração de biomassa do liquor misto da unidade de tratamento por MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

No Gráfico 41 foi plotada uma linha de tendência exponencial de modo a avaliar a correlação entre a concentração de PMS e a concentração de biomassa no sistema, o coeficiente R^2 verificado foi de 0,655. Para avaliar a correlação entre os dados de melhor forma, foi determinado o coeficiente de Pearson, com valor igual a 0,626, o que indicou uma fraca correlação entre as variáveis.

No Gráfico 42 pode ser verificado o comportamento da concentração de SPE em relação à concentração de biomassa no liquor misto da unidade de tratamento por MBR.

Gráfico 42 - Concentração de carbono orgânico total verificada na parcela de SPE em relação à concentração de biomassa do liquor misto da unidade de tratamento por MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Foi plotada uma linha de tendência exponencial junto aos dados apresentados no Gráfico 42 de modo à avaliar a correlação entre a concentração de SPE e a concentração de biomassa no sistema, o coeficiente R^2 verificado apresentou valor de 0,507. Para avaliar melhor a correlação entre os dados foi determinado o coeficiente de Pearson, com valor igual a 0,770, o que indicou uma fraca correlação entre as variáveis, no entanto, o coeficiente de Pearson determinado para as concentrações de SPE em relação à biomassa apresentou valor um pouco superior à correlação verificada entre PMS e a biomassa, para o liquor misto da unidade de MBR.

No Gráfico 43 podem ser observados os dados de carbono orgânico total das parcelas de PMS e SPE em relação à concentração de sólidos em suspensão totais verificados no liquor misto da unidade de tratamento de esgoto doméstico por MB-MBR.

Gráfico 43 - Concentração de carbono orgânico total verificada nas parcelas de PMS e SPE em relação à concentração de sólidos em suspensão totais do liquor misto da unidade de tratamento por MB-MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Ao observar os dados apresentados na Gráfico 43, constatou-se que a parcela de SPE teve concentrações de carbono orgânico total superiores às concentrações de PMS, em torno de até 40 vezes. Constatou-se também que a concentração das parcelas de PMS e SPE foram maiores para concentrações de sólidos em suspensão totais superiores a 9.000 mg.L⁻¹.

No Gráfico 44 pode ser observado o comportamento da concentração de carbono orgânico total extraído dos PMS em relação à concentração de biomassa no liquor misto da unidade de MB-MBR.

Gráfico 45 - Concentração de carbono orgânico total verificada na parcela de SPE em relação à concentração de biomassa do liquor misto da unidade de tratamento por MB-MBR.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

A linha de tendência exponencial plotada junto aos dados apresentados no Gráfico 45 teve por objetivo indicar a correlação entre a concentração de SPE e a concentração de biomassa no sistema, o coeficiente R^2 verificado apresentou valor de 0,241. Para avaliar a correlação entre os dados de melhor forma, foi determinado o coeficiente de Pearson, com valor igual a 0,573, o que indicou uma fraca correlação entre as variáveis.

O tempo de retenção de sólidos para as unidades de tratamento por MBR e MB-MBR foi estimada em 23 dias. Em estudo publicado por Duan et al. 2014, ao avaliar o efeito da idade do lodo sobre substâncias poliméricas extracelulares e produtos microbianos solúveis, para lodo de MBR com idades de lodo de 10, 5 e 3 dias, foi verificado que mais carboidratos e proteínas foram acumuladas para lodo com baixa TRS do lodo, o que foi atribuído à maior atividade da biomassa no reator associada com maior relação Alimento/Microrganismo. Os resultados mostraram que macromoléculas foram dominantes na fração de EPS e que micromoléculas predominaram na fração SMP (DUAN et al., 2014). Os autores Kimura et al. (2009),

Ng et al. (2006) e Liang et al. (2007) também relataram elevadas concentrações de SMP para lodo com baixos valores para o TRS.

Em estudos de Magara e Itoh (1991), sobre depósito em MBR, a concentração do lodo foi considerada como o fator mais relevante. No entanto para o presente estudo, a concentração de sólidos em suspensão voláteis não mostrou ter uma forte correlação com as concentrações de carbono orgânico total verificadas nas parcelas de PMS e SPE.

De acordo com Frolund et al. (1996), a quantidade de SPE extraída em diferentes estudos teve como representação típica, aproximadamente, 15% dos sólidos em suspensão no lodo, esse fato não foi verificado para os dados obtidos no presente estudo.

Rosenberger (2006) mostrou que para dois sistemas operando sob as mesmas condições, um com biomassa suspensa e outro com biomassa aderida, a participação da parcela PMS na formação do depósito era maior para o sistema com biomassa em suspensão. Esse fato se repetiu para os resultados obtidos no presente estudo, pois a parcela de PMS foi bastante superior no sistema de tratamento por MBR em comparação com o sistema de tratamento por MB-MBR (Gráficos 41 e 44), pois uma vez aderida a um meio suporte, a biomassa tenderia a contribuir menos para o fenômeno de depósito (LIKYO, et al., 2008).

Existe pouca informação sobre as mudanças da característica de PMS associada com diferentes condições operacionais para processos biológicos de tratamento de esgoto incluindo MBR e MB-MBR. Em muitos estudos que focam no depósito na membrana em MBR, a parcela de SMP tem sido investigada em termos de concentrações, de quantidades, no reator (GERMAIN et al., 2005; ROSENBERGER et al., 2006; NG et al., 2006; TRUSSELL et al., 2006; LYKO et al., 2007) e caracterizando os PMS quantificando carboidratos e proteínas por métodos colorimétricos (DUBOIS et al., 1956; LOWRY et al., 1951). Partindo do fato de a suspensão de liquor misto em MBR ser muito heterogênea, os métodos

convencionais para análise de PMS podem não ser apropriados para a investigação de depósito na membrana para MBR (KIMURA et al., 2009).

Os autores Kimura et al. (2009) concluíram que os métodos convencionais utilizados para a determinação de PMS não são suficientes para determinar a interação entre PMS e formação de depósito nas membranas utilizadas em MBR tratando esgoto sintético. Zhanga et al. (20016) estudou a afinidade de quatro membranas diferentes com as substâncias poliméricas extracelulares (SPE) e verificaram maior afinidade entre as membranas e SPE para as membranas sintetizadas com polímeros mais hidrofóbicos, por isso a modificação das membranas tornando-as mais hidrofílicas resultou em menor adesão de SPE na superfície das membranas.

A composição de SPE é bastante variável e pode ser atribuída a diversos fatores como as condições operacionais das plantas das quais são obtidos os líquidos mistos. Os diferentes procedimentos de extração utilizados afetam fortemente a composição da SPE e PMS. Diferentes ferramentas analíticas são utilizadas para analisar a composição da SPE e PMS extraídas, o que leva a uma grande variabilidade de resultados.

5.9. HIDROFOBICIDADE RELATIVA DO LIQUOR MISTO DE SISTEMAS DE MBR E MB-MBR

Diante do fato das parcelas de PMS e SPE não serem a melhor forma para definir a contribuição do liquor misto ao avaliar a ocorrência de depósitos nas membranas em sistemas de tratamento de esgoto doméstico por MBR e MB-MBR optou-se por determinar também a hidrofobicidade relativa do lodo, segundo as Equações 12 e 13:

$$COT_{hidrofóbico} = COT_{total} - (COT_{anfifílico} + COT_{hidrofílico}) \quad (12)$$

$$Hidrofobicidade\ relativa\ do\ lodo_{[mg\ COT/mg\ SST]} = \frac{COT_{hidrofóbico}}{sólidos\ suspensos\ totais} \quad (13)$$

O método proposto para determinação da hidrofobicidade relativa do lodo levou em consideração os princípios adotados nas rotinas de limpeza química das membranas, em que soluções alcalinas são utilizadas para a remoção de resíduos orgânicos por emulsificação e saponificação e as soluções ácidas são responsáveis por remover compostos minerais, pois as variações de pH e força iônica afetam a forma das moléculas orgânicas (JUDD, 2011).

Assim, a hidrofobicidade relativa média do lodo foi determinada em relação à concentração de sólidos em suspensão totais. A hidrofobicidade relativa média do lodo da unidade de MBR foi de 0,174 ($\pm$ 0,180) mg de COT/mg de SST, enquanto para a unidade de tratamento por MB-MBR, a hidrofobicidade relativa média foi de 0,029 ($\pm$ 0,022) mg de COT/mg de SST. Os autores Chan e Lee (1998) encontraram valores de hidrofobicidade relativa de lodo em MBR na ocorrência e na ausência de espuma e verificaram que quando havia ocorrência de espuma, a hidrofobicidade relativa média do lodo foi de 0,82 e quando não havia ocorrência de espuma, a hidrofobicidade relativa média do lodo foi de 0,57, demonstrando que em momentos de ocorrência de espuma, há forte impacto na adesão de biofilme sobre a membrana resultando em depósito.

O comportamento da hidrofobicidade relativa do lodo, das unidades de MBR e MB-MBR, em relação à resistência à filtração pode ser observado nos Gráficos 46 e 47. Para avaliar a correlação entre a hidrofobicidade relativa do lodo e a resistência à filtração, foi determinado o coeficiente de Pearson, para as amostras das unidades de MBR e MB-MBR.

Para as amostras da unidade de MBR, o coeficiente de Pearson foi de 0,788 e para as amostras da unidade de MB-MBR, o coeficiente de Pearson foi de 0,363. Assim, a correlação entre a hidrofobicidade do lodo e a resistência à filtração é maior para as amostras tomadas da unidade MBR do que para a unidade MB-MBR. Os autores Meng et al. (2006) verificaram maior correlação entre a hidrofobicidade do lodo e a

resistência à filtração (coeficiente de Pearson de 0,837), para MBR tratando esgoto sintético.

Gráfico 46 - Hidrofobicidade de relativa do lodo de MBR em relação à resistência total à filtração.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Ao comparar os dados de hidrofobicidade relativa do lodo das unidades de MBR e MB-MBR apresentados nos Gráficos 46 e 47, respectivamente, verificou-se que a hidrofobicidade relativa do lodo foi, em média, 6 vezes menor para as amostras do lodo da unidade de tratamento por MB-MBR. Esse fato pode ser atribuído ao crescimento de biomassa aderido, o que resultou em menor quantidade de bactérias dispersas no lodo. A hidrofobicidade relativa do lodo é caracterizada pela tendência dos flocos bacterianos repelirem a água. Foi reportado que o agrupamento dos flocos de lodo aumentaria, de forma proporcional, a hidrofobicidade do lodo (LOOSDRECHT et al., 1987).

Gráfico 47 - Hidrofobicidade relativa do lodo de MB-MBR em relação à resistência à filtração.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Uma possível explicação para o efeito da hidrofobicidade relativa do lodo seria a interação hidrofóbica entre a superfície da membrana e os flocos de lodo, pois quanto maior a hidrofobicidade do lodo, mais forte seria a adesão das partículas de floco umas com as outras e com a superfície da membrana, a qual recebe os microrganismos em suspensão devido à sucção de permeado por meio das membranas, aumentando, assim, a obstrução dos poros da membrana.

Tem sido reportado que as bactérias aderidas foram muito mais hidrofóbicas que as bactérias presentes em suspensão no lodo. Esses resultados demonstram que os flocos microbianos com maior hidrofobicidade relativa podem depositar-se muito mais facilmente sobre a superfície da membrana (MENG et al. 2006; CHANG e LEE, 1998).

Nos Gráficos 48 e 49 podem ser observadas as concentrações de COT extraídas dos liquores misto dos sistemas de tratamento por MBR e MB-MBR, respectivamente, em relação à concentração de SST.

Gráfico 48 – Composição das extrações realizadas para o liquor misto do sistema MBR em relação à concentração de SST.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Gráfico 49 – Composição das extrações realizadas para o liquor misto do sistema MB-MBR em relação à concentração de SST.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Ao comparar os dados apresentados nos Gráficos 48 e 49, verificou-se que, para o sistema MB-MBR, todas as parcelas de COT do liquor misto avaliadas (Gráfico 49)

foram inferiores aos valores de COT obtidos para as parcelas do liquor misto do sistema MBR (Gráfico 48).

Para o sistema MBR, menores concentrações de SST ($< 8.000 \text{ mg.L}^{-1}$), resultaram em maiores valores para as parcelas de COT Hidrofóbico. Nas amostras do liquor com concentrações de SST superiores a 8.000 mg.L^{-1} , os valores de COT Total foram menores, principalmente devido aos valores correspondentes à parcela de COT Hidrofóbico. Esse fato corrobora com os elevados valores de permeabilidade verificados para o sistema MBR em operação com concentrações de SST acima de 8.000 mg.L^{-1} (Gráfico 48).

Para o sistema MB-MBR (Gráfico 49), quando as concentrações de SST estiveram abaixo de 8.000 mg.L^{-1} , foram verificadas menores concentrações de COT das parcelas do liquor misto. Para maiores concentrações de SST, houve maiores concentrações de COT correspondente às parcelas do liquor misto. No entanto, essa variação das concentrações de COT obtidos das parcelas do liquor misto não mostrou ligação com a produção de permeado pelo sistema, uma vez que para maiores concentrações SST ocorreu maior permeabilidade.

Foi verificado que as parcelas hidrofílicas e anfífilas das amostras extraídas para os sistemas de tratamento por MBR e MB-MBR ocorrem para maiores concentrações de SST nos liquores mistos (Gráficos 48 e 49).

Ao observar o Gráfico 48 verificou-se que foi possível extrair maiores concentrações de COT no liquor misto do sistema MBR, com concentrações de COT totais variando de 600 a 3.000 mg.L^{-1} , enquanto com as extrações do sistema de tratamento por MB-MBR (Gráfico 49), as concentrações de COT totais variaram de 60 a 780 mg.L^{-1} . As menores concentrações de COT extraídas do liquor misto para os sistemas de MB-MBR podem estar associadas à capacidade de adesão do biofilme às mídias plásticas, resultando em menor propensão à formação de depósitos sobre as membranas causada por bactérias em suspensão.

6. CONCLUSÕES

O presente estudo avaliou diversas combinações entre polímero, formador de poros e nanopartículas de argila para definir a composição das membranas modificadas.

Um sistema de tratamento de esgoto doméstico foi posto em operação com membranas modificada e uma membrana disponível comercialmente. Após a operação do sistema MBR, as membranas modificadas foram reutilizadas em sistemas de tratamento por MBR e MB-MBR, operando em paralelo. Assim, concluiu-se que:

- As modificações nas membranas favoreceu o aumento da permeabilidade, em relação às membranas comerciais e a melhor composição verificada foi para as membranas sintetizadas com 4% de argila + 4% de PEO.

- No sistema MBR, operando com membranas modificadas e comerciais, as concentrações de SST superiores a 8.000 mg.L^{-1} resultou em elevada permeabilidade para a membrana modificada.

- O sistema MBR forneceu permeado com elevada remoção de DBO_5 , DQO e COT, no entanto a remoção de NTK foi impactada por fatores como maior taxa de carregamento orgânico, em decorrência de maior produção de permeado, e falta de oxigênio dissolvido necessário no processo de nitrificação, principalmente na etapa de operação de equilíbrio do sistema.

- As membranas modificadas ofereceram resistência total à filtração de 3,5 vezes menor que as membranas comerciais, tanto para o liquor misto proveniente da unidade de tratamento por MBR quanto para o liquor da unidade de tratamento por MB-MBR.

- Ensaios de filtrabilidade do tipo *dead end* apresentam limitações e não são adequados para prever o desempenho de unidades piloto ou em escada real, pois a célula de teste não permite a atuação de bolhas de ar e flocos do lodo na remoção

de depósitos na superfície das membranas, havendo a formação de torta na superfície da membrana proporcional à concentração de sólidos no liquor misto avaliado.

- O depósito irreversível ocorreu em ambas membranas, mas foi maior para a membrana comercial.
- No sistema MBR, a concentração de PMS foi superior ao verificado no sistema MB-MBR.
- Maiores concentrações de sólidos em suspensão totais no liquor misto dos sistemas de MBR e MB-MBR resultaram em maiores fluxos críticos e, consequentemente, maior produção de permeado, devido ao cisalhamento resultante entre os flocos do lodo e a superfície das membranas.
- A hidrofobicidade relativa para MBR foi 6 vezes superior à hidrofobicidade relativa do MB-MBR, sendo essa uma característica do lodo.
- No sistema MBR, quando as concentrações de SST foram inferiores a 8.000 mg L^{-1} , houve maior incidência de COT hidrofóbico.

7. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após o desenvolvimento da presente pesquisa, foram identificados alguns pontos que poderiam ser mais explorados em pesquisas futuras, como:

- Avaliar as concentrações de nitrito e nitrato presentes nos permeados dos sistemas de tratamento de esgoto doméstico por MBR e MB-MBR para avaliar o potencial de remoção de nitrogênio total.
- Identificação por técnicas moleculares dos microrganismos que oferecem maior propensão ao depósito nas membranas e estudar modos de evitá-los.
- Monitoramento de microfauna por microscopia óptica para relacionar com dados de operação do sistema.
- Monitoramento de cor nos permeados como parâmetro complementar para a avaliação de desempenho dos sistemas.
- Combinar sistemas de polimento como o uso de Processos Oxidativos Avançados.
- Avaliar a presença e viabilidade de vírus nos permeados como um parâmetro de segurança para avaliar aplicações dos permeados em reúso.
- Avaliar a capacidade dos sistemas de tratamento por MBR e MB-MBR quanto à remoção de fármacos e outros compostos que possam causar danos à saúde.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHAM, S.; DECAROLIS, J. F. **Optimization of various MBR systems for water reclamation – Phase III Final technical report**. Desalination and Water Purification Research and Development Program. 193 fls. 2004.

APHA, AWWA, WPCF, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** 21th edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, D.C., 2004.

BAE, I. T.; TAK, T. M. Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor. **Journal of Membrane Science**, v. 264, p. 151-160, 2005.

BARRETO, C. M.; GARCIA, H. A.; HOOIJMANS, C. M.; HERRERA, A.; BRDJANOVIC, D. Assessing the performance of an MBR operated at high biomass concentrations. **International Biodeterioration & Biodegradation**, p. 1-10, 2016.

BCC RESEARCH. Membrane Bioreactors: **Global Markets**. Publicado em 1 de março de 2011. Disponível em: <<http://www.marketresearch.com/BCC-Research-v374/Membrane-Bioreactors-Global-6277189/>>. Data de acesso: 18 de fevereiro de 2013.

BIELEFELDT, A. R. **Water Treatment, Industrial: Applied Microbiology: Industrial**. University of Colorado, USA, p. 569-586, 2009.

BILAD, M. R.; MARBELIA, L.; LAINE, C.; VANKELECOM, I. F. J. A PVC-silica mixed-matrix membrane (MMM) as novel type of membrane bioreactor (MBR) membrane. *Journal of Membrane Science*, nº 493, p. 19-27, 2015.

BITTON, G. **Wastewater Microbiology**. 3ª Edição, Department of Environmental Engineering Sciences University of Florida, Gainesville, Florida. 2005. 765 fls.

BOLONG, N.; ISMAIL, A.F.; SALIM, M.R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 239, p. 229-246, 2009.

BOONYAROJ, V.; CHIEMCHAI SRI, C.; CHIEMCHAI SRI, W.; THEEPHARAKSAPAN, S.; YAMAMOTO, K. Toxic organic micro-pollutants removal mechanisms in long-term operated membrane bioreactor treating municipal solid waste leachate. **Bioresour. Technol.**, v. 113, p. 174–80, 2012.

BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; COMITE, A.; MANGANO, R. Critical flux in submerged membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Desalination*, vol. 245, p. 748–753, 2009.

BOUHABILA, E. H.; AIM, R. B.; BUISSON, H. Microfiltration of activated sludge using submerged membrane with air bubbling (application to wastewater treatment). **Desalination**, vol. 118, p. 315–322, 1998.

BRICIU, R. D.; KOT-WASIK, A.; NAMIESNIK, J. Analytical challenges and recent advances in the determination of estrogens in water environments. **Journal of Chromatographic Science**, v. 47, p. 127-139, 2009.

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

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, **Microbiologia de lodos ativados**. São Paulo. 2000.

CHANG, H.; QU, F.; LIU, B.; YU, H.; LI, K.; SHAO, S.; LI, G.; LIANG, H. Hydraulic irreversibility of ultrafiltration membrane fouling by humic acid: Effects of membrane properties and backwash water composition. **Journal of Membrane Science**, vol. 493, p. 723–733, 2015.

CHANG, I. S., LEE, C. H., Membrane Filtration Characteristics in Membrane-Coupled Activated Sludge System – The Effect of Physiological States of Activated Sludge on Membrane Fouling. **Desalination**, v. 120, p. 221-233, 1998.

CHEN, F.; BI, X.; NG, H. Y. Effects of bio-carriers on membrane fouling mitigation in moving bed membrane bioreactor. **Journal of Membrane Science**, vol. 499, p. 134-142, 2015.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Technomic Publishing CO., Inc, Estados Unidos da América, 1998, 528 p.

CHOI, J. Innovation at the world's largest underground MBR wastewater treatment plant. **Water** 21, p. 40 – 41, December, 2013.

CHOI, J.; DOCKKO, S.; FUKUSHI, K.; YAMAMOTO, K. A novel application of a submerged nanofiltration membrane bioreactor (NF ME3R) for wastewater treatment, **Desalination**, vol. 146, p. 413 – 420, 2002.

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 Environment Research**, v. 71, p. 64–70, 1999.

CIRNE, A. R. C.; ANDRADE NETO, C. O.; MELO, H. N. S.; ARAÚJO, A. L. C. Avaliação comparativa de filtros anaeróbios contendo diferentes materiais de enchimento. In: 24^a Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária (Abes), 2007.

COVERT, T.C.; SHADIX, L.C.; RICE, E.W.; HAINES, J.R.; FREYBERG, R.W. Evaluation of the auto-analysis Colilert test for detection and enumeration of total coliforms. **Appl. Environ. Microb.**, v.54, p.215-229, 1989.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**, v. 01. Rio de Janeiro: ABES, 1993.

DIEZ, V.; EZQUERRA, D.; CABEZAS, J. L.; GARCÍA, A.; RAMOS, C. A modified method for evaluation of critical flux, fouling rate and *in situ* determination of resistance and compressibility in MBR under different fouling conditions. *Journal of Membrane Science*, vol. 453, p. 1–11. 2014.

DREWS, A. Membrane fouling in membrane bioreactors—Characterisation, contradictions, cause and cures in *Journal of Membrane Science* 363. 2010.

DREWS, A.; ARELLANO-GARCIA, H.; SCHÖNEBERGER, J.; SCHALLER, J.;WOZNY, G.; KRAUME, M. Model-based recognition of fouling mechanisms I nmembrane bioreactors. *Desalination*, vol. 236, p. 224–233, 2007.

DUAN, L.; SONG, Y.; YU, H.; XIA, S.; HERMANOWICZ, S.W. The effect of solids retention times on the characterization of extracellular polymeric substances and soluble microbial products in a submerged membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, vol. 163, p. 395–398, 2014.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, vol. 28, n^o. 3, p. 350 – 356, 1956.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Total, Fixed and Volatile Solids in Water, Solids and Biosolids**, p. 1 – 13, 2001.

EVENBLIJ, H.; GEILVOET, S.; VAN DER GRAAF, J. H. J. M.; ROEST, H. F. Filtration characterization for assessing MBR performance: three cases compared. **Desalination**, vol. 178, p. 115 – 124, 2005.

FANGANG MENGAC, *, SO-RYONG CHAEB , ANJA DREWSC , MATTHIAS KRAUMEC , HANG-SIK SHIND , FENGLIN YANG. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. **Water research**, vol. 43 2009, p. 1489–1512.

FIELD, R. W.; WU, D.; HOWELL, J. A.; GUPTA, B. B. Critical flux concept for microfiltration fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 100, n. 3, p. 259–272, 1995.

FILLOUX, E.; GERNJAK, W.; GALLARDB, H.; CROUEB, J.P. Investigating the relative contribution of colloidal and soluble fractions of secondary effluent: organic matter to the irreversible fouling of MF and UF hollow fibre membranes. **Separation and Purification Technology**, vol. 170, p. 109–115, 2016.

FOCO, M. L. R.; LOPES, G. P. R.; NOUR, E. A. A. Remo.; NOUR, E. A. A Nitrogen removal in combined anoxic-aerobic system with imobilized biomass. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol.20, n°1, p. 55 – 64, 2015.

FROLUND, B., PALMGREN, R., KEIDING, K. AND NIELSEN, P.H. Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin. **Water Research**. v. 30, n. 8, p. 1749-1758. 1996.

FROST e SULLIVAN. **Global Membrane Bioreactor (MBR) Market: Soaring Demand in Developing Markets Fuels Growth Momentum**. Disponível em:<<http://www.frost.com/sublib/displayreport.do?ctxixpLink=FcmCtx1&searchQuery=mbr&bdata=aHR0cDovL3d3dy5mcm9zdC5jb20vc3JjaC9jYXRhbG9nLXNIYXJjaC5kbz9xdWVyeVRleHQ9bWJyQH5AU2VhcmNoIFJlc3VsdHNAfkAxMzYxMjA4NDk3MzQ1&ctxixpLabel=FcmCtx2&id=M7E2-01-00-00-00>>. Publicado em 11 de janeiro de 2013. Data de acesso: 18 de fevereiro de 2013.

FU, C.; BI, X.; NG, H. Y. Effects of bio-carriers on membrane fouling mitigation in moving bed membrane bioreactor. **Journal of Membrane Science**, v. 499, p. 134-142, 2016.

GARCIA BECERRA, F., Y.; ACOSTA, E. J.; ALLEN, D. G. Alkaline extration of wastewater activated sludge biosolids. **Biosource Technology**, v. 101, p. 6972 – 6980, 2010.

GEILVOET, S.P. **The Delft Filtration Characterisation method assessement**, Ph D thesis, Delft University of Technology, NL. 2010.

GERMAIN, E.; STEPHENSON, T.; PEARCE, P. Biomass characteristics and membrane aeration: toward a better understanding of membrane fouling in submerged membrane bioreactor (MBRs). **Biotechnology and Bioengineering**, vol. 90, p. 316–322, 2005.

GHAEMI, N.; MADAENI, S. S.; ALIZADEH, A.; RABAJI, H.; DARAEI, P. Preparation, characterization and performance of polyethersulfone/organically modified montmorillonite nanocomposite membranes in removal of pesticides. **Journal of Membrane Science**, vol. 382, p. 135 - 147, 2011.

GHAEMI, N.; MADAENI, S.S.; ALIZADEH, A.; RABAJI, H.; DARAEI, P. Preparation, characterization and performance of polyethersulfone/organicallymodified montmorillonitenano composite membranes in removal of pesticides. **Journal of Membrane Science**, vol. 382, p. 135 - 147, 2011.

GNAN, C. **Água de reúso: grande ABC recebe projeto pioneiro**. Projeto AQUAPOLO: Porque ele é uma das saídas para a nossa região, n°. 1, 2011.

GRANDY, C. P. L.; DIGGER, G. T.; LIM, H. C. Biological Wastewater Treatment. 2ª ed. New York, USA. 1999.

HAI, F. I.; LI, X.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Removal of carbamazepine and sulfamethoxazole by MBR under anoxic and aerobic conditions. **Bioresource technology**, v. 102, n. 22, p. 86–90, 2011.

HAI, F., I.; YAMAMOTO, K.; LEE, C. H. **Membrane Biological Reactors: Theory, Modeling, Design, Manegement and Applications to Wastewater Reuse**. IWA Publishing, London, Reino Unido, 450 folhas, 2014.

HE, S.; XUE, G.; WANG, B. Factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND) and its kinetics model in membrane bioreactor. **Journal of hazardous materials**, v. 168, n. 2-3, p. 704–10, 2009.

HENZE, M.; GUJER, W.; MINO, T.; LOOSDRECHT, M. **IWA task group on mathematical modelling for design and operation of biological wastewater treatment**. IWA Publishing, Londres. 2000.

HOINKS, J.; DEOWAN, S. A.; PANTEN, V.; FIGOLI, A.; HUANG, R. R.; DRIOLI, E. Membrane Bioreactor (MBR) Technology – APromising Approach for Industrial Water Reuse. **Procedia Engineering**, v. 33, p. 234-241, 2012.

HONG, J.; HE, Y. Effects of nano sized zinc oxide on the performance of PVDF microfiltration membranes. **Desalination**, v. 302, p. 71-79, 2012.

HUYSKENS, C.; BRAUNS, E.; VAN HOOFF, E.; DE WEVER, H. A new method for the evaluation of the reversible and irreversible fouling propensity of MBR mixed liquor. **Journal of Membrane Science**, vol. 323, p. 185–192, 2008.

IBGE, **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=355030>; 2015> Acesso em 03/02/2015.

JIANG, T. Characterization and Modelling of Soluble Microbial Products in Membrane Bioreactors. PhD thesis, Ghent University, Belgium, pp. 241, 2007.

JUDD, S. **Largest MBR Plants – Asia**. Disponível em: <<http://www.thembrsite.com/about-mbrs/largest-mbr-plants/largest-mbr-plants-asia/>>. Data de acesso: 01/07/2014.

JUDD, S. **The MBR Book**. 2^a ed. Oxford. UK: Elsevier, 2011. 526 p.

JUDD, S. The status of industrial and municipal effluent treatment with membrane bioreactor technology. **Chemical Engineeering Journal**, disponível on line. 2015.

JUDD, S. **The status of membrane bioreactor technology**. Trends in Biotechnology, vol. 26, no. 2, p. 109 – 116. 2008.

KHAN, S. J.; REHMAN, Z. U.; VISVANATHAN, C.; JEGATHEESAN, V. Influence of biofilm carriers on membrane fouling propensity in moving bed biofilm membrane

bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 113, p. 161-164, 2012.

KIMURA, K.; NARUSE, T.; WATANABE, Y. Changes in characteristics of soluble microbial products in membrane bioreactors associated with different solid retention times: Relation to membrane fouling. **Water Research**, vol. 43, p. 1033–1039, 2009.

KWON, D. Y.; VIGNESWARAN, S. Influence of particle size and surface charge on critical flux of crossflowmicrofiltration. **Water Science and Technology**, vol.38, p. 481–488, 1998.

LASPIDOU, C. S.; RITTMANN, B. E. A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass. **Water Research**. V. 36, p, 2711–2720. 2002.

LE CLECH, P.; JEFFERSON, B.; CHANG, I. S.; JUDD, S. Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor. **Journal of Membrane Science**, vol. 227, p. 81–93, 2003.

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

LEIKNES, T.; ODEGAARD, H. The development of a biofilm membrane bioreactor. **Desalination**, p. 135-143, 2002.

LIANG, S.; XIAO, K.; MO, Y.; HUANG, X. **A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling**. Journal of Membrane science, v. 394 – 395, p. 184 – 192, 2007.

LIN, A.Y.-C., Yu, T.-H., Lin, C. F. Pharmaceutical contamination in residential, industrial and agriculture waste streams: Risk to aqueous environments in Taiwan. **Chemosphere**, v. 74, p. 131–141, 2008.

LIU, Y.; WANG, L.; MA, J.; ZHAO, X.; HUANG, Z.; MAHADEVAN, G.D.; JINGYAO, Q. Improvement of settleability and dewaterability of sludge by newly prepared alkaline ferrate solution. **Chemical Engineering Journal**, vol. 287, p. 11–18, 2016.

LOOSDRECHT, M.C.M.; LYKLEMA, J.; NORDE, W.; SCHRAA, G.; ZEHNDER, A.J.B. Electrophoretic mobility and hydrophobicity as a measure to predict the initial steps of bacterial adhesion, **Applied and Environmental Microbiology**, vol. 53, p. 1898–1901, 1987.

LOUSADA-FERREIRA, M., MOREAU, A., VAN LIER, J.B. AND VAN DER GRAAF, J.H.J.M. Particle counting as a tool to predict filterability in membrane bioreactors activated sludge? **Water Science and Technology**, vol. 64, p. 139-146, 2011.

LOVATEL, André Alberto. **Geração de EPS no Tratamento de Água Residuária de Refinaria de Petróleo em MBR e sua Influência em Micro e Ultrafiltração**.

2011. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso do Programa de Pós-graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brasil, 2011.

LOWRY, O.H.; ROSEBROUGH, N.J.; FARR, A.L.; RANDALL, R.J. Protein measurement with the folin phenol reagent. **Journal of Biological Chemistry**, vol. 193, p. 265–275, 1951.

LUO, W.; HAI, F. I.; PRICE, W. E. Bioresource Technology High retention membrane bioreactors. **Challenges and opportunities**. 2014.

LYKO, S.; AL-HALBOUNI, D.; WINTGENS, T.; JANOT, A.; HOLLENDER, J.; DOTT, W.; MELIN, T. Polymeric compounds in activated sludge supernatant – characterization and retention mechanisms at a full-scale municipal membrane bioreactor. **Water Research**, vol. 41, p. 3894–3902, 2007.

MADONI, P. **Manuali di utilizzazione degli indicatori biologici di qualità delle acque I protozoa ciliati degli impianti biologici di depurazione**. 1981.

MAGARA, Y.; ITOH, M. The effect of operational factors on solid/liquid separation by ultramembrane filtration in a biological denitrification system for collected human excreta treatment plants. **Water Science & Technology**, vol. 23, n° 7–9, p. 1583–159, 1991

Martin Membrane Systems (2014). <<http://www.martin-membrane.de/fileadmin/redakteur/downloads%20neu/MMS-Module-EN.pdf>>.

MARTÍN-PASCUAL, J.; REBOLEIRO-RIVAS, P.; MUNIO, M. M.; GONZALEZ-LOPEZ, J.; POYATOS, J. M. Membrane fouling of a hybrid moving bed membrane bioreactor plant to treat real urban wastewater. **Chemical Engineering and Processing**, vol. 104, p. 112-119, 2016.

MAXIMOUS, N.; NAKHLA, G.; WAN, W.; WONG, K. Preparation, characterization and performance of Al₂O₃/PES membrane for wastewater filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 341, p. 67-75, 2009.

MAXIMOUS, N.; NAKHLA, G.; WONG, K.; WAN, W. Optimization of Al₂O₃/PES membranes for wastewater filtration. **Separation and Purification Technology**, v. 73, p. 294-301, 2010.

MAZZONETTO, C. Sabesp e SANASA adotam MBR para tratar efluente industrial. Disponível em: <<http://infraestruturaurbana.pini.com.br/solucoes-tecnicas/19/artigo267599-4.aspx>>. Data de acesso: 08 de junho de 2017.

MELIN, T.; JEFFERSON, B.; BIXIO, D. Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. **Desalination**, v. 187, p. 271 – 282, 2006.

MENG, F.; CHAE, S. R.; DREWS, A.; KRAUME, M.; SHIN, H. S. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. **Water Research**, v. 43, p. 489-512, 2009.

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**, vol. 51, p. 95–103, 2006.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5ª ed. New York: McGraw-Hill, 2016.

METZGER, U.; LE-CLECH, P.; STUETZ, R.; FRIMMEL, F. H.; CHEN, V. Characterisation of polymeric fouling in membrane bioreactors and the effect of different filtration modes. **Journal of Membrane Science**, v. 301, p. 180-189. 2007.

MIERZWA (2015). – **Notas de aula**. Disciplina PHA 5053 Processos de Separação por Membranas para Tratamento de Águas e Efluentes. Data de acesso: 07/09/2014. Disponível em: <file:///C:/Users/Sobrinho/Downloads/PHA%205053%20%E2%80%9320Aula%203_2015.pdf>.

MIERZWA, J. C.; ARIETA, V.; VERLAGE, M.; CARVALHO, J.; VECITIS, C. D. Effect of clay nanoparticles on the structure and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes. **Desalination**, vol. 314, p. 147 – 158, 2013.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Água na indústria: uso racional e reúso**. São Paulo, SP. Ed. Oficina de Textos, 2005.

MONCLÚS, H.; Buttiglieri, G.; Ferrero, G.; Rodriguez-Roda, I.; Comas, J. Online monitoring of membrane fouling in submerged MBRs. **Desalination**, vol, 277, p. 414 – 419, 2011.

MONCLÚS, H.; Buttiglieri, G.; Ferrero, G.; Rodriguez-Roda, I.; Comas, J. Knowledge-based control module for start-up of flat sheet MBRs. **Bioresource Technology**, vol. 106, p. 50 – 54, 2012.

MORIHAMA, A. C. D.; MIERZWA, J. C. **Synthesis and performance of poly(vinylidene fluoride) and clay nanoparticles composite ultrafiltration membrane**. In: IWA 3th Regional Conference in Membrane Technology. Buenos Aires – Argentina. IWA-10646 2012.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2ª ed. Estados Unidos: Klumer Academic Publishers, 2003. 564 p.

NAESSENS, W.; MAERE, T. NOPENS, I. Critical review of membrane bioreactor models – Part 1: Biokinetic and filtration models. **Bioresource Technology**, vol. 122, p. 95 – 106, 2012.

NG, H.Y.; TAN, T.W.; ONG, S.L. Membrane fouling of submerged membrane bioreactors: impact of mean cell residence time and the contributing factors. **Environmental Science & Technology**, vol. 40, p. 2706–2713, 2006

NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W.; LEO, C. P.; HILAL, N. Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review. **Desalination**, v. 308, p. 15-33, 2013.

NGHIEM, L. D.; MANIS, A.; SOLDENHOFF, K.; SCHÄFER, A. I. Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 242, p. 37-45, 2004.

ONLINEMBR.INFO. Disponível em:
<<http://onlinembr.info/Membrane%20process/Specific%20aeration%20demand.htm>>
Acesso em 03/02/2015.

OZAKI, N.; YAMAMOTO, K. Hydraulic effects on sludge accumulation on membrane surface in crossflow filtration. **Water research**, v. 35, n. 13, p. 3137–46, 2001.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. Rio de Janeiro, ABES, 285 p. 2006.

PORTER, M. C. **Handbook of Industrial Membrane Technology**. United States: Park Ridge, NJ (USA); Noyes Publications. 1990.

PRINCE, J.A.; SINGH, G.; RANA, D.; MATSUURA, T.; ANBHARASI, V.; SHANMUGASUNDARAM, T.S. Preparation and characterization of highly hydrophobic poly(vinylidene fluoride)– Clay nanocompositenanofiber membranes (PVDF–clay NNMs) for desalination using direct contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 397, p. 80-86, 2012.

PUCCA, P. T. P. **Produção e caracterização de membranas de microfiltração pelo método de inversão de fases, utilizando polisulfona como matéria prima. Dissertação (Mestrado)**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. São Paulo. 2010.

PURNELL, S.; EBDON, J.; BUCK, A.; TUPPER, M.; TAYLOR, H. Removal of phages and viral pathogens in a full-scale MBR: Implications for wastewater reuse and potable water. **Water Research**, vol. 100, p. 20-27, 2016.

REBOLEIRO-RIVAS, P.; MARTÍN-PASCUAL, J.; JUÁREZ-JIMÉNEZ, B.; POYATOS, J. M.; VÍLCHEZ-VARGAS, R.; VLAEMINCK, S. E.; RODELAS, B.; GONZÁLEZ-LOPEZ, J. Nitrogen removal in a moving bed membrane bioreactor for municipal sewage treatment: Community differentiation in attached biofilm and suspended biomass. **Chemical Engineering Journal**, vol. 277, p. 209-218, 2015.

RODRIGUES, L. D. B. **Reúso de água em sistemas aeroportuários utilizando o processo de ultrafiltração**. Dissertação de mestrado apresentada à EPUSP. 2012. 116 fls.

RODRIGUES, R.; CLITES, T.; MIERZWA, J. C. **Preparation and Flow Characterization of Polysulfone Membranes Modified with Nanoclay**. In: IWA 3th Regional Conference in Membrane Technology. Buenos Aires – Argentina. IWA 10693R1. 2012.

ROEST, H. F.; LAWRENCE, D. P.; BENTEM, A. G. N. **Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater Treatment**. London, UK: IWA Publishing, 2006, 141 p.

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**, vol. 40, p. 710–720, 2006.

SABESP – **COMPANHIA DE SANEMAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO**. Disponível em: <http://www2.sabesp.com.br/mananciais/DivulgacaoSiteSabesp.aspx> Acesso em: 03/02/2015.

SANASA, 2017. Acesso em: 08 de junho de 2017. <http://www.sanasa.com.br/conteudo/conteudo2.aspx?f=l&par_nrod=2266&flag=P-A>

SANTOS, A.; MA, W.; JUDD, S. J. Membrane bioreactors: Two decades of research and implementation. **Desalination**, v. 273, p. 148-154, 2011.

SAS – **Superintendência de Assistência Social** – Universidade de São Paulo. <<http://www.usp.br/coseas/COSEASHP/COSEAS2010.html>>. Ata de acesso: 28 de agosto de 2016.

SCHNEIDER, R. P. e TSUTIYA, M. T. **Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reúso**. 1^a Ed, Editora ABES, São Paulo, SP, 2001.

SECRETARIA NACIONAL DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos** – 2011. Brasília, DF, 2013. 432 p.

SIGMA-ALDRICH. **Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos**: Polietileno Glicos peso molecular médio 100.000. [S.I.]: [s.n.], 2015. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/81150?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 15 de novembro de 2015.

SILVA, N.; SILVEIRA, N. F. A.; JUNQUEIRA, V. C. A.; CATANÚSIO NETO, R. **Manual de métodos de análise microbiológica da água**. Campinas: ITAL/ Núcleo de Microbiologia, 2000. 99p. (Manual Técnico).

SINIS – **SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO**. Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto – 2013.

SPERLING, V. **Princípios e tratamento biológico de águas residuárias: lodos ativados**. UFMG/Belo Horizonte. 2002. 428 p.

SUBTIL, E. L.; MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. Comparison between a conventional membrane bioreactor (C-MBR) and a biofilm membrane bioreactor (BF-MBR) for domestic wastewater treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, vol. 31, n. 3, 2014.

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**. 2007.

TIAN, W.-D.; LI, W.-G.; ZHANG, H.; KANG, X.-R.; LOOSDRECHT, M. C. M. VAN. Limited filamentous bulking in order to enhance integrated nutrient removal and effluent quality. **Water research**, v. 45, n. 16, p. 4877–84, 2011. Elsevier Ltd.

TRUSSELL, 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**, vol. 40, p. 2675–2683, 2006.

TSUTIYA, M. T. **Abastecimento de água**. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, Brasil. 2006. 659 fls.

VALDERRAMA, C.; RIBERA, G.; BAHÍ, N.; ROVIRA, M.; GIMÉNEZ, T.; NOMEN, R.; LLUCH, S. Winery wastewater for water reuse purpose: Conventional activated sludge versus membrane bioreactor (MBR): - A comparative case study. **Desalination**, vol. 306, p. 1 – 7, 2012.

VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado**. Epgraf, Campina Grande. 1999. 488 fls.

VISVANATHAN, C.; BEN AIM, R.; PARAMESHWARAN, K. Membrane separation bioreactors for wastewater treatment. Critical Reviews. **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 1–48, 2000.

WANG, Z.; SONG, Y.; LIU, M.; YAO, J.; WANG, Y.; HU, Z.; LI, Z. Experimental study of filterability behavior of model extracellular polymeric substance solutions in dead-end membrane filtration. **Desalination**, vol. 249, p. 1380–1384, 2009.

WANG, Z.; WU, Z.; MAI, S.; YANG, C.; WANG, X.; NA, Y.; ZHOU, Z. Research and applications of membrane bioreactors in China: Progress and prospect. **Separation and Purification Technology**, vol. 62, p. 249 – 263, 2008.

WANG, Z.; WU, Z.; TANG, S. Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor. **Water Research**, vol. 43, n° 9, p. 2504-2512, 2009.

WEF – Water Environment Federation. **Membrane Systems for Wastewater Treatment**, WEF Press McGraw-Hill, New York, NY. 2006. b.

WEF – Water Environment Federation. Biological Nutrient Removal (BNR) Operation in Wastewater treatment Plants: **WEF Manual of Practice**, n°. 29. WEF Press McGraw-Hill, New York, NY. 2006.

WEISS, S.; REEMTSMA, T. Membrane bioreactors for municipal wastewater treatment - a viable option to reduce the amount of polar pollutants discharged into surface waters? **Water research**, v. 42, n. 14, p. 3837–47, 2008.

WEN, G.; MA, J.; ZHANG, L. **Membrane Bioreactor in Water Treatment**, p. 195–209, 2010.

WIENER, M. J.; JAFVERT, C. T.; NIES, L. F. The assessment of water use and reuse through reported data: A US case study. **Science of The Total Environment**, v. 539, p. 70-77, 2016.

XU, C.; SANTOSCHI, P. H.; SCHWEHR, K. A.; HUNG, C.C. Optimized isolation procedure for obtaining strongly actinide binding exopolymeric substances (EPS) from two bacteria (*Sagittula stellata* and *Pseudomonas fluorescens Biovar II*). **Bioresource Technology**, vol. 100, p. 6010–6021, 2009.

XU, X.; LI, J.; LI, H.; CAI, Y.; CAO, Y.; HE, B.; ZHANG, Y. Non-invasive monitoring of fouling in hollow fiber membrane via UTDR. **Journal of Membrane Science**, v. 326, p. 103–110, 2009.

YANG, S.; YANG, F.; FU, Z.; LEI, R. Comparison between a moving bed membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor on organic carbon and nitrogen removal. **Bioresource Technology**, vol. 100, p. 2369-2374, 2009.

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**, v. 270, n. 1-2, p. 201–211, 2006.

YOON, S. H. **Membrane Biorreactor Processes: Principles and Applications** (Advances in Water and Wastewater Transport and Treatment). CCR Press, New York, USA. 452 fls. 2016.

YOON, Y., WESTERHOFF, P., SNYDER, S.A., WERT, E.C. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. **Journal of Membrane Science**, v. 270, p. 88-100, 2006.

YU, S.; ZUO, X.; BAO, R.; XU, X.; WANG, J.; XU, J. **Effects of SiO₂ nanoparticle addition on the characteristics of a new organic-inorganic hybrid membrane.** *Polymer*, v. 50, p. 553-559, 2009.

ZHAN , W.; SONG, Y.; LIU,M.; YAO, J.; WANG, Y.; ZHANG, H.; LI, Z. Experimental study of filterability behavior of model extracellular polymeric substance solutions in dead-end membrane filtration. **Desalination**, n. 249, 2009.

ZHANGA, W.; CAO, B.; WANGA, D.; MAA, T.; YU, D. Variations in distribution and composition of extracellular polymeric substances (EPS) of biological sludge under potassium ferrate conditioning: Effects of pH and ferrate dosage. **Biochemical Engineering Journal**, vol. 106, p. 37–47, 2016.

ZODROW, K.; BRUNET, L.; MAHENDR, S.; LI, D.; ZHANG, A.; LI, Q.; ALVAREZ, P. J. J. A. Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal. **Water Research**, v. 43, p. 715-723, 2009.