

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS
PARA MONITORAMENTO DE BIORREATORES
COM MEMBRANAS NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES DE REFINARIA DE PETRÓLEO**

Aline Ribeiro Alkmim Lin

Belo Horizonte

2019

Aline Ribeiro Alkmim Lin

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS PARA
MONITORAMENTO DE BIORREATORES COM
MEMBRANAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE
REFINARIA DE PETRÓLEO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito à obtenção do título de Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição

Orientadora: Profa. Dra. Sílvia Maria Alves Correa Oliveira

Co-Orientadora: Profa. Dra. Míriam Cristina Santos Amaral Moravia

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2019

L735d Lin, Aline Ribeiro Alkmim.
Desenvolvimento de metodologias para monitoramento de biorreatores de membrana no tratamento de efluente de refinaria de petróleo [recurso eletrônico] / Aline Ribeiro Alkmim Lin.- 2019.
1 recurso online (x, 120 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Sílvia Maria Alves Correa Oliveira.
Coorientadora: Míriam Cristina Santos Amaral Moravia

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 105-120.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses. 3. Biorreatores - Teses. 4. Incrustações - Teses. I. Oliveira, Sílvia Maria Alves Corrêa. II. Moravia, Míriam Cristina Santos Amaral. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte - BRASIL

Telefone: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br

<http://www.smarh.eng.ufmg.br>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Desenvolvimento de Metodologias para Monitoramento
de Biorreatores com Membranas no Tratamento de Efluente de Refinaria de Petróleo

ALINE RIBEIRO ALKMIM LIN

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

Prof. SILVIA MARIA ALVES CORRÊA OLIVEIRA

Prof. MÍRIAM CRISTINA SANTOS AMARAL MORAVIA

Prof. MARCELO CARDOSO

Prof. CRISTIANO CHRISTOFARO MATOSINHOS

Prof. LÚZIA SERGINA DE FRANÇA NETA

Prof. LUCILAINE VALÉRIA DE SOUZA SANTOS

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Prof. Antonio Teixeira de Matos
Coordenador

Versão Final aprovada por

Prof. Silvia Maria Alves Corrêa Oliveira
Orientadora

Belo Horizonte, 29 de novembro de 2019.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que nos dá o dom da vida e nos capacita em todo trabalho. Pelo privilégio da mordomia da criação, obra de Suas mãos, e por Sua fidelidade em todos os dias de minha vida.

Ao meu amado marido, Davi, que sempre esteve ao meu lado, com sábias e doces palavras, pela sua compreensão, paciência, apoio, incentivo, amor e carinho sempre. Ao pequetito Bernardo, meu filho querido, que trouxe tantas alegrias e novo sentido para minha vida.

Aos meus pais, Jair e Elivani, e irmão, Pedro, por sempre me apoiarem, acreditarem em mim e incentivarem a seguir meus sonhos, sempre com muito amor e dedicação.

À orientadora Sílvia pela dedicação, presteza e pela confiança a mim empregada. Obrigada por sempre ter palavras sábias que nos ajudam a caminhar tanto nos estudos, como na vida.

À co-orientadora Míriam, pela amizade, por me permitir tantas oportunidades e sempre me encorajar a prosseguir acreditando em meu trabalho.

Ao professor Gustavo pela sempre boa vontade e paciência em ajudar, pelas inúmeras conversas sobre RNA, aulas de ACP, por ser sempre acessível em assuntos estatísticos tão complexos, tendo sempre excelentes ideias e contribuições.

Às alunas de Iniciação científica Ana, Deborah e Kasandra, pelo apoio constante e por trabalharem com zelo em tudo que lhes era pedido.

Às amigas e companheiras de jornada Bárbara, Priscila e Natalie por me ajudarem tantas vezes, pelos estudos, trabalhos, provas e artigos, por sempre terem algumas soluções para os problemas e pelo compartilhamento dos momentos felizes e outros nem tanto.

Aos colegas de estudos do GETEDA, especialmente aos queridos Amanda, Aninha, Carol, Gabi, Josi, Karla, Livinha, Marina e Matheus que estiveram sempre ao meu lado, apoiando e seguindo juntos nessa caminhada.

E aos demais familiares, amigos e todos aqueles que porventura não foram citados e que me apoiaram e contribuíram de alguma forma para a realização dessa etapa.

RESUMO

Os biorreatores com membranas (BRM) vêm sendo amplamente empregados para o tratamento de efluente industrial por apresentarem uma maior eficiência na remoção de poluentes, viabilizando o seu reúso. Entretanto, fenômenos inerentes do processo de separação como a incrustação da membrana ainda é um fator limitante na aplicabilidade dessa tecnologia. A compreensão e otimização de um sistema tão complexo como o BRM requer um estudo minucioso que agregue a contribuição individual e sinérgica dos diversos fenômenos envolvidos, sendo possível com a utilização de ferramentas estatísticas. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver e avaliar, por meio de ferramentas estatísticas, metodologias para o monitoramento da utilização de BRM. Para isso, foram analisados dados de monitoramento de plantas pilotos adotadas para o tratamento de efluentes de refinaria de petróleo. Empregando Redes Neurais Artificiais, realizou-se um estudo de análise de sensibilidade para investigar os efeitos de variáveis analíticas e operacionais na permeabilidade operacional da membrana. Após a identificação e validação de um modelo neural preditivo de permeabilidade, métodos de análise de sensibilidade foram aplicados para quantificar e classificar a influência das variáveis. Uma análise abrangente mostrou que os sólidos suspensos e o intervalo entre as limpezas exerceram maiores efeitos sobre a permeabilidade. Em sequência, uma análise específica revelou dinâmica distinta na operação do BRM, considerando diferentes concentrações de sólidos. Utilizando-se Análise de Componentes Principais, foi possível verificar as relações entre a permeabilidade da membrana e algumas variáveis do processo, além de se observar a influência dos parâmetros ao longo do período de monitoramento. Empregando Controle Estatístico de Processos multivariado, verificou-se a possibilidade de controle do processo por meio de verificação de observações fora dos limites de confiança. Com a construção de cartas de controle multivariado T2 e Q foi possível detectar 45% das falhas na operação do BRM, o que ocasionaria a diminuição da permeabilidade operacional da membrana. Detectados os pontos de falha, a aplicação da metodologia de identificação das falhas conseguiu verificar os parâmetros que mais influenciaram a fuga de controle, a saber, intervalo entre limpezas. Espera-se que os resultados possam auxiliar em uma melhor compreensão dos efeitos das variáveis do processo sobre as respostas de interesse, alcançando intervenções mais eficientes. Estes resultados trazem, portanto, a partir das análises estatísticas verificadas, esclarecimentos e contribuições para tomadas de decisão mais racionais sobre a utilização e monitoramento de BRM e processos industriais em geral.

Palavras-chave: Biorreator com membranas; Incrustação; Redes Neurais Artificiais; Análise de Componentes Principais; Controle estatístico de processos multivariado

ABSTRACT

Membrane bioreactors (MBR) have been widely used for industrial effluent treatment due to their greater efficiency in pollutants removal, enabling effluent reuse. However, membrane fouling is still a limiting factor in this technology applicability. Understanding and optimizing such a complex system as MBR requires a thorough study that adds the individual and synergistic contribution of various phenomena involved, made possible by the use of statistical tools. In this context, the objective of this work was to evaluate and optimize the employment of MBR using statistical tools. For this purpose, MBR pilot plants from oil refinery effluents treatment were employed. Using Artificial Neural Networks, a sensitivity analysis study was performed to investigate the analytical and operational variables effects on membrane permeability. After the identification and validation of a predictive permeability neural model, sensitivity analysis methods were applied to quantify and classify the variables influence. Comprehensive analysis showed that suspended solids and days between cleanings had the greatest effect on permeability. Subsequently, a specific analysis revealed distinct dynamics in MBR operation, considering different solids concentrations. By using Principal Component Analysis, it was possible to verify the relationships between the membrane permeability and some process variables, as well as to observe the influence of parameters over the monitoring period and the possibility of process control through verification of observations outside the confidence ellipses. By applying multivariate statistical process control, the possibility of predicting membrane permeability loss was verified. With the construction of multivariate control charts T2 and Q it was possible to detect 45% MBR operation err, which would decrease membrane permeability. Once the points of failure were detected, the fault identification methodology was able to verify the parameters that most influenced the control leakage, namely days between cleanings. The results may improve the understanding of process variables effects on the interest responses, achieving more efficient interventions. It may bring, therefore, from the verified statistical analyzes, clarifications and contributions to more rational decision making about BRM use and monitoring and industrial processes in general.

Keywords: Membrane bioreactor; Artificial neural network; Principal component analysis; Multivariate statistical process control.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Características de membranas e de seus processos	8
Figura 2 - Esquema geral de uma membrana	9
Figura 3 - Taxa composta de crescimento anual (CAGR) para BRM para os anos de 2014-2019	12
Figura 4 – Número de publicações acadêmicas sobre BRM entre os anos de 2000 a 2017.....	13
Figura 5 - Representação Esquemática do processo de um Biorreator com membranas	13
Figura 6 – Representações esquemáticas de biorreatores com módulos de membranas (a) pressurizado e (b) submerso	14
Figura 7 – Representação esquemática da Incrustação de membranas	15
Figura 8 - Neurônio artificial.....	31
Figura 9 - Exemplos de arquiteturas de Redes Neurais Artificiais.....	32
Figura 10 – Aparato experimental BRM	38
Figura 11 – Metodologia adotada para a avaliação da permeabilidade da membrana, utilizando RNA.....	39
Figura 12 - Esquema da divisão dos dados para construção e implementação da RNA.....	42
Figura 13 - Séries temporais para DQO (Demanda Química de Oxigênio) na alimentação do BRM: (a) antes (original) e depois (filtrado) do procedimento de média móvel, com um intervalo de tempo (t) de 4 unidades de tempo e (b) sem os valores extremos (símbolo x) identificado pelo filtro Hampel.....	49
Figura 14 - Topologia da arquitetura da rede neural artificial do estudo	52
Figura 15 - Identificação e seleção do modelo (com base nos conjuntos de dados de treinamento e validação) pela metodologia de cross validation	53
Figura 16 - Avaliação do modelo (com base no conjunto de dados de teste): (a) Relação de paridade entre as estimativas do modelo (\hat{y}) e os resultados desejados (y) e (b) histograma dos resíduos ($\hat{y} - y$).	54
Figura 17 - Análise de sensibilidade de RNA para a permeabilidade	54
Figura 18 – Resultados da análise de sensibilidade pelo método de perfil de Lek.	58
Figura 19 – Resultado da análise de sensibilidade pelo método do perfil de Lek: (a) $SSV < 7100$ mg/L; (b) $SSV > 7100$ mg/L.....	59
Figura 20 - Mapas perceptuais gerados via ACP: (a) relação entre as variáveis (cargas fatoriais), (b) <i>biplot</i> das variáveis com as observações e (c) observações em relação ao tempo	74
Figura 21 - Mapas perceptuais gerados via ACP –relação entre as variáveis (cargas fatoriais): (a) CP1xCP3; (b) CP1xCP2	77
Figura 22 - Mapa perceptual das observações por ACP com rótulos dos dias de monitoramento.....	81
Figura 23 – Diagrama esquemático da aplicação de CEP multivariado para o estudo	88
Figura 24 – Partição dos dados para realização do CEP multivariado	94
Figura 25 – Gráfico de autovalores versus componentes principais (<i>Scree Plot</i>) para a construção do modelo de ACP	95
Figura 26 – Construção e cálculo dos limites de controle para os gráficos de (a) T^2 e (b) Q ..	96
Figura 27 – Gráficos de controle de T^2 e Q e Permeabilidade para o grupo de dados de teste	97
Figura 28 – Porcentagens de contribuição de cada variável para as falhas detectadas pelas cartas de controle	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Configurações de membranas em BRM e suas características.....	20
Tabela 2 - Caracterização físico-química do efluente de refinaria de petróleo	37
Tabela 3 - Desempenho de remoção de poluentes do BRM.....	46
Tabela 4 - Parâmetros selecionados para o estudo	51
Tabela 5 - Variabilidade explicada para os componentes principais da análise de ACP para as metodologias de correlação de <i>Spearman</i> e <i>Pearson</i>	72
Tabela 6 – Correlação dos parâmetros do estudo com os Componentes Principais.....	73
Tabela 7 - Medianas anuais das variáveis em estudo	78
Tabela 8 – Variabilidade explicada para os componentes principais da análise de ACP para a construção do modelo	95

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Processos de membranas	8
Quadro 2 - Impactos da concentração de MLSS na incrustação em BRM	22
Quadro 3 - Recentes estudos de técnicas de controle da incrustação de membranas em BRM	25
Quadro 4 – Estudos de aplicação de RNA em processos de separação por membranas.....	34
Quadro 5 - Importância das variáveis baseada nos três métodos avaliados	56
Quadro 6 - Resumo dos resultados da influência do aumento dos parâmetros sobre a permeabilidade em diferentes concentrações de SSV segundo o perfil de LEK.....	60

LISTA DE SIGLAS

A/M	Relação alimento/microrganismo
ACP	Análise de componentes principais
ANP	Agência Nacional de Petróleo
AO-BRM	Biorreator com membrana anóxico-aeróbico
APHA	American Public Health Association
BCC	Business Communications Company
BRM	Biorreatores com membranas
CAGR	Taxa composta de crescimento anual
CAM	<i>Cosine amplitude method</i>
CEP	Controle estatístico de processos multivariado
COD	Carbono orgânico dissolvido
COT	Carbono orgânico total
CP	Componentes principais
DQO	Demanda química de oxigênio
EPS	Substâncias poliméricas extracelulares
FT	<i>FilterTest</i>
GLP	Gás liquefeito de petróleo
I	Importância
IR	Importância relativa
MAD	<i>Median Absolute Deviation</i>
MAE	Erro médio absoluto
MF	Microfiltração
MFI	<i>Modified Fouling Index</i>
MLP	<i>Multilayer perceptron</i>
MLSS	Concentração de biomassa
NF	Nanofiltração
OI	Osmose inversa
PE	Polietileno
PES	Polietersulfona
PLS	Mínimos quadrados parciais
PSM	Processos de separação por membranas
PTM	Pressão através da membrana
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
RBF	<i>Radial basis function</i>
RLS	Mínimos quadrados recursivos
RNA	Redes neurais artificiais
SMP	Produtos microbianos solúveis
SSV	Sólidos voláteis
TRC	Tempo de retenção celular
TRH	Tempo de retenção hidráulica
UF	Ultrafiltração

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área da membrana	m ²
a _{0j}	Peso da camada oculta	-
a _{ij}	Peso da conexão do i-ésimo neurônio de entrada	-
b _{0j}	Peso da camada de saída	-
b _{ij}	Peso da conexão do i-ésimo neurônio de saída	-
cf	Concentração do componente na alimentação	mg.L ⁻¹
c _{i,j}	Contribuição da j-ésima variável na i-ésima observação	-
cp	Concentração do componente no permeado	mg.L ⁻¹
E _{pxp}	Matriz de covariâncias	-
g(.)	Função de ativação apropriada	-
g(u _j)	Função transferência que produz a saída z _j	-
g(v _k)	Função transferência que produz a saída prevista	-
J	Fluxo	L.m ⁻² .h ⁻¹
n	Número de observações anteriores	-
P	Permeabilidade	L.h ⁻¹ .m ² .bar ⁻¹
p	Pressão	bar
Q _i	Valor da estatística <i>Q</i> correspondente à i-ésima observação	-
R	Coefficiente de correlação	-
r	Coefficiente de correlação linear de Pearson	-
R	Coefficiente de rejeição	-
R ²	Coefficiente de determinação	-
\bar{R}_p^2	Coefficiente de determinação médio	-
R _{ref} ²	Coefficiente de determinação de referência	-
R _T	Resistência à filtração	m ⁻¹
s	Desvio padrão	[variável]
T	Temperatura	°C
t	Tempo de filtração.	h
u	Potencial de ativação	-
u _j	j-ésimo neurônio na camada oculta	-
V	Volume de permeado	L
v _k	k-ésimo neurônio na camada de saída	-
w _n	Peso sináptico	-
x _n	Variáveis de entrada do neurônio	[variável]
\tilde{x}	Mediana	[variável]
x _{0i,j}	Valor padronizado da variável j na observação i	[variável]
x _{0i,j} [*]	Valor predito pelo modelo de ACP	[variável]
\bar{x}	Média	[variável]
y	Compilação da saída	-
y _p	Saída prevista	-
y _t	Valores reais fornecidos	-
β	Nível de inclinação da função tangente hiperbólica	-
γ	Percentual de variância explicada	%
ΔP	Pressão através da membrana	bar
θ	Limiar de ativação	-
μ	Viscosidade	bar.h
μ _i	Média de cada observação	[variável]
σ	Desvio padrão	[variável]

$W_{[p \times k]}$	Matriz de autovetores reduzida	-
$W_{[p \times p]}$	Matriz de autovetores associados	-
$\hat{\lambda}_{(p \times 1)}$	Vetor de autovalores	-

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	CONTEXTUALIZAÇÃO E PROBLEMA.....	6
2.1	EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO, SEU TRATAMENTO E REÚSO.....	6
2.2	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM).....	7
2.3	BIORREATORES COM MEMBRANAS (BRM).....	11
2.3.1	<i>Princípios do processo de biorreatores com membranas.....</i>	<i>13</i>
2.3.2	<i>Incrustação da membrana.....</i>	<i>14</i>
2.3.3	<i>Biorreatores com membranas no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo.....</i>	<i>26</i>
3	OBJETIVOS.....	29
3.1	OBJETIVO GERAL.....	29
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
4	AVALIAÇÃO E PREVISÃO DA PERMEABILIDADE EM BRM UTILIZANDO REDES NEURAIS ARTIFICIAIS E ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.....	30
4.1	REDES NEURAIS ARTIFICIAIS (RNA).....	30
4.1.1	<i>Redes Neurais Artificiais em processos por separação por membranas.....</i>	<i>33</i>
4.1.2	<i>Análise de sensibilidade em RNA.....</i>	<i>36</i>
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.2.1	<i>Efluente de refinaria de petróleo.....</i>	<i>36</i>
4.2.2	<i>Aparato Experimental.....</i>	<i>37</i>
4.2.3	<i>Condições experimentais.....</i>	<i>38</i>
4.2.4	<i>Avaliação de permeabilidade da membrana utilizando RNA.....</i>	<i>39</i>
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.3.1	<i>Desempenho do BRM na remoção de poluentes.....</i>	<i>46</i>
4.3.2	<i>Pré-tratamento dos dados.....</i>	<i>48</i>
4.3.3	<i>Seleção das variáveis.....</i>	<i>50</i>
4.3.4	<i>Identificação do modelo.....</i>	<i>52</i>
4.3.5	<i>Avaliação do modelo.....</i>	<i>53</i>
4.3.6	<i>Análise de sensibilidade.....</i>	<i>54</i>
4.4	CONCLUSÕES.....	63
5	MONITORAMENTO DE BRM POR MEIO DE ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS..	65
5.1	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP).....	65
5.1.1	<i>Utilização de ACP em processos de separação por membranas.....</i>	<i>68</i>
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	70
5.2.1	<i>Efluente de refinaria de petróleo.....</i>	<i>70</i>
5.2.2	<i>Aparato Experimental.....</i>	<i>70</i>
5.2.3	<i>Avaliação do processo de BRM por meio de ACP.....</i>	<i>71</i>
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
5.3.1	<i>Escolha da metodologia de correlação a ser utilizada na ACP.....</i>	<i>72</i>
5.3.2	<i>Avaliação do desempenho do BRM por meio de ACP.....</i>	<i>73</i>
5.3.3	<i>Conclusões.....</i>	<i>82</i>
6	MONITORAMENTO DA OPERAÇÃO DE BRM ATRAVÉS DE CONTROLE ESTATÍSTICO DE PROCESSOS MULTIVARIADO.....	84
6.1	CONTROLE ESTATÍSTICO DE PROCESSOS (CEP).....	84
6.1.1	<i>Utilização de CEP em processos de separação por membranas.....</i>	<i>86</i>
6.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	87
6.2.1	<i>Efluente de refinaria de petróleo.....</i>	<i>87</i>
6.2.2	<i>Aparato Experimental.....</i>	<i>87</i>
6.2.3	<i>Avaliação do processo de BRM por meio de CEP multivariado.....</i>	<i>88</i>
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	93

6.3.1	<i>Avaliação preliminar dos dados do BRM para a construção dos gráficos de controle</i>	93
6.3.2	<i>Resultados do CEP multivariado</i>	94
6.4	CONCLUSÕES	100
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	101
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105
9	REFERÊNCIAS	106

1 INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento industrial e urbanização trazem não apenas problemas econômicos, sociais e políticos, mas também ambientais, que impactam diretamente na qualidade de vida da população. Dentre esses efeitos, destaca-se a degradação contínua da qualidade dos recursos hídricos, devido à sua contaminação com os mais diferentes tipos de compostos.

Todas as biotas terrestres dependem de água para a sua sobrevivência. A água da Terra é principalmente de natureza salina (cerca de 97%). Dos 3% de água restante, 87% está obstado nas calotas polares e nas geleiras. Isso significa que apenas 0,4% de toda a água na Terra está prontamente acessível (NG e JERN, 2006).

Diante desse cenário, a necessidade de conservar, reciclar e reutilizar as limitadas fontes de água da Terra torna-se urgente. Essa atual conjuntura tem forçado pesquisas e desenvolvimento de novos métodos de purificação e avançadas tecnologias de tratamento e de recuperação de águas de diferentes fontes para diversas finalidades e aplicações. Nesse contexto, estratégias para o gerenciamento efetivo dos recursos hídricos na indústria focam na minimização de sua utilização, por meio da integração dos processos, e na reutilização de águas residuárias, uma vez que as indústrias consomem grandes quantidades de água e liberam resíduos extremamente nocivos ao meio ambiente.

Os efluentes industriais são aqueles resultantes das atividades humanas associadas ao processamento de matérias-primas e fabricação de produtos. Os fluxos de águas residuárias resultam de lavagem, cozimento, refrigeração, aquecimento, extração, subprodutos de reação, separação e transporte (NG e JERN, 2006). A poluição da água ocorre quando potenciais poluentes nessas correntes atingem determinadas concentrações que causam mudanças indesejadas no corpo de água que recebe esse efluente.

Dessa maneira, além de diminuir a captação de água e aprimorar o gerenciamento dos recursos hídricos, a reutilização de efluentes nas plantas industriais contribui, ainda, para a proteção ambiental, uma vez que os compostos químicos indesejáveis podem ser mantidos dentro da planta (SHARMA e SANGHI, 2013). No entanto, em alguns casos, as restrições da qualidade da água de processo podem impedir a reciclagem ou a reutilização de fluxos específicos. Por esse motivo, é fundamental que sejam adotadas tecnologias de tratamento eficientes que possam ser capazes de fornecer um efluente tratado de elevada qualidade.

Nesse sentido, os processos de separação por membranas (PSM) vêm se consolidando na literatura internacional como um método altamente eficiente no tratamento de efluentes industriais. Os PSM se destacam como método de tratamento por combinarem estabilidade de processo com excelente qualidade do efluente tratado. Os PSM utilizam membranas como barreiras seletivas, de modo a controlar a permeação de espécies químicas através de sua estrutura. Para que isto ocorra, é necessária a ação de uma força motriz, que pode ser de origem térmica, elétrica, diferença de concentração ou pressão. Além da geração de um permeado de alta qualidade, os PSM são capazes também de concentrar substâncias consideradas como poluentes, mas que, quando devidamente recuperadas, servem como insumos.

Melhorias contínuas nos PSM têm sido alcançadas. Os maiores fluxos de permeado obtidos e as maiores seletividades alcançadas, bem como os avanços na prática operacional dos processos de membrana, têm permitido que os PSM se tornem competitivos em relação aos processos convencionais de tratamento de efluentes. Assim, conseqüentemente, as tecnologias de membrana tornam-se atraentes para os tratamentos de água e efluentes do ponto de vista da prevenção da poluição, operação eficiente e redução de custos (SHARMA e SANGHI, 2013).

Dentre os PSM, os biorreatores com membranas (BRM) são uma tecnologia na qual há a associação do processo de degradação biológica pelo lodo ativado com uma separação sólido-líquido promovida por membranas de filtração (LE-CLECH *et al.*, 2006). Essa tecnologia vem sendo amplamente empregada para o tratamento de efluentes industriais na remoção de matéria orgânica e nutrientes devido à maior eficiência de remoção de poluentes quando comparado aos processos convencionais.

Como vantagens dos BRM destacam-se: elevada eficiência de remoção de micropoluentes e poluentes orgânicos persistentes, baixa sensibilidade à variação de carga, baixa produção de lodo, elevada idade do lodo, remoção total de sólidos suspensos, dentre outras (JUDD, 2006). Entretanto, a possibilidade de incrustações, que reduzem o fluxo através da membrana, vem limitando o uso desse processo, principalmente no caso de tratamento de efluentes industriais, que, devido às altas variações de carga, tendem a ter esse problema amplificado.

Os custos operacionais relacionados aos requisitos energéticos para o controle de incrustações da membrana, a demanda de químicos para limpeza e a redução da vida útil da membrana, são empecilhos para a viabilidade econômica da implementação e uso do BRM em escala real

(KRZEMINSKI *et al.*, 2017). Quando ocorre incrustação da membrana e uma extensa limpeza química não é capaz de recuperar seu fluxo, é necessária sua substituição, o que eleva o custo de operação em 30-50% (DEOWAN *et al.*, 2016).

Além da pressão para melhor gestão dos recursos hídricos, atualmente a indústria está sujeita a grandes mudanças causadas por tendências atuais em curso, como a globalização, a urbanização, e a mudança demográfica, o que desafia consideravelmente todo o ambiente industrial. Esses requisitos desafiantes têm forçado as empresas a adaptar sua abordagem de fabricação, incluindo estrutura, processos e produtos. No contexto atual da indústria, os processos produtivos buscam atender à novas demandas, como realização de análises preditivas, capacidade de controle e a melhoria contínua de desempenho. Para atender a essas demandas, a modelagem matemática surge como uma ferramenta poderosa para melhor compreensão e otimização de sistemas.

A compreensão e otimização de um sistema tão complexo como o tratamento de efluentes de plantas reais utilizando BRM, contudo, requer um estudo profundo e demorado. Isso se deve às complexas reações biológicas, sujeitas a alta variação temporal dos componentes a serem tratados (incluindo possibilidades de cargas de choque) e muitos aspectos variáveis de operações de uma planta real de tratamento de efluentes. O processo de tratamento com BRM é composto de muitos subprocessos acoplados. Além dos processos biocinéticos para bioconversão dos poluentes, ocorre, também, o processo de separação pela membrana por fluxos hidrodinâmicos que se desenvolvem tanto no biorreator como no módulo de membrana (MIRBAGHERI *et al.*, 2015). Devido a essa complexidade, a determinação de todos os parâmetros do processo se torna inviável em função do alto custo e dispêndio de tempo. Desta forma, o uso de ferramentas estatísticas avançadas torna-se fundamental para o entendimento e exploração dos processos envolvidos nessa tecnologia. Dentre as ferramentas estatísticas que podem ser utilizadas para sistemas complexos como os BRM, destacam-se as Redes Neurais Artificiais (RNA), a Análise de Componentes Principais (ACP) e o Controle Estatístico de Processos (CEP) Multivariado.

As RNA são modelos computacionais inspirados no sistema nervoso de seres vivos, que possuem a capacidade de aquisição e manutenção do conhecimento (baseado em informações). Podem ser definidas como um conjunto de unidades de processamento, caracterizadas por neurônios artificiais, que são interligados por um grande número de interconexões (sinapses

artificiais), sendo as mesmas representadas por vetores/matrizes de pesos sinápticos (SILVA *et al.*, 2010).

A ACP é uma técnica matemática de análise multivariada que possibilita investigações com um grande número de dados disponíveis. Possibilita, também, a identificação das medidas responsáveis pelas maiores variações entre os resultados, sem perdas significativas de informações. Além disso, transforma um conjunto original de variáveis em outro, denominado componentes principais (CP) de dimensões equivalentes. Essa transformação de variáveis ocorre com a menor perda de informação possível, sendo que essa também busca eliminar algumas variáveis originais que possuam pouca informação. Na literatura, a ACP é relatada como sendo útil para um amplo conjunto de aplicações, sendo as mais comumente encontradas a redução de dados, o agrupamento de informações e a visualização de estruturas e relações ocultas. Ela fornece uma nova base ou espaço no qual o ruído é filtrado e as informações relevantes dos dados são trazidas ao primeiro plano (NAESSENS, 2011). Também pode ser usada como base para outras ferramentas estatísticas, incluindo o CEP multivariado.

O CEP é uma técnica estatística aplicada ao monitoramento de um produto ou serviço durante sua produção. Essa ferramenta possibilita o monitoramento das características de interesse de um dado produto, assegurando que elas irão se manter dentro de limites preestabelecidos e indicando quando devem ser tomadas ações de correção e de melhoria. Assim, permite uma redução sistemática da variabilidade das características do produto, contribuindo para a melhoria de sua qualidade. Outros ganhos de sua implementação são o aumento da produtividade e da confiabilidade, bem como a redução do custo do que está sendo produzido. Os métodos de CEP multivariado mais utilizados para o monitoramento de processos são os métodos de análise de componentes principais (ACP) e os métodos de mínimos quadrados parciais (PLS), segundo Ge e Song (2012).

Nesse contexto, o trabalho desenvolvido visa o monitoramento e controle a partir do conhecimento das interações entre os parâmetros operacionais e analíticos de entrada e saída em uma planta piloto de BRM, presente em uma indústria de refinaria de petróleo, verificando maneiras de otimização do processo de modo a minimizar as limitações operacionais do uso da tecnologia em escala real. Com o entendimento dos processos e mecanismos de forma mais profunda, o trabalho desenvolvido poderá ser utilizado em contextos mais amplos, por exemplo, para otimização de operação de BRM tratando outros tipos de efluentes. Esse conhecimento

pode contribuir para uma melhor aplicabilidade da tecnologia, possibilitando economia de energia e maior vida útil das membranas utilizadas.

Além desta introdução (Capítulo 1), da contextualização e problema (Capítulo 2), dos objetivos (Capítulo 3) e das considerações finais (Capítulo 7), este documento está estruturado em outros três capítulos com objetivos específicos próprios a cada um.

O Capítulo 4 trata do entendimento e elucidação de como alguns parâmetros analíticos e operacionais de um BRM podem influenciar de forma expressiva na permeabilidade da membrana. Para isso, utilizaram-se Redes Neurais Artificiais e análise de sensibilidade a fim de verificar as possíveis interações entre esses parâmetros.

Já no capítulo 5 é realizado um estudo exploratório por meio de ACP das relações entre as variáveis do processo, assim como as influências dessas ao longo de todo o tempo de monitoramento.

No Capítulo 6, por meio de CEP multivariado, foi realizada a avaliação do processo com detecção e identificação de falha pela construção de gráficos de controle.

Espera-se que os resultados possam auxiliar em uma melhor compreensão dos efeitos das variáveis do processo sobre as respostas de interesse, alcançando intervenções mais eficientes. Esses resultados trazem, a partir das análises estatísticas, esclarecimentos e contribuições para tomadas de decisão mais racionais sobre a utilização e monitoramento de BRM e processos industriais em geral.

2 CONTEXTUALIZAÇÃO E PROBLEMA

2.1 Efluente de refinaria de petróleo, seu tratamento e reúso

O petróleo é um composto orgânico, oleoso e inflamável, geralmente menos denso do que a água, que pode ser obtido pela extração em terra ou em alto mar. Por ter um alto valor energético, é um produto estratégico para o desenvolvimento de países e grande influenciador das políticas nacionais e internacionais (ANP, 2017). A grande demanda deste produto torna o controle do seu processo produtivo muito importante, haja vista que, além de atender aos requisitos de qualidade, é necessário também estabelecer uma produção mais limpa, com menor geração de resíduos e tratamento adequado daqueles gerados.

O refino de petróleo viabiliza a produção de combustíveis de alto valor energético como a gasolina, o diesel e o gás liquefeito de petróleo (GLP) e, além disso, lubrificantes, solventes e asfalto (ANP, 2017). São diversos os processos necessários para produzir os derivados de petróleo bruto, sendo cada um deles associado não apenas a custos econômicos, mas também a encargos ambientais (YANG *et al.*, 2016). Dentre os encargos ambientais, está a elevada demanda de água e alta geração de efluentes líquidos. O consumo de água em uma refinaria convencional é de aproximadamente 1 m³ de água para 1 m³ de petróleo processado (de SOUZA *et al.*, 2008), enquanto o volume de efluente gerado pode de 0,4 a 1,6 vezes o volume de óleo processado (COELHO *et al.*, 2006; ALVA-ARGAEZ *et al.*, 2007).

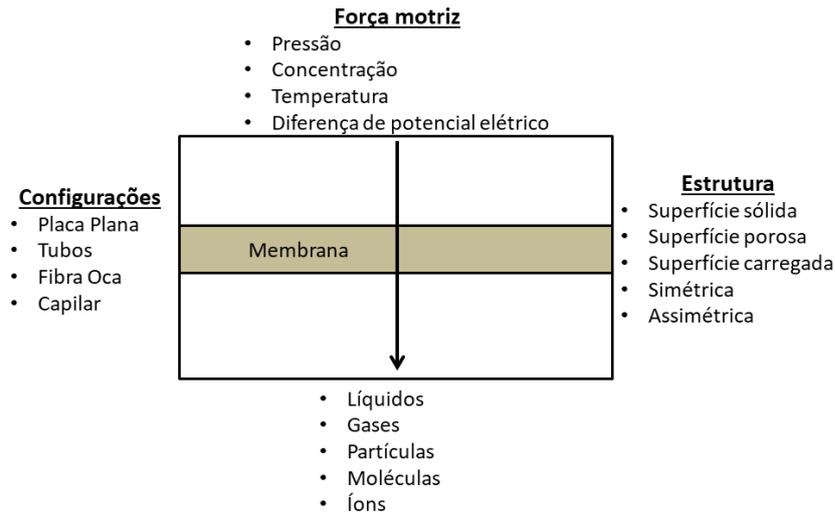
Os efluentes gerados nas refinarias são ricos em hidrocarbonetos aromáticos, que compõe os óleos e graxas, além de amônia e sulfeto de hidrogênio, compostos por nitrogênio e enxofre, respectivamente. Quando lançado em corpos d'água sem o devido tratamento, este efluente é responsável por diversos problemas. Um exemplo é a diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido causando prejuízo à vida no ambiente aquático. Isso ocorre devido à alta carga de material orgânico contido no efluente, o que propicia o excesso de consumo de oxigênio pelas bactérias. Além disso, os óleos e graxas tendem a entupir tubos de drenagem e linhas de esgoto, causando odores desagradáveis e, em condições anaeróbicas, corroê-las. Os compostos fenólicos representam uma ameaça significativa para o meio ambiente devido à sua extrema toxicidade, estabilidade, bioacumulação e capacidade de permanecer no meio ambiente por longos períodos. E os componentes de nitrogênio e enxofre do efluente são altamente tóxicos e também contribuem para a degradação da qualidade da água (DIYA'UDDEEN *et al.*, 2011).

Para atender aos limites de lançamento estabelecidos pela legislação, o efluente passa, em geral, por um tratamento primário e um secundário. Os processos mais comumente utilizados no tratamento primário, que visa à remoção de sólidos suspensos, líquidos imiscíveis e metais pesados, podem ser mecânicos (separador de óleo-água API ou de placa paralela e interceptor de placa ondulada) ou físico-químicos (coagulação, floculação e flotação de ar dissolvido) (ESTRADA-ARRIAGA *et al.*, 2016; WAKE, 2005). Já o tratamento secundário envolve processos biológicos para degradação da matéria orgânica, proporcionados, normalmente, por lagoas e lodos ativados (ESTRADA-ARRIAGA *et al.*, 2016, WAKE, 2005). No entanto, para geração de água de reúso, processos de tratamento mais eficientes devem ser considerados.

Várias soluções têm sido propostas para a otimização do processo de tratamento desse efluente com objetivo de se obter água para reúso. Alguns estudos apresentam métodos incluindo precipitação química (HOSSEINI *et al.*, 2003; ALTAŞ e BÜYÜKGÜNGÖR, 2008), eletrocoagulação (YAVUZ *et al.*, 2010, YAN *et al.*, 2011), oxidação fotocatalítica (KHAN *et al.*, 2015, SHAHREZAEI *et al.*, 2012), adsorção (EL-NAAS *et al.*, 2010), membranas (TAKHT RAVANCHI *et al.*, 2009; MADAENI e ESLAMIFARD, 2010; SALEHI *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2014), biorreator com membranas (ALKMIM *et al.*, 2017; BAYAT *et al.*, 2015; VIERO *et al.*, 2008; QIN *et al.*, 2007; RAHMAN e AL-MALACK, 2006), entre outros.

2.2 Processos de separação por membranas (PSM)

As membranas podem ser definidas essencialmente, quando em associação com processos de separação, concentração ou purificação, como uma barreira que separa duas fases, sendo capazes de restringir o transporte de vários componentes de forma seletiva (FANE *et al.*, 2011). A Figura 1 mostra as principais características de uma membrana e de seu processo.

Figura 1 – Características de membranas e de seus processos

(Fonte: FANE *et al.*, 2011)

Os processos de membrana são projetados para realizar separações físicas ou físico-químicas. Embora a maioria das aplicações de membrana seja baseada na água, também existem processos de separação gás-líquido e gás-gás. Os principais processos de membranas e seus objetivos usuais são mostrados no Quadro 1.

Quadro 1 - Processos de membranas

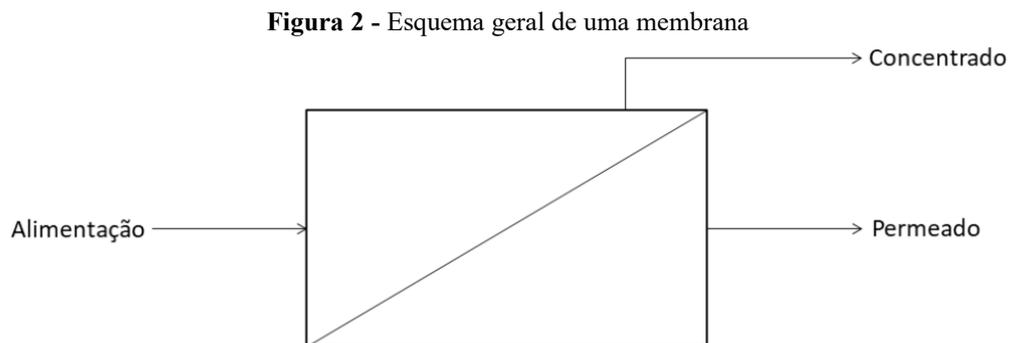
Processo	Objetivo usual
Microfiltração (MF)	Remoção de sólidos suspensos, incluindo microrganismos
Ultrafiltração (UF)	Remoção de moléculas de sólidos dissolvidos e partículas coloidais suspensas de maiores tamanhos
Nanofiltração (NF)	Remoção seletiva de íon multivalentes
Osmose Inversa (OI)	Remoção de íons inorgânicos
Eletrodialise (ED) ou diálise	Extração seletiva de íons da água e/ou concentração destes íons no fluxo de resíduos
Pervaporação (PV)	Extração seletiva de gás molecular e/ou solutos voláteis
Transferência de gases	Transferência de gás molecular para dentro ou para fora da água

(Fonte: JUDD E JEFFERSON, 2005)

A aplicação de PSM para tratamento de efluentes já vem se consolidando na literatura internacional, uma vez que oferecem diversas vantagens operacionais em relação às técnicas convencionais. Dentre elas, Judd e Jefferson (2005) destacam como principais:

- A separação é alcançada sem exigir uma mudança de fase e, portanto, é mais eficiente energeticamente do que a destilação;
- Pouca ou nenhuma acumulação ocorre no processo que, portanto, opera continuamente em condições de estado estacionário, sem necessitar de ciclos de regeneração, ao contrário dos processos de separação por adsorção;
- É necessário pouco ou nenhum aditivo químico, ao contrário dos processos de clarificação convencional, que, geralmente, dependem da adição de coagulantes e floculantes químicos.

A Figura 2 demonstra como ocorre um processo básico de filtração por membranas. Embora a seletividade da membrana e os mecanismos de separação possam variar de um processo para o outro, todos os processos possuem em comum um produto permeado purificado e um resíduo retido concentrado.



A performance dos PSM pode ser representada por dois principais parâmetros: a rejeição e a permeabilidade (GANDER *et al.*, 2000). Outros parâmetros importantes que descrevem o processo são a pressão através da membrana (ΔP), o fluxo permeado e a resistência à filtração.

A rejeição, segundo Gander *et al.* (2000), é a remoção de partículas, incluindo colóides biológicos e não biológicos e macromoléculas por retenção ou adsorção. Esse parâmetro é normalmente expresso em função da razão das concentrações do contaminante alvo na alimentação. Mulder (2003) definiu o coeficiente de rejeição (R) como sendo função das concentrações do componente na alimentação (c_f) e no permeado (c_p) (Equação 2.1):

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} \quad (\text{Equação 2.1})$$

De acordo com essa equação, quanto mais próximo o coeficiente de rejeição for de 1, menor é a concentração do poluente no permeado e mais efetiva foi sua remoção.

A permeabilidade hidráulica (em $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$), por sua vez, pode ser designada como fluxo ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) por unidade de pressão (bar). Um maior fluxo permeado significa que mais água é transportada através da membrana. Idealmente, uma membrana perfeita teria uma elevada permeabilidade, ao mesmo tempo em que mantém elevada rejeição de bactérias, vírus e outras partículas.

O fluxo é definido por Mulder (2003) como o volume que flui através da membrana por unidade de área e tempo, podendo ser descrito pela Equação 2.2.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \times R_T} = \frac{V}{A \times t} \quad (\text{Equação 2.2})$$

Sendo J o fluxo permeado, ΔP a pressão através da membrana, μ a viscosidade, R_T a resistência à filtração, V o volume do permeado, A a área superficial da membrana e t o tempo de filtração.

A pressão através da membrana é o gradiente de pressão necessário para atingir um determinado fluxo permeado e está relacionada à resistência que o sistema oferece à permeação através da membrana (representada como R_T na Equação 2.2). Vários são os fatores que oferecem resistência ao transporte, como a própria membrana, a polarização de concentração e a incrustação.

A incrustação é, atualmente, o principal desafio para as aplicações de filtração de membrana em escala real, uma vez que ela provoca perda de desempenho do processo e custos adicionais de limpeza e substituição de membrana. Devido a esse fato, muitos estudos e pesquisas têm sido desenvolvidos em relação à caracterização e redução da incrustação. Uma revisão mais ampla e detalhada sobre esse assunto será feita no contexto de biorreatores com membranas (item 2.3.2).

2.3 Biorreatores com membranas (BRM)

A tecnologia de biorreatores com membranas baseia-se na combinação dos processos de lodos ativados e de separação por membranas. Dessa forma, tem-se o tratamento biológico do efluente com a utilização de microrganismos e a separação da biomassa e do efluente tratado pela membrana.

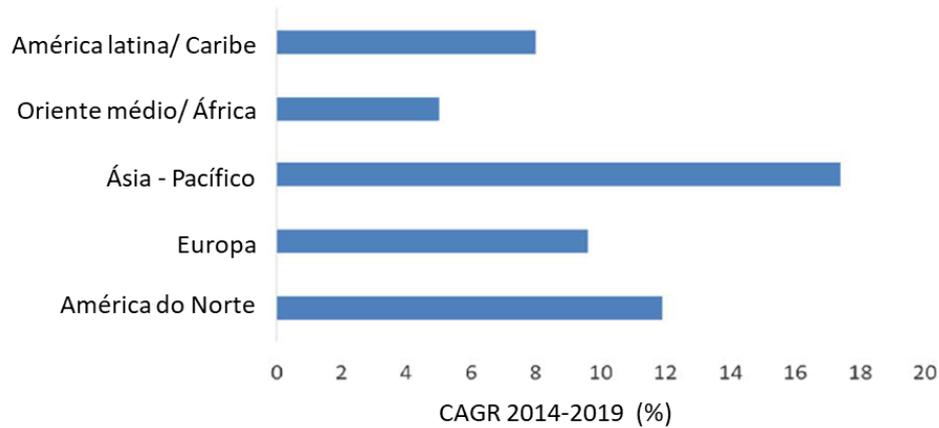
Comparado com processo de tratamento convencional por lodos ativados, o BRM consegue produzir efluentes com melhor qualidade, removendo todo sólido suspenso e coloidal, uma vez que a força motriz do sistema pode ser diretamente controlável. Além disso, o processo por BRM pode operar com maiores concentrações de sólidos suspensos no líquido reacional, tendo viabilidade para o tratamento de grandes cargas sem a necessidade de um tanque de sedimentação secundário, o que proporciona menor uso da área industrial. Ademais, o BRM leva também a uma menor produção de lodo residual, uma vez que a idade do lodo nesses sistemas é frequentemente mantida em altos valores (CORNEL e KRAUSE, 2008).

Devido às vantagens dessa tecnologia, muitas aplicações vêm sendo estudadas para tratamentos de efluentes. Na literatura científica reporta-se a aplicação de BRM em tratamento de efluente sanitário municipal (XING *et al.*, 2001), tratamento de lixiviado de aterro municipal (AMARAL *et al.*, 2016; HASHISHO *et al.*, 2016) e em tratamento de diferentes tipos de efluentes industriais, como de refinaria de petróleo (VIERO *et al.*, 2008; ALKMIM *et al.*, 2015; BAYAT *et al.*, 2015), de indústria têxtil (JEGATHEESAN *et al.*, 2016; COUTO *et al.*, 2017), de indústria de laticínios (ANDRADE *et al.*, 2015; FRAGA *et al.*, 2017), de indústria sucroalcooleira (MOTA *et al.*, 2013; VALDERRAMA *et al.*, 2012), entre outros. Em todos os casos estudados, verificaram-se resultados de efluentes tratados de alta qualidade, que podem ser reutilizados para diferentes propósitos. Nos casos em que o permeado proveniente do BRM não atinge os critérios de reúso para a sua finalidade, podem ser utilizadas etapas posteriores de polimento, como nanofiltração ou osmose inversa (BAYAT *et al.*, 2015).

Pelos benefícios verificados com o uso de BRM, indústrias e serviços de águas municipais estão cada vez mais interessados na sua utilização. De acordo com BCC-Research (2015) (Business Communications Company – Research), o mercado global de BRM totalizou US\$ 425,7 milhões em 2014 e deverá chegar em US\$ 777,7 milhões até o final de 2019, registrando uma taxa composta de crescimento anual (CAGR) de 12,8% em cinco anos. Krzeminski *et al.* (2017)

mostraram a projeção da CAGR nos anos de 2014-2019 para diferentes áreas do mundo, como visto na Figura 3.

Figura 3 - Taxa composta de crescimento anual (CAGR) para BRM para os anos de 2014-2019

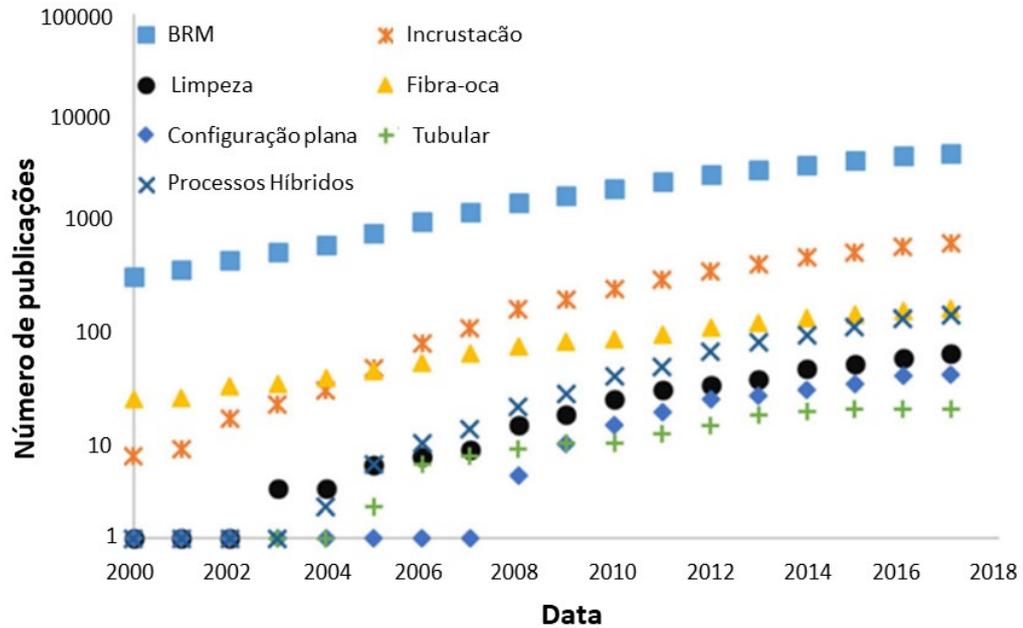


(Fonte: KRZEMINSKI *et al.*, 2017)

Espera-se que, ao final de 2019, o CAGR seja de 9,6% na Europa e 11,9% na América do Norte, enquanto a Ásia-Pacífico apresenta um mercado de BRM de rápido crescimento com um CAGR de 17,4%, principalmente devido à China.

Apesar desse grande crescimento apontado para o uso de BRM e das grandes vantagens que essa tecnologia possui, ela ainda se mostra mais cara quando comparada ao processo convencional de lodos ativados, o que se deve aos custos de instalação, manutenção e substituição de membranas, à necessidade de um pré-tratamento mais extenso e de um maior grau de automação e às maiores necessidades energéticas. Além disso, os custos operacionais relacionados aos requisitos de energia para o controle de incrustação de membrana e os custos químicos necessários para a limpeza da membrana ainda incidem fortemente sobre a viabilidade econômica dos BRM (KRZEMINSKI *et al.*, 2017).

Dentro desse contexto, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de entender melhor a tecnologia e torná-la mais viável economicamente. Utilizando o mecanismo de busca *Scopus*, Schmitt e Do (2017) realizaram uma pesquisa sobre o número de artigos publicados em periódicos relacionados a BRM entre os anos 2000 e 2017. Eles identificaram 4479 publicações, tendo uma acumulação média, ano a ano, de 17,5%. Os resultados dessa pesquisa, com os assuntos a que se referiam os artigos, se encontram na Figura 4.

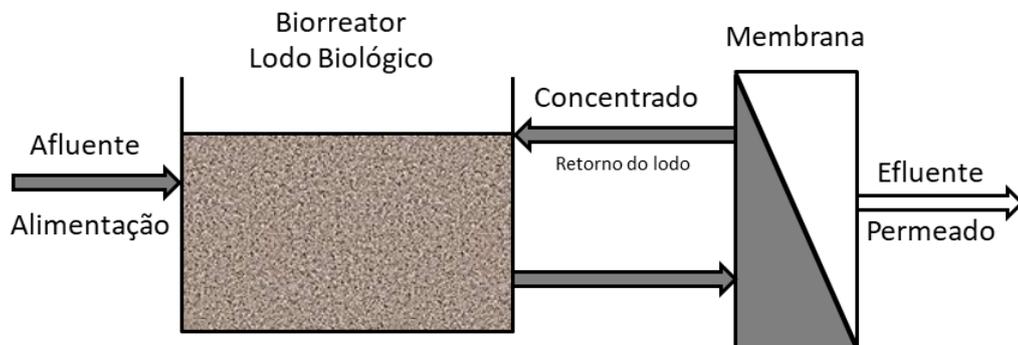
Figura 4 – Número de publicações acadêmicas sobre BRM entre os anos de 2000 a 2017

Fonte: SCHMITT E DO (2017), modificado

Verifica-se que, a partir do ano 2005, o assunto mais estudado em relação aos BRM é sobre a incrustação da membrana, que como citado anteriormente, é o principal limitante para o uso em larga escala da tecnologia.

2.3.1 Princípios do processo de biorreatores com membranas

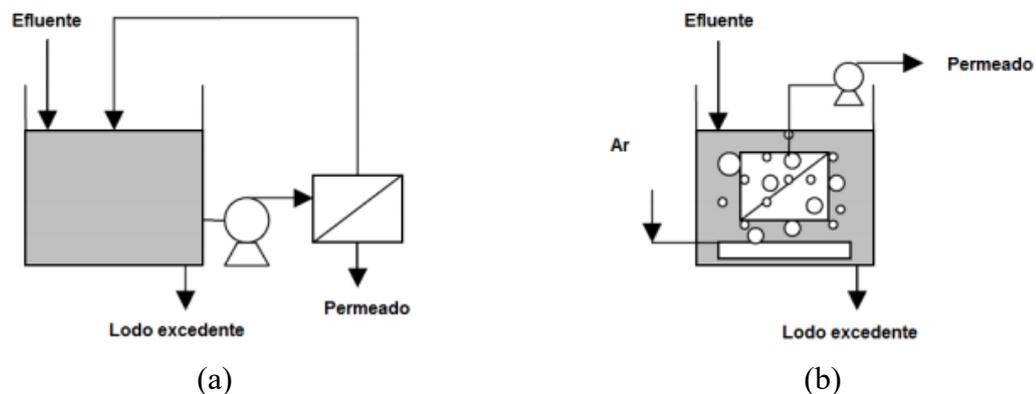
O processo do BRM se dá pela separação no líquido reacional em duas fases através da membrana: uma fase permeada sem partículas (filtrado, efluente) e uma fase do concentrado que permanece no biorreator (biomassa, lodo de retorno, sólidos suspensos). Uma representação esquemática desse processo se encontra na Figura 5.

Figura 5 - Representação Esquemática do processo de um Biorreator com membranas

Existem dois principais modos de operação de BRM: com módulo de membrana pressurizado ou submerso (Figura 6). No caso do módulo de membranas pressurizado, o líquido reacional

(efluente + lodo) é bombeado para o módulo de membranas, normalmente do tipo fibra oca, placa e quadro ou tubular, sendo que a pressão através da membrana é a força motriz para ocorrer a permeação. O permeado consiste no efluente tratado, que passa pelos poros da membrana, e o retido retorna para o tanque biológico. Já no segundo caso, o módulo de membranas é posicionado dentro de um tanque, que pode ser o próprio tanque biológico ou um tanque externo, e o permeado é removido por sucção. As configurações de módulos mais utilizados nesse caso são os placa e quadro ou fibra oca.

Figura 6 – Representações esquemáticas de biorreatores com módulos de membranas (a) pressurizado e (b) submerso



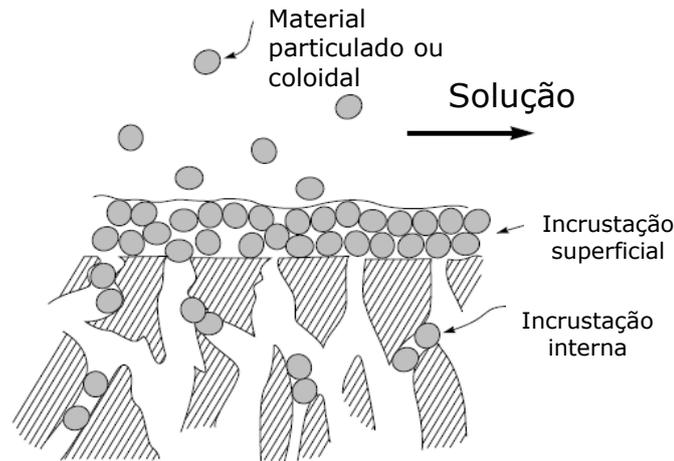
(Fonte: AMARAL, 2009)

A configuração utilizada depende muito da própria aplicação. Os BRM pressurizados são geralmente mais adequados para sistemas industriais, enquanto os BRM submersos são mais amplamente utilizados no setor municipal de água. Os gastos energéticos geralmente são mais elevados nos módulos de membrana pressurizados, devido à energia necessária para promover a recirculação do lodo; porém, nesse tipo de configuração, tem-se a facilidade de se fazer a manutenção e a limpeza química *in situ*, além de poder alcançar maiores fluxos de permeado. Por outro lado, os sistemas com configuração submersa podem operar com menores pressões, o que acarreta em menores incrustações (JUDD, 2006).

2.3.2 Incrustação da membrana

A incrustação nas membranas ocorre devido à adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana, à obstrução de poros por partículas em suspensão e/ou ao depósito de material em suspensão sobre a sua superfície, formando uma torta (Figura 7) (JUDD, 2006).

Figura 7 – Representação esquemática da Incrustação de membranas



A incrustação é influenciada por uma série de fatores relacionados à alimentação, à membrana e às condições de operação, e é determinada pela tendência da membrana em ser incrustada pelos constituintes do líquido que se acumulam nas estruturas internas e externas da membrana (LE-CLECH *et al.*, 2006). A incrustação das membranas afeta diretamente o fluxo permeado e/ou o diferencial de pressão no sistema, implicando em maiores requisitos energéticos, maior frequência de limpeza da membrana, menor vida útil da membrana e, conseqüentemente, maior custo operacional. Desta forma, o monitoramento e, principalmente, o controle da incrustação, são essenciais para a viabilidade técnica e econômica do uso de BRM no tratamento de efluentes.

Dependendo de sua severidade, a incrustação pode ser classificada como reversível ou irreversível. A incrustação reversível é aquela que pode ser retirada através de retrolavagem (inversão da direção do fluxo do permeado através dos poros da membrana) ou por limpeza química ou física. Uma vez que esse tipo de incrustação é removida, o fluxo original é novamente atingido. Já a incrustação irreversível é aquela que, como o nome indica, não pode ser removida, diminuindo, assim, o fluxo de permeação da membrana de maneira definitiva.

Além dessa classificação, a incrustação também pode ser classificada de acordo com o tipo de material incrustante, podendo ser (KENNEDY *et al.*, 2008):

- Incrustação inorgânica (*scaling*) – Esse tipo de incrustação é causada pelo acúmulo de precipitados inorgânicos, como hidróxidos metálicos, na superfície da membrana ou internamente aos seus poros. Os precipitados são formados quando a concentração das espécies químicas ultrapassa suas concentrações de saturação. Esse tipo de incrustação

ocorre com mais frequência para os processos de osmose inversa (OI) e nanofiltração (NF), uma vez que, nesses processos, a membrana rejeita espécies inorgânicas. Essas espécies formam uma camada líquida concentrada de sais próxima à superfície da membrana, causando um fenômeno denominado polarização de concentração. Para microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF), que são os tipos de membranas comumente utilizados em MBR, a incrustação inorgânica devido à polarização de concentração é menos frequente, mas pode existir devido às interações entre íons e outros materiais incrustantes por meio de ligação química. Além disso, alguns processos de pré-tratamento, como coagulação e oxidação, se não projetados ou operados adequadamente, podem introduzir hidróxidos metálicos na superfície da membrana ou dentro da estrutura dos poros.

- Incrustação particulada/coloidal - Para distinguir os diferentes fenômenos de incrustação, partículas e coloides são aqui referidos como partículas biologicamente inertes e coloides de natureza inorgânica. Na maioria dos casos, esses tipos de partículas e coloides não contaminam a membrana, já que o declínio do fluxo permeado causado pelo acúmulo de matéria na superfície da membrana é reversível através de limpezas físicas. No entanto, elas podem formar uma torta, que eventualmente pode ser comprimida, reduzindo o fluxo através da membrana. Inicialmente, a formação da torta pode não reduzir significativamente o fluxo; porém, após a compressão da torta, o fluxo diminui e a torta comprimida deve ser removida. As membranas de MF e UF podem ser lavadas para remover esta torta. Também a filtração de fluxo cruzado pode ser usada para controlar esse tipo de incrustação.
- Incrustação biológica ou *biofouling* - A incrustação biológica é resultado da formação de biofilmes na superfície da membrana. Tais filmes (bactérias, algas ou fungos) crescem e liberam biopolímeros (polissacarídeos, proteínas) como resultado da atividade microbiana. Por exemplo, uma vez que as bactérias se ligam à membrana, elas começam a se multiplicar e a produzir substâncias poliméricas extracelulares (EPS) para formar um gel viscoso. O EPS geralmente consiste em polissacarídeos que possuem alta densidade de carga negativa. Esta estrutura de gel protege as células bacterianas do cisalhamento hidráulico e dos ataques químicos de biocidas, como o cloro.

Na literatura existem vários estudos sobre a incrustação de membranas em BRM, sendo encontradas algumas revisões críticas sobre o assunto (MENG *et al.*, 2017; DREWS, 2010; MENG *et al.*, 2009; LE-CLECH *et al.*, 2006). Nesses trabalhos, discute-se principalmente a caracterização da incrustação (como composição, características e identificação dos incrustantes); otimização das condições operacionais (como idade do lodo, tempo de retenção hidráulica (TRH) e fluxo); e estratégias para o controle da incrustação. Conforme discutido nesses estudos, dada à complexidade de um sistema BRM, o entendimento da incrustação é mais complicado que o de outros sistemas de membranas, trazendo, por vezes, conclusões controversas em relação a esse tema. As complexas interações entre esses fatores dificultam a compreensão dos mecanismos de incrustação no BRM. É, portanto, necessário o estudo e entendimento dos fenômenos físicos, químicos e biológicos que ocorrem no sistema para a avaliação da propensão e dos mecanismos de incrustação. Uma revisão mais detalhada sobre as possíveis causas de incrustação encontradas na literatura será discutida no item 2.3.2.1.

A caracterização da incrustação pode ser realizada por meio de alguns ensaios como, por exemplo, os ensaios de caracterização e quantificação da resistência ao transporte devido aos diferentes tipos de incrustação. A resistência total da filtração, definida pela Lei de Darcy, é usualmente analisada usando o modelo de resistências em série, a fim de descrever a contribuição de cada mecanismo de incrustação, como formação de torta, formação de camada de gel, bloqueio de poros, adsorção ou formação das camadas de polarização (DIEZ *et al.*, 2014). Outro ensaio para avaliação do potencial de incrustação é o *Modified Fouling Index* (MFI). O MFI pode ser usado para prever o potencial de incrustação da alimentação em sistemas de separação por membrana e assume que a incrustação provocada por partículas nas membranas é dominada pela filtração da torta. O MFI é determinado a partir do gradiente da equação geral de filtração da torta para pressão constante em um gráfico de t / V versus V (JAVEED *et al.*, 2009).

Também com o intuito de monitorar ou verificar a tendência de incrustação da membrana, podem ser realizados outros testes, tais como avaliação da permeabilidade da membrana (SABIA *et al.*, 2014), filtrabilidade do lodo (ROSEMBERGER e KRAUME, 2002; ALKMIM *et al.*, 2014), e também a determinação da concentração de compostos excretados por bactérias como produtos microbianos solúveis (SMP) e substâncias poliméricas extracelulares (EPS), que, segundo alguns autores, são os principais responsáveis pela incrustação em BRM (PAN *et al.*, 2010; LEE *et al.*, 2001).

2.3.2.1 Causas de incrustação das membranas

A incrustação das membranas é um fenômeno inevitável nos PSM, porém ao se conhecer as principais causas que podem levar à ocorrência mais severa da incrustação, pode-se atenuar esse efeito sobre as membranas, aumentando, dessa forma, sua eficiência e tempo de vida útil. Segundo Drews (2010), existem três fatores principais que podem afetar a incrustação em BRM: a própria membrana, características do lodo biológico e a operação do sistema. Cada um desses fatores interfere na incrustação da membrana de maneiras diferentes, como discutido a seguir.

Propriedades das membranas

As propriedades das membranas e seus efeitos sobre a incrustação têm sido intensamente estudados e uma das principais características apontadas é o material do qual a membrana é constituída. Em BRM, são utilizadas membranas poliméricas, devido às suas características intrínsecas (tamanho de poros, rugosidade da superfície, entre outros) e aos custos relativamente mais baixos. As principais propriedades da membrana que podem afetar a incrustação são:

- Tamanho de poro

O efeito do tamanho dos poros no desenvolvimento da incrustação da membrana muitas vezes se mostra contraditório. Alguns pesquisadores reportam que membranas com poros maiores são mais susceptíveis a incrustações (JIN *et al.*, 2010), enquanto outros afirmam o contrário (VAN DER MAREL *et al.*, 2010). Essas controvérsias estão ligadas ao fato de que os efeitos do tamanho do poro estão fortemente relacionados às características da solução de alimentação e principalmente à distribuição do tamanho de partículas. Dependendo do tamanho do poro e do tipo de biomassa filtrada, os resultados encontrados podem levar a conclusões diferentes (LE-CLECH *et al.*, 2006).

De forma generalizada, espera-se que poros menores apresentem uma maior rejeição a uma maior variedade de materiais, o que pode resultar na criação de uma camada de incrustação na superfície da membrana com uma alta resistência. Entretanto, essa camada formada apresenta-se como reversível e de fácil remoção, ao contrário do que ocorre em membranas com poros maiores, nas quais se tem uma maior tendência a incrustações internas com bloqueio dos poros (LE-CLECH *et al.*, 2006).

- Hidrofilicidade

Devido às interações hidrofóbicas que ocorrem entre os solutos, células microbianas e o material da membrana, espera-se ter uma incrustação mais severa da membrana em membranas hidrofóbicas do que nas hidrofílicas (LE-CLECH *et al.*, 2006). Baseado nesse fato, o aumento da hidrofilicidade da superfície da membrana é considerado uma importante estratégia de mitigação da incrustação em BRM (ZHANG *et al.*, 2014b).

Em contrapartida, Zhang *et al.* (2015) realizaram um estudo no qual verificaram o efeito da hidrofilicidade na incrustação de membranas em BRM. Os resultados demonstraram que a hidrofilicidade da superfície da membrana é irrelevante às interações interfaciais em partículas maiores de material incrustante. Observou-se que a estratégia de melhorar a hidrofilicidade da membrana não pode mitigar a adesão das partículas, enquanto que o planejamento de membranas com alto potencial zeta e certa rugosidade podem aliviar significativamente a incrustação de membrana em BRM. Segundo Le-Clech *et al.* (2006), a hidrofilicidade da membrana tem papel importante no estágio inicial da formação da incrustação, passando a desempenhar papel não relevante durante períodos maiores de filtração. Uma vez que a membrana foi incrustada, as características químicas da membrana se tornam secundárias em relação às características dos materiais depositados sobre a superfície da membrana.

- Material da membrana

Na literatura, verifica-se que diferentes tipos de membranas poliméricas podem ter diferentes comportamentos em relação à incrustação. Uma comparação realizada entre membranas de polietileno (PE) e fluoreto de polivinilideno (PVDF) demonstrou que a membrana de PVDF é superior à de PE em termos de prevenção de incrustações irreversíveis em BRM utilizado no tratamento de efluentes domésticos (YAMATO *et al.*, 2006). Verificou-se que a composição dos agentes que causam incrustação irreversível varia consideravelmente dependendo do material polimérico da membrana, isso é devido às diferentes afinidades que os materiais presentes no líquido reacional têm com o material da membrana.

- Configuração

A Tabela 1 apresenta algumas características das configurações dos módulos de membrana em BRM.

Tabela 1 – Configurações de membranas em BRM e suas características

Configuração	Densidade de empacotamento (m ² /m ³)	Custo de investimento (€/m ²)	Promoção de turbulência	Vantagens	Desvantagens
Fibra oca	600-1200	Baixo	Pobre	Capacidade de retrolavagem	Incrusta rapidamente
Plana	100-250	Médio	Média	Pode ser desmontado para limpeza	Grande área de instalação, não retrolavagem
Tubular	20-90	Alto	Muito boa	Bom desempenho de limpeza e tolera altas concentrações de sólidos	Alto custo e alta demanda de energia

(Fonte: CORNEL e KRAUSE (2008))

Tipicamente, as configurações mais utilizadas em BRM são as de fibra oca e placa plana, devido aos menores custos de instalação e de manutenção. Os módulos de fibra oca possuem algumas vantagens importantes, como maior densidade de empacotamento de membrana e capacidade de retrolavagem. No entanto, devido à sua configuração típica, as fibras ocas podem ser mais propensas à incrustação e requerem limpezas mais frequentes. A possibilidade de retrolavagem nas fibras ocas faz com que haja um processo de incrustação mais lento, mas as taxas de incrustação são mais elevadas, devido aos maiores fluxos aplicados.

Em um estudo realizado por Metzger *et al.* (2007), verificou-se que, durante a retrolavagem, as camadas de torta externa e intermediária são removidas, fazendo com que substâncias incrustantes possam alcançar a membrana no início do próximo ciclo de filtração e, assim, se adsorverem na superfície da membrana e nos seus poros, levando a um maior grau de incrustação. Este processo se repete até que toda a superfície da membrana seja coberta e o equilíbrio seja alcançado, uma vez que a incrustação de poros é mais lenta e a camada de torta é renovada em cada ciclo de incrustação. Em cada ciclo de filtração, forma-se uma camada de torta composta por biomassa. Devido aos fluxos mais altos, obtém-se, então, uma camada de torta mais densa e comprimida quando comparada à operação sem retrolavagem.

Características do líquido reacional e da biomassa

O líquido reacional em BRM é um sistema complexo e extremamente heterogêneo. Além da própria biomassa, esse possui também componentes do efluente a ser tratado e metabólitos produzidos durante as reações biológicas. Todos esses componentes podem contribuir para a incrustação da membrana. As principais características do líquido reacional e da biomassa que podem afetar a incrustação são:

- Concentração da biomassa (MLSS)

A concentração da biomassa (MLSS) é colocada como um dos principais fatores responsáveis pela incrustação da membrana. Porém, na literatura, conclusões controversas são encontradas em relação ao efeito desse parâmetro, principalmente devido à complexidade e variabilidade da composição da biomassa.

O Quadro 2 apresenta os resultados encontrados na literatura sobre os efeitos da concentração de MLSS na incrustação das membranas.

O acúmulo de partículas sólidas, como células microbianas, orgânicos extracelulares e precipitados inorgânicos na superfície da membrana é um fenômeno comum que ocorre em BRM durante a filtração. A matéria acumulada na superfície da membrana torna-se mais densa ao longo do tempo e forma uma camada gel que pode reger a incrustação e a limitação de fluxo permeado (ERSAHIN *et al.*, 2014), sendo também apontada como uma grande causa de incrustação (MENG *et al.*, 2008).

No estudo realizado por Lee e Kim (2013), verificou-se que o aumento da concentração de sólidos em MBR causa diminuição do fluxo permeado através da membrana devido ao aumento da resistência total à filtração. Segundo os resultados encontrados, a resistência provocada pela torta formada aumenta consideravelmente com o aumento da concentração de sólidos, o que ocasiona o aumento da resistência total à filtração, acarretando em uma queda do fluxo permeado através da membrana.

Quadro 2 - Impactos da concentração de MLSS na incrustação em BRM

Concentração de MLSS (g/L)	Parâmetros de incrustação	Referência
Aumento da incrustação		
5→25	Aumento da resistência relacionada a formação de torta	LEE e KIM (2013)
4→18	Aumento das resistências relacionadas a bloqueio de poros e formação de torta	MENG <i>et al.</i> (2007)
12→18	Decaimento da permeabilidade	TRUSSELL <i>et al.</i> (2007)
3→10	Aumento do potencial de incrustação	PSOCH e SCHIEWER (2006)
0,09 → 3,7	Aumento da resistência da torta	CHANG e KIM (2005)
2,4→9,6	Aumento da resistência total	FANG e SHI (2005)
7→18	Diminuição do fluxo crítico	HAN <i>et al.</i> (2005)
2,1→15,4	Diminuição do fluxo permeado	CICEK <i>et al.</i> (1998)
Diminuição da incrustação		
7→14	Melhoria da permeabilidade	URKIAGA <i>et al.</i> (2015)
0,1→3	Melhoria da filtrabilidade do lodo	LEE <i>et al.</i> (2001)
Nenhum ou pequeno efeito		
4,4→11,6	Nenhum impacto entre 4-8 g/L Pequena diminuição da incrustação em 12g/L	LE-CLECH <i>et al.</i> (2003)
4→15,1	Fluxo crítico: 25→22L/m ² .h	BOUHABILA <i>et al.</i> (1998)

(Adaptado de JUDD (2006))

No entanto, essa mesma camada pode ter a vantagem de atuar como um filtro, devido à sua capacidade de rejeição, e é uma possível razão para a diminuição da incrustação com o aumento da concentração de MLSS. Segundo Lee *et al.* (2001), pequenas partículas orgânicas solúveis podem diminuir a permeabilidade da membrana por adsorção direta na superfície ou dentro dos poros da membrana quando chegam diretamente à membrana sem nenhuma interrupção. Entretanto, quando partículas maiores, como flocos bacterianos, estão presentes em maior quantidade no lodo, a

camada de microrganismos irá se acumular na superfície da membrana, o que faz com que apareça uma membrana dinâmica, que leva a uma barreira maior, com diminuição efetiva dos poros, evitando, dessa forma a incrustação da membrana por entupimento dos poros.

Percebe-se que a relação entre MLSS e filtração por membranas é complexa devido aos efeitos contrários provocados: o efeito direto pode ser definido como a deposição de partículas em suspensão na superfície da membrana, que ocorre com partículas maiores que os poros da membrana, mas suficientemente pequenas para não serem arrastadas pelas forças de cisalhamento; e o efeito indireto, que resulta da contribuição da concentração de MLSS para a qualidade geral do lodo ativado em massa em um BRM. Assim, o impacto da concentração de MLSS na filtração por membrana é complexo porque os efeitos diretos e indiretos provocados dificilmente podem ser dissociados (LOUSADA-FERREIRA, 2011).

- Substâncias Poliméricas Extracelulares (EPS)

As substâncias poliméricas extracelulares (EPS) são polímeros orgânicos de origem microbiana que, em sistemas de biofilme, são frequentemente responsáveis pela ligação de células e outros materiais em partículas em conjunto (coesão) e ao substrato (adesão) (WINGENDER *et al.*, 1999). São biopolímeros de alta massa molar que, na maioria dos casos, consistem principalmente em polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos e lipídios, sendo uma mistura complexa por origem, que compreende tanto componentes aromáticos e alifáticos, quanto grupos funcionais de ácidos carboxílicos (-COOH), álcoois fenólicos (-OH) e metoxi-carbonilos (-CO) (SWEITY *et al.*, 2011).

A princípio, as EPS existem como EPS associadas à célula, sendo limitadas, inicialmente, a essas células. As EPS separadas de células bacterianas existem dissolvidas em fase aquosa no líquido reacional (EPS dissolvidas). Ambos os tipos de EPS são acumulados na superfície da membrana e causam incrustação. As EPS associadas à célula são acumuladas na superfície da membrana como EPS fortemente ligada, enquanto a EPS dissolvida é acumulada como EPS livre. Ambos os tipos de EPS são decompostas por células bacterianas no líquido reacional e na superfície da membrana (NAGAOKA e AKOH, 2008).

O papel exato das EPS sobre a incrustação da membrana não é claro, embora alguns estudos já tenham identificado sua importância (CHO e FANE, 2002; ROSENBERGER e KRAUME, 2002). Uma vez que as EPS desempenham um papel fundamental nas interações hidrofóbicas e eletrostáticas envolvidas na biofloculação, níveis muito baixos de EPS podem causar deterioração do floco (JANG *et al.*, 2006). No entanto, uma correlação positiva entre níveis de incrustação e EPS também foi observada (WANG *et al.*, 2009). Portanto, presume-se que existe um nível ótimo de EPS, para o qual a estrutura do floco é mantida sem causar uma incrustação muito severa (LE-CLECH *et al.*, 2006).

- Produtos Microbianos Solúveis (SMP)

Os SMP são definidos como componentes celulares solúveis que são liberados durante a síntese ou lise celular ou que podem difundir-se através da membrana celular. Durante a filtração, esses componentes podem ser adsorvidos na superfície da membrana, bloqueando os poros ou formando uma estrutura de gel compressível na superfície da membrana, o que pode se comportar como uma fonte de nutrientes para biofilmes ou local de ligação para posterior deposição de flocos (JØRGENSEN *et al.*, 2014; LE-CLECH *et al.*, 2006; POORASGARI *et al.*, 2015).

Vários estudos indicam que o teor de carboidratos no SMP pode ser o maior responsável pela incrustação das membranas (LE-CLECH *et al.*, 2005; LESJEAN *et al.*, 2005; MENNITI *et al.*, 2009; ROSENBERGER *et al.*, 2005). Algumas divergências são encontradas quanto à formação do SMP e as características de operação do BRM. Em um estudo, a formação de SMP não pareceu ter sido significativamente afetada por uma operação instável, nem pela sua natureza ou estrutura e, portanto, a propensão à incrustação dos polissacarídeos variou (DREWS *et al.*, 2006). Já em outro estudo, foi demonstrado que o SMP formado primariamente por uma limitação severa do substrato tem maior potencial de incrustação. A presença de compostos tóxicos, a condição hidrodinâmica e a tensão de cisalhamento também foram identificados como parâmetros que podem afetar a concentração de EPS e SMP (SAROJ *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2009).

Essas contradições sobre as maiores formações de SMP encontradas nos estudos podem ter inúmeras razões. As influências complexas e interativas não podem ser avaliadas

independentemente umas das outras em testes em grande escala, e muitas vezes é difícil ter essa separação. Além disso, as concentrações de SMP e o efeito da retenção parcial de SMP pela membrana são muitas vezes ignorados (DREWS, 2010).

2.3.2.2 Controle da incrustação

Várias técnicas e procedimentos vêm sendo estudados a fim de controlar a ocorrência de incrustação nas membranas. O **Quadro 3** reúne publicações recentes focadas no controle de incrustação de membranas.

Quadro 3 - Recentes estudos de técnicas de controle da incrustação de membranas em BRM

Técnicas de controle de incrustação	Descrição	Referência
Pré-tratamento da alimentação	Estudo de diferentes coagulantes inorgânicos para o pré- tratamento da alimentação de um BRM	GKOTSIS <i>et al.</i> (2017a)
Retrolavagem/Relaxamento	Método de limpeza com retrolavagem quimicamente reforçada utilizando NaOH	MEI <i>et al.</i> (2017)
Limpeza com aeração	Efeito de aeração intermitente na incrustação em BRM tratando efluente de indústria de cosmético	MONSALVO <i>et al.</i> (2015)
Tratamento do líquido reacional	Adição de zeólita nanoporosa ao líquido reacional	PARK <i>et al.</i> (2016)
	Adição de um adsorvente preparado a partir de lodo de esgoto carbonáceo em um BRM	PAN <i>et al.</i> (2016)
	Uso em longo tempo de polieletrólito catiônico para aumentar a filtrabilidade do lodo	ALKMIM <i>et al.</i> (2016)
	Uso de agentes de coagulação convencional e feitos em laboratório	GKOTSIS <i>et al.</i> (2017b)
	Uso de cloreto de polialumínio e poliacrilamida	YU <i>et al.</i> (2015)
Outras técnicas	Aplicação de processo eletroquímico para aumentar a remoção de nutrientes	BOREA <i>et al.</i> (2017)
	Estudo de vibrações transversais na mitigação de incrustações em BRM	LI <i>et al.</i> (2016)

(Fonte: SCHMITT e DO (2017) adaptado)

A otimização do controle de incrustação de membrana continua sendo estudada cada vez mais, pois representa um problema central para cada instalação envolvendo um módulo de membrana.

2.3.3 Biorreatores com membranas no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo

A tecnologia de biorreatores com membranas é uma alternativa viável para o tratamento do efluente de refinaria de petróleo visando ao seu reúso. Segundo Fallah *et al.* (2010), mesmo com uma grande quantidade de sólidos na alimentação, esses sistemas conseguem alcançar uma elevada qualidade de efluente tratado, que é, portanto, adequado para ser reutilizado no processo.

Rahman e Al-Malack (2006) estudaram o uso de BRM com fluxo cruzado no tratamento de efluente de refinaria de petróleo. Em seu estudo, avaliou-se o desempenho da tecnologia com duas concentrações diferentes de sólidos suspensos, sendo essas de 5000 e 3000 mg/L. Os resultados demonstraram que, independentemente da concentração de sólidos suspensos, obteve-se uma eficiência de remoção de DQO superior a 93%.

Qin *et al.* (2007) verificaram a viabilidade do uso de um BRM submerso em relação à eficiência do tratamento do efluente de refinaria e à possibilidade do reúso do efluente tratado no processo. A concentração de DQO diminuiu de 700-1200 mg/L na alimentação para aproximadamente 50 mg/L no permeado. Em relação à amônia, teve-se uma diminuição da concentração de 56-132 mg/L para 0,10-0,95 mg/L. Para óleos e graxas, a diminuição foi de 14-20 mg/L para 1-4 mg/L. Para o lançamento do efluente tratado em corpos d'água, todos os parâmetros se encontraram dentro das normas específicas. Com relação ao reúso da água no processo, especificamente na torre de resfriamento, todos os requisitos estavam de acordo, com exceção de sólidos totais dissolvidos que, devido a uma alta concentração de sódio e sulfato, não atenderam às demandas para esse fim, sendo necessária a segregação das correntes com alta concentração de sólidos dissolvidos totais.

Viero *et al.* (2008) também analisaram o uso de um biorreator com membranas submerso no tratamento de efluente de refinaria de petróleo, especificamente na corrente oleosa com altas concentrações de fenol. Ao se comparar com um sistema convencional biológico, o uso da membrana aumentou em 17 e 20% a remoção de DQO e COT, respectivamente. Além disso, apesar da dificuldade de biodegradação pela alta concentração de óleos e graxas e fenóis, o tratamento utilizando BRM proporcionou, além de remoção da matéria orgânica, elevadas eficiências de remoção de fenóis.

Alkmim *et al.* (2014) estudaram a filtrabilidade do lodo em uma planta piloto de BRM tratando efluente de refinaria de petróleo. Nesse estudo, comprovou-se que a filtrabilidade pode ser uma medida direta do potencial de incrustação da membrana, podendo ser utilizada como uma ferramenta para o controle e monitoramento do processo de incrustação. Nesse mesmo estudo, verificou-se haver correlações significativas da filtrabilidade em relação à COT coloidal, SMP e tamanho médio dos flocos. Em outro estudo, também em planta piloto de BRM tratando o mesmo efluente, Alkmim *et al.* (2016) avaliaram o uso de um agente melhorador de permeabilidade. Nesse estudo, verificou-se que o uso do agente aumenta a capacidade de filtração das membranas, reduzindo seu potencial de incrustação. Os autores também demonstraram que a utilização desse produto é eficaz quando se tem cargas de choque, como por exemplo, maiores concentrações na alimentação de óleos e graxas e fenol, sendo o uso preventivo o que apresentou o melhor desempenho em relação à filtrabilidade do lodo e, conseqüentemente, permeabilidade da membrana.

Também utilizando um BRM, Bayat *et al.* (2015) investigaram a viabilidade de uso dessa tecnologia em unidades de óxido de etileno/etileno glicol e em um complexo petroquímico. Avaliou-se o melhor tempo de retenção hidráulica em relação à eficiência e remoção e em relação à composição da alimentação. Em todos os casos, obteve-se uma alta eficiência de remoção de DQO, com valores acima de 90%.

Dessa maneira, observa-se que a tecnologia de BRM já está consolidada como uma alternativa eficiente para o tratamento de efluente de refinaria de petróleo, sendo, inclusive, já aceita pelas refinarias como uma alternativa viável para o tratamento e reaproveitamento de seus efluentes. Alkmim *et al.* (2017) realizaram um estudo no qual verificaram o potencial do uso de BRM no tratamento de efluente de refinaria de petróleo. Verificou-se que o BRM é capaz de reduzir efetivamente a concentração de poluentes, alcançando níveis necessários para o atendimento das normas de descarte, além de alcançar padrões para reutilização do efluente para fins não potáveis. Contudo, ainda existe uma grande demanda por estratégias de controle operacional que possam aprimorar o uso dessa tecnologia.

Isso, somado ao contexto atual da indústria sustentável, faz com que o monitoramento e a otimização dos processos industriais através de ferramentas de controle e predição seja fortemente necessário. Além dos desafios e limitações intrínsecos a cada tecnologia, o momento atual em que a indústria se insere impulsiona a busca pela melhoria contínua dos processos.

Nesse contexto, a modelagem matemática ganha posição de destaque, ao permitir não só melhor entendimento do processo, mas também capacidade de controle e previsão. Dessa forma, a relevância deste trabalho é destacada, uma vez que o estudo aqui proposto se mostra como uma poderosa ferramenta de integração e intensificação dos processos concernentes à tecnologia de BRM no tratamento e reaproveitamento de efluentes industriais.

3 OBJETIVOS

3.1 *Objetivo geral*

Desenvolver e avaliar metodologias para o monitoramento da operação de biorreatores com membranas (BRM) aplicados ao tratamento de efluentes de refinaria de petróleo empregando ferramentas estatísticas.

3.2 *Objetivos específicos*

- Avaliar a predição da permeabilidade da membrana em BRM tratando efluente de refinaria de petróleo, a partir de parâmetros analíticos e operacionais utilizando Redes Neurais Artificiais (RNA), verificando a influência dos parâmetros na incrustação da membrana por meio de análises de sensibilidade;
- Identificar os principais parâmetros responsáveis pela maior variabilidade dos dados de permeabilidade da membrana e monitorar o processo por meio da ferramenta de Análise de Componentes Principais (ACP);
- Detectar e identificar falhas no processo com a utilização da ferramenta de Controle Estatístico de Processos (CEP) multivariado para controle da operação de BRM em tratamento de efluente de refinaria de petróleo;

4 AVALIAÇÃO E PREVISÃO DA PERMEABILIDADE EM BRM UTILIZANDO REDES NEURAS ARTIFICIAIS E ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

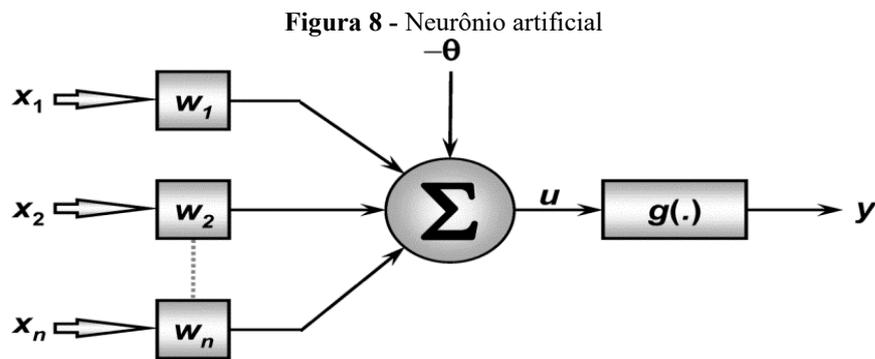
O estudo visou o entendimento e elucidação de como alguns parâmetros analíticos e operacionais de um BRM podem influenciar de forma expressiva na permeabilidade operacional da membrana e conseqüentemente no bom funcionamento da tecnologia. Para isso, estudou-se um BRM com membrana de microfiltração e configuração de placas planas no tratamento de efluente de petróleo por um período de cinco anos. Utilizando-se Redes Neurais Artificiais (RNA), realizou-se um estudo de análise de sensibilidade para a investigação dos efeitos das variáveis sobre a permeabilidade da membrana. Após a identificação e validação de um modelo neural preditivo de permeabilidade, métodos de análise de sensibilidade baseados em pesos de conexão e distúrbios foram utilizados para quantificar e classificar a influência das variáveis. Dessa forma, foi possível uma melhor compreensão da dinâmica do sistema, quantificando a influência na predição da permeabilidade e, conseqüentemente, na otimização do uso da tecnologia de BRM, aumentando o tempo de vida útil das membranas e o melhor desempenho operacional e analítico dessa tecnologia.

4.1 Redes Neurais Artificiais (RNA)

As Redes neurais artificiais (RNA) são modelos computacionais inspirados no sistema nervoso de seres vivos. Possuem a capacidade de aquisição e manutenção do conhecimento (baseado em informações) e podem ser definidas como um conjunto de unidades de processamento, caracterizada por neurônios artificiais, que são interligados por um grande número de interconexões (sinapses artificiais), sendo as mesmas representadas por vetores/matrizes de pesos sinápticos (SILVA *et al.*, 2010).

As RNA, diferentemente de outras técnicas de modelagem tradicionais, tem a capacidade de representar relações lineares e não lineares, de um conjunto de dados, pelo processo de aprendizagem, mesmo quando pouco se sabe sobre o processo. A utilização dessa ferramenta se torna interessante, uma vez que possui a capacidade de aprender a partir de um conjunto de dados experimentais sem o conhecimento real das leis físicas, químicas e biológicas que governam o sistema.

Um dos destaques mais relevantes das RNA, segundo Silva *et al.* (2010), se encontra na capacidade de aprender a partir da apresentação de amostras que exprimem o comportamento do sistema, sendo que, em seguida, após a rede ter aprendido o relacionamento entre as entradas e saídas, esta é capaz de generalizar soluções. A rede, dessa forma, será capaz de produzir uma saída próxima daquela esperada a partir de quaisquer sinais inseridos em suas entradas. A Figura 8 demonstra o que seria um neurônio artificial.



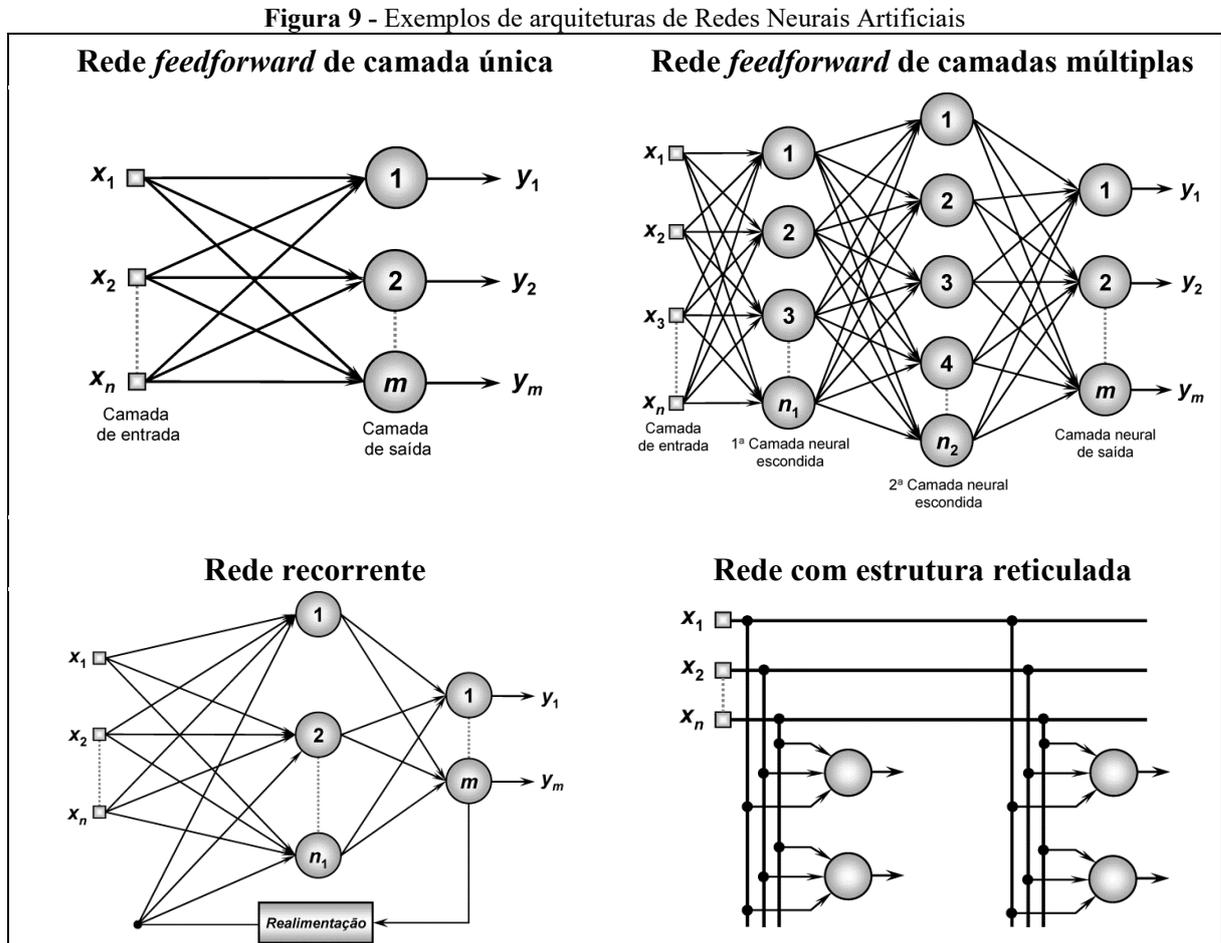
(Fonte: SILVA *et al.*, 2010)

O funcionamento de um neurônio artificial pode se resumir da seguinte forma: Apresentação de um conjunto de valores que representam as variáveis de entrada do neurônio $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$; multiplicação de cada entrada do neurônio pelo seu respectivo peso sináptico $\{w_1, w_2, \dots, w_n\}$; obtenção do potencial de ativação $\{u\}$ produzido pela soma ponderada dos sinais de entrada, subtraindo-se o limiar de ativação $\{\theta\}$; aplicação de uma função de ativação apropriada $\{g(\cdot)\}$, tendo-se como objetivo limitar a saída do neurônio; compilação da saída $\{y\}$ a partir da aplicação da função de ativação neural em relação ao seu potencial de ativação.

Uma rede neural pode ser dividida em três partes que podem ter diferentes arquiteturas: a camada de entrada que é responsável pelo recebimento de informações (dados) advindas do meio externo; camadas ocultas ou escondidas que são compostas de neurônios que possuem a responsabilidade de extrair as características associadas ao processo; e a camada de saída que também é constituída de neurônios, sendo responsável pela produção e apresentação dos resultados finais da rede.

As arquiteturas de RNA são as formas com que os diversos neurônios estarão arranjados uns em relação aos outros. Esses arranjos são estruturados através do direcionamento das conexões sinápticas dos neurônios. As principais arquiteturas de redes neurais artificiais podem ser

divididas em: redes *feedforward* (alimentação a frente) de camada simples (ex: *Perceptron* e *Adaline*), redes *feedforward* de camadas múltiplas (ex: *multilayer perceptron* – MLP e *radial basis function* – RBF), redes recorrentes (ex: *Hopfield* e MLP com realimentação), e redes reticuladas (Ex: *Kohonen*) (SILVA *et al.*, 2010). A Figura 9 mostra exemplos dessas arquiteturas principais supracitadas.



(Fonte: SILVA *et al.*, 2010).

Uma das arquiteturas de redes mais utilizadas em problemas de classificação é a *feedforward* de camada múltipla MLP (*Multilayer Perceptron*). Esse tipo de rede é caracterizada pela presença de pelo menos uma camada intermediária (escondida) de neurônios situada entre a camada de entrada e a respectiva camada neural de saída.

Uma rede neural pode ser dividida em três partes: a camada de entrada que é responsável pelo recebimento de informações (dados) advindas do meio externo; camadas ocultas ou escondidas que são compostas de neurônios que possuem a responsabilidade de extrair as características associadas ao processo; e a camada de saída que também é constituída de neurônios, sendo responsável pela produção e apresentação dos resultados finais da rede.

O processo de treinamento de uma rede neural consiste na aplicação de passos ordenados (algoritmo de aprendizagem) necessários para a sintonização dos pesos sinápticos e limiares de seus neurônios, objetivando-se generalizar as soluções a serem produzidas pelas saídas. Normalmente, o conjunto total das amostras disponíveis é dividido, aleatoriamente, em dois subconjuntos, denominados de subconjunto de treinamento, utilizado para o processo de aprendizado da rede, e o subconjunto de teste utilizado para a verificação e validação da topologia assumida.

4.1.1 Redes Neurais Artificiais em processos por separação por membranas

Na literatura existem vários estudos sobre incrustação de membranas em BRM, sendo encontradas algumas revisões críticas sobre o assunto (MENG *et al.*, 2017; DREWS, 2010; MENG *et al.*, 2009; LE-CLECH *et al.*, 2006). Esses trabalhos discutem, principalmente, a caracterização da incrustação (como composição, características e identificação dos incrustantes), otimização das condições operacionais (como idade do lodo, tempo de retenção hidráulica (TRH) e fluxo permeado) além de estratégias para o controle de ocorrências de incrustação. Dada a complexidade da natureza do sistema de um BRM, o entendimento da incrustação é mais complicado que o de outros sistemas de membranas, trazendo, por vezes, conclusões controversas em relação a esse tema. As complexas interações entre esses fatores dificultam a compreensão dos mecanismos de incrustação no BRM, sendo necessário o estudo e entendimento dos fenômenos físicos, químicos e biológicos que ocorrem no sistema para a avaliação da propensão e mecanismos de incrustação. Consequentemente, uma descrição matemática do fenômeno de incrustação se constitui uma tarefa muito complexa.

Nos últimos anos, houve um crescimento exponencial em relação à disponibilidade de dados nas indústrias de processo em todo o mundo, gerados principalmente por sensores de campo ou análises laboratoriais. Os modelos desenvolvidos diretamente a partir dos dados foram provados como alternativas viáveis para a descrição dos processos. Uma maneira de desenvolver modelos baseados em dados é através do uso de RNA. Essa metodologia tem sido aplicada com grande sucesso na descrição de processos principalmente devido à sua capacidade de mapeamento não-linear de entrada e saída (HAYKIN, 2009). Sua utilização em processos de separação por membrana tem crescido devido à sua capacidade de modelar e analisar problemas complexos, nos quais uma solução puramente matemática é muito difícil ou até impossível. O Quadro 4 lista um conjunto de estudos que empregaram redes neurais em PSM.

Quadro 4 – Estudos de aplicação de RNA em processos de separação por membranas

Propósito da utilização de RNA	Tipo de RNA utilizada	Trabalho
Predição da pressão através da membrana em membrana de UF	MLP	DELGRANGE <i>et al.</i> (1998a)
Predição da resistência hidráulica total em membrana de UF	MLP	DELGRANGE <i>et al.</i> (1998b)
Predição de incrustação a longo prazo e eficiência da retrolavagem	MLP	DELGRANGE-VINCENT <i>et al.</i> (2000)
Melhorar a produtividade de um sistema de ultrafiltração	MLP	CABASSUD <i>et al.</i> (2002)
Predição de incrustação da membrana durante tratamento de água de abastecimento com membrana de NF	MLP	SHETTY e CHELLAM (2003)
Modelagem de Biorreator de membrana submerso	<i>Cascade –forward back-propagation</i>	ÇINAR <i>et al.</i> (2006)
Predição do declínio do fluxo em membranas de fluxo cruzado	MLP e RBF	SAHOO e RAY (2006)
Avaliação de incrustação da membrana de MF	MLP	LIU e KIM (2008)
Predição de incrustação em membrana de MF	MLP	LIU <i>et al.</i> (2009)
Predição do declínio do fluxo em membranas de MF fluxo cruzado de cerâmica utilizada em leite	MLP	GUADIX <i>et al.</i> (2010)
Predição de fluxo em efluente oleoso usando membrana cerâmica de baixo custo	MLP	NANDI <i>et al.</i> (2010)
Predição de fluxo de permeação e resistência da incrustação em membrana de UF	MLP	SOLEIMANI <i>et al.</i> (2013)
Estimativa de permeabilidade constante em OI em situação de incrustação	MLP	BARELLO <i>et al.</i> (2014)
Predição de permeação de suco de ameixa vermelha com processo de membrana	MLP	NOURBAKHSI <i>et al.</i> (2014)
Avaliação e predição da incrustação da membrana em um biorreator com membrana submerso	MLP e RBF	MIRBAGHERI <i>et al.</i> (2015)
Predição de DQO e PTM em diferentes TRH em biorreator com membrana	MLP	HAZRATI <i>et al.</i> (2017)
Predição de PTM em um biorreator com membranas anóxico tratando esgoto sanitário	MLP	SCHMITT <i>et al.</i> (2018)

Arquiteturas de redes: MLP (*Multilayer Perceptron*) e RBF (*radial basis function*);

Em biorreatores com membranas ainda não se tem muitos estudos reportados na literatura utilizando a ferramenta de RNA.

Çinar *et al.* (2006) modelaram um biorreator com membranas submerso que tratava do efluente de soro de queijo utilizando RNA durante um período de monitoramento de 100 dias com diferentes retenções de sólido. O estudo foi realizado utilizando como entrada da modelagem os dados de concentrações de DQO, amônia, nitrato e fosfato da alimentação do BRM, tempo de retenção hidráulica, fluxo e pressão e como saídas as concentrações de DQO, amônia, nitrato e fosfato do permeado. Utilizou-se o modelo de RNA *cascade-forward back-propagation*. Os resultados demonstraram que a utilização de uma RNA com dados operacionais de um BRM pode ser bem sucedida e que, embora os sistemas de BRM envolvam uma grande complexidade física e bioquímica, as RNA fornecem uma ferramenta robusta de previsão de desempenho dessa tecnologia.

Também, utilizando um biorreator com membranas submerso em seu estudo, Mirbagheri *et al.* (2015) fizeram um estudo de avaliação e predição da incrustação da membrana em uma planta de tratamento de esgoto utilizando RNA e algoritmos genéticos. Nesse estudo eles descreveram os efeitos de duas formas operacionais de aeração na incrustação da membrana durante 60 dias de estudo. Simulou-se a pressão através da membrana e a permeabilidade hidráulica da mesma usando os modelos MLP e RBF de redes neurais tendo como entradas os parâmetros tempo, sólidos suspensos totais, DQO da alimentação, idade do lodo e sólidos suspensos da mistura reacional do lodo. Os procedimentos de treinamento foram bem sucedidos para as duas tipologias de modelagens verificadas, mas a tipologia MLP teve uma aproximação e habilidade de generalização mais fortes em comparação ao modelo de RBF.

Hazrati *et al.* (2017), utilizaram redes neurais artificiais para a modelagem do desempenho de um BRM tratando efluente de refinaria de petróleo a fim de prever a pressão através da membrana (ΔP) e a concentração da demanda química de oxigênio (DQO) utilizando como entradas da rede sólidos suspensos do líquido reacional (MLSS), tempo de retenção hidráulica (TRH) e o tempo de monitoramento. Os resultados encontrados demonstraram uma excelente predição dos dados reais, apesar da complexidade do sistema de BRM.

Schmitt *et al.* (2018) desenvolveram em seu estudo uma rede neural artificial (RNA) para prever a pressão através da membrana em um biorreator com membrana anóxico-aeróbico (AO-BRM) que trata águas residuais domésticas. No estudo, dez parâmetros ligados ao tratamento de águas residuais e medidos em diferentes partes do sistema foram utilizados como variáveis de entrada da RNA. O objetivo foi selecionar os parâmetros de entrada mais relevantes para prever a

evolução da pressão através da membrana com base no desempenho da RNA. Um modelo de RNA foi selecionado por seu desempenho satisfatório ($R^2 = 0,850$).

4.1.2 Análise de sensibilidade em RNA

Em RNA, após a modelagem do processo, uma questão de importância é a obtenção do efeito de alterações nas variáveis de entrada sobre uma resposta de interesse, sendo esse estudo denominado como análise de sensibilidade (SALTELLI *et al.*, 2000). Em relação às redes neurais, essa avaliação pode ser baseada no conjunto de parâmetros (pesos líquidos) ou nos sinais de entrada. O primeiro olha diretamente para os pesos líquidos, onde o conhecimento extraído dos dados é armazenado. As redes neurais são um tipo de modelo de caixa preta e uma dificuldade é a interpretação precisa desses pesos. Já o último considera a perturbação das variáveis de entrada e observação das respectivas alterações na saída. Bhattacharjee e Tollner (2016), Papadokonstantakis *et al.* (2006), Olden *et al.* (2004), Gevrey *et al.* (2003) e Andersson *et al.* (2000), são estudos comparativos de métodos de análise de sensibilidade para redes neurais usando dados simulados ou reais.

Em seu estudo, Hazrati *et al.* (2017), realizaram análise de sensibilidade a fim de verificar qual parâmetro influenciaria de forma mais relevante na predição de DQO e PTM em BRM tratando efluente de refinaria de petróleo. Para isso eles usaram uma metodologia denominada *cosine amplitude method* (CAM). Com a análise eles concluíram que os parâmetros que influenciavam fortemente na predição dos parâmetros de saída eram SST e TRH.

4.2 Materiais e Métodos

4.2.1 Efluente de refinaria de petróleo

O efluente empregado no estudo foi proveniente de uma refinaria de petróleo presente em Betim, Minas Gerais. Essa refinaria produz aguarrás, asfaltos, coque, enxofre, gasolina, GLP, óleo diesel e querosene de aviação. O efluente era encaminhado para as unidades piloto após pré-tratamento no separador água e óleo, flotação, filtro de areia e dosagem de peróxido de hidrogênio para controle da concentração de sulfeto. A caracterização do efluente se encontra na Tabela 2. As análises foram realizadas em conformidade com as recomendações do “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA, 2012). O tempo de monitoramento total foi de cinco anos (2007-2011).

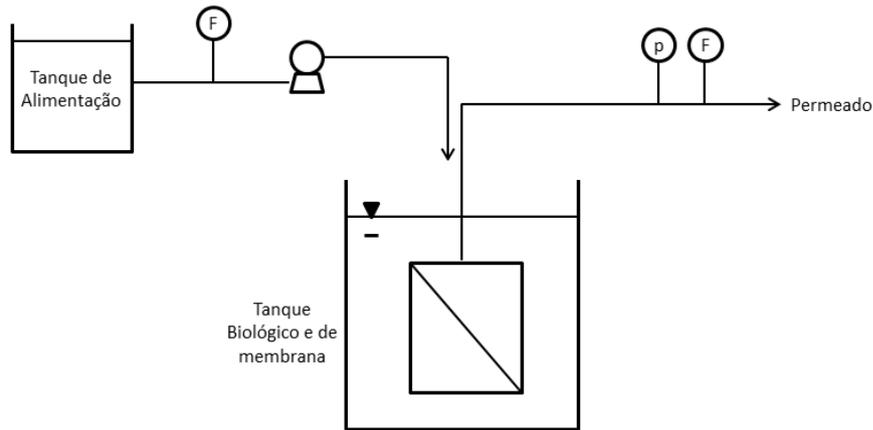
Tabela 2 - Caracterização físico-química do efluente de refinaria de petróleo

Parâmetros	Unidade	N	Média	Mediana	Mín	Máx.	Desvio Padrão
DQO	mg O ₂ /L	755	556,9	467,9	90,9	7078,1	463,6
COD	ppm	705	159,9	144,3	30,6	849,5	76,7
pH	-	825	7,83	7,51	5,61	11,02	0,86
Alcalinidade	mg/L	225	250,1	244,8	106,6	501,6	61,2
Amônia	mg N-NH ₃ /L	360	29,52	27,29	9,50	82,76	9,69
Fósforo	mg/L	415	0,27	0,24	0,01	1,52	0,19
Cloreto	mg/L	226	306,8	264,4	56,4	1596,3	170,7
Sulfeto	mg/L	979	7,8	6,2	1,2	88,2	6,5
Óleos & Graxas	mg/L	428	18,2	13,3	0,6	190,0	20,2
Condutividade	mS/cm	232	1,67	1,56	0,63	5,64	0,59
Turbidez	NTU	155	15,16	8,5	1,02	236	24,03

O efluente da refinaria de petróleo caracteriza-se tipicamente pela presença de matéria orgânica, óleos e graxas, amônia e sulfeto. As variações dos valores dos parâmetros são devidas às variações da constituição do efluente causadas por mudanças específicas do processo, tais como paradas de manutenção, substituição do equipamento, entre outras razões.

4.2.2 Aparato Experimental

A unidade de BRM foi configurada de acordo com a Figura 10 e como detalhado em Amaral *et al.* (2014). A unidade consistia em um tanque biológico de 8 m³ equipado com um módulo de membrana submerso de PES (Kubota), tamanho médio de poro de 0,4 µm com configuração de placa plana e área de filtração total de 75 m².

Figura 10 – Aparato experimental BRM

A força motriz para permeação no BRM era dada pela pressão hidrostática da coluna d'água, normalmente 3,5 metros. A unidade era dotada de um sistema de aeração para garantir o fornecimento de oxigênio para o processo biológico e também o controle da incrustação através do cisalhamento promovido pelo fluxo ascendente (tangencial) das bolhas de ar.

4.2.3 Condições experimentais

O BRM foi operado com uma taxa de carga orgânica de $13 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, idade do lodo de 40 dias, tempo de retenção hidráulica de 5,6 horas e vazão de ar de $45 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$.

Para manutenção do fluxo permeado, já que o BRM foi operado com fluxo constante, era realizado um minuto de relaxamento a cada nove minutos de permeação. Em relação à limpeza química das membranas, inicialmente foi adotada limpeza de manutenção semanal com hipoclorito de sódio 5000 mg.L^{-1} por 2h e, em uma segunda fase, foi adotada apenas limpeza de recuperação com solução de hipoclorito de sódio, quando a permeabilidade atingia valores equivalentes a $100 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}^{-1}$.

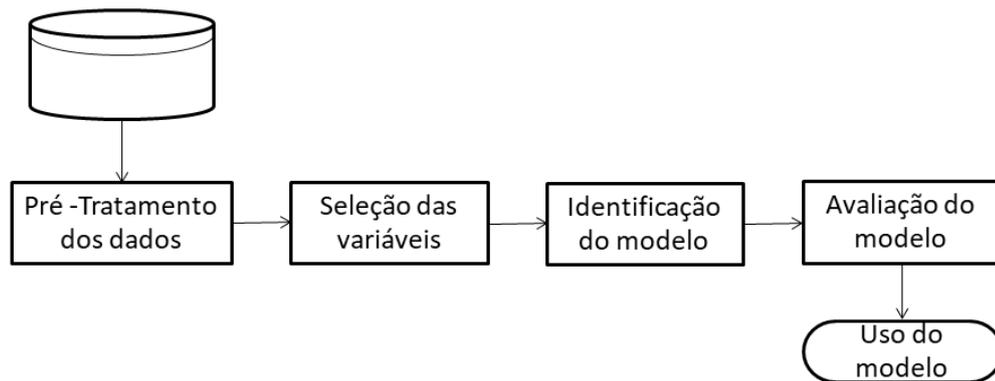
O desempenho do BRM foi avaliado por monitoramento periódico do efluente da refinaria e do permeado, caracterizados de acordo com o *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012) através dos parâmetros físico-químicos: DQO, COT, alcalinidade, amônia, turbidez, condutividade, cloreto e pH. Os parâmetros operacionais, fluxo permeado, pressão aplicada e temperatura, eram verificados diariamente. Parâmetros da biomassa também foram periodicamente verificados, como sólidos voláteis (SSV) e

filtrabilidade do lodo, que foi avaliada de acordo com o método *FilterTest* (FT), (ALKMIM *et al.*, 2014).

4.2.4 Avaliação de permeabilidade da membrana utilizando RNA

A Figura 11 mostra as etapas metodológicas adotadas nessa parte do estudo. Cada passo será descrito posteriormente.

Figura 11 – Metodologia adotada para a avaliação da permeabilidade da membrana, utilizando RNA



4.2.4.1 Pré-tratamento dos dados

O pré-tratamento é uma etapa crucial para o estudo, uma vez que as informações do modelo são extraídas diretamente dos dados. O objetivo dessa parte do estudo é preparar um conjunto de dados de trabalho adequado, a partir de um conjunto de dados bruto, de acordo com o objetivo a ser aplicado.

Para esse fim, uma primeira etapa usual é a limpeza de dados, na qual a presença de registros errôneos de sensores de campo ou análises de laboratório, dados faltantes e valores extremos são verificados. Realizada essa primeira etapa, aplica-se um método simples de média móvel, a partir do qual cada observação individual (x_i) torna-se média (M_i) considerando t observações anteriores (Equação 4.1) (MONTGOMERY, 2009).

$$M_i = (x_i + x_{i-1} + \dots + x_{i-t}) / (t + 1) \quad (\text{Equação 4.1})$$

Esse procedimento melhora o alinhamento do tempo de entrada e saída e também reduz o efeito de dados discrepantes. O primeiro contribui para uma correlação maior entre entrada e saída e o último reduz o nível de ruído nas observações. Essas ações são valiosas para estudos de análise de sensibilidade, pois as séries temporais resultantes refletem as tendências de processo de

maneira mais satisfatória, principalmente ao relacionar variáveis de processo e parâmetros de laboratório, como é o caso do estudo em questão.

Por fim, foi empregado o filtro de Hampel, um procedimento de detecção de dados discrepantes (outliers), que utiliza a estatística MAD (Median Absolute Deviation) (Equação 4.2) (DAVIES e GATHER, 1993; LIN *et al.*, 2007), no qual MAD é o desvio absoluto da mediana e x_i e x^* são o i -ésimo valor e a mediana da variável, respectivamente. O fator 1,4826 é empregado para que a MAD esperada seja igual ao desvio padrão σ para dados normalmente distribuídos. Esse método é mais robusto para detecção de valores extremos em comparação com a regra 3σ comum, que se baseia na média, e não na mediana (\tilde{x}). Valores de variáveis além de $\tilde{x} \pm 3 \times MAD$ foram identificados como outliers.

$$MAD = 1.4826 \cdot \text{mediana}\{|x_i - x^*|\} \quad (\text{Equação 4.2})$$

4.2.4.2 Seleção das variáveis

A seleção das variáveis é um passo muito importante para reduzir a complexidade do modelo em relação ao conjunto de parâmetros a ser estimado, facilitando a compreensão do modelo e a interpretação dos resultados. Especificamente no caso de redes neurais, variáveis de entrada redundantes podem resultar em um desempenho pior do modelo.

A seleção foi baseada no coeficiente de correlação linear de Pearson (r) entre cada variável de entrada candidata com a resposta de saída sendo verificadas maiores correlações entre essas, a literatura e a experiência em processos. Após as duas primeiras etapas, pré-tratamento de dados e seleção de variáveis, o conjunto de dados de trabalho a ser usado como informação de entrada para a etapa de modelagem está pronto, cujo objetivo é identificar um modelo neural preditivo para a permeabilidade da membrana.

Para informar à rede sobre a ocorrência de limpezas químicas na membrana, criou-se um novo parâmetro denominado “dias entre limpezas”. Nesse novo parâmetro, foram numerados os dias entre as limpezas da seguinte forma: no dia da limpeza (t) o valor atribuído era igual a “0”, no dia seguinte ($t+1$) o valor atribuído seria “1” e assim sucessivamente até o dia anterior à próxima limpeza ($t+n$) em que o valor foi considerado igual a “n”.

Para efeitos de comparação, normalizou-se o fluxo para a temperatura de 20°C (Equação 4.3) e calculou-se a permeabilidade (Equação 4.4), sendo J o fluxo permeado, T a temperatura (°C), P a permeabilidade e p a pressão (bar).

$$J = J_{20^{\circ}\text{C}} \times 1,025^{(T-20)} \quad (\text{Equação 4.3})$$

$$P = \frac{J}{p} \quad (\text{Equação 4.4})$$

4.2.4.3 Identificação e avaliação do modelo

Para atingir os objetivos desta etapa do estudo, empregou-se o tipo de rede com arquitetura *feedforward* de camadas múltiplas, denominado MLP (Multilayer Perceptron), que é mais comumente utilizado em problemas de previsão e classificação (MIRBAGHERI *et al.*, 2015). Os modelos de simulação foram estabelecidos utilizando o software matemático MatLab®.

As redes MLP caracterizam-se pela presença de pelo menos uma rede intermediária de neurônios que se encontra entre a camada de entrada e a camada neural de saída. Os estímulos são apresentados à rede em sua camada de entrada, sendo as camadas intermediárias responsáveis por extrair a maior parte das informações referentes ao processamento, as codificando por meio de pesos sinápticos e limiares de seus neurônios, a fim de formar uma representação própria do ambiente em que está inserido o sistema a ser tratado. Por fim, os neurônios da camada de saída recebem os estímulos provenientes da camada intermediária, produzindo, dessa forma, um padrão de resposta que será a saída disponibilizada pela rede.

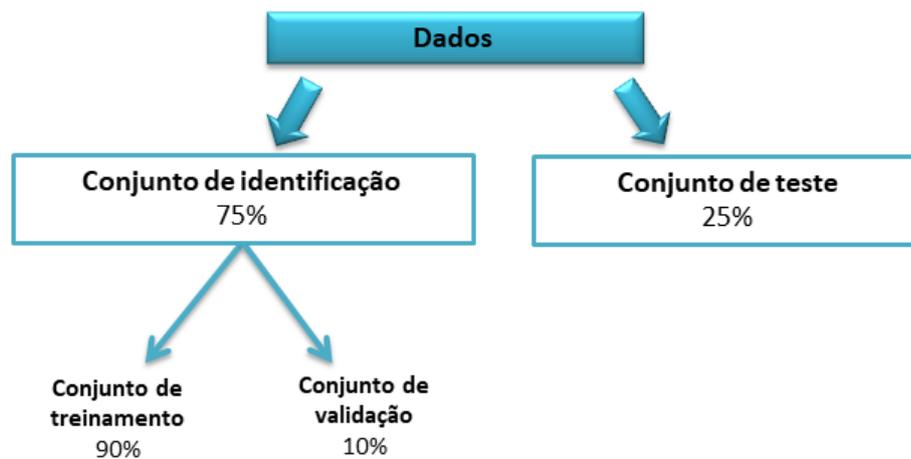
A construção e especificação da topologia de Rede MLP mais apropriada para o mapeamento de um problema específico são realizados, usualmente, de forma empírica. Isso se deve ao fato de que esse dimensionamento, entre outros fatores, depende do algoritmo de aprendizagem utilizado, da forma como as matrizes de peso foram iniciadas, da complexidade do problema a ser mapeado, da disposição espacial das amostras e, também, da qualidade do conjunto de treinamento disponível. Devido a esses fatores, uma das técnicas estatísticas mais utilizadas para a seleção das melhores topologias candidatas é a denominada *cross-validation* (SILVA *et al.*, 2010).

Nesse estudo, será utilizado o método de *cross-validation* por amostragem aleatória, em que o conjunto total de dados disponíveis é aleatoriamente dividido em duas partes, sendo essas, subconjunto de identificação (treinamento e validação) e subconjunto de teste. O subconjunto

de treinamento será utilizado para treinar todas as topologias candidatas e o de validação será aplicado somente para selecionar aquela que estará apresentando melhores resultados de generalização.

A partir do conjunto de dados disponíveis, em termos práticos, cerca de 60-90% são aleatoriamente escolhidos para o subconjunto de identificação enquanto o restante fica alocado no subconjunto de teste, o qual será utilizado após a escolha da topologia definida para a verificação desta. No caso do estudo apresentado, escolheu-se o valor de 75% para os dados de identificação e 25% para o teste. Dentre os dados do conjunto de identificação, para escolha da melhor topologia, dividiu-se esse grupo em dois outros grupos, sendo esses o grupo de treinamento em que se utilizou 90% dos dados desse grupo e de validação do teste com os 10% restantes. O esquema de divisão dos dados para a construção e implementação da rede se encontra na Figura 12.

Figura 12 - Esquema da divisão dos dados para construção e implementação da RNA



Essa sistemática de partição de dados do grupo de identificação foi repetida durante o processo de aprendizado das topologias candidatas, cada uma das vezes com o aumento de um neurônio na camada oculta, permitindo-se a contemplação de amostras diferentes tanto no subconjunto de treinamento como no de validação. O desempenho global de cada topologia candidata foi então compilado e aquela topologia que obteve o melhor desempenho, medido pelo R (coeficiente de correlação – R mais próximo de 1 no conjunto de validação), foi escolhida para ser utilizada na fase de operação da rede.

Durante os processos de treinamento e aprendizado da rede, inicialmente os pesos gerados aleatoriamente foram corrigidos pela comparação dos valores previstos pela RNA e os valores reais fornecidos à rede. Para isso, utilizou-se 350 iterações de acordo com os seguintes passos (BHATTACHARJEE *et al.*, 2016):

1. Leituras dos valores dos neurônios na camada de entrada;
2. Cálculo da função de entrada (ou de ativação) e da função de transferência para os neurônios da camada oculta usando as equações 4.5 e 4.6, respectivamente. Nesse caso utilizou-se a função tangente hiperbólica.

$$u_j = a_{01} + \sum_{i=1}^I x_i a_{ij} \quad (\text{Equação 4.5})$$

$$z_j = g(u_j) = \frac{1 - e^{-\beta \cdot u_j}}{1 + e^{-\beta \cdot u_j}} \quad (\text{Equação 4.6})$$

Onde u_j é o j -ésimo neurônio na camada oculta, a_{0j} é o peso da camada oculta, x_i é a i -ésima variável de entrada, a_{ij} é o peso da conexão do i -ésimo neurônio de entrada para o j -ésimo neurônio oculto, $g(u_j)$ é a função transferência que produz a saída z_j e β é o nível de inclinação da função tangente hiperbólica em relação ao seu ponto de inflexão .

3. Cálculo da função de entrada (ou de ativação) e da função de transferência para os neurônios da camada de saída usando as equações 4.7 e 4.8, respectivamente. Nesse caso, utilizou-se a função identidade.

$$v_k = b_{01} + \sum_{i=1}^I z_i b_{ij} \quad (\text{Equação 4.7})$$

$$y_{pk} = g(v_k) = v_k \quad (\text{Equação 4.8})$$

Onde v_k é o k -ésimo neurônio na camada de saída, b_{0j} é o peso da camada de saída, b_{ij} é o peso da conexão do i -ésimo neurônio oculto para o j -ésimo neurônio da camada de saída, $g(v_k)$ é a função transferência que produz a k^{th} saída prevista y_p .

4. Cálculo do erro entre os valores previstos pela RNA (y_p) e os valores reais fornecidos (y_i) usando a Equação 4.9.

$$E = \frac{1}{2} (y_p - y_t)^2 \quad (\text{Equação 4.9})$$

5. Cálculo do peso modificado para o ajuste ótimo do peso com o objetivo de minimizar o erro acima.

O procedimento de treinamento acima é repetido até que não haja mais melhoras da RNA, podendo, dessa forma, usar-se o conjunto de teste.

O desempenho do modelo de redes neurais artificiais foi avaliado pelo R (coeficiente de correlação) entre os valores previstos da rede e os valores experimentais (Equação 4.10).

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^K (y_{tk} - \bar{y}_t)^2}{\sum_{k=1}^K (y_{pk} - \bar{y}_p)^2}} \quad (\text{Equação 4.10})$$

4.2.4.4 Uso do Modelo (Análise de sensibilidade)

O principal objetivo da análise de sensibilidade é obter conhecimento da relação entre as variáveis de entradas e saídas em um modelo, quantificando as influências dos parâmetros de entrada na predição dos parâmetros de saída (BHATTACHARJEE e TOLNER, 2016).

Duas principais abordagens de análise de sensibilidade foram exploradas, a saber, o cálculo das matrizes de pesos líquidos e a perturbação das variáveis de entrada. Para a primeira abordagem utilizou-se o algoritmo de Garson (GOH, 1995; GARSON, 1991) e o método de Olden (OLDEN *et al.*, 2004; OLDEN e JACKSON, 2002), já para a segunda utilizou-se o método do perfil de Lek (LEK *et al.*, 1996) e método *R2-based metric* (GIAM e OLDEN, 2015).

Algoritmo de Garson

Este método é baseado nos pesos líquidos (numéricos) nas camadas ocultas e de saída da rede neural. Seu resultado é uma medida do efeito relativo de cada variável de entrada sobre a resposta de saída. Para uma rede neural *feedforward*, com p variáveis de entrada, uma camada oculta e uma variável de saída, como é o caso do presente trabalho, a Importância (I) da i-ésima variável de entrada é dada pela Equação 4.11(a), na qual nH é o número de neurônios ocultos, w_{ji}^H é o peso da conexão entre a i-ésima entrada e o j-ésimo neurônio oculto, w_{1j}^0 é o peso da conexão entre o j-ésimo neurônio oculto e o neurônio de saída e w_{jk}^H é o peso da conexão entre a k-ésima entrada e o j-ésimo neurônio oculto. A Importância Relativa (IR) da i-ésima variável

de entrada é então obtida de acordo com a Equação 4.11(b). Pode-se observar que este método considera os valores absolutos dos pesos de conexão. No final, permite quantificar e, portanto, classificar os efeitos relativos das variáveis; quanto maior esse valor, maior a importância da variável relativa.

$$I_i^G = \sum_{j=1}^{n_H} \frac{|w_{ji}^H \cdot w_{1j}^O|}{\sum_{k=1}^p |w_{jk}^H \cdot w_{1j}^O|} \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (\text{Equação 4.11a})$$

$$IR_i^G [\%] = (I_i / \sum_{j=1}^p I_j^G) \cdot 100 \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (\text{Equação 4.11b})$$

Método de Olden

Assim como o algoritmo de Garson, o método de Olden envolve as ponderações entre as camadas das redes neurais, mas são usados valores brutos de conexão dos pesos em vez de valores absolutos. Calcula-se a soma do produto do peso bruto das conexões entre os neurônios de cada entrada e saída. Sinais negativos de pesos de conexões correspondem a decréscimo nos valores de saída enquanto sinais positivos sugerem acréscimos nos valores de saída. Usando a mesma notação de antes, a Equação 4.12(a) calcula a Importância (I) da i-ésima variável de entrada e a Equação 4.12(b) fornece sua importância relativa (IR). Quanto maior esse valor, maior a importância relativa da variável.

$$I_i^O = \sum_{j=1}^{n_H} (w_{ji}^H \cdot w_{1j}^O) \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (\text{Equação 4.12a})$$

$$IR_i^O [\%] = (I_i / \sum_{j=1}^p I_j^O) \cdot 100 \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (\text{Equação 4.12b})$$

R²-based metric

Este método é baseado na perturbação das variáveis de entrada, uma de cada vez, seguida pela análise da mudança resultante na saída. A perturbação é caracterizada por uma permutação aleatória dos valores de entrada. Dado que, o modelo é executado e o valor de R² (coeficiente de determinação) é calculado. Este procedimento é repetido várias vezes (trinta execuções neste estudo) sendo calculado um valor médio de R² (\bar{R}_p^2) no final. Essa medida é subtraída de um valor de referência R² (R²_{ref}) fornecido pelo modelo executado sem nenhum distúrbio.

Essa medida de importância (I) é calculada para cada variável de entrada (Equação 4.13). Quanto maior essa diferença, maior a importância da variável para explicar a resposta.

$$I_i^{R^2} [\%] = (R_{ref}^2 - \bar{R}_p^2) \cdot 100 \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (\text{Equação 4.13})$$

Método do perfil de Lek

Este método mostra o comportamento da saída do modelo ao longo do intervalo de uma variável de entrada específica, mantendo-se todas as outras fixas. O intervalo da variável é dado por $\bar{x} - 2s$, $\bar{x} - s$, \bar{x} , $\bar{x} + s$ e $\bar{x} + 2s$, em que \bar{x} é a média da amostra e s é o desvio padrão da amostra. Os valores fixos para as variáveis mantidas constantes são dados por $\bar{x} - s$, \bar{x} e $\bar{x} + s$. O objetivo é obter o comportamento do sistema em torno de seu ponto nominal. No final, existem três perfis para a saída do modelo, dadas as alterações em uma variável de entrada. Por exemplo, um perfil está relacionado à sua variação no intervalo $[\bar{x} \pm 2s]$, considerando todas as outras entradas em seus respectivos valores de $\bar{x} - s$. Os resultados são visualizados de forma gráfica.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Desempenho do BRM na remoção de poluentes

O BRM apresentou elevada eficiência na remoção de matéria orgânica, amônia e sólidos (em termos de turbidez) principais contaminantes presentes no efluente, o que demonstra ser a tecnologia de BRM uma técnica eficiente para tratamento de efluentes de refinaria de petróleo (Tabela 3).

Tabela 3 - Desempenho de remoção de poluentes do BRM

Parâmetro	Unidade	Alimentação				Permeado				Remoção poluentes (%)
		n	Mediana	Mín	Máx	n	Mediana	Mín	Máx	
Alcalinidade	mg/L	225	244,8	106,6	501,6	224	41,4	2,05	337,8	83,09

Amônia	mg N-NH ₃ /L	360	27,3	9,5	82,76	361	1,4	0,14	38,58	94,87
Cloreto	mg/L	226	264,36	56,4	1596,34	226	266,93	52,5	834,32	--
DQO	mg O ₂ /L	293	467,9	90,99	7078,1	296	97,01	5,96	498,66	79,27
Condutivid.	mS/cm	232	1,56	0,63	5,64	232	1,63	0,8	4,9	--
COT	ppm	705	144,3	30,63	849,5	706	26,9	2,63	642,8	81,36
Turbididez	NTU	155	8,5	1,02	236	156	0,7	0,28	4,64	91,76

Observou-se também, nesse sistema, a não remoção de cloretos, que manteve uma concentração alta após o tratamento. Por se tratar de um íon monovalente, a remoção de cloretos não é esperada em BRM, onde são empregadas membranas de ultrafiltração ou microfiltração. Como a condutividade é a medida direta da presença de íons, não se espera, da mesma forma, que haja remoção desse parâmetro para o sistema avaliado. Destaca-se que a não remoção desses parâmetros não inviabiliza o descarte e reúso do efluente para fins menos nobres como água para sistemas de resfriamento e aquecimento. Segundo Judd e Jefferson (2005), sob baixas pressões, caldeiras podem tolerar níveis de condutividade acima de 5 mS/cm e em relação ao cloreto pode-se ter uma concentração de até 500 mg/L para a utilização em sistemas de resfriamento.

A elevada remoção de amônia (94%) pode ser atribuída à elevada idade de lodo aplicada no BRM em estudo (40 dias) o que contribui para que a nitrificação ocorra de maneira mais efetiva nesse sistema, uma vez que bactérias nitrificantes, responsáveis pela conversão de amônia em nitrato, são notoriamente microrganismos de crescimento lento (JUDD, 2006).

Com relação à alcalinidade, o BRM apresentou também elevada remoção (94%). Esse valor pode estar relacionado à remoção de amônia pelo sistema, espécie capaz de neutralizar ácidos e que confere alcalinidade aos efluentes, ou outros íons com mesma propriedade, além do consumo de alcalinidade para neutralização de ácidos produzidos durante a degradação.

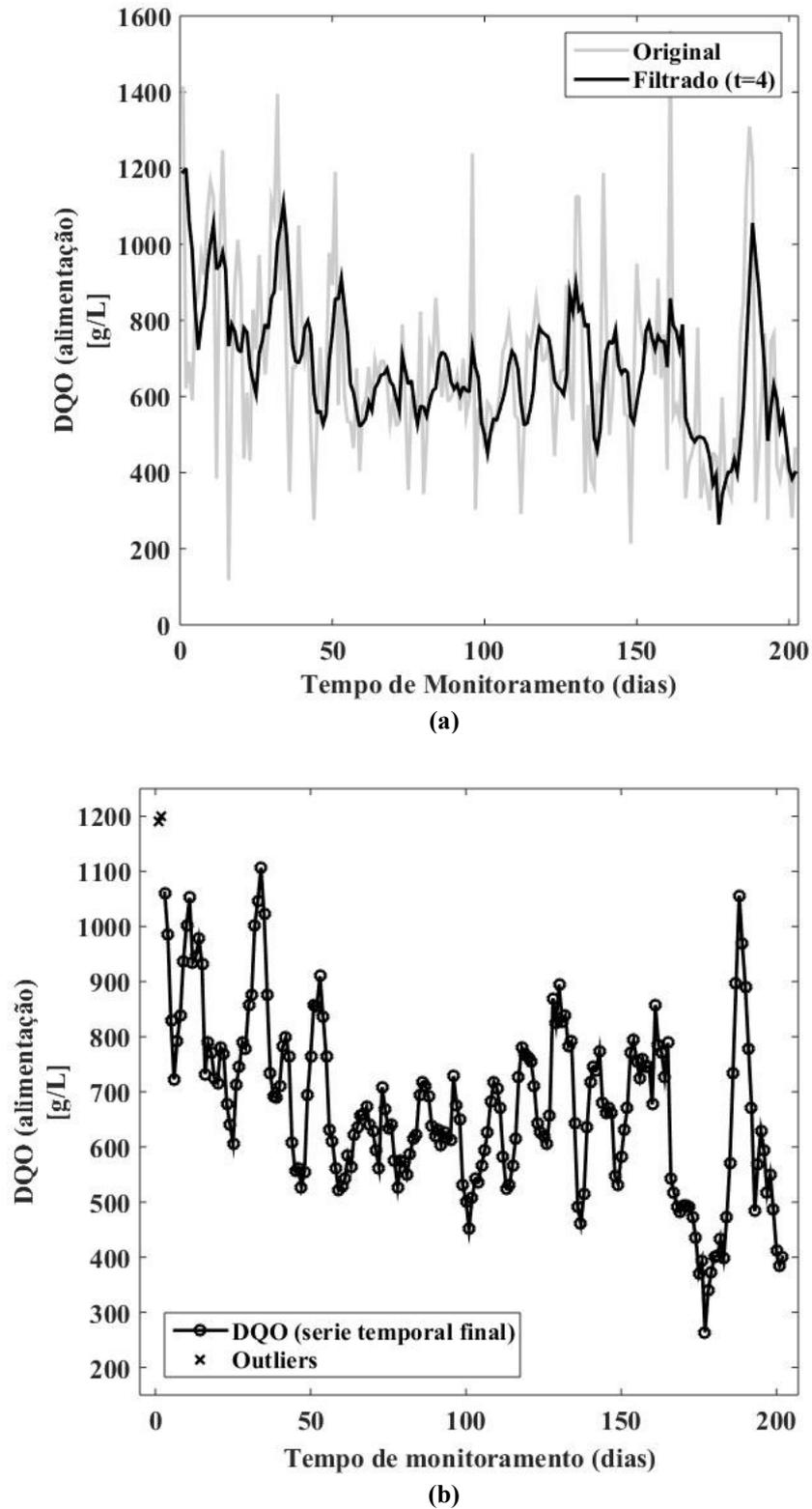
Com relação à remoção de matéria orgânica, verificam-se elevadas remoções de DQO e COT (79% e 81% respectivamente). Shokrollahzadeh *et al.* (2008) realizaram um estudo no qual avaliaram o potencial de biodegradação em um sistema convencional de lodos ativados também tratando efluente de refinaria de petróleo. Para isso avaliou-se a eficiência de remoção de DQO. Durante o período monitorado encontrou-se remoções de 59-89%, sendo que das seis amostras analisadas durante o período de estudo, quatro delas apresentaram valores entre 59-65% de

remoção, o que mostra ser a tecnologia de BRM mais eficiente na remoção desses componentes. Essa elevada e maior eficiência de remoção do BRM pode ser explicada por, além da biodegradação desses compostos pelas bactérias presentes no lodo biológico, a presença da membrana faz com que haja a completa retenção dos sólidos, permitindo aos BRM operarem com maiores concentrações de biomassa, maiores tempos de retenção celular (TRC) e menores tempos de retenção hidráulica (TRH). A maior concentração de biomassa resulta na menor relação alimento/microrganismo (A/M) que favorece uma maior taxa de mineralização de substâncias orgânicas (WANG e WU, 2009).

4.3.2 Pré-tratamento dos dados

A primeira etapa do pré-tratamento consistiu na análise dos 441 registros dos cinco anos de monitoramento (2007-2011), na qual a presença de dados errôneos (dados nos quais verifica-se inconsistência em relação a série histórica, como por exemplo, erros de digitação), dados faltantes e valores extremos foram verificados. Do total, 222 dados válidos foram selecionados para aplicação da média móvel com um intervalo de tempo (t) de 4 unidades de tempo, o que reduziu o conjunto de dados para 202 amostras. A Figura 13(a) mostra as séries temporais originais e filtradas pela média móvel para DQO na alimentação do BRM, que é uma das variáveis de entrada para a modelagem neural. Uma tendência mais clara do processo pode ser observada. Essa suavização de dados geralmente resulta em correlações mais notáveis em relação a resposta de saída (permeabilidade); nesse caso, aumentou de 0,266 para 0,389. Finalmente, o filtro Hampel para detecção de valores extremos identificou duas amostras anômalas. Esse número baixo está relacionado à exclusão da amostra apenas no caso de uma inconsistência comprovada do processo. A Figura 13(b) mostra os dados descartados (destacados pelo símbolo x) e a série temporal resultante para DQO. Esse conjunto de procedimentos contribui para um mapeamento de entrada e saída mais direto e para um nível de ruído mais baixo. Ao capturar as principais tendências do processo com mais clareza, produz-se uma melhor descrição do processo, essencial para uma análise de sensibilidade confiável. O conjunto final de dados de trabalho foi, dessa forma, composto por 200 amostras.

Figura 13 - Séries temporais para DQO (Demanda Química de Oxigênio) na alimentação do BRM: (a) antes (original) e depois (filtrado) do procedimento de média móvel, com um intervalo de tempo (t) de 4 unidades de tempo e (b) sem os valores extremos (símbolo x) identificado pelo filtro Hampel



4.3.3 Seleção das variáveis

A Tabela 4 mostra o subconjunto de variáveis de entrada selecionado. Essa seleção é baseada na correlação entre cada variável candidata com a permeabilidade (a saída de interesse) e a literatura. Observa-se que, em geral, a correlação com a permeabilidade é significativamente maior, quando se tem os dados de trabalho pré-tratados em comparação com os dados originais. Além disso, essas correlações costumam ser aumentadas com o mapeamento não linear de entrada e saída de redes neurais. Os dias entre as limpezas adicionam informações dinâmicas ao modelo neural, o que é relevante, pois a permeabilidade da membrana é uma variável dependente do tempo. Além disso, este parâmetro informa o modelo sobre a ocorrência de limpezas químicas no processo.

Tabela 4 - Parâmetros selecionados para o estudo

Variável	Código	Intervalo	Mediana	Média	Desvio padrão	Correlação com Permeabilidade (20°C)*		
						Antes do pré-tratamento dos dados** (n = 441)	Após pré-tratamento dos dados (n = 200)	
Entradas	Filtrabilidade [mL/5min]	Filt	[3; 26]	11	11	3,7	0,333	0,121
	Sólidos Suspensos Voláteis [mg/L]	Sol	[3200,0; 11425,0]	6975,0	6830,3	1915,3	0,223	0,730
	pH (alimentação) [-]	pH	[6,3; 10,0]	8,4	8,5	1,0	- 0,0537	0,544
	DQO (alimentação) [mg/L]	DQO	[116,4; 1561,0]	639,7	668,2	243,9	0,0419	0,340
	Temperatura [°C]	T	[22,7; 38,8]	30,4	30,4	2,7	- 0,414	- 0,491
	Dias entre limpezas [d]	Dias	[0; 90]	25	30	22	- 0,322	- 0,220
Saída	Permeabilidade (20 °C) [L.h ⁻¹ .m ² .bar ⁻¹]	Perm	[69,5; 228,4]	124,8	128,3	32,9	-	-

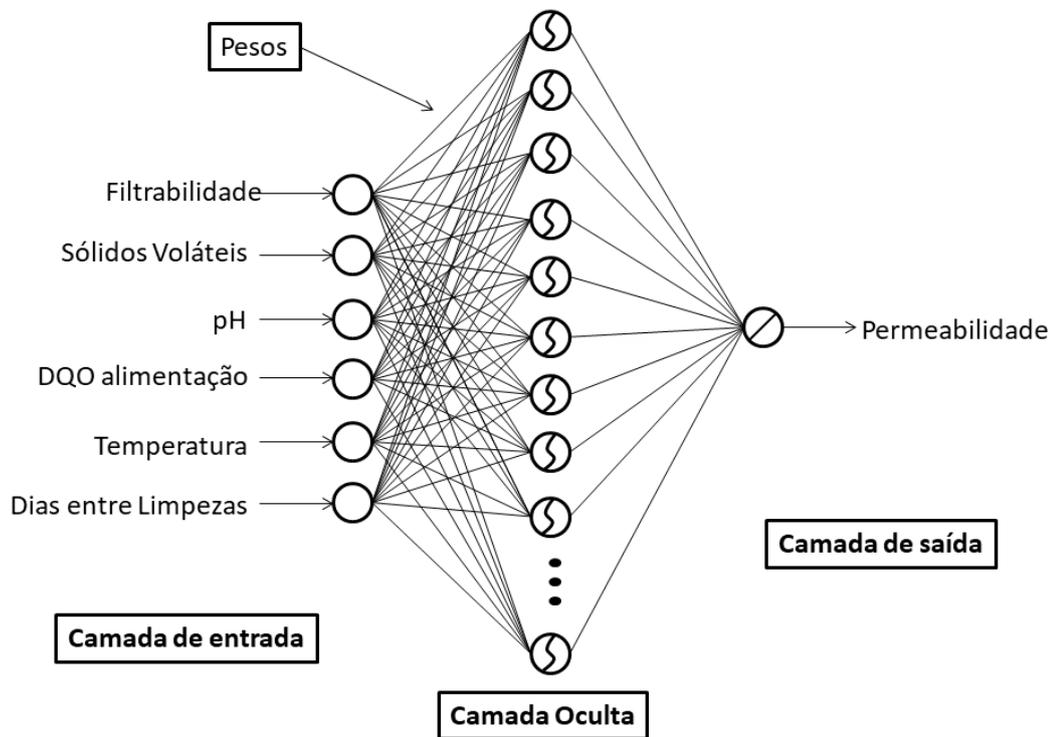
** Pré-tratamento dos dados: inspeção visual dos dados e o uso de média móvel e método de detecção de outlier.

* Coeficiente de correlação linear de Pearson (r)

4.3.4 Identificação do modelo

A rede desenvolvida consistiu-se, dessa forma, de três camadas, incluindo a camada de entrada que compreende sete nós (sendo estes filtrabilidade, sólidos voláteis, pH, DQO da alimentação, temperatura e dias entre limpezas), uma camada escondida, consistindo de vários nós (que são modificados a fim de se obter o melhor modelo) e a camada de saída com um nó (Permeabilidade(20°C)) (Figura 14).

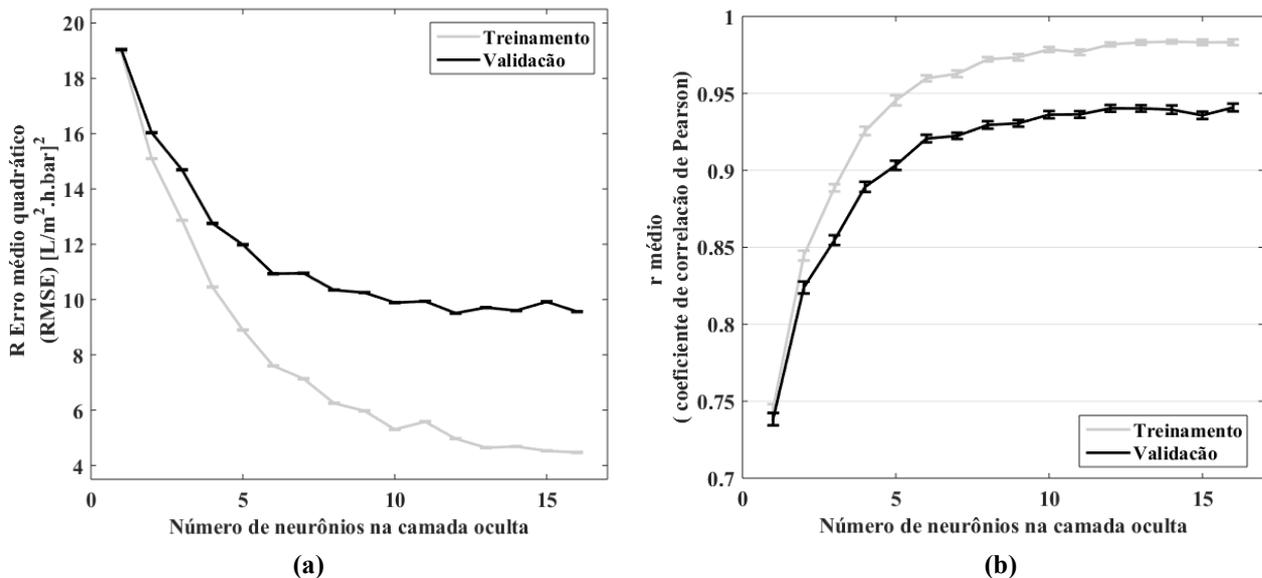
Figura 14 - Topologia da arquitetura da rede neural artificial do estudo



O conjunto de dados de trabalho com 200 amostras foi dividido em dois subconjuntos contendo 150 e 50 exemplos, respectivamente. De acordo com a metodologia (item 4.2.4.3), o primeiro subconjunto foi utilizado para treinamento e validação do modelo, e o segundo para avaliação do mesmo. A Figura 15 (a, b) mostra o resultado do procedimento de *cross validation*, para o qual, após alguns ensaios, o número de iterações foi fixado em 350. Após a redução inicial de ambos os erros, pode-se verificar a redução progressiva do erro de treinamento e, paralelamente, o achatamento do erro de validação, conforme o esperado (Figura 15(a)). Pode-se observar que não há alteração expressiva no coeficiente de correlação médio após seis unidades ocultas (Figura 15(b)). Além das métricas de desempenho, a complexidade do modelo fornecida pelo

tamanho do conjunto de parâmetros (matrizes de pesos líquidos) também deve ser considerada na seleção do modelo. Entre os dezesseis candidatos, selecionou-se o modelo com seis neurônios na camada oculta. A próxima etapa emprega o conjunto de testes para avaliar sua capacidade de generalização, ou seja, sua capacidade de fornecer respostas coerentes a entradas desconhecidas.

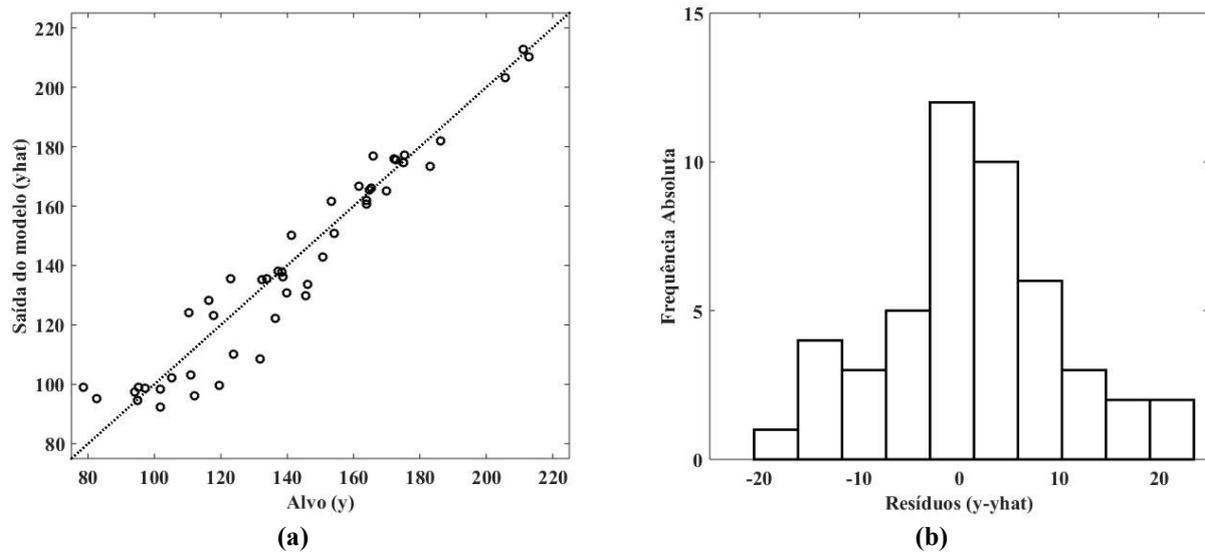
Figura 15 - Identificação e seleção do modelo (com base nos conjuntos de dados de treinamento e validação) pela metodologia de cross validation



4.3.5 Avaliação do modelo

A Figura 16 mostra a avaliação do modelo baseada no conjunto de dados de teste. Além da grande correlação entre as estimativas do modelo e os valores-alvo, $r = 0,96$ (Figura 16(a)), pode-se verificar uma distribuição aproximadamente normal com média zero para os resíduos (Figura 16(b)). Isso indica que não há ocorrência de ajuste excessivo ou insuficiente (*under/over-fitting*) de dados durante o treinamento do modelo, conforme desejado (o resultado mostrado na Figura 15(a) também corrobora esse resultado). De interesse prático, o Erro Médio Absoluto (MAE), igual a $7,03 L \cdot h^{-1} \cdot m^2 \cdot bar^{-1}$, também é satisfatório, dado o valor médio de permeabilidade de $139,91 L \cdot h^{-1} \cdot m^2 \cdot bar^{-1}$ (ou seja, esse erro é de cerca de 5% do valor médio). Uma vez validada, a próxima seção apresenta os resultados do estudo de análise de sensibilidade obtido usando esse modelo neural.

Figura 16 - Avaliação do modelo (com base no conjunto de dados de teste): (a) Relação de paridade entre as estimativas do modelo (\hat{y}) e os resultados desejados (y) e (b) histograma dos resíduos ($y - \hat{y}$).



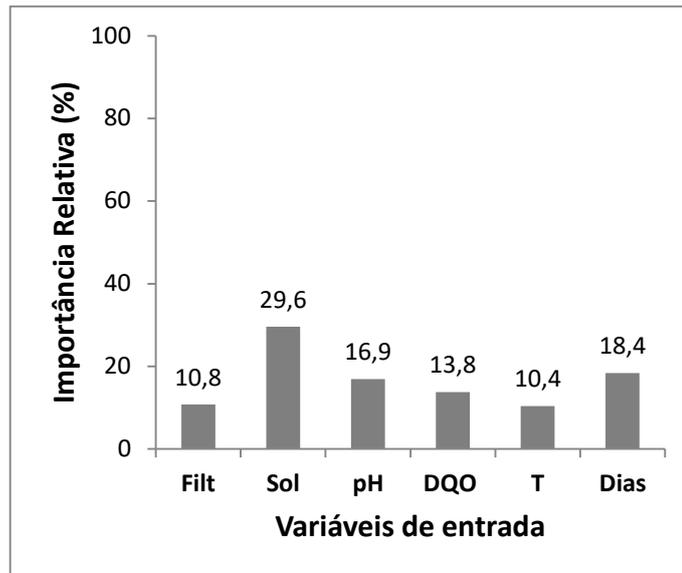
4.3.6 Análise de sensibilidade

Os resultados são apresentados em conjunto, de acordo com o formato de saída dos métodos. Inicialmente, são mostrados os resultados obtidos do algoritmo de Garson, do método de Olden e do procedimento métrico baseado em R^2 , e em sequência do método de perfil de Lek. Todos os algoritmos foram implementados no MATLAB, v. R2010a.

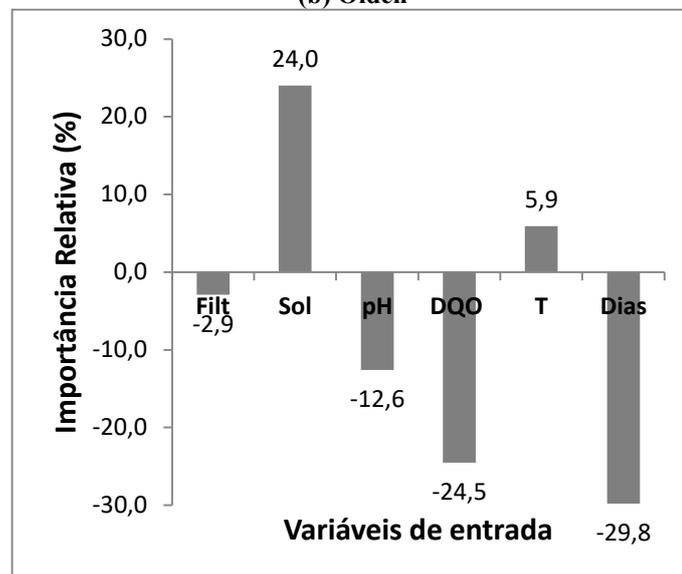
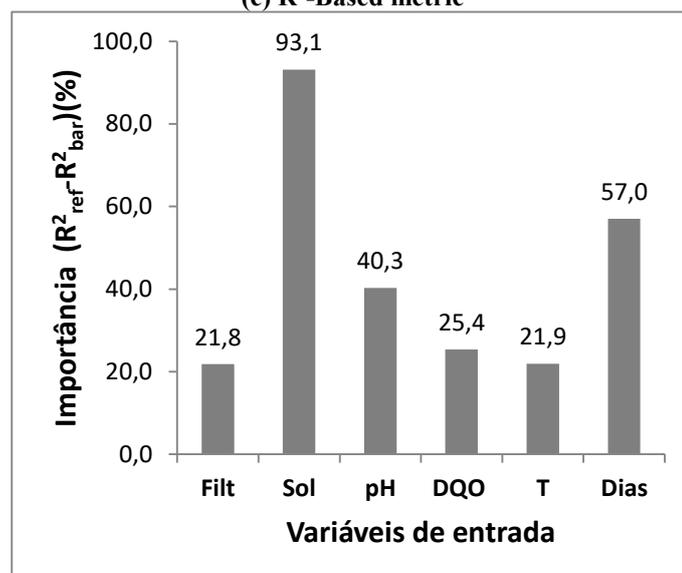
4.3.6.1 Algoritmos de Garson, Olden e R^2 -based metric

Os procedimentos de Garson e Olden trabalham com o conceito de importância relativa, ou seja, um IR (Equações 4.11 e 4.12) mais próximo de 100% significa uma maior importância (relativa) da variável sobre a permeabilidade. Sobre o procedimento métrico baseado em R^2 , quanto maior I (Equação 4.13), maior a importância da variável. A Figura 17 mostra os resultados para as análises de sensibilidade de acordo com as metodologias do algoritmo de Garson, algoritmo de Olden e o método R^2 -based metric para as entradas da RNA em relação ao parâmetro permeabilidade.

Figura 17 - Análise de sensibilidade de RNA para a permeabilidade
(a) Garson



(b) Olden

(c) R²-Based metric

De acordo com o algoritmo de Garson (Figura 17 (a)), a variável de entrada Sólidos suspensos (com uma importância relativa de 29,6%) é a mais relevante para a permeabilidade operacional da membrana seguida por Dias entre limpezas (18,4%), pH (16,9%) e DQO (13,8%). Esse resultado sugere que essas variáveis estão intrinsecamente relacionadas à incrustação de membranas. Por outro lado, a filtrabilidade do lodo (10,9%) e a temperatura (10,4%) são as menos significativas. Com relação ao método de Olden (Figura 17(b)), Dias entre limpezas (-29,9%) é a variável de entrada com o maior efeito relativo sobre a permeabilidade, seguido por DQO (-24,5%) e sólidos suspensos (24,0%). A variável pH (-12,6%) apresenta relativamente menor importância, enquanto a temperatura (6,0%) e a filtrabilidade do lodo (-3,0%) são novamente as menos significativas. A partir do procedimento *R2 based metric* (Figura 17(c)), os sólidos em suspensão (93,1%) têm a maior influência sobre a permeabilidade, seguidos por dias entre as limpezas (57,0%) e o pH (40,3%). As variáveis menos significativas são DQO (25,4%), filtrabilidade do lodo (21,8%) e temperatura (21,9%).

Segundo Bhattacharjee *et al.*(2016), as análises de sensibilidade aplicadas em RNA representam um trabalho contínuo e conjunto, dessa forma, ao invés de se alegar que uma técnica é melhor que a outra, o melhor é basear as conclusões em tendências comuns entre as diferentes metodologias. O Quadro 5 mostra a comparação dos resultados obtidos para os três métodos de análise de sensibilidade supracitados.

Quadro 5 - Importância das variáveis baseada nos três métodos avaliados

Método	Variável mais importante para a permeabilidade	Variável menos importante para a permeabilidade
Algoritmo de Garson	Dias entre limpezas e SSV	Filtrabilidade
Algoritmo de Olden	Dias entre limpezas, SSV e DQO	Filtrabilidade
R ² - based metric	Dias entre limpezas e SSV	Filtrabilidade

Avaliando as tendências demonstradas nas análises de sensibilidade, verificam-se resultados similares nas três metodologias utilizadas, tendo como parâmetros de maior influência na previsão da permeabilidade os parâmetros SSV e dias entre limpezas.

Para o parâmetro dias entre limpezas, observa-se, através da metodologia de Olden, que quanto maior for o intervalo entre as limpezas, menor será a permeabilidade da membrana. Dada a intenção da limpeza da membrana, que seria a retirada de possíveis incrustações reversíveis e manutenção da permeabilidade, o resultado obtido corrobora o esperado, uma vez que, quanto maior o tempo que a membrana ficar sem ser limpa quimicamente, mais essa irá se incrustar,

diminuindo dessa forma a permeabilidade da membrana. A limpeza química da membrana é considerada um procedimento eficiente para a recuperação da permeabilidade hidráulica inicial, ou seja, atua diretamente na remoção de compostos responsáveis pela incrustação em sua superfície. Entretanto, esses agentes químicos são reconhecidamente responsáveis pela modificação das características da superfície da membrana atuando diretamente em sua vida útil (WANG *et al.*, 2010; HAJIBABANIA *et al.*, 2012). Desta forma o estudo e entendimento mais aprofundado para a otimização da limpeza química tanto em relação à frequência de limpeza quanto aos agentes químicos utilizados se mostra essencial para um melhor desempenho da tecnologia do BRM.

Com relação ao parâmetro SSV, verifica-se, pela metodologia de Olden, que o aumento desse parâmetro no sistema causaria uma melhora na permeabilidade da membrana e consequentemente evitaria, dessa forma, a incrustação dessa. Lee *et al.* (2001), em seu estudo também encontrou uma correlação positiva da permeabilidade em relação ao aumento de sólidos, mostrando que esse parâmetro pode ser um importante fator para permeabilidade, uma vez que os sólidos suspensos, em sua maioria flocos microbianos, podem formar no BRM uma membrana dinâmica na superfície da membrana de microfiltração, tendo essa camada uma importância ainda maior quando se tem poros maiores na membrana. Pequenas partículas como partículas orgânicas solúveis, podem diminuir a permeabilidade da membrana por adsorção direta na superfície ou dentro dos poros da membrana quando chegam diretamente à membrana sem nenhuma interrupção. Entretanto, quando partículas maiores como flocos bacterianos estão presentes em maior quantidade no lodo, a camada de microrganismos irá se acumular na superfície da membrana, o que faz com que surja a denominada membrana dinâmica, que ocasionará uma barreira maior, com diminuição efetiva dos poros, podendo ser comparada com os poros de uma membrana de ultrafiltração, evitando assim a incrustação da membrana por entupimento dos poros dessa (LEE *et al.*, 2001).

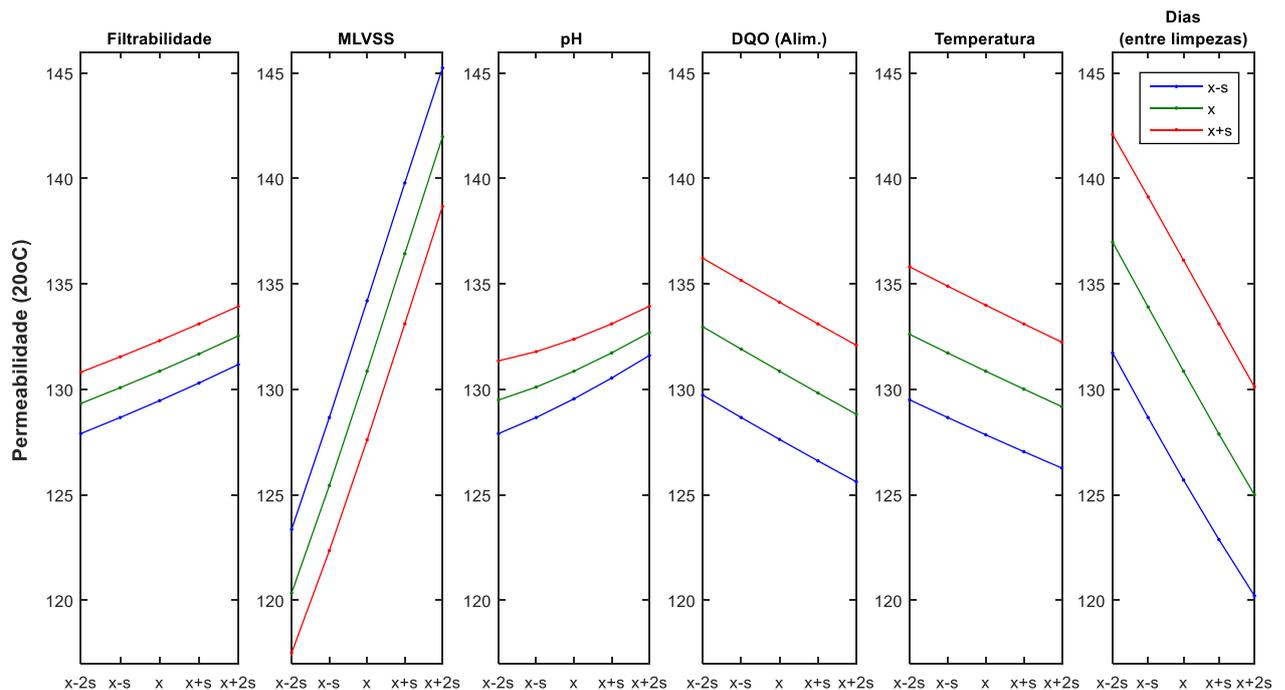
Segundo os resultados obtidos, o parâmetro que menos teve influência na previsão da permeabilidade foi a filtrabilidade. Alkmim *et al.* (2014) realizaram um estudo no qual verificaram a filtrabilidade como uma ferramenta para monitoramento da incrustação da membrana. Nesse estudo, verificou-se que o resultado desse monitoramento dependerá do tipo de metodologia empregada para a medição desse parâmetro, podendo, dessa forma, ter maior ou menor desempenho para esse objetivo. No estudo compararam-se três metodologias presentes na literatura, a saber, *Filter Test* (a qual foi utilizada como metodologia para medição

no estudo em questão), *Sludge Filtration Index* e *Time to Filter*. Das três metodologias empregadas, verificou-se que aquela que possuía menor reprodutibilidade e sensibilidade a mudanças ocorridas na qualidade do lodo biológico foi o método *Filter Test*, observando-se bom monitoramento da permeabilidade pela metodologia *Time to Filter*. Dessa forma, essa baixa explicação da previsão da permeabilidade pela filtrabilidade pode ser devido à metodologia empregada.

4.3.6.2 Método do perfil de LEK

O método do *perfil de Lek* não somente classifica as variáveis de entrada por importância relativa, mas também descreve como essas entradas podem contribuir para a saída. As tendências e resultado visualizados refletem também como os diversos parâmetros podem interagir entre si (BHATTACHARJEE *et al.*, 2016). A Figura 18 mostra o perfil encontrado por essa metodologia para o caso em estudo.

Figura 18 – Resultados da análise de sensibilidade pelo método de perfil de Lek.



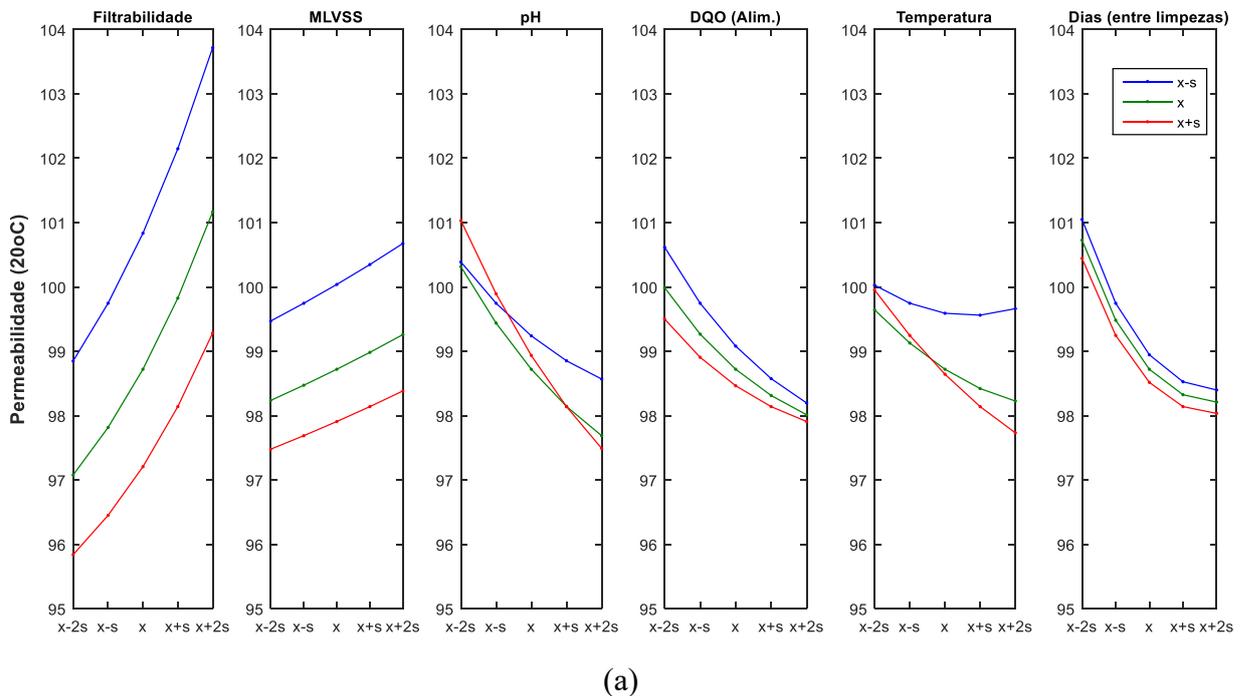
Percebem-se, que os parâmetros que tem maior influência sobre a permeabilidade da membrana são os parâmetros de entrada dias entre limpezas e SSV (MLVSS no gráfico). Esse fato pode ser concluído pela maior inclinação das curvas nos gráficos inerentes a esses parâmetros. Verifica-se que o aumento desses parâmetros, para todas as concentrações avaliadas, causa uma acentuada tendência de aumento da permeabilidade da membrana no caso de SSV e de diminuição no caso de dias entre limpezas. Esse resultado corrobora os resultados obtidos nos

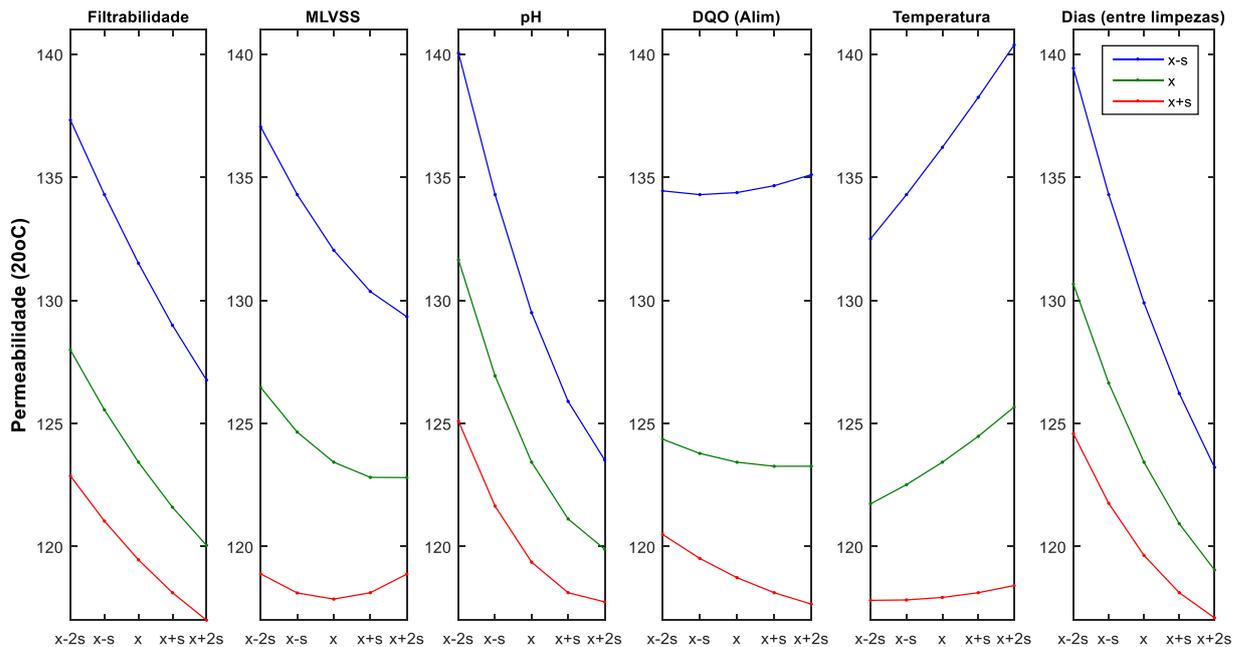
métodos de análise de sensibilidade de Garson, Olden e R^2 -based metric encontrados. Percebe-se também que para esses dois parâmetros a tendência não varia conforme se dá a variação dos outros parâmetros.

Na literatura não existe um consenso sobre os efeitos da concentração de sólidos na incrustação da membrana, mencionando que esses podem ser negativos, positivos ou não ter influências significativas sobre o processo. Esse fato se deve, principalmente, devido à complexidade e variabilidade dos componentes da biomassa (MENG *et al.*, 2009).

Sendo SSV um dos parâmetros que mais teve influência na permeabilidade de acordo com as análises de sensibilidade e havendo conclusões controversas sobre esse parâmetro na literatura, avaliou-se como seria o comportamento da permeabilidade quando se tem concentrações maiores e menores desse parâmetro. Para isso, realizaram-se as análises de sensibilidade pelo método do perfil de Lek em dois conjuntos de dados: com menores concentrações (SSV<7100 mg/L) e maiores concentrações (SSV>7100 mg/L). Os resultados se encontram na Figura 19.

Figura 19 – Resultado da análise de sensibilidade pelo método do perfil de Lek: (a) SSV<7100 mg/L; (b) SSV>7100 mg/L.





(b)

A partir dos resultados encontrados, percebe-se que o comportamento e dinâmica do BRM variam de acordo com as diferentes concentrações de sólidos presentes no processo, o que evidencia as conclusões discrepantes encontradas nos estudos que avaliam a influência da concentração de sólidos na incrustação da membrana em BRM. O Quadro 6 apresenta o resumo dos resultados encontrados.

Quadro 6 - Resumo dos resultados da influência do aumento dos parâmetros sobre a permeabilidade em diferentes concentrações de SSV segundo o perfil de LEK

Parametro	SSV < 7100 mg/L	SSV > 7100 mg/L	Observações
↑Filtrabilidade	Melhora da permeabilidade	Piora da permeabilidade	--
↑SSV	Melhora da permeabilidade	Piora da permeabilidade	--
↑pH	Piora da permeabilidade	Piora da permeabilidade	Maior influência em maiores concentrações de SSV
↑DQO (alimentação)	Piora da permeabilidade	Piora da permeabilidade	Maior influência em maiores concentrações de SSV
↑Temperatura	Piora da permeabilidade	Melhora da permeabilidade	--
↑Dias entre limpezas	Piora da permeabilidade	Piora da permeabilidade	Maior influência em maiores concentrações de SSV

Em relação a concentrações de sólidos, observa-se que, em menores concentrações (Figura 19 (a)), há uma correlação positiva em relação a concentrações de sólidos e a permeabilidade,

indicando uma melhora da permeabilidade com a presença dos sólidos. Este resultado é oposto quando se tem maiores concentrações de sólidos (Figura 19 (b)), que indica correlação negativa dos sólidos em relação à permeabilidade.

Os mecanismos que regem a incrustação da membrana, de maneira geral, estão relacionados a efeitos de adsorção de solutos na membrana, bloqueio total ou parcial dos poros por coloides e solutos e formação de torta sobre a superfície da membrana. De acordo com os resultados encontrados, para menores concentrações de SSV, provavelmente se tem uma maior contribuição do mecanismo de incrustação por bloqueio de poros. Dessa forma, o aumento da concentração de sólidos contribuirá para a formação de uma membrana dinâmica que irá proteger a membrana desse tipo de incrustação interna por componentes macromoleculares, fazendo com que haja a redução da resistência de incrustação global do sistema. Entretanto, para maiores concentrações de SSV, o maior acúmulo de sólidos na membrana resultará no aumento da incrustação por formação de torta sobre a superfície da membrana, fazendo com que haja uma diminuição da permeabilidade da membrana e, conseqüentemente, resultando em um aumento da resistência global do sistema. A importância dessa camada dinâmica formada para evitar a incrustação por bloqueio de poros também pode ser evidenciada pelo comportamento da permeabilidade em relação à concentração de DQO nas diferentes concentrações de sólidos. O acúmulo de partículas sólidas, como células microbianas, orgânicos extracelulares e precipitados inorgânicos na superfície da membrana é um fenômeno comum que ocorre em BRM durante a filtração. A matéria acumulada na superfície da membrana torna-se mais densa ao longo do tempo e forma uma camada que pode reger a incrustação e a limitação de fluxo (ERSAHIN *et al.*, 2014). Observa-se que em menores concentrações de SSV, a influência da concentração de DQO sobre a permeabilidade da membrana é mais notável. Já para maiores concentrações de SSV a concentração de DQO apresenta menor influência, uma vez que o contato entre a membrana e compostos orgânicos será menor devido a maior espessura da torta formada.

Lee e Kim (2013) fizeram um estudo no qual avaliaram a resistência da incrustação em diferentes concentrações de sólidos. Segundo os resultados encontrados, a resistência provocada pela torta aumenta consideravelmente com o aumento da concentração de sólidos, o que ocasiona o aumento na resistência total da filtração, acarretando em uma queda do fluxo através da membrana.

Verifica-se, pela Figura 19 que quando se separam em diferentes intervalos de concentrações de sólidos, a filtrabilidade do lodo passa a ter uma influência mais relevante sobre a permeabilidade da membrana, tendo comportamentos distintos quando se tem menores concentrações de sólidos (melhora da filtrabilidade tem influência positiva sobre a permeabilidade) e maiores concentrações (melhora da filtrabilidade tem influência negativa sobre a permeabilidade). Como discutido anteriormente, a metodologia empregada para a avaliação da filtrabilidade, a saber, *Filter Test*, possui menor reprodutibilidade e sensibilidade à mudanças ocorridas na qualidade do lodo biológico comparado a outras metodologias para a medição desse parâmetro (ALKMIM *et al.*, 2014). De acordo com os resultados encontrados, essa baixa sensibilidade da metodologia pode ser explicada pela sua elevada influência às variações da concentração de sólidos presentes no lodo, o que pode levar a incertezas em relação à acurácia do teste. Esse fato pode estar relacionado à pequena quantidade de lodo utilizado para a realização do teste (50 mL). Thiemig (2012) verificou também falhas em relação a esse teste. Outro fator que pode trazer maior influência da concentração de sólidos à essa metodologia é o fato de ser baseada em *dead-end filtration*, o que faz com que os mecanismos de incrustação obtidos por este teste não sejam representativos ao que ocorre quando se tem *cross-flow filtration*, que é o modo de operação dos BRM. Devido a isso, se tem o desenvolvimento e estudos de outras metodologias de medição de filtrabilidade que minimizem o impacto da concentração dos sólidos, reproduzindo de forma mais realística o funcionamento e mecanismos dos BRM (EVENBLIJ *et al.*, 2005; HUYSKENS *et al.*, 2008; DE LA TORRE *et al.*, 2010; THIEMIG, 2012).

Observa-se também uma maior influência do pH quando se tem concentrações maiores de SSV. Como discutido anteriormente, quando se tem menor concentração de SSV, o mecanismo de incrustação predominante, provavelmente, seria por bloqueio de poros e o de maior concentração seria por formação de torta na superfície da membrana. Zhang *et al.* (2014a) realizaram um estudo sobre o efeito do pH na incrustação da membrana em BRM, verificando que quando se tem incrustação por bloqueio de poros, a variação do pH é insignificante para a evolução da incrustação. O contrário foi encontrado quando se tem o mecanismo de incrustação por formação de torta na superfície da membrana, situação em que o pH passou a ser um parâmetro de grande influência para a variação da resistência a filtração. Esse resultado, conforme discutido no estudo, pode ser devido ao efeito da pressão osmótica durante o processo de filtração pela camada de torta. Alguns grupos funcionais negativamente carregados presentes na matriz das substâncias poliméricas extracelulares (EPS), como grupos carboxila, hidroxila e

fosfóricos, fazem com que haja uma maior concentração de íons de carga oposta na camada da torta formada para que haja uma eletroneutralidade. Devido a isto, o potencial químico da torta é menor do que o do permeado em função da maior entropia. Assim sendo, a filtração através da camada da torta tem que superar uma pressão osmótica produzida por essa diferença de potencial químico. Consequentemente, o efeito da pressão osmótica tem grande influência por parte da dissociação dos grupos funcionais que é diretamente controlado pelas condições do pH. Quando se tem menores pH, os grupos funcionais da camada de torta não se dissociarão de forma muito representativa, fazendo com que haja menos íons de carga oposta na torta e consequentemente uma menor pressão osmótica que levará a uma menor resistência à filtração (ZHANG *et al.*, 2014a).

A temperatura não varia muito durante o tempo de operação para se realizar uma análise mais completa em relação ao seu comportamento em diferentes concentrações de SSV. Observa-se que essa apresenta uma maior influência na permeabilidade em maiores concentrações de sólidos e com a menor concentração dos outros parâmetros. Verifica-se, nesse caso, que o aumento da temperatura influencia de maneira positiva a permeabilidade. Sabe-se que a mudança de temperatura atua de forma significativa na comunidade microbiana e na riqueza de espécies microbiológica do lodo, tendo uma grande influência nas propriedades de SMP e EPS. Em temperaturas mais baixas tem-se uma maior produção de polissacarídeos, além de maior presença de bactérias filamentosas que podem atuar de maneira mais significativa na incrustação da membrana (MA *et al.*, 2013).

Com relação à limpeza das membranas, observa-se um considerável aumento da importância desse parâmetro sobre a permeabilidade a quando se tem uma concentração maior de sólidos. Esse resultado é o esperado, uma vez que, com uma maior concentração de sólidos, ter-se-á uma camada maior de incrustantes dentro e sobre a superfície da membrana, sendo a limpeza necessária para a continuidade do fluxo através dessa.

4.4 Conclusões

Neste estudo tentou-se elucidar como alguns parâmetros analíticos e operacionais de um BRM podem influenciar de forma expressiva na permeabilidade da membrana e consequentemente no bom funcionamento da tecnologia.

A partir dos parâmetros de entrada filtrabilidade do lodo, SSV, pH da alimentação, DQO da alimentação, temperatura e dia entre limpezas, foi possível fazer a predição do parâmetro permeabilidade da membrana. A rede com arquitetura *feedforward* de camadas múltiplas (MLP), alcançou ajuste de $R=0.96$, o que indicou boa capacidade de generalização do modelo para a permeabilidade segundo os parâmetros propostos pela entrada.

A fim de se conhecer as relações e influências entre os parâmetros de entrada na predição da permeabilidade, realizou-se diferentes metodologias de análise de sensibilidade, sendo essas: Algoritmo de Garson, *R2-based metric* e método de perfil de Lek. Uma análise abrangente mostrou maiores efeitos de sólidos suspensos e dias entre as limpezas na permeabilidade, bem como a menor significância da filtrabilidade e temperatura. Esses resultados contribuem para uma melhor compreensão dos efeitos variáveis sobre as respostas de interesse, atingindo intervenções de processo mais eficientes. Além disso, uma análise mais detalhada, considerando níveis distintos de concentração de sólidos, mostrou diferenças na magnitude do efeito e na direção do relacionamento entre a permeabilidade e o subconjunto variável fornecido. Esse fato destaca a interação entre as variáveis. O uso dessas ferramentas, em vez de ajustar variáveis de forma independente no processo, como normalmente acontece, leva a um ajuste fino das operações. Esses múltiplos resultados mostram a importância da abordagem orientada a dados, como redes neurais, para descrição de processos, uma vez que uma modelagem matemática pura é uma tarefa difícil ao lidar com processos complexos e interativos. Portanto, a aplicação de estudos de análise de sensibilidade pode contribuir para uma tomada de decisão mais racional sobre biorreatores de membrana e processos industriais em geral.

5 MONITORAMENTO DE BRM POR MEIO DE ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Essa parte do estudo teve como objetivo o monitoramento do processo do BRM com a utilização da ferramenta exploratória de Análise de Componentes Principais (ACP). Para isso usou-se os dados de monitoramento de um BRM com membrana de microfiltração e configuração de placas planas no tratamento de efluente de petróleo em um período de cinco anos. Através de mapas perceptuais foi possível avaliar as relações entre as variáveis, verificando as correlações dessas com a permeabilidade operacional da membrana. Além disso, foi possível avaliar quais parâmetros estão influenciando mais o processo no decorrer do tempo, além da possibilidade de se verificar pontos em que o processo sofre alguma alteração causando instabilidade nesse.

5.1 Análise de componentes Principais (ACP)

A utilização de Análise de Componentes Principais (ACP) tem como principal objetivo a redução da dimensionalidade de um conjunto de dados que consiste em um grande número de variáveis inter-relacionadas, retendo o máximo possível das características originais dos dados (SIMEONOV *et al.*, 2002). Isso é conseguido transformando o conjunto de observações de variáveis em um novo conjunto de variáveis não correlacionadas, denominados componentes principais (CP), ordenados para que os primeiros retirem a maior parte da variação presente em todas as variáveis originais (JOLIFFE, 2002).

A simplificação de uma complexa base de dados por ACP é um procedimento estatístico que utiliza uma transformação ortogonal para converter um determinado conjunto de variáveis, possivelmente correlacionadas, em um conjunto de dados linearmente não correlacionados, chamados de componentes principais (CP), sendo os valores das novas variáveis chamados de *scores* da componente principal. O cálculo é feito de forma que a primeira componente, CP1 explique o máximo da variabilidade total dos dados; a CP2 descreva o máximo da variabilidade total restante, não correlacionando-se com a primeira; a CP3 descreve o máximo da variabilidade total restante, não associando-se com a primeira e a segunda componentes, e assim sucessivamente até que o número de CPs seja no máximo igual ao número de variáveis. Um conjunto de dados com p variáveis pode ser representado em um espaço p -dimensional com

respeito aos p eixos originais, ou k novos eixos ($k < p$) (SHARMA, 1995; ANDRADE *et al.*, 2007).

Matematicamente os CPs são uma combinação linear das variáveis originais. O conjunto de Equações 5.1 mostra como os CPs são calculados.

$$CP_1 = w_{11}x_1 + w_{12}x_2 + \dots + w_{1p}x_p$$

$$CP_2 = w_{21}x_1 + w_{22}x_2 + \dots + w_{2p}x_p$$

⋮

(Equação 5.1)

$$CP_p = w_{p1}x_1 + w_{p2}x_2 + \dots + w_{pp}x_p$$

Sendo w os pesos relativos à importância de cada variável para a formação dos CPs e x o valor original de cada variável do conjunto de dados original X (SHARMA, 1995).

Um dos subprodutos da solução de Componentes Principais é a matriz de correlação entre os CPs e as variáveis originais. Essas correlações, conhecidas como cargas dos CPs, ajudam na interpretação dos CPs, ao fornecer percepções sobre os padrões de associação em grandes conjuntos de dados (LATTIN *et al.*, 2011), agrupando as variáveis estudadas de acordo com suas características comuns (SINGH *et al.*, 2004), e ao indicar as variáveis mais significativas em cada CP, pelos valores mais elevados, em módulo (GIRÃO *et al.*, 2007). Além disso, as correlações são úteis para dizer quanto da variância em cada uma das variáveis originais é explicada pelos CPs: olhando para a correlação da variável (X_1) com o CP1, pode-se dizer que o valor dado pelo quadrado da correlação (R^2) é a proporção da variância de X_1 explicada pelo primeiro Componente. Pode-se também somar os valores de R^2 (cargas dos Componentes ao quadrado) para determinar o valor da variância de X_1 explicada pelos primeiros três CPs, por exemplo (LATTIN *et al.*, 2011). Sendo assim, as cargas dos Componentes podem ser consideradas como uma medida da importância relativa do CP extraído (ZHAO *et al.*, 2011).

Pelo agrupamento das variáveis que estão relacionadas entre si, os CPs obtidos podem ser definidos, ou seja, podem receber uma identificação (rotulação), de acordo com o que as variáveis de seus respectivos grupos representam. Cada um desses Componentes explica uma

porcentagem da variância encontrada no conjunto de dados total (GAMBLE e BABBAR-SEBENS, 2011). As variáveis com cargas mais altas são consideradas mais importantes e têm maior influência sobre o nome ou rótulo selecionado para representar o CP. Os sinais são interpretados como quaisquer outros coeficientes de correlação: em cada fator, sinais iguais significam que as variáveis estão positivamente relacionadas e sinais opostos significam que as variáveis estão negativamente relacionadas (HAIR *et al.*, 2005).

As variâncias dos Componentes Principais são chamadas de autovalores (ou raízes latentes), que indicam quanto de variância elas contêm (MANLY, 2008) e são obtidos pela soma das cargas dos Componentes ao quadrado (HAIR *et al.*, 2005). O autovalor de CP1 pode ser entendido como a variância explicada pelo primeiro Componente Principal e, quanto maior esse valor, tanto mais informação dos dados originais estará contida nesse único Componente (LATTIN *et al.*, 2011).

Finalmente, com os resultados finais da metodologia ACP, é possível resumir várias figuras e gráficos em uma ou duas figuras que contêm todas as informações relevantes. O agrupamento de dados e possíveis relações entre eles são mais facilmente observados nos novos gráficos (HESAMPOUR *et al.*, 2010).

A interpretação dos resultados da ACP geralmente é realizada pela visualização de observações (*scores*) e das cargas fatoriais (*loadings*) dos componentes. Comumente, essa interpretação é realizada com base em gráficos bidimensionais ou tridimensionais.

No gráfico de observações, a projeção linear dos pontos representa a parte principal da variação total dos dados. A correlação e a importância das variáveis são verificadas a partir de gráficos das cargas dos CPs. Segundo Otto (2016), a correlação entre as variáveis é descrita pelo cosseno do ângulo entre os vetores. Dessa forma, quanto menor o ângulo entre os vetores das variáveis, maior a correlação entre essas. Quando não correlacionados, os vetores dos parâmetros são ortogonais entre si. O tamanho das cargas em relação ao CP considerado é uma medida da importância desse parâmetro para o modelo. As cargas na origem do sistema de coordenadas representam recursos sem importância para o CP. Uma interpretação conjunta de pontuações e cargas também é possível se as cargas forem adequadamente dimensionadas e sobrepostas nos gráficos de pontuação. Esse tipo de gráfico é denominado de *biplot*.

5.1.1 Utilização de ACP em processos de separação por membranas

A ACP é uma ferramenta consolidada e amplamente utilizada em estudos das mais diversas áreas do conhecimento, entre elas, nos processos de separação por membranas.

Maere *et al.* (2012) buscaram a extração de informações de controle necessárias para a operação adequada de um BRM, a partir de uma abordagem orientada a dados com base em ACP fundamentados em dados da pressão através da membrana. Para esse fim, avaliou-se ciclos de filtração e indicou-se, para o estudo utilizando ACP, valores de pressão pelo perfil de comportamento dessa antes e após a retrolavagem durante os ciclos. A abordagem da ACP permitiu verificar tendências nos dados a incrustações reversíveis e incrustações irreversíveis. No geral, as técnicas testadas mostraram-se úteis e podem servir de base para monitoramento e controle automáticos de incrustações na membrana.

Choi *et al.* (2013) utilizaram a ACP para simplificar um conjunto de dados coletados em três BRM de escala idêntica com diferentes tempos de idade do lodo e para investigar as intercorrelações (positivas ou negativas) existentes entre as características da formação de matéria orgânica do efluente e incrustações na membrana nos três biorreatores. A ACP foi realizada para encontrar CPs a fim de explicar e visualizar os dados em termos de parâmetros de qualidade da água (por exemplo, DQO solúvel, pH, nitrogênio amoniacal, fósforo total, nitrogênio total), sólidos suspensos, sólidos suspensos voláteis, características da matéria orgânica dissolvida (por exemplo, absorvância específica de UV, SMP e EPS) e variáveis associadas à incrustação da membrana (por exemplo, resistências totais e resistências específicas do lodo). Este estudo forneceu dados úteis sobre as características da matéria orgânica do efluente em relação a incrustações de membrana, e concluiu que a ACP pode ser uma ferramenta conveniente para explicar fenômenos ocorridos no BRM.

Philippe *et al.* (2013) modelaram a evolução a longo prazo da permeabilidade em um BRM em grande escala, utilizando abordagens estatísticas. A ACP foi conduzida nas variáveis operacionais (fluxo, temperatura, sólidos suspensos, relação alimento/microrganismo e dose de ferro) para identificar correlações e uma regressão de componentes principais foi conduzida para analisar as ligações entre os principais grupos de variáveis e os indicadores de incrustação. Fluxo permeado, temperatura, idade do lodo e relação alimento/microrganismo foram as variáveis de entrada mais influentes nas evoluções da permeabilidade operacional da membrana a longo prazo. Ao final, os autores concluíram que a abordagem proposta pode ser melhorada

através da integração do histórico de uso da membrana para melhor descrever e prever a evolução da permeabilidade.

Naessens *et al.* (2017) realizaram um estudo no qual utilizou-se ACP para monitorar a incrustação da membrana usando dados de pressão através da membrana de uma planta piloto, com membranas de ultrafiltração, operada como pré-tratamento em um sistema de osmose inversa de dessalinização de água do mar. A evolução da incrustação foi investigada com a finalidade de se determinar sua relação com estratégias de limpezas químicas assim como com a qualidade do efluente bruto. A análise realizada no estudo foi feita em diferentes períodos, sobre diferentes condições operacionais a título de comparação. Para o estudo de ACP, avaliou-se três variáveis consideradas a partir dos perfis de pressão através da membrana de cada ciclo de filtração, sendo essas o pico de pressão (ponto em que a pressão se encontra mais alta no ciclo), a pressão no pico de retrolavagem (ponto em que a pressão se encontra mais baixa no ciclo) e a inclinação do aumento da pressão durante a filtração. Por meio de avaliação de gráficos perceptuais *biplot* via ACP, foi possível verificar como que os ciclos de filtração se relacionavam com as variáveis, indicando comportamento da filtração da membrana com o tempo e permitindo verificar comportamentos distintos de incrustação em diferentes estratégias de limpeza. Verificou-se, também, que o uso da ACP como uma técnica de monitoramento para detectar comportamento anormal de incrustação é uma ferramenta robusta. Por fim, concluiu-se que a ACP pode ser utilizada como uma ferramenta que auxilie em decisões sobre sequências de limpeza ou frequências a fim de otimizar o processo.

Avaliando um BRM em escala real no tratamento de águas residuárias domésticas, Jacquin *et al.* (2018) utilizaram ACP para verificar relações entre condições operacionais e parâmetros (Idade do lodo, temperatura, sólidos suspensos voláteis, fator de concentração (idade do lodo/TRH), carga de nitrogênio, carga orgânica) com a concentração da população de biomassa ativa. Ao avaliar-se os resultados, através de mapas perceptuais das cargas, verificou-se que a idade do lodo e a temperatura tiveram maior impacto sobre a concentração da biomassa, destacando-se, dessa forma, a influência desses parâmetros na atividade microbiana do lodo biológico e conseqüentemente na eficiência do processo.

Hou *et al.* (2019) utilizaram a ACP com o intuito de correlacionar os parâmetros operacionais de um eletro-biorreator de membrana (MEBR) com a composição da comunidade microbiana e as propriedades do líquido reacional, identificando uma relevância relacional existente entre

os fatores. Segundo os autores, um entendimento abrangente dessas relações facilitaria o controle otimizado para a redução de incrustações, bem como o aprimoramento da eficiência da tecnologia, além de auxiliar no entendimento dos processos dessa nova configuração, promovendo, dessa forma, a sua maior aplicabilidade no tratamento de efluentes domésticos e industriais.

5.2 Materiais e Métodos

5.2.1 Efluente de refinaria de petróleo

O efluente empregado no estudo foi proveniente de uma refinaria de petróleo Gabriel localizada em Betim, Minas Gerais. Essa refinaria produz aguarrás, asfaltos, coque, enxofre, gasolina, GLP, óleo diesel e querosene de aviação. O efluente era encaminhado para as unidades piloto após pré-tratamento no separador água e óleo, flotação, filtro de areia e dosagem de peróxido de hidrogênio para controle da concentração de sulfeto. A caracterização do efluente se encontra na Tabela 2 (Capítulo 4). As análises foram realizadas em conformidade com as recomendações do “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA, 2012). O tempo de monitoramento total foi de cinco anos.

5.2.2 Aparato Experimental

O BRM estudado foi composto por um tanque biológico de 8 m³ equipado com módulo de membrana submerso de PES (Kubota) com configuração de placas planas com área de filtração total de 75 m² e um tamanho médio de poro de 0,4 µm. A unidade foi configurada de acordo com a Figura 10 (Capítulo 4) e foi detalhada em Amaral *et al.* (2014).

A permeação no BRM tinha como força motriz a pressão hidrostática da coluna d'água, normalmente dada por 3,5 metros. Além disso, a unidade possuía um sistema de aeração a fim de garantir fornecimento necessário de oxigênio para o processo biológico e também para o controle de incrustações por meio do cisalhamento promovido pelo fluxo ascendente (tangencial) das bolhas de ar.

O BRM foi operado com uma taxa de carga orgânica de 13 kg DQO m⁻³d⁻¹, idade do lodo de 40 dias, tempo de retenção hidráulica de 5,6 horas e vazão de ar de 45 Nm³ h⁻¹.

Para manutenção do fluxo de permeado, já que o BRM foi operado com fluxo constante, era realizado um minuto de relaxamento a cada nove minutos de permeação. Em relação à limpeza química das membranas, inicialmente foi adotada limpeza de manutenção semanal com hipoclorito de sódio 5000 mg.L^{-1} por 2h e, em uma segunda fase, foi adotada apenas limpeza de recuperação com solução de hipoclorito de sódio 5.000 mg.L^{-1} por 2h, quando a permeabilidade atingia valores equivalentes a $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$. Esse valor de permeabilidade foi adotado como valor mínimo para se ter uma operação com a produção mínima de permeado de acordo com o projeto da unidade.

5.2.3 Avaliação do processo de BRM por meio de ACP

Com o objetivo de identificar os parâmetros que mais contribuem para a permeabilidade da membrana e conseqüentemente na vida útil da membrana e incrustações, aplicou-se Análise de Componentes Principais (ACP) em alguns parâmetros monitorados do BRM em estudo.

O tempo de monitoramento do BRM foi de cinco anos, como citado anteriormente. As análises laboratoriais realizadas possuíam frequências de medições de dados com amplas variações, tendo, em determinadas datas de observações, algumas variáveis sem valor definido, os chamados dados faltantes (*missing data*) e alguns dados inconsistentes. Dessa forma, para o preparo do conjunto de dados a ser utilizado, realizou-se uma limpeza dos dados, na qual a presença de registros errôneos e dados faltantes foram verificados.

As variáveis selecionadas para essa análise foram: filtrabilidade do lodo, sólidos suspensos voláteis, pH, DQO da alimentação do BRM, temperatura, dias entre limpezas e permeabilidade da membrana. A escolha desses parâmetros fundamentou-se em estudo anterior com o mesmo banco de dados (ALKMIM *et al.*, 2019) para efeito de comparação.

A ACP foi realizada a partir de dados padronizados (média igual a zero e variância igual a um). A fim de se averiguar qual seria a melhor metodologia de correlação (*Sperman* ou *Pearson*) a ser utilizada para a ACP, avaliaram-se as percentagens de variâncias explicadas para cada metodologia testada. A metodologia que obteve uma maior percentagem de variância explicada nos primeiros CPs foi adotada para prosseguimento do estudo.

As CPs foram rotacionadas com o procedimento VARIMAX, um método ortogonal que tem a intenção de que para cada CP, existam apenas alguns pesos significativos e todos os outros

sejam próximos de zero, sendo seu objetivo maximizar a variação entre os pesos de cada CP, o que possibilita que as componentes retidas sejam denominadas de acordo com sua relação com as variáveis originais (OTTO, 2016). Após a aplicação da ACP, construiu-se mapas perceptuais bidimensionais referentes aos CPs 1 e 2, além da avaliação do CP3 para as cargas fatoriais.

Além dos mapas perceptuais das cargas e biplot, construiu-se um gráfico de observações destacando-se diferentes agrupamentos, sendo esses definidos de acordo com o ano de monitoramento. Nesse gráfico os agrupamentos foram definidos com uma elipse de confiança, tendo como intervalo de confiança o valor de 95%.

Todas as etapas foram realizadas com o software XLStat 2019.3.2.

5.3 Resultados e Discussão

Nos cinco anos de monitoramento foram selecionadas as datas em que houve registros de permeabilidade da membrana. Após a verificação de dados errôneos e dados faltantes o banco de dados constituiu-se de 437 registros disponíveis para a análise.

5.3.1 Escolha da metodologia de correlação a ser utilizada na ACP

A fim de verificar qual metodologia seria mais adequada para a interpretação da ACP em mapas perceptuais, calculou-se os CPs para as metodologias de correlação de *Spearman* e de *Pearson* (Tabela 5).

Tabela 5 - Variabilidade explicada para os componentes principais da análise de ACP para as metodologias de correlação de *Spearman* e *Pearson*

Metodologia		CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7
<i>Spearman</i>	Autovalor	2,09	1,62	1,20	0,76	0,62	0,43	0,28
	Variabilidade (%)	29,91	23,08	17,08	10,86	8,86	6,20	4,01
	% acumulada	29,91	53,00	70,08	80,93	89,79	95,99	100,00
<i>Pearson</i>	Autovalor	2,25	1,73	1,31	0,65	0,45	0,37	0,24
	Variabilidade (%)	32,09	24,79	18,75	9,35	6,39	5,25	3,39
	% acumulada	32,09	56,87	75,62	84,97	91,36	96,61	100,00

Os mapas perceptuais são, geralmente, construídos e avaliados de acordo com os primeiros CPs (mapas bidimensionais). Ao avaliar a porcentagem de variabilidade explicada pelos primeiros três CPs de cada metodologia, verificou-se uma maior explicação na metodologia utilizando-se

a correlação de *Pearson* (75,62%) em comparação com a metodologia utilizando-se a correlação de *Spearman* (70,08%). Além disso, a correlação de *Spearman* é menos influenciada por dados extremos, sendo esses dados importantes para o estudo em questão. Dessa forma, optou-se pela elaboração dos gráficos utilizando os CPs calculados através da metodologia de correlação de *Pearson*.

5.3.2 Avaliação do desempenho do BRM por meio de ACP

A Tabela 6 apresenta as correlações entre as variáveis e os componentes principais gerados pela análise.

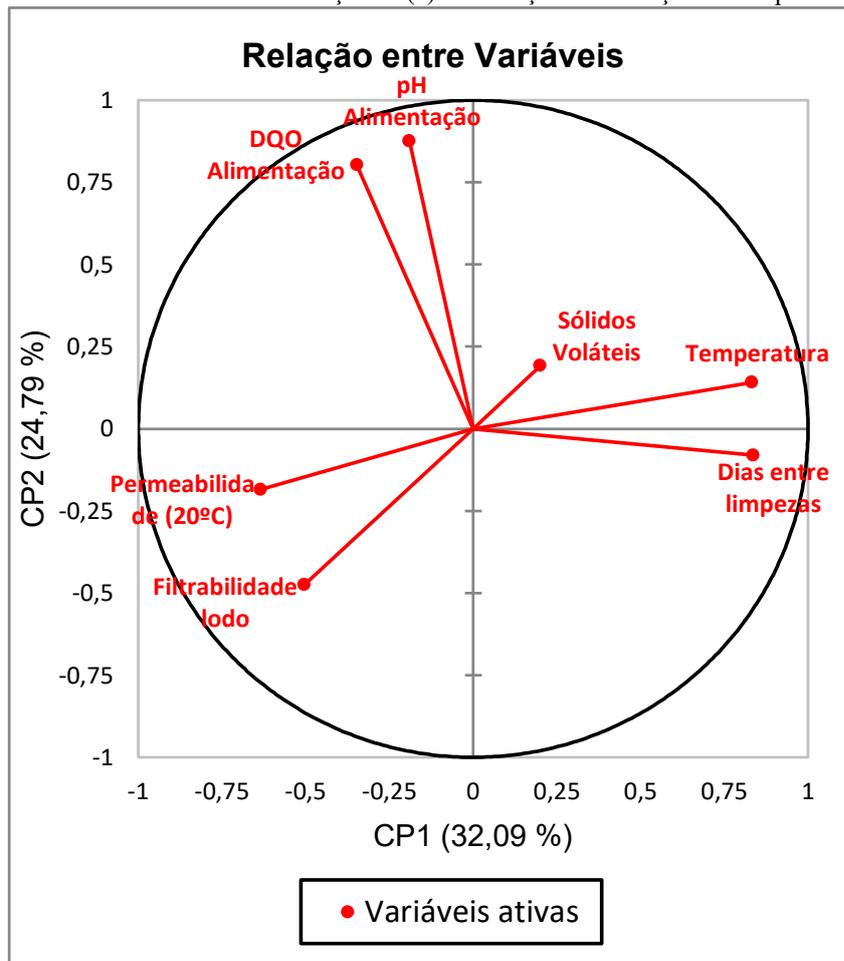
Tabela 6 – Correlação dos parâmetros do estudo com os Componentes Principais

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7
Filtrabilidade lodo	-0,505	-0,475	0,266	-0,661	0,087	-0,010	-0,064
Sólidos Voláteis	0,200	0,192	0,914	-0,008	-0,146	-0,029	0,255
pH Alimentação	-0,190	0,876	0,132	-0,143	-0,238	-0,202	-0,248
DQO Alimentação	-0,348	0,803	-0,055	-0,122	0,340	0,299	0,105
Temperatura	0,833	0,141	0,026	-0,130	0,403	-0,326	-0,003
Dias entre limpezas	0,836	-0,080	0,324	-0,045	-0,008	0,354	-0,249
Permeabilidade (20°C)	-0,634	-0,185	0,529	0,403	0,288	-0,065	-0,184

Verifica-se que todos os parâmetros, com exceção de sólidos voláteis, possuem boas correlações com pelo menos um dos dois primeiros componentes.

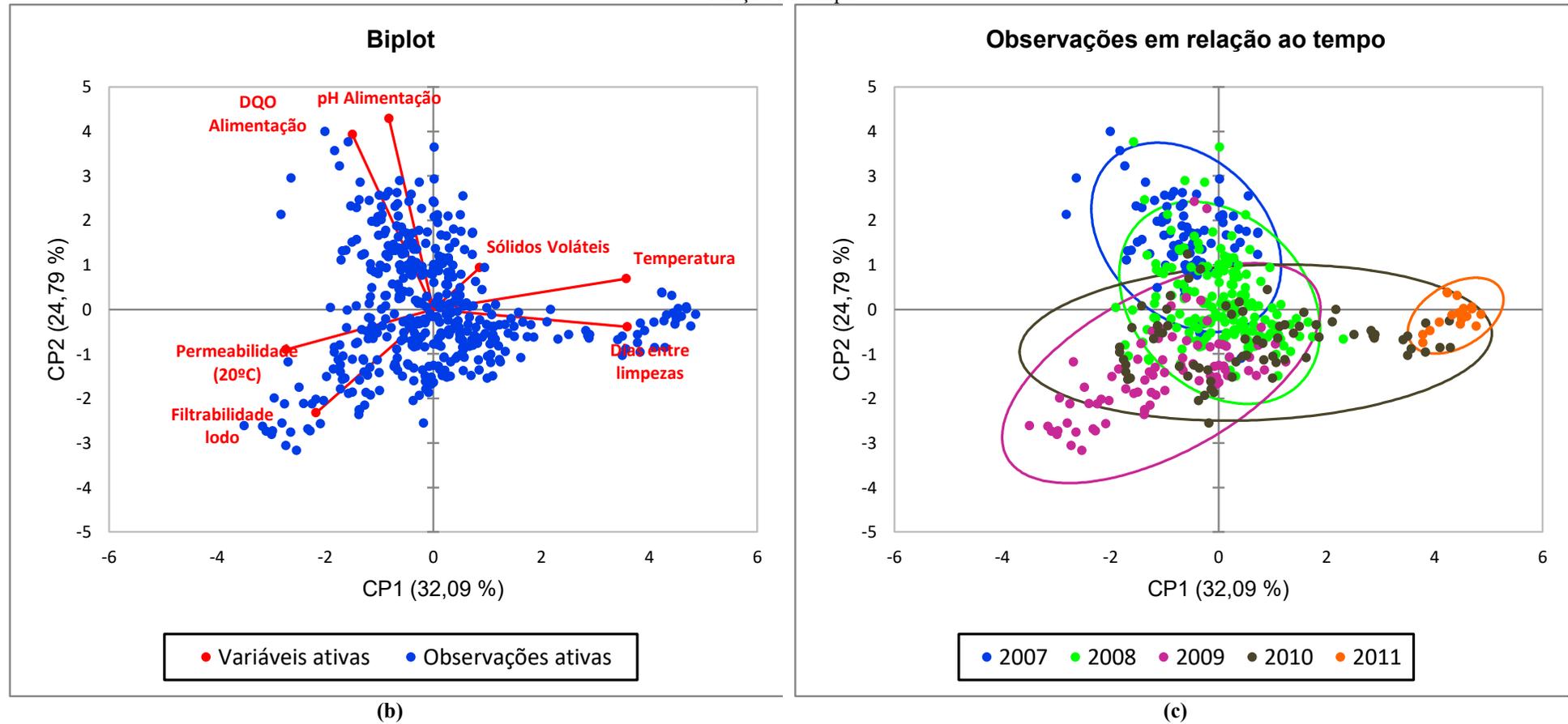
A Figura 20 apresenta os mapas perceptuais via ACP gerados a partir dos dois primeiros CPs, nos quais verifica-se uma explicação da variância explicada maior que 50% (56,87%).

Figura 20 - Mapas perceptuais gerados via ACP: (a) relação entre as variáveis (cargas fatoriais), (b) *biplot* das variáveis com as observações e (c) observações em relação ao tempo



(a)

Figura 20 (continuação) - Mapas perceptuais gerados via ACP: (a) relação entre as variáveis (cargas fatoriais), (b) *biplot* das variáveis com as observações e (c) observações em relação ao tempo



A Figura 20(a) mostra a relação entre as variáveis, sendo possível verificar as conexões que a permeabilidade da membrana possui com os outros parâmetros.

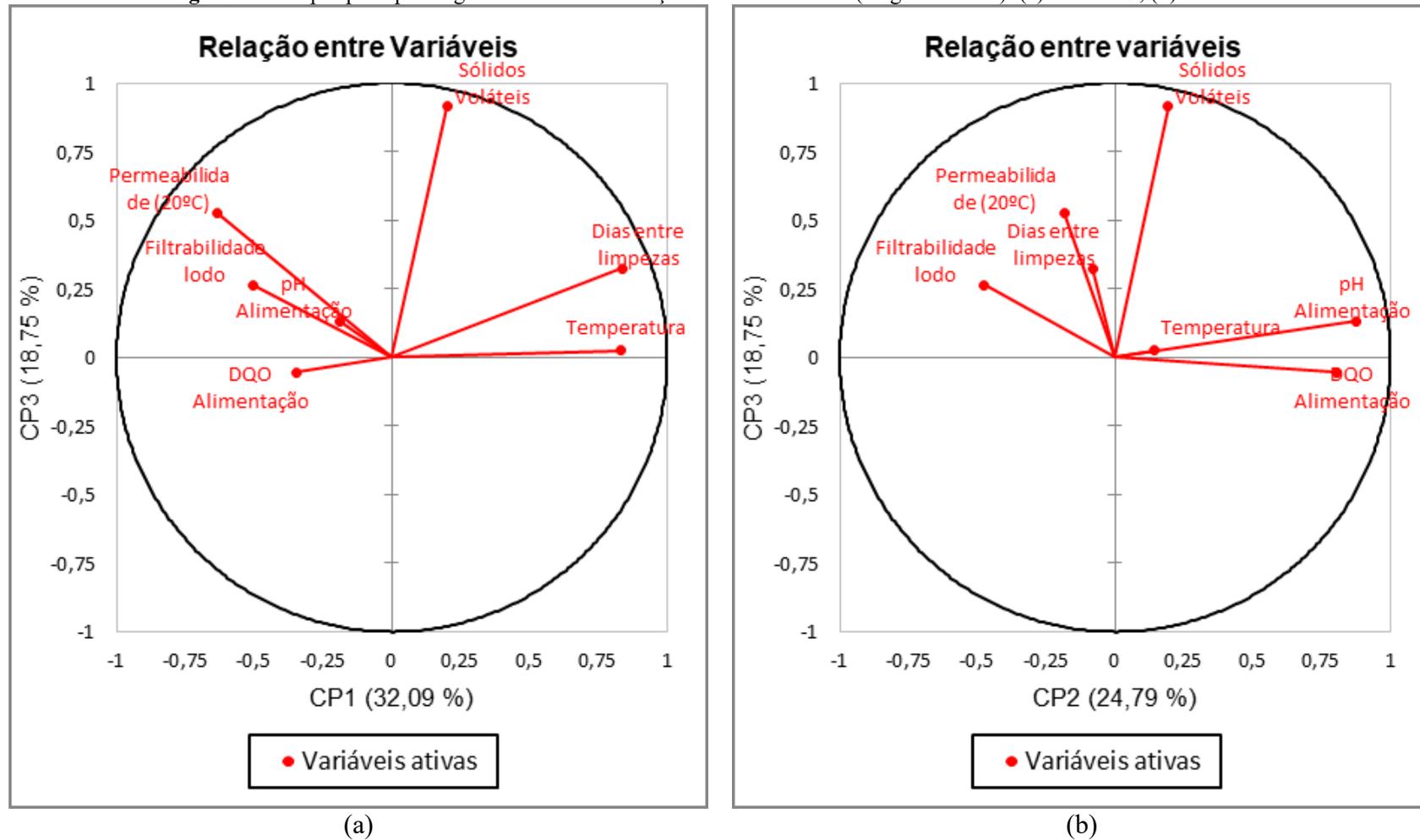
A permeabilidade da membrana foi positivamente correlacionada com a filtrabilidade do lodo por terem seus vetores no mesmo sentido e direção, significando que quanto maior a filtrabilidade do lodo, há também uma maior permeabilidade da membrana. Esse fato foi verificado por Alkmim *et al.* (2014), que concluiu que a filtrabilidade do lodo pode ser utilizada como uma ferramenta para prever e monitorar o processo de incrustação do BRM.

Verificando os sentidos dos vetores também se percebe que a permeabilidade da membrana está negativamente relacionada com os parâmetros “dias entre limpeza”, Sólidos Voláteis e temperatura.

Com relação ao parâmetro “dias entre limpezas”, sabe-se que quanto maior o período entre limpezas, maior será o acúmulo de material na superfície da membrana (incrustação), o que ocasionará em maior resistência à filtração e, conseqüentemente, menor permeabilidade.

Concernente à concentração de sólidos suspensos voláteis, como mencionado no estudo de RNA, não há um consenso do efeito dessa variável na incrustação de membranas em BRM, principalmente devido à complexidade envolvida na composição da fração sólida no líquido reacional. O resultado foi oposto ao encontrado pelas análises de sensibilidade no estudo de RNA. Esse fato pode ser explicado pela baixa correlação do parâmetro com os CPs (1 e 2) como pode ser observado pela Tabela 6 e pelo pequeno tamanho do vetor no gráfico, sendo necessário, para uma análise mais completa, a verificação da influencia em outros CPs. Dessa forma, construiu-se e avaliou-se a relação entre as variáveis (cargas fatoriais) entre os outros CPs (1 e 3; 2 e 3) (Figura 21).

Figura 21 - Mapas perceptuais gerados via ACP –relação entre as variáveis (cargas fatoriais): (a) CP1xCP3; (b) CP1xCP2



Avaliando-se os CPs 2 e 3, verifica-se que os resultados corroboram os resultados encontrados pelas análises de sensibilidade, nos quais observa-se que o aumento da concentração de sólidos suspensos voláteis contribui para uma melhor permeabilidade operacional da membrana. Esse fato, como discutido anteriormente, pode estar relacionado ao fato de que os sólidos suspensos, em sua maioria flocos microbianos, podem formar no BRM uma membrana dinâmica na superfície da membrana de microfiltração. Pequenas partículas como partículas orgânicas solúveis, podem diminuir a permeabilidade da membrana por adsorção direta na superfície ou dentro dos poros da membrana quando chegam diretamente à membrana sem nenhuma interrupção. Entretanto, quando partículas maiores como flocos bacterianos estão presentes em maior quantidade no lodo, a camada de microrganismos irá se acumular na superfície da membrana, o que faz com que surja a denominada membrana dinâmica, que ocasionará uma barreira maior, com diminuição efetiva dos poros, podendo ser comparada com os poros de uma membrana de ultrafiltração, evitando assim a incrustação da membrana por entupimento dos poros dessa (LEE *et al.*, 2001).

A temperatura apresentou correlação negativa em relação à permeabilidade da membrana. Esse parâmetro possui grande influência na formação da microbiota do lodo biológico, interferindo diretamente na produção de SMP e EPS que são uns dos parâmetros mais responsáveis pela incrustação da membrana (MA *et al.*, 2013). Nos dados em estudo, não se tem uma grande variabilidade da temperatura para se ter conclusões mais objetivas sobre esse parâmetro.

Analisando conjuntamente as Figura 20(b) e (c), é possível verificar as relações entre o tempo de monitoramento e as variáveis. Para auxiliar na interpretação, a Tabela 7 apresenta as medianas dos parâmetros ao longo do monitoramento.

Tabela 7 - Medianas anuais das variáveis em estudo

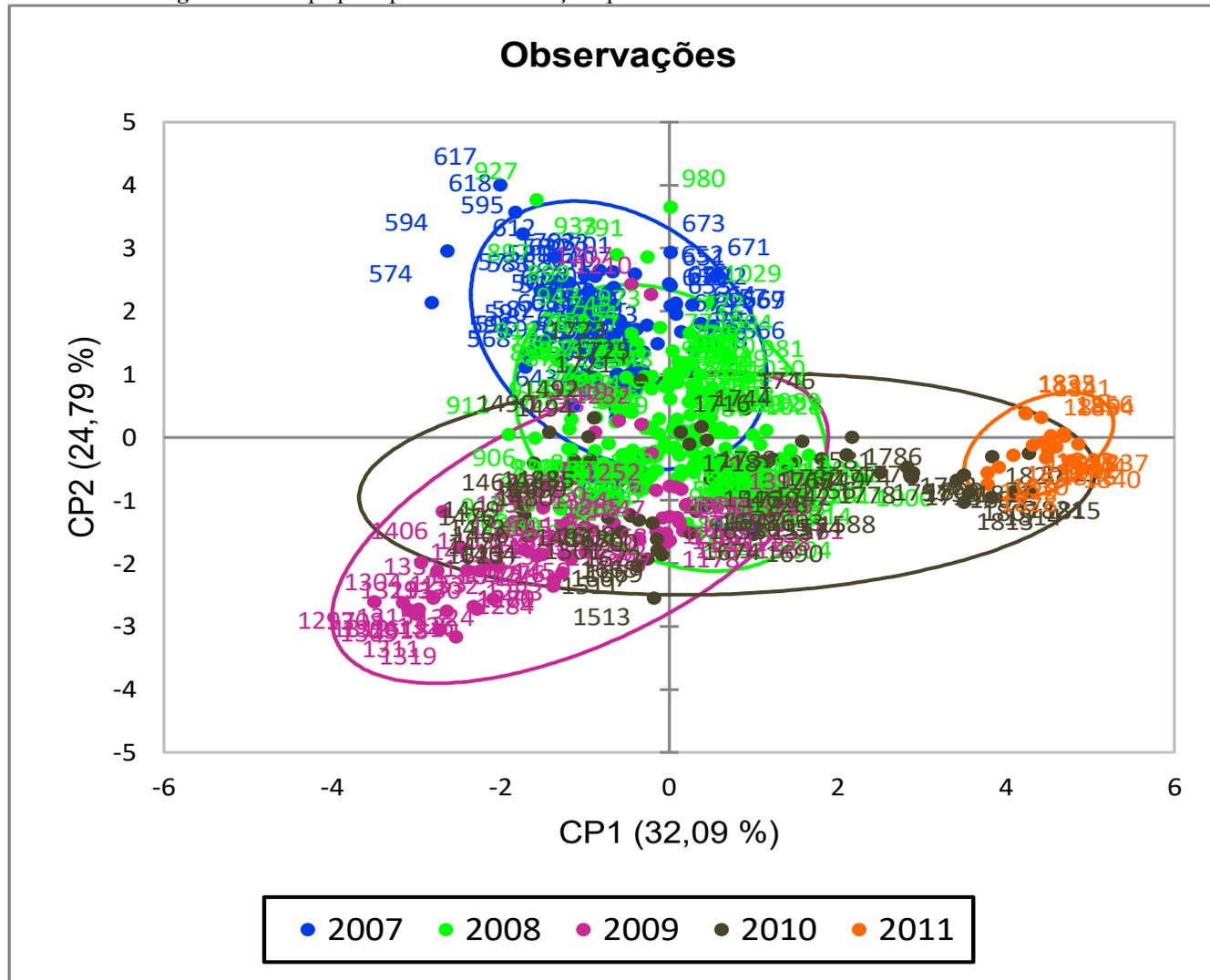
	2007	2008	2009	2010	2011
--	------	------	------	------	------

Filtrabilidade (mL/5min)	12,0	10,0	19,0	11,5	6,0
SSV (mg/L)	9062,5	5450,0	8000,0	7500,0	12050,0
pH_{alim}	9,5	7,8	7,3	7,3	7,4
DQO_{alim} (mg/L)	803,2	601,1	376,6	412,6	306,4
Temperatura (°C)	29,5	30,7	24,0	30,4	44,3
Dias entre limpezas (d)	11	14	7	50	145
Permeabilidade_{20 °C} (L.h⁻¹.m².bar⁻¹)	168,38	122,84	217,27	132,71	69,18

Observa-se que, nos últimos anos de monitoramento (2010 e 2011), pelos mapas perceptuais, tem-se uma maior influência da variável “*dias entre limpezas*” no processo, indicando que o valor dessa variável foi maior. Esse fato foi comprovado pelos valores das medianas nesse período (Tabela 7). Esse ocorrido pode estar associado ao aumento da resistência de incrustação irreversível da membrana ao longo de seu uso. Verificando que a permeabilidade tem sentido contrário a esses agrupamentos, pode-se afirmar que, nesses anos, se tem menor valor desse parâmetro, o que pode ser confirmado pelos valores na Tabela 7. Esse fato pode ser ocasionado por incrustações que, devido a menor frequência de limpezas químicas da membrana, podem ter ocasionado a diminuição dessa variável.

Ainda, avaliando as Figura 20(b) e (c), observa-se alguns pontos fora das elipses de confiabilidade, indicando que essas observações, provavelmente, estão sendo influenciadas por algum fator que as fazem estar fora da operação considerada como regular do BRM. Verificam-se, principalmente, pontos nos anos de 2007 e 2008. Analisando o *biplot*, pode-se averiguar que, de acordo com os vetores das cargas, esse pontos estão sendo mais influenciados pelas variáveis DQO e pH, fato comprovado pela maior mediana dessa variáveis nesses períodos (Tabela 7). A Figura 22 mostra o gráfico de observações com os rótulos de cada ponto indicando o dia de monitoramento.

Figura 22 - Mapa perceptual das observações por ACP com rótulos dos dias de monitoramento



Verificou-se, entre os dias 574-618, pontos fora da elipse de confiança. Analisando a série histórica de monitoramento, percebe-se um aumento nesse período da concentração de DQO no efluente com mediana de 938 mg/L e atingindo valor máximo de 1617 mg/L no dia 617 de monitoramento. Ao analisar o relatório operacional do período de monitoramento, averiguou-se que houve uma falha no flotor do pré-tratamento. Esse fato implica em maior concentração de óleos e graxas e, conseqüentemente, acarreta em uma maior incrustação das membranas. Essas condições de anomalia, detectadas pela ACP, são frequentes em efluentes de refinaria, seja por falhas de processos, ou por variações resultantes da influência da composição do petróleo ou descartes de correntes específicas. Nesse contexto, o uso de ferramentas, como a ACP, que conseguem detectar essas falhas, se mostram como importante auxílio para o monitoramento do BRM, a fim de aumentar sua eficácia e auxiliar no processo global de geração e reúso do efluente.

Segundo Naessens *et al.* (2017), que realizou um estudo utilizando ACP para avaliar a PTM de um sistema de ultrafiltração, a técnica de ACP pode ser empregada em tempo real como sistema de monitoramento de incrustações, usando um modelo histórico como referência para avaliar novos ciclos de monitoramento. Cada vez que um novo ciclo é concluído, as informações podem ser transformadas no espaço de CPs e adicionadas à representação gráfica. Utilizando testes estatísticos para definir áreas de comportamento divergentes, um alarme pode ser acionado para avisar um operador ou até mesmo executar ações de controle automatizadas. Utilizando as informações completas dos perfis de monitoramento podem-se fornecer mais subsídios sobre a causa exata de uma diminuição da permeabilidade da membrana, o que pode levar a ações de mitigação de incrustação que são de fato eficazes para a recuperação da permeabilidade da membrana.

5.3.3 Conclusões

Por meio de ACP foi possível verificar as relações entre as variáveis e a permeabilidade da membrana, observando correlações positivas da permeabilidade com a filtrabilidade do lodo e negativas com “dias entre limpezas”, sólidos voláteis e temperatura. Esses resultados corroboraram outros estudos realizados anteriormente. Averiguou-se também que, ao final do tempo de monitoramento avaliado, a permeabilidade da membrana teve uma diminuição de seu valor, o que demonstra a presença de incrustações nesse período. Como consequência, nesse período de monitoramento final, há uma maior influência do parâmetro “dias entre limpezas”

sobre as observações, o que demonstra que, neste estágio, havia a necessidade de uma frequência maior de limpezas químicas.

Ao analisar os pontos de observação que estavam fora da elipse de confiança de seus grupos (anos de monitoramento), verificou-se que a ferramenta foi capaz de identificar padrões não regulares do processo, demonstrando por meio de *biplot* a possível causa dessas anomalias.

Dessa forma, conclui-se que a Análise de Componentes Principais é uma ferramenta que pode ser utilizada para o monitoramento e otimização do processo de BRM, obtendo-se uma boa análise exploratória do processo por meio de sua aplicação.

6 MONITORAMENTO DA OPERAÇÃO DE BRM ATRAVÉS DE CONTROLE ESTATÍSTICO DE PROCESSOS MULTIVARIADO

Nesta parte do estudo verificou-se a possibilidade de predição de perda da permeabilidade da membrana em BRM tratando efluente de refinaria de petróleo, a partir da redução da permeabilidade da membrana com a utilização da ferramenta estatística de controle estatístico de processos multivariado (CEP multivariado). Para isso, foi avaliado um BRM com membrana de microfiltração e configuração de placas planas no tratamento de efluente de petróleo em um período de cinco anos. Com a construção de cartas de controle multivariado T^2 e Q foi possível diagnosticar fugas da operação regular do BRM, o que ocasionariam perda da permeabilidade da membrana e conseqüentemente uma piora no processo como um todo. Detectados os pontos de falha, a utilização da metodologia de identificação das falhas consegue verificar os parâmetros que mais influenciam a fuga de controle, sendo, dessa forma, uma ferramenta útil para tomada de decisões que possam melhorar o desempenho do processo como, por exemplo, melhorias em pré-tratamentos ou adição de agentes melhoradores de permeabilidade.

6.1 Controle estatístico de processos (CEP)

O Controle Estatístico de Processos (CEP) é uma poderosa ferramenta de grande utilidade na tomada de decisões e conseqüentemente na melhoria contínua de produtos e processos. Trata-se, principalmente, da utilização de ferramentas estatísticas que detectam variabilidade, consistência, controle e melhoria de processos com a utilização de gráficos de controle. Essa ferramenta é utilizada para monitorar, detectar e prevenir falhas no comportamento do processo através de suas etapas. Na concepção e implementação de gráficos de controle, o objetivo principal é compreender as mudanças nos processos de produção, a natureza dessas mudanças e os períodos de tempo em que ocorrem. Em geral, a principal finalidade dessa ferramenta é a detecção de mudanças e identificação de possíveis causas, estabelecendo possíveis ações corretivas (RODRÍGUEZ-BORBÓN e RODRÍGUEZ-MEDINA, 2014).

O CEP teve seu início com Walter Shewhart na década de 1920. Ele enfatizou a importância de adaptar os processos de gerenciamento para criar situações lucrativas para empresas e consumidores, promovendo a utilização de gráficos de controle. A partir desse desenvolvimento inicial, a formação dos limites para os gráficos foi transformada do conceito original de limites econômicos de Shewhart para limites de probabilidade baseados na variação grupal. Assim, o

CEP tornou-se mais do que apenas a aplicação de gráficos de controle, ganhando maior aplicabilidade de monitoramento global, como em amostragem de aceitação, análise e interpretação de dados, além de gerenciamento de qualidade (RUIZ- ORDÓÑEZ, 2008).

Os gráficos de controle são uma importante técnica de monitoramento de processo, uma vez que, quando existem fontes incomuns de variabilidade, as médias da amostra são traçadas fora dos limites de controle. Este é um aviso para que seja realizada uma investigação do processo buscando eventuais falhas e assim sejam tomadas ações corretivas para remover essas fontes incomuns de variabilidade.

Os problemas dos processos modernos são altamente complexos e operam usando uma grande quantidade de amostras e variáveis, muitas vezes relacionadas entre si. Portanto, o modelo de controle deve considerar a quantidade e a estrutura de correlação entre variáveis, caracterizada pela matriz de covariância, que surge devido à relação existente entre variáveis e processos. À medida que o número de variáveis a serem monitoradas aumenta, a abordagem que visualiza as variáveis de forma independente reduz seu desempenho e passa a ser mais conveniente usar estatísticas e gráficos multivariados (CAMACHO *et al.*, 2016).

Ao extrair as informações úteis dos dados de processo, os modelos multivariados são capazes de modelar a estrutura de dependência entre as variáveis. A principal ideia da abordagem de monitoramento baseada em CEP multivariado é extrair as informações úteis do conjunto de dados original e construir estatísticas para o monitoramento. A maioria dos métodos baseados nessa metodologia pode gerenciar com sucesso variáveis de alta dimensão e correlacionadas no processo. Isso faz com que o CEP multivariado seja, atualmente, muito utilizado no monitoramento de processos industriais (GE e SONG, 2012).

Os principais objetivos do CEP multivariado são: diferenciar as causas atribuíveis e causas comuns de variação do processo, detectando as observações que não estão dentro da região operacional multidimensional normal do processo; redução de falso alarmes quando os dados correlacionados ou dependentes fazem parte do processo; monitoramento do processo de forma efetiva com um número reduzido de gráficos de controle em comparação com o controle de processo univariado; e otimização da detecção de causas atribuíveis, considerando a estrutura de dependência entre as variáveis de processo (SCHOETERS, 2016).

Os métodos de CEP multivariado mais utilizados para o monitoramento de processos são os métodos de análise por componentes principais (ACP) e os métodos de mínimos quadrados parciais (PLS). São extraídas as componentes principais (CP) das variáveis do processo e, em seguida, construídos gráficos para a estatística de T^2 de Hotelling e do erro de previsão quadrático (estatística SPE ou Q) para monitoramento de processo, sendo a construção de apenas dois gráficos de controle uma das vantagens da utilização dessa metodologia. O gráfico T^2 é baseado nas componentes principais significativas, enquanto o gráfico Q representa o erro do modelo com base nos componentes principais restantes (NIJHUIS *et al.*, 1997). A ACP e PLS podem usar a solução de alta dimensão e variáveis de processo correlacionadas e fornecer resultados de monitoramento detalhados para um processo de produção (GE e SONG, 2012).

Após a construção dos gráficos e detecção das falhas, a próxima etapa é identificar a causa do ponto fora de controle. Isso é feito examinando as contribuições absolutas feitas por cada uma das variáveis, pelas estatísticas. Uma vez que uma anomalia é detectada, as variáveis relacionadas devem ser identificadas. Este processo é chamado de diagnóstico ou detecção da falha e ajuda os analistas a identificarem a causa raiz da anomalia para que os problemas dentro do processo sejam identificados e, oportunamente, possam ser corrigidos (FLUENTE-GARCIAS *et al.*, 2018).

6.1.1 Utilização de CEP em processos de separação por membranas

A utilização de Controle Estatístico de Processos em PSM é pouco explorada na literatura. Os processos que são monitorados por essa ferramenta, geralmente, possuem monitoramento online, sendo em grande parte, processos automatizados e com maior facilidade de controle. Como os PSM possuem uma grande complexidade de interações físicas, químicas e, no caso dos BRM, biológicas, o uso de ferramentas de controle, por vezes, não é trivial.

Segundo Corbett e Pan (2002), a utilização das técnicas de controle estatístico e a análise dos gráficos de controle podem ser muito aplicáveis para o gerenciamento e monitoramento de processos ambientais, sendo ferramentas úteis para ajudar no estabelecimento de diretrizes na avaliação do desempenho real em relação aos objetivos e metas ambientais.

Kim *et al.* (2011) avaliaram a incrustação da membrana usando dados de índices dinâmicos pelo método de mínimos quadrados recursivos (RLS) e fizeram um estudo, baseado em controle estatístico de qualidade do melhor tempo de intervalo de limpeza química a ser aplicado na

membrana. A partir do cálculo de novos índices dinâmicos de incrustação pela metodologia de RLS, foram propostos gráficos de controle de CEP para determinar o tempo ótimo de limpeza química das membranas. Após traçar os gráficos de controle utilizando os dois índices dinâmicos de incrustação verificados, detectou-se tendências e características dos índices que levaram à proposição de intervalo ótimo de limpeza química da membrana.

Esfahani *et al.* (2013) estudaram como determinar o intervalo de limpeza química da membrana em processo de dessalinização da água do mar por Osmose Inversa (OI). Baseado no trabalho de Kim *et al.* (2011) após encontrar índices dinâmicos de incrustação utilizando RLS, foram propostos gráficos de controle estatístico para os índices dinâmicos de incrustação para determinar o intervalo ótimo de limpeza da membrana com base em regras pré-estabelecidas. O modelo de incrustação proposto foi calibrado pela análise de componentes principais (ACP). Os resultados experimentais em uma planta em escala industrial indicaram que o modelo de incrustação proposto e os índices de monitoramento de incrustação foram capazes de analisar o mecanismo de incrustação da membrana OI e também foram capazes de determinar os melhores intervalos de limpeza da membrana.

6.2 Materiais e métodos

6.2.1 Efluente de refinaria de petróleo

O efluente empregado no estudo foi proveniente de uma refinaria de petróleo localizada em Betim, Minas Gerais. Essa refinaria produz aguarrás, asfaltos, coque, enxofre, gasolina, GLP, óleo diesel e querosene de aviação. O efluente era encaminhado para as unidades piloto após pré-tratamento no separador água e óleo, flotação, filtro de areia e dosagem de peróxido de hidrogênio para controle da concentração de sulfeto. A caracterização do efluente se encontra na Tabela 2 (Capítulo 4). As análises foram realizadas em conformidade com as recomendações do “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA, 2012). O tempo de monitoramento total foi de cinco anos.

6.2.2 Aparato Experimental

O BRM do estudo foi composto por um tanque biológico de 8 m³ equipado com módulo de membrana submerso de PES (Kubota) com configuração de placas planas com área de filtração total de 75 m² e um tamanho médio de poro de 0,4 µm. A unidade foi configurada de acordo com a Figura 10 (Capítulo 4) e foi detalhada em Amaral *et al.* (2014).

A permeação no BRM tinha como força motriz a pressão hidrostática da coluna d'água, normalmente dada por 3,5 metros. Além disso, a unidade possuía um sistema de aeração a fim de garantir fornecimento necessário de oxigênio para o processo biológico e também para o controle de incrustações por meio do cisalhamento promovido pelo fluxo ascendente (tangencial) das bolhas de ar.

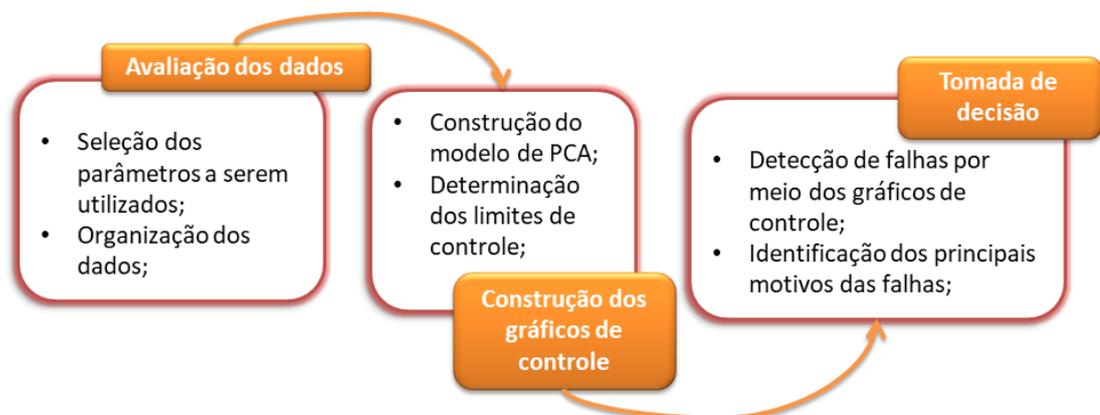
O BRM foi operado com uma taxa de carga orgânica de $13 \text{ kg DQO m}^{-3}\text{d}^{-1}$, idade do lodo de 40 dias, tempo de retenção hidráulica de 5,6 horas e vazão de ar de $45 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$.

Para manutenção do fluxo de permeado, já que o BRM foi operado com fluxo constante, era realizado um minuto de relaxamento a cada nove minutos de permeação. Em relação à limpeza química das membranas, inicialmente foi adotada limpeza de manutenção semanal com hipoclorito de sódio 5000 mg.L^{-1} por 2h e, em uma segunda fase, foi adotada apenas limpeza de recuperação com solução de hipoclorito de sódio 5.000 mg.L^{-1} por 2h, quando a permeabilidade atingia valores equivalentes a $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$. Esse valor de permeabilidade foi adotado como valor mínimo para se ter uma operação com a produção mínima de permeado de acordo com o projeto da unidade.

6.2.3 Avaliação do processo de BRM por meio de CEP multivariado

A Figura 23 mostra o diagrama esquemático das etapas metodológicas adotadas nessa parte do estudo. As etapas serão descritas posteriormente.

Figura 23 – Diagrama esquemático da aplicação de CEP multivariado para o estudo



6.2.3.1 Avaliação preliminar dos dados do BRM para a construção dos gráficos de controle

O tempo de monitoramento do BRM foi de cinco anos, de 2007 a 2011. As análises laboratoriais realizadas possuíam frequências de medições de dados com amplas variações, tendo, em determinadas datas de observações, algumas variáveis sem valor definido, os chamados dados faltantes (*missing data*) e alguns dados inconsistentes. Dessa forma, para o preparo do conjunto de dados a ser utilizado, realizou-se uma limpeza dos dados, na qual a presença de registros errôneos e dados faltantes foram verificados.

As variáveis selecionadas para essa análise foram filtrabilidade do lodo, sólidos suspensos voláteis, pH e DQO da alimentação do BRM, temperatura, dias entre limpezas e permeabilidade da membrana. A escolha desses parâmetros foi baseada em estudo anterior com o mesmo banco de dados (ALKMIM *et al.*, 2019) para efeito de comparação.

A permeabilidade da membrana foi adotada como parâmetro de controle. Dessa forma, nas datas em que a permeabilidade da membrana atingia valores inferiores a $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$, as variáveis eram consideradas como fora do procedimento de operações regulares, uma vez que, segundo o dimensionamento da unidade, esse seria o valor considerado crítico para o funcionamento do BRM.

6.2.3.2 Construção do modelo de CEP multivariado utilizando ACP

A técnica ACP transforma um conjunto de variáveis originais em um conjunto de variáveis latentes (componentes principais) que são posteriormente utilizados para calcular métricas de monitoramento multivariada, no caso em estudo, estatísticas T2 e Q. Com base na correlação espacial, pode-se explicar a maior parte da variação de dados original usando poucos componentes, reduzindo a dimensão do problema. Essas métricas são empregadas de maneira semelhante aos gráficos de controle de Shewhart (JOLLIFFE, 2002).

Para isso, o conjunto de dados coletados foi dividido em três subconjuntos. Dois deles são característicos de operações regulares, para serem usados na construção do modelo de ACP e dos limites de controle. O último subconjunto, incluindo operações regulares e irregulares, seguindo a ordem cronológica dos dados, é empregado para testes. O critério para distinguir as

operações regulares das irregulares foi o valor da permeabilidade da membrana, uma vez que valores inferiores desse parâmetro indicariam que a tecnologia não estaria atingindo um bom funcionamento, com a ocorrência de possíveis incrustações. A incrustação das membranas afeta diretamente o fluxo permeado e/ou o diferencial de pressão no sistema, implicando em maiores requisitos energéticos, maior frequência de limpeza da membrana, menor vida útil e, conseqüentemente, maior custo operacional. Dessa forma o monitoramento e, principalmente, o controle da incrustação é essencial para a viabilidade técnica e econômica do uso de BRM no tratamento de efluentes.

Os dados foram, portanto, armazenados em uma matriz $X_{n \times p}$, em que p é o número de variáveis originais e n é o número de observações. No caso em estudo, como mencionado anteriormente, as variáveis selecionadas para a análise foram filtrabilidade do lodo, sólidos suspensos voláteis, pH e DQO da alimentação do BRM, temperatura e dias entre limpezas, sendo a permeabilidade da membrana o parâmetro escolhido como controle (parâmetro pelo qual os dados seriam considerados como dentro ou fora de processos sob controle). A metodologia da construção dos gráficos de controle foi baseada em Russel *et al.* (2012).

Construção do modelo ACP

A partir do conjunto de dados de identificação (X_1) construiu-se o modelo ACP. Como existe a possibilidade de variáveis com ordens de grandeza muito díspares, foi realizado um pré-tratamento dessas para que fosse obtida uma matriz com dados padronizados. Para isso, foi necessário calcular a média (μ_i) e o desvio padrão (σ_i) de cada variável (i), obtendo-se a matriz de dados padronizada (X'_1) calculados a partir da Equação 6.1.

$$x_{i,j} = \frac{y_{i,j} - \mu_i}{\sigma_i} \quad (\text{Equação 6.1})$$

Sendo $y_{i,j}$ o valor original do dado, e $x_{i,j}$ a j -ésima observação da i -ésima variável. De posse da matriz padronizada, calcula-se a matriz de covariâncias $E_{p \times p}$:

$$E_{i,j} = cov(X_i, X_j) = [(X_i - \mu_i)^T (X_j - \mu_j)] = \sigma_{ij} \quad (\text{Equação 6.2})$$

Essa matriz dá origem ao vetor de autovalores ($\hat{\lambda}_{(p \times 1)}$) e à matriz de autovetores associados ($W_{[p \times p]}$) que descrevem a estrutura das variáveis originais. Os autovalores precisam estar organizados em ordem decrescente, uma vez que os maiores autovalores carregam maior

percentual de explicação da variância total do sistema. Grande parte da variância total dos dados originais pode ser explicada por um número $k < p$ de componentes principais. Esse percentual da variância explicada (γ) pode ser calculada conforme a Equação 6.3:

$$\gamma = \frac{\sum_{i=1}^k \hat{\lambda}_i}{\sum_{i=1}^p \hat{\lambda}_i} \times 100 \quad (\text{Equação 6.3})$$

Dessa forma, a matriz de autovetores ($W_{p \times p}$) pode ter sua dimensão reduzida para uma quantidade k de colunas. A matriz reduzida de autovetores $W_{p \times k}$ constitui o modelo ACP, característico de operações normais, dada pelo conjunto de dados originais (X_1). Esse modelo será utilizado como um sistema de detecção de falhas, conforme o objetivo proposto neste trabalho.

Determinação dos limites de controle

Um novo conjunto de dados (X_2) de operação normal é empregado no cálculo dos limites de controle. Os valores de média e desvio-padrão, bem como o modelo ACP obtido anteriormente ($\lambda \rightarrow$ vetor de auto valores e $W \rightarrow$ matriz de auto vetores), serão utilizados nesta etapa.

Novamente é feita a padronização dos dados da matriz X_2 (Equação 6.1), utilizando a média e o desvio padrão da matriz X_1 anterior.

A partir da matriz X_2 padronizada, as Componentes Principais (CP) podem ser calculadas, sendo k o número de componentes principais retido no modelo ACP:

$$CP_{n \times k} = X_{2(n \times p)} \times W_{(p \times k)} \quad (\text{Equação 6.4})$$

A seguir, com base nas k componentes principais, calcula-se a estatística T^2 de Hotelling para cada observação:

$$T^2 = \sum_{i=1}^k \frac{CP_i^2}{\hat{\lambda}_i} \quad (\text{Equação 6.5})$$

Além desse parâmetro de controle, é calculado também o resíduo Q :

$$X_{2(n \times p)}^* = CP_{n \times k} \times W_{(p \times k)}^T \quad (\text{Equação 6.6})$$

$$\text{Resíduo } (R) = X_{2n \times p} - X_{2n \times p}^* \quad (\text{Equação 6.7})$$

$$Q = \sum_{i=1}^p R^2 \quad (\text{Equação 6.8})$$

Para cada observação tem-se um valor de T^2 e de Q , que podem ser utilizados para o cálculo dos limites de controle. Para ambos os parâmetros a taxa de alarmes falsos foi equivalente a 5% dos dados de operação normal. Deste modo, os limites das cartas de controle de T^2 e Q foram dados pelo percentil 95.

Detecção de Falhas

Com o modelo ACP ($W, \hat{\lambda}$) e com os limites de controle de operação regular, um novo conjunto de dados X_3 , em que é conhecida a existência de falhas, passa pela avaliação do modelo a fim de se verificar a sua capacidade de detecção.

Mais uma vez, os dados de falha são padronizados, baseando-se na mesma média e no mesmo desvio padrão da matriz original (dados de operação regular). Na sequência calculam-se os scores, conforme a Equação 6.9:

$$CP_{(n \times k)} = X_{3(n \times p)} \times W_{(p \times k)} \quad (\text{Equação 6.9})$$

Por fim, os valores de T^2 e Q com base nas Equações 6.5 e 6.8 são calculados e apresentados em gráficos (cartas de controle multivariadas) de T^2 versus observação e de Q versus observação. A detecção da falha é dada pelos pontos acima do limite de controle de T^2 e Q .

Identificação de falhas

Métodos de identificação de falhas têm como objetivo primordial determinar quais variáveis são as mais relevantes quando há a detecção da falha (T^2 e Q acima dos limites de controle). Essas metodologias podem auxiliar na redução do tempo de recuperação do controle da operação (CHIANG *et al.*, 2001).

A abordagem específica utilizada para a identificação de falhas foram os gráficos de contribuição (*Contribution Plots*), que levam em consideração a correlação espacial entre

variáveis. Dessa forma, tem-se que, quanto maior a contribuição de determinada variável, maior é considerada a probabilidade de essa variável ser causadora da falha. Os cálculos das contribuições foram realizados com base no espaço residual, sendo relacionados, portanto, à estatística Q .

A contribuição da j -ésima variável, correspondente à i -ésima observação e calculada por:

$$c_{i,j} = \frac{(x_{oi,j} - x_{oi,j}^*)}{Q_i} \quad (\text{Equação 6.10})$$

Em que $x_{oi,j}$ é o valor padronizado da variável j na observação i , $x_{oi,j}^*$ é o valor predito pelo modelo de ACP, e Q_i é o valor da estatística Q correspondente à i -ésima observação (WESTERHUIS *et al.*, 2000)

A partir da Equação (6.8), descrita em etapas anteriores, cada elemento Q_i do vetor Q é calculado. O valor $c_{i,j}$ calculado indica o percentual de contribuição da variável j no resíduo Q_i da i -ésima observação. Dessa forma, quanto maior o valor de $c_{i,j}$, maior é a importância daquela variável j sobre o desvio da observação i .

6.3 Resultados e discussão

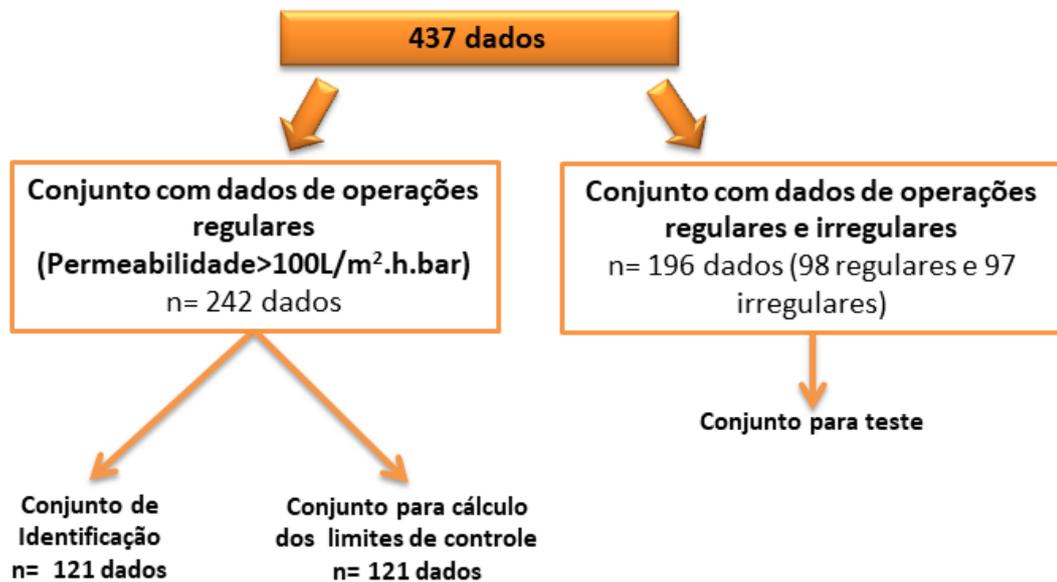
6.3.1 Avaliação preliminar dos dados do BRM para a construção dos gráficos de controle

Nos cinco anos de monitoramento foram selecionadas as datas em que houve registros de permeabilidade da membrana (parâmetro selecionado como controle). Após a verificação de dados errôneos e dados faltantes o banco de dados constituiu-se de 437 registros disponíveis para a análise.

Como mencionado na metodologia, o banco de dados foi dividido em três subconjuntos. Dois deles são característicos de operações regulares, para serem usados para identificação e cálculo de modelos de limites de controle; e o último, incluindo operações regulares e irregulares, seguindo a ordem cronológica dos dados, é empregado para testes. A partição dos dados foi realizada considerando-se o número de dados em que a permeabilidade da membrana (parâmetro escolhido como controle) foi considerada como regular (valores maiores que 100

$L.h^{-1}.m^2.bar^{-1}$) e não regular (valores menores que $100 L.h^{-1}.m^2.bar^{-1}$). Ao avaliar o banco de dados verificou-se a presença de 97 registros em que a permeabilidade da membrana estava abaixo de $100 L.h^{-1}.m^2.bar^{-1}$. Dessa forma, optou-se pela montagem do grupo teste com aproximadamente o dobro desse valor de dados, com 195 registros, sendo constituído de 97 dados irregulares e 98 dados regulares. Os dados regulares restantes foram subdivididos aleatoriamente nos dois outros grupos para a construção do modelo e limites de controle, ficando cada um desses subgrupos com um total de 121 dados cada. A Figura 24 apresenta a partição dos dados.

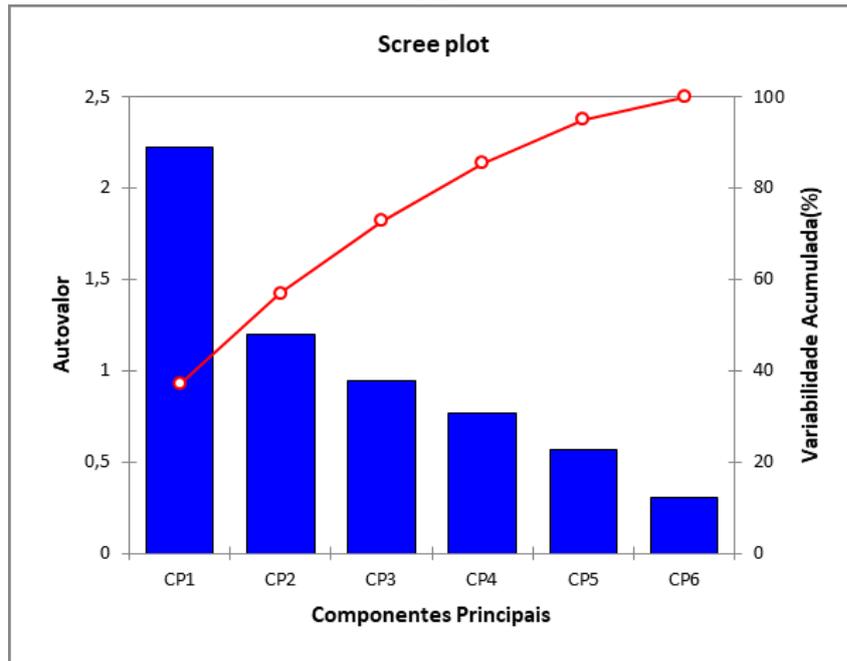
Figura 24 – Partição dos dados para realização do CEP multivariado



6.3.2 Resultados do CEP multivariado

A Figura 25 mostra os gráficos de autovalores (*Scree plot*) gerados a partir do conjunto de identificação para a constituição do modelo a ser utilizado para a construção das cartas de controle. Esse gráfico mostra a fração da variação total dos dados, conforme explicado ou representado por cada componente principal (CP). Os CPs são ordenados e, por definição, são atribuídos a um rótulo numérico, por ordem decrescente de contribuição para a variância total.

Figura 25 – Gráfico de autovalores versus componentes principais (*Scree Plot*) para a construção do modelo de ACP



A Tabela 8 mostra os resultados das variabilidades explicadas e acumuladas nos CPs.

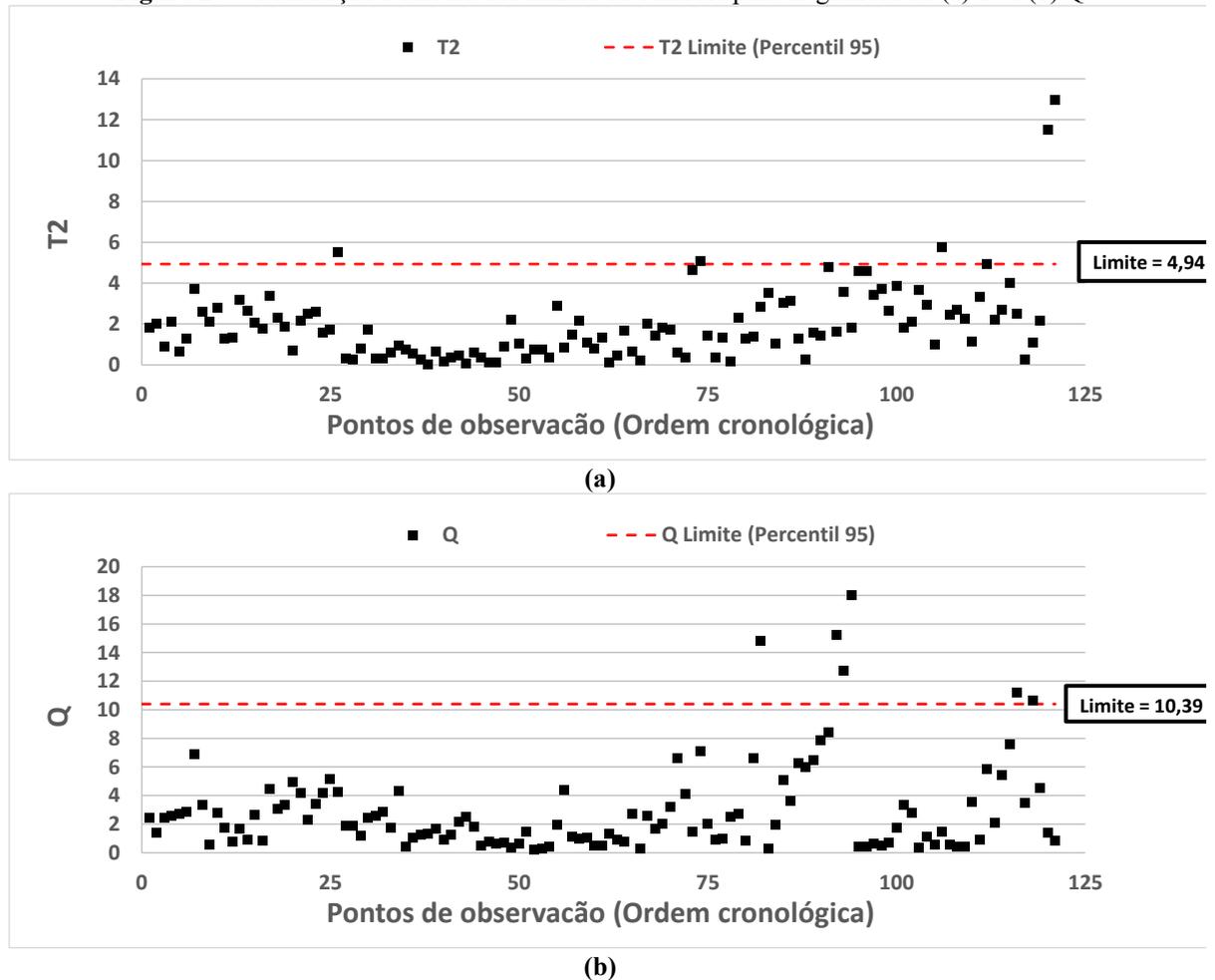
Tabela 8 – Variabilidade explicada para os componentes principais da análise de ACP para a construção do modelo

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6
Autovalor	2,2	1,2	0,9	0,8	0,6	0,3
Variabilidade (%)	37,1	19,9	15,7	12,8	9,5	5,0
% acumulada	37,1	57,0	72,7	85,5	95,0	100,0

Os CPs 1 e 2 explicam mais de 50% (57%) da variância total dos dados originais, sendo assim, esses dois primeiros, os utilizados para a construção dos limites e dos gráficos de controle.

Para a construção dos limites de controle dos gráficos de T2 e Q utilizou-se um segundo grupo de dados com observações consideradas também de operações regulares. De acordo com a metodologia, foram calculados os valores de T2 e Q utilizando-se o modelo de ACP encontrado. Para o cálculo dos limites de controle, utilizou-se um intervalo de confiança de 95%, ou seja, os limites das cartas foram calculados pelo percentil 95, acima do qual os valores seriam considerados como operação fora de controle. Os resultados dos gráficos de T2 e Q calculados para esse grupo de dados regulares para a construção dos limites de controle, bem como os valores desses limites se encontram na Figura 26.

Figura 26 – Construção e cálculo dos limites de controle para os gráficos de (a) T^2 e (b) Q

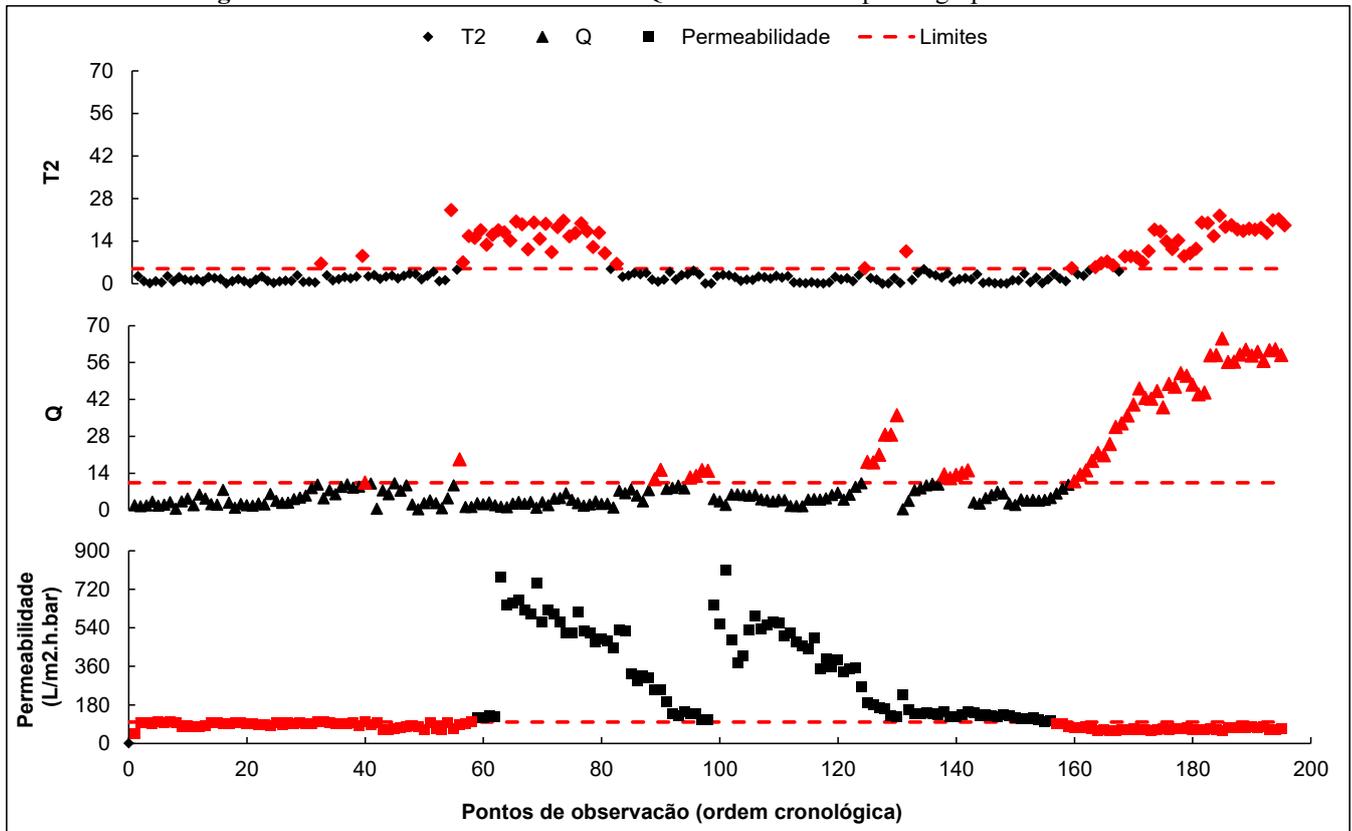


Os gráficos da Figura 26 apresentam os resultados dos valores de T^2 e Q , calculados a partir do grupo de operações regulares para cálculo dos limites, que foram calculados para a obtenção dos limites de controle a ser utilizados para a detecção das falhas. Com as métricas calculadas por esse banco de dados, foram calculados os limites de controle, apresentados nos gráficos pela linha vermelha tracejada, sendo esses iguais ao percentil 95 de T^2 e Q , consistindo, respectivamente, nos valores de 4,34 e 10,39. Esse passo da aplicação da metodologia é de extrema importância, uma vez que, os valores que estiverem acima desses limites calculados, serão considerados como pontos em que houve falha no processo.

Após a construção do modelo de PCA e do cálculo dos limites de controle, testou-se a ferramenta com o cálculo de T^2 e Q em outro banco de dados, que possuía valores considerados como regulares e irregulares, a fim de verificar se as métricas calculadas seriam capazes de detectar falhas no processo do BRM. Ressalta-se, mais uma vez, que se considerou operação fora de controle observações em que a permeabilidade foi inferior a $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$.

A Figura 27 apresenta os resultados da construção dos gráficos de controle T2 e Q para o grupo de dados de teste.

Figura 27 – Gráficos de controle de T2 e Q e Permeabilidade para o grupo de dados de teste



As falhas são detectadas quando há pontos de T2 e Q acima do limite estabelecido e que coincidam com as falhas do processo. Os pontos de observação são as datas de monitoramento que formaram cada grupo para a construção dos gráficos, sendo inseridos no gráfico em ordem cronológica. Os pontos em vermelho indicam pontos fora dos limites de controle, sugerindo falhas no processo. Pela avaliação conjunta dos gráficos de controle, pode-se verificar detecção de 45% de falhas do processo, ou seja, os gráficos de T2 e Q conseguiram identificar 45% das datas monitoradas nas quais a permeabilidade foi inferior a $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$, o que indica que a operação do BRM não estava dentro do considerado como operação regular nessas ocorrências.

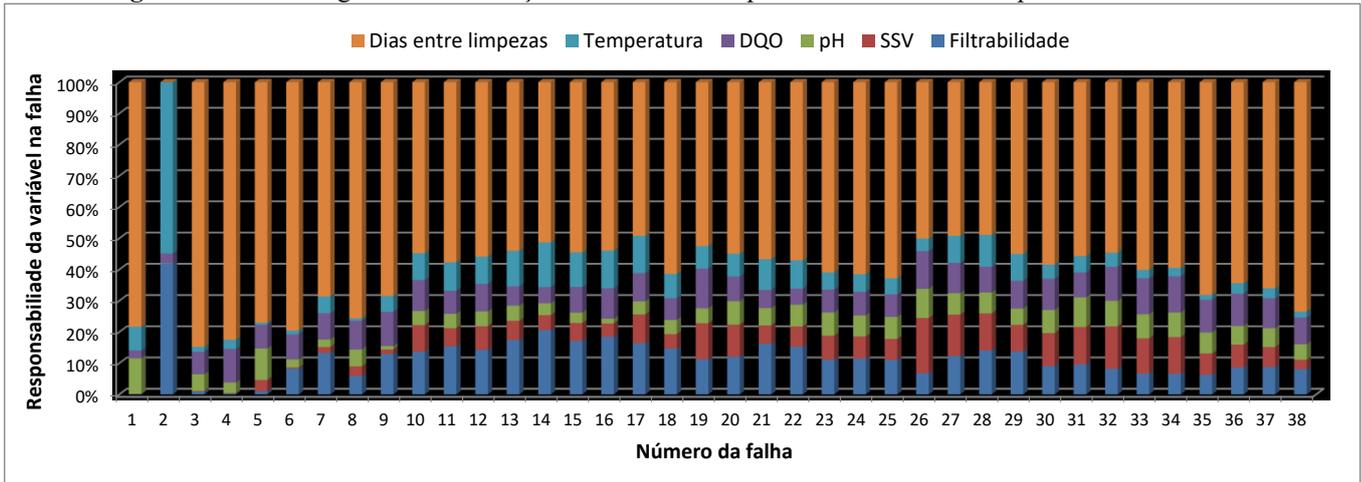
Observa-se, pela Figura 27, que, nos primeiros pontos de monitoramento da permeabilidade, os gráficos de controle multivariados não conseguiram identificar as falhas relacionadas à permeabilidade, havendo também alguns alarmes falsos (detecção de falhas pelos gráficos de

controle quando a permeabilidade apresentava valores maiores que $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$). Esse acontecimento pode estar relacionado ao fato de que as variáveis selecionadas para detectar as falhas não foram suficientes para explicar o comportamento da permeabilidade da membrana durante esse período, sendo necessária a inserção de outras variáveis no estudo.

Em contraponto, observa-se que, no final dos pontos de observação (a partir da observação 160 até a 198 → falhas presentes no intervalo de monitoramento entre os dias 1770-1858), as cartas de controle conseguiram identificar 100% das falhas relacionadas à permeabilidade. Esse fato indica que as métricas de T2 e Q conseguiram detectar com confiabilidade as falhas no processo dadas pela perda da permeabilidade no período final do monitoramento do BRM, sugerindo que as métricas de monitoramento são sensíveis a mudanças nas variáveis originais. Portanto, podem ser usadas para indicar uma piora na permeabilidade da membrana causada por alterações nas características da alimentação do BRM e no líquido reacional. Dessa forma tem-se uma boa ferramenta em relação ao monitoramento da permeabilidade da membrana. Esse controle de operação mais eficiente pode levar a uma melhoria no desempenho do BRM.

Além da detecção de falhas no processo, é possível fazer a identificação dos parâmetros que contribuem para essas falhas pela metodologia de *contribution plot*. Dessa forma, é possível intervir de maneira prática ao processo, atuando para eliminar o fator que possa estar ocasionando a falha. Pela metodologia aplicada, em que há a consideração de falhas obtidas pela métrica Q, obteve-se as contribuições para cada falha detectada.

A partir dos pontos de falhas detectados no processo, calculou-se as percentagens de contribuição das variáveis que foram utilizadas para o cálculos das métricas de T2 e Q (Figura 28).

Figura 28 – Porcentagens de contribuição de cada variável para as falhas detectadas pelas cartas de controle

De todas as falhas detectadas, em apenas um ponto, o principal parâmetro responsável pela fuga do controle não foi “*dias entre limpezas*”, resultado esse que corrobora a importância desse parâmetro sobre a permeabilidade da membrana. Como verificado em estudo anterior de RNA e análise de sensibilidade (ALKMIM *et al.*, 2019) e de ACP, esse é um dos parâmetros que mais demonstrou influência sobre a previsão da permeabilidade da membrana.

A partir desse resultado, pode-se afirmar que seria necessária a limpeza química da membrana para que a permeabilidade voltasse a ter valores considerados como regulares. Considerando o resultado obtido, e visto que as fugas de controle se concentraram no final do período de monitoramento, pode-se afirmar que, com o decorrer do tempo de funcionamento do BRM, houve uma necessidade maior de limpezas químicas. Uma maior frequência de limpezas contribuiria para manter a permeabilidade da membrana com a retirada de possíveis incrustações que estariam fazendo com que o processo estivesse fora do controle.

A limpeza química é uma parte essencial da operação em BRM, influenciando expressivamente no desempenho da membrana. Porém, segundo Wang *et al.* (2014), a limpeza em BRM não é adequadamente aplicada devido a alguns fatores como a dificuldade na compreensão dos mecanismos de incrustação das membranas, a complexa relação com os parâmetros operacionais e características físico-químicas e biológicas, os protocolos de limpeza que, geralmente, são indicados pelos fabricantes da membrana, não levando em consideração a identificação do momento exato para a limpeza. Além disso, limpezas químicas mais frequentes implicam em queda de produção, uma vez que durante a realização da limpeza não há produção de permeado. Ademais, um maior tempo de exposição aos agentes de limpeza pode

acelerar os danos às membranas, o que ocasiona na diminuição sua vida útil. Logo, ferramentas que possam permitir a definição da frequência de limpezas químicas são extremamente necessárias para um bom desempenho da tecnologia de BRM.

6.4 Conclusões

Técnicas multivariadas de controle estatístico de processos são promissoras para o monitoramento e a melhoria das operações de BRM, uma vez que são capazes de detectar eventos anormais.

Pode-se verificar, pelos resultados encontrados, a detecção de 45% de falhas do processo, ou seja, os gráficos de T2 e Q conseguiram identificar 45% das datas monitoradas do grupo de teste nas quais a permeabilidade da membrana foi inferior a $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$. Em alguns períodos de monitoramento, constatou-se que os gráficos de controle não conseguiram identificar com precisão as falhas no processo, indicando a necessidade de inserção de outras variáveis ao CEP que possam explicar o comportamento da permeabilidade nesses pontos. Em contraponto, no período final de monitoramento, as cartas de controle conseguiram detectar 100% das falhas, indicando que as métricas de monitoramento T2 e Q são sensíveis às mudanças nas variáveis originais e, portanto, podem ser usadas para indicar uma piora na permeabilidade da membrana causada por alterações nas características do BRM, no líquido reacional e também na operação do processo.

Verificou-se, também, que a metodologia foi capaz de identificar os parâmetros que foram responsáveis pelas falhas, sendo o parâmetro “dias entre limpezas” o que mais influenciou nas falhas do processo. Esse fato apontou a necessidade e importância de ferramentas que possam indicar frequências de limpeza de maneira mais eficaz, possibilitando, dessa forma, atrelar a retirada de incrustações e o aumento da vida útil da membrana.

Assim, a utilização da ferramenta estatística de CEP multivariado, permite tomadas de decisão mais racionais no que concerne ao processo de BRM, contribuindo para reduzir as flutuações de permeabilidade e melhorar a eficiência da tecnologia em escala real.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A tecnologia de Biorreatores com Membranas (BRM) vem sendo implementada em larga escala no processo de tratamento de efluentes municipais e industriais com resultados promissores na remoção de poluentes, com possibilidade de reúso do efluente. Porém a ocorrência de incrustações que reduzem o fluxo através da membrana vem limitando o uso desse processo, principalmente no caso de tratamento de efluentes industriais que, devido a altas variações de carga, tendem a ter esse problema amplificado.

A incrustação apresenta-se como um aumento da resistência à filtração, ocasionando um acréscimo da demanda energética, devido à necessidade de aumento da pressão para se manter o fluxo de permeado constante. Além disso, também para a manutenção do fluxo, há a necessidade de remoção das incrustações com maior necessidade de frequência de limpezas químicas, o que, conhecidamente, traz danos irreversíveis à membrana, diminuindo consideravelmente sua vida útil. Todas essas questões trazem consigo uma grande limitação do uso dessa tecnologia em larga escala, aumentando o custo operacional, concernente ao aumento de gastos energéticos e trocas de membranas.

Devido a esses fatores, faz-se necessário estudos que avaliem o controle e mitigação de incrustações, fomentando a melhoria do desempenho do processo e conseqüentemente maior vida útil da membrana. O aprofundamento da análise dos mecanismos envolvidos tem como finalidade evitar a ocorrência dos processos que trarão danos à eficiência ótima da tecnologia. Os parâmetros que trazem impacto na ocorrência de incrustações podem ser agrupados, portanto, em: características da membrana, propriedades do lodo biológico, condições operacionais e propriedades intrínsecas do efluente a ser tratado. A aplicação de ferramentas estatísticas avançadas, como por exemplo, Redes Neurais Artificiais (RNA), Análise de Componentes Principais (ACP) e Controle estatístico de processos multivariado (CEP), tornam-se fundamentais para o entendimento e exploração dos processos envolvidos nessa tecnologia pois podem decifrar de forma mais realística o comportamento dos processos envolvidos.

Nesse contexto o trabalho desenvolvido visou o monitoramento e controle pelo conhecimento das interações entre os parâmetros operacionais e analíticos de entrada e saída em planta piloto de BRM presente em uma indústria de refinaria de petróleo, verificando maneiras de otimização do processo e, dessa forma, minimizando as limitações operacionais do uso da tecnologia em escala real.

A ferramenta de RNA e análises de sensibilidade, demonstrou que parâmetros analíticos e operacionais de um BRM podem influenciar de forma expressiva na permeabilidade da membrana e conseqüentemente no bom funcionamento da tecnologia. Para isso, estudou-se um BRM tratando efluente de refinaria de petróleo em um período de cinco anos, verificando através de RNA a predição da permeabilidade da membrana e como esses parâmetros poderiam influenciar de maneira significativa nessa predição.

Utilizando como parâmetros de entrada da RNA os parâmetros filtrabilidade do lodo, SSV, pH da alimentação, DQO da alimentação, temperatura e dia entre limpezas, foi possível fazer a predição do parâmetro permeabilidade da membrana. Utilizando-se tipo de rede com arquitetura *feedforward* de camadas múltiplas (MLP), a rede alcançou ajuste de $R=0.96$, o que indicou boa capacidade de generalização do modelo para a permeabilidade segundo os parâmetros propostos pela entrada.

A fim de se conhecer as relações e influências entre os parâmetros de entrada na predição da permeabilidade, realizaram-se diferentes metodologias de análise de sensibilidade, sendo essas: Algoritmo de Garson, *R2-based metric* e método de perfil de Lek. Os resultados demonstraram que os parâmetros que mais influenciaram na predição da permeabilidade da membrana foram SSV e dias entre limpezas. Através da metodologia de Olden, verificou-se que o aumento de SSV causaria uma melhora na permeabilidade da membrana e, conseqüentemente evitaria sua incrustação. Esse resultado pode ser devido à formação de uma camada dinâmica na superfície da membrana de microfiltração o que protegeria a membrana da ocorrência de incrustação por bloqueio de poros.

Sendo SSV um dos parâmetros que demonstrou possuir grande influência sobre a permeabilidade da membrana de acordo com as análises de sensibilidade, executou-se uma maior investigação sobre esse parâmetro. Para isso, realizaram-se as análises de sensibilidade pelo método do perfil de Lek em dois conjuntos de dados: com menores concentrações ($SSV < 7100$ mg/L) e maiores concentrações ($SSV > 7100$ mg/L). A partir dos resultados encontrados, percebe-se que o comportamento e dinâmica do BRM variam de acordo com as diferentes concentrações de sólidos presentes no processo, o que corrobora as conclusões discrepantes encontradas nos estudos que avaliam a influência da concentração de sólidos na incrustação da membrana em BRM. Em menores concentrações de sólidos, verifica-se melhora da permeabilidade com a presença dos sólidos, um resultado oposto do que quando se tem maiores concentrações de sólidos. Esse fato indica que, provavelmente, quando se tem menores

concentrações de sólidos, tem-se uma maior contribuição do mecanismo de incrustação por bloqueio de poros. Dessa forma, o aumento da concentração de sólidos contribuirá para a formação de uma membrana dinâmica que irá protegê-la desse tipo de incrustação interna por componentes macromoleculares. Entretanto, para maiores concentrações de SSV, o maior acúmulo de sólidos na membrana resultará no aumento da incrustação por formação de torta sobre a superfície da membrana, fazendo com que haja uma diminuição da permeabilidade e, conseqüentemente, resultando em um incremento da resistência global do sistema.

Os mapas perceptuais gerados por ACP permitiram avaliar as relações entre as variáveis, ilustrando as correlações dessas com a permeabilidade da membrana. Além disso, foi possível avaliar quais parâmetros estão influenciando mais o processo no decorrer do tempo, além da possibilidade de se verificar pontos em que o processo sofre alguma alteração causando instabilidade. Verificou-se que a limpeza química da membrana teve grande influência na permeabilidade nos anos finais de monitoramento, fato que pode ser inferido pelo aumento da resistência pela presença de incrustações irreversíveis na membrana. Avaliando-se os o processo, verificou-se pontos fora de operação regular do BRM, indicando que é possível se fazer o monitoramento do processo usando essa ferramenta.

Utilizando-se CEP multivariado, construiu-se cartas de controle T2 e Q, nas quais foi possível detectar falhas no processo e identificar as variáveis responsáveis por essas falhas. As métricas foram capazes de detectar 46% das falhas que foram consideradas quando a permeabilidade atingia valores abaixo de $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$. Avaliando-se as métricas no período final de monitoramento, essas foram capazes de identificar 100% das falhas ocasionadas na permeabilidade pelas variáveis propostas, sugerindo que os gráficos de monitoramento foram sensíveis a mudanças nas variáveis originais. Verificando as variáveis responsáveis pelas falhas detectadas no processo, observou-se que, em quase todas fugas de controle, o parâmetro responsável pela falha foi intervalo entre limpezas, indicando a importância de uma ferramenta para se otimizar a frequência desse parâmetro para um bom funcionamento do BRM.

Com os estudos realizados, verificou-se que a partir da aplicação de ferramentas estatísticas obteve-se uma melhor e aprofundada compreensão dos efeitos das variáveis no processo e em sua eficiência. Com distintas ferramentas estatísticas foi possível verificar diferentes formas de monitoramento da tecnologia.

- **RNA e análise de sensibilidade** – Possibilitaram realizar uma análise ampla do problema da incrustação verificando quais parâmetros influenciam mais na permeabilidade da membrana;
- **ACP** – Permitiu uma análise exploratória das relações dos parâmetros com a permeabilidade da membrana, além de identificar possíveis comportamentos anômalos durante o tempo de monitoramento;
- **CEP Multivariado** – Possibilitou a detecção de falhas no processo e identificação das principais causas com a possibilidade de monitoramento em tempo real, permitindo intervenção imediata para a melhoria do processo.

Em suma, é possível aperfeiçoar-se o uso da tecnologia do BRM agindo de maneira específica e apropriada para a minimização da ocorrência da incrustação por meio da exploração do processo através de ferramentas estatísticas. Assim, pode-se atuar diretamente na fonte do problema através de ações preventivas ou corretivas mais eficientes, como melhora em pré-tratamento, frequência de limpezas, medidas operacionais mais eficazes, entre outros.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Propor uma frequência ótima de limpeza química de membrana do BRM utilizando CEP multivariado.
- Avaliar diferentes escalas de BRM (laboratório, piloto e real), verificando diferenças e similaridades em seus monitoramentos através das ferramentas propostas;
- Aplicar ACP em diferentes tempos de monitoramento a fim de verificar mudanças nas relações entre as variáveis;
- Fazer um estudo com BRM em monitoramento para verificar o processo, por meio de CEP multivariado e ACP, identificando e intervindo quando forem detectados pontos fora de controle do processo;
- Prever, em função de dados operacionais do processo e eficiência de remoção de poluentes, a vida útil das membranas.
- Gerar modelos matemáticos, baseados nos resultados obtidos pelas metodologias propostas, que possam ser utilizados para melhor intervenção no processo.

9 REFERÊNCIAS

ALKMIM, A. R.; DA COSTA, P. R., AMARAL, M. C. S., NETA, L. S. F., RICCI, B. C., OLIVEIRA, S. M. A. C., CERQUEIRA, A. C.; SANTIAGO, V. M. J. The application of filterability as a parameter to evaluate the biological sludge quality in an MBR treating refinery effluent. *Desalination and Water Treatment*, v. 53, n. 6, p. 1440-1449, 2014.

ALKMIM, A. R.; DA COSTA, P. R.; MOSER, P. B.; FRANÇA NETA, L. S.; SANTIAGO, V. M.; CERQUEIRA, A. C.; AMARAL, M. C. Long-term evaluation of different strategies of cationic polyelectrolyte dosage to control fouling in a membrane bioreactor treating refinery effluent. *Environmental technology*, v. 37, n. 8, p. 1026-1035, 2016.

ALKMIM, A. R.; DA COSTA, P. R.; MOSER, P. B.; NETA, L. S. F.; SANTIAGO, V. M.; CERQUEIRA, A. C.; REIS, B. G.; AMARAL, M. C. Potential use of membrane bioreactor to treat petroleum refinery effluent: comprehension of dynamic of organic matter removal, fouling characteristics and membrane lifetime. *Bioprocess and biosystems engineering*, v. 40 12, p. 1839-1850, 2017.

ALKMIM, A. R.; DE ALMEIDA, G. M.; DE CARVALHO, D. M.; AMARAL, M. C.; OLIVEIRA, S. M. Improving knowledge about permeability in membrane bioreactors through sensitivity analysis using artificial neural networks. *Environmental technology*, p. 1-15, 2019.

ALTAŞ, L.; BÜYÜKGÜNGÖR, H. Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation. *Journal of hazardous materials*, v. 153, n. 1, p. 462-469, 2008.

ALVA-ARGÁEZ, A.; KOKOSSIS, A.C.; SMITH, R. The design of water using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition. *Chemical Engineering Journal*, 128, 33-46, 2007.

AMARAL, M. C. S. Tratamento de efluente de branqueamento de polpa celulósica empregando sistema de microfiltração conjugado com biorreator com membrana. 2009. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

AMARAL, M. C. S.; DE FRANÇA NETA, L. S.; BORGES, C. P.; CERQUEIRA, A. C.; TORRES, A. P.; FLORIDO, P. L.; SANTIAGO, V. M. J. Treatment of refinery effluents by pilot membrane bioreactors: pollutants removal and fouling mechanism investigation. *Desalination and Water Treatment*, v. 56, n. 3, p. 583-597, 2014.

AMARAL, M. C. S.; MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; ZICO, M. R., MAGALHÃES, N. C.; RICCI, B. C.; REIS, B. G. Pilot aerobic membrane bioreactor and nanofiltration for municipal landfill leachate treatment. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v. 51, n. 8, p. 640-649, 2016.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 22 ed. Washington: APHA, 2012.

ANDERSSON, F. O.; ÅBERG, M.; JACOBSSON, S. P. Algorithmic approaches for studies of variable influence, contribution and selection in neural networks. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, v. 51, n. 1, p. 61-72, 2000.

ANDRADE, E. M.; ARAÚJO, L. F. P.; ROSA, M. F.; DISNEY, W.; ALVES, A. B. Seleção dos indicadores da qualidade das águas superficiais pelo emprego da análise multivariada. *Engenharia Agrícola*, v. 27, n. 3, p. 683-690, 2007.

ANDRADE, L. H.; MENDES, F. D. S.; ESPINDOLA, J. C.; AMARAL, M. C. S. Reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor and nanofiltration: technical and economic feasibility. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 32, n. 3, p. 735-747, 2015.

ANP – Agência Nacional do Petróleo. Petróleo. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-e-derivados2/petroleo>>. Acesso em: 13 jul. 17.

AYALA, D. F.; FERRE, V.; JUDD, S. J. Membrane life estimation in full-scale immersed membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, v. 378, p. 95-100, 2011.

BARELLO, M.; MANCA, D.; PATEL, R.; MUJTABA, I. M. Neural network based correlation for estimating water permeability constant in RO desalination process under fouling. *Desalination*, v. 345, p. 101-111, 2014.

BHATTACHARJEE, N. V.; TOLLNER, E. W. Improving management of windrow composting systems by modeling runoff water quality dynamics using recurrent neural network. *Ecological modelling*, v. 339, p. 68-76, 2016.

BAYAT, M.; MEHRNIA, M. R.; HOSSEINZADEH, M., SHEIKH-SOFLA, R. . Petrochemical wastewater treatment and reuse by MBR: A pilot study for ethylene oxide/ethylene glycol and olefin units. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 25, p. 265-271, 2015.

BHATTACHARJEE, N. V.; TOLLNER, E. W. Improving management of windrow composting systems by modeling runoff water quality dynamics using recurrent neural network. *Ecological Modelling*, v. 339, p. 68-76, 2016.

BCC RESEARCH. Membrane Bioreactors: Global Markets (2015). Disponível em: <<https://www.bccresearch.com/market-research/membrane-and-separation-technology/membrane-bioreactors-global-markets-report-mst047d.html>>. Acesso em 16 jan 2018.

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

BOUHABILA, E. H.; AÏM, R. B.; BUISSON, H. Microfiltration of activated sludge using submerged membrane with air bubbling (application to wastewater treatment). *Desalination*, v. 118, n. 1-3, p. 315-322, 1998.

CABASSUD, M.; DELGRANGE-VINCENT, N.; CABASSUD, C.; DURAND-BOURLIER, L.; LAINE, J. M. Neural networks: a tool to improve UF plant productivity. *Desalination*, v. 145, n. 1, p. 223-231, 2002.

CAMACHO, J.; PÉREZ-VILLEGAS, A.; GARCÍA-TEODORO, P.; MACIÁ-FERNÁNDEZ, G. ACP-based multivariate statistical network monitoring for anomaly detection. *Computers & Security*, v. 59, p. 118-137, 2016.

CHANG, I. S.; KIM, S. N. Wastewater treatment using membrane filtration-effect of biosolids concentration on cake resistance. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 3-4, p. 1307-1314, 2005.

CHIANG, L. H.; RUSSELL, E. L.; BRAATZ, R. D. *Fault detection and diagnosis in industrial systems*. Springer-Verlag London, p. 279, 2001.

CHOI, B. G.; CHO, J.; GUEN, K. S.; MAENG, S. K. Correlation between effluent organic matter characteristics and membrane fouling in a membrane bioreactor using advanced organic matter characterization tools. *Desalination*, v. 309, n. 15, p. 74-83, 2013.

CHO, B. D.; FANE, A. G. Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor. *Journal of membrane science*, v. 209, n. 2, p. 391-403, 2002.

CICEK, N.; WINNEN, H.; SUIDAN, M. T.; WRENN, B. E.; URBAIN, V.; MANEM, J. Effectiveness of the membrane bioreactor in the biodegradation of high molecular weight compounds. *Water Research*, v. 32, n. 5, p. 1553-1563, 1998.

CORBETT, C. J.; PAN, J. N. Evaluating environmental performance using statistical process control techniques. *European Journal of Operational Research*, v. 139, n. 1, p. 68-83, 2002.

COELHO, A.; CASTRO, A. V.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA, G. L. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *Journal of hazardous materials*, v. 137, n. 1, p. 178-184, 2006.

CORNEL, P.; KRAUSE, S. Membrane bioreactors for wastewater treatment. In: *Advanced Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, New Jersey, p. 217-238, 2008.

COTE, P.; ALAM, Z.; PENNY, J. Hollow fiber membrane life in membrane bioreactors (MBR). *Desalination*, v. 288, p. 145-151, 2012.

COUTO, C. F.; MARQUES, L. S.; BALMANT, J.; DE OLIVEIRA MAIA, A. P.; MORAVIA, W. G.; AMARAL, M. C. S. Hybrid MF and membrane bioreactor process applied towards water and indigo reuse from denim textile wastewater. *Environmental Technology*, p. 1-14, 2017.

ÇINAR, Ö.; HASAR, H.; KINACI, C. Modeling of submerged membrane bioreactor treating cheese whey wastewater by artificial neural network. *Journal of biotechnology*, v. 123, n. 2, p. 204-209, 2006.

DA COSTA, P. R.; ALKMIM, A. R.; AMARAL, M. C. S.; FRANÇA NETA, L. S.; CERQUEIRA, A. C.; SANTIAGO, V. M. J. Ageing effect on chlorinated polyethylene

membrane of an MBR caused by chemical cleaning procedures. *Desalination and Water Treatment*, v. 53, n. 6, p. 1460-1470, 2015.

DAVIES, L.; GATHER, U. The Identification of Multiple Outliers. *Journal of the American Statistical Association*, 88(423), 782–792, 1993.

DE LA TORRE, T.; MOTTSCHALL, M.; LESJEAN, B.; DREWS, A.; IHEANAETU, A.; KRAUME, M. Filterability assessment in membrane bioreactors using an in-situ filtration test cell. *Water science and technology*, v. 61, n. 11, p. 2809-2816, 2010.

DE SOUZA, A. U.; FORGIARINI, E.; BRANDÃO, H. L.; XAVIER, M. F.; PESSOA, F. L. P.; SOUZA, S. G. U. Application of Water Source Diagram (WSD) method for the reduction of water consumption in petroleum refineries. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 53, n. 3, p. 149-154, 2009.

DELGRANGE, N.; CABASSUD, C.; CABASSUD, M., DURAND-BOURLIER, L.; LAINE, J. M. Neural networks for prediction of ultrafiltration transmembrane pressure–application to drinking water production. *Journal of membrane science*, v. 150, n. 1, p. 111-123, 1998 (a).

DELGRANGE, N.; CABASSUD, C.; CABASSUD, M., DURAND-BOURLIER, L.; LAINE, J. M. Modelling of ultrafiltration fouling by neural network. *Desalination*, v. 118, n. 1, p. 213-227, 1998 (b).

DELGRANGE-VINCENT, N.; CABASSUD, C.; CABASSUD, M.; DURAND-BOURLIER, L.; LAINE, J. M. Neural networks for long term prediction of fouling and backwash efficiency in ultrafiltration for drinking water production. *Desalination*, v. 131, n. 1, p. 353-362, 2000.

DEOWAN, S. A.; GALIANO, F., HOINKIS, J., JOHNSON, D., ALTINKAYA, S. A., GABRIELE, B.; HILAL, N.; DRIOLI, E.; FIGOLI, A. Novel low-fouling membrane bioreactor (MBR) for industrial wastewater treatment. *Journal of membrane science*, v. 510, p. 524-532, 2016.

DIYA'UDDEEN, B. H.; DAUD, W. M. A. W.; AZIZ, A. A. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: a review. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 89, n. 2, p. 95-105, 2011.

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*, v. 453, p. 1-11, 2014.

DREWS, A.; VOCKS, M.; IVERSEN, V.; LESJEAN, B.; KRAUME, M. Influence of unsteady membrane bioreactor operation on EPS formation and filtration resistance. *Desalination*, v. 192, n. 1-3, p. 1-9, 2006.

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

EL-NAAS, M. H.; AL-ZUHAIR, S.; ALHAIJA, M. A. Reduction of COD in refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. *Journal of hazardous materials*, v. 173, n. 1, p. 750-757, 2010.

ERSAHIN, M. E.; OZGUN, H.; TAO, Y.; VAN LIER, J. B. Applicability of dynamic membrane technology in anaerobic membrane bioreactors. *Water Research*, v. 48, p. 420-429, 2014.

ESFAHANI, I. J.; KIM, M. J.; YUN, C. H.; YOO, C. K. Proposed new fouling monitoring indices for seawater reverse osmosis to determine the membrane cleaning interval. *Journal of membrane science*, v. 442, p. 83-96, 2013.

ESTRADA-ARRIAGA, E. B.; ZEPEDA-AVILES, J. A.; GARCÍA-SÁNCHEZ, L. Post-treatment of real oil refinery effluent with high concentrations of phenols using photo-ferrioxalate and Fenton's reactions with membrane process step. *Chemical Engineering Journal*, v. 285, p. 508-516, 2016.

EVENBLIJ, H.; GEILVOET, S.; VAN DER GRAAF, J. H. J. M.; VAN DER ROEST, H. F. Filtration characterisation for assessing MBR performance: three cases compared. *Desalination*, v. 178, n. 1-3, p. 115-124, 2005.

FALLAH, N.; BONAKDARPOUR, B.; NASERNEJAD, B.; MOGHADAM, M. A. Long-term operation of submerged membrane bioreactor (MBR) for the treatment of synthetic wastewater containing styrene as volatile organic compound (VOC): Effect of hydraulic retention time (HRT). *Journal of hazardous materials*, v. 178, n. 1, p. 718-724, 2010.

FANE, A. G.; WANG, R.; JIA, Y. Membrane technology: past, present and future. In: *Membrane and Desalination Technologies*. Humana Press, p. 1-45, 2011.

FANG, H. H. P.; SHI, X. Pore fouling of microfiltration membranes by activated sludge. *Journal of membrane science*, v. 264, n. 1-2, p. 161-166, 2005.

FENU, A.; DE WILDE, W.; GAERTNER, M.; WEEMAES, M.; DE GUELDRE, G.; VAN DE STEENE, B. Elaborating the membrane life concept in a full scale hollow-fibers MBR. *Journal of Membrane Science*, v. 421, p. 349-354, 2012.

FUENTES-GARCÍA, M.; MACIÁ-FERNÁNDEZ, G.; CAMACHO, J. Evaluation of diagnosis methods in ACP-based Multivariate Statistical Process Control. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 172, p. 194-210, 2018.

FRAGA, F. A.; GARCÍA, H. A.; HOOIJMANS, C. M., MÍGUEZ, D.; BRDJANOVIC, D. Evaluation of a membrane bioreactor on dairy wastewater treatment and reuse in Uruguay. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 119, p. 552-564, 2017.

GAMBLE, A.; BABBAR-SEBENS, M. On the use of multivariate statistical methods for combining in-stream monitoring data and spatial analysis to characterize water quality conditions in the White River Basin, Indiana, USA. *Environ Monit Assess*, v. 184, n. 2, p. 845-875, 2011.

GANDER, M.; JEFFERSON, B.; JUDD, S. Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: A review with cost considerations. *Separation and Purification Technology*, v. 18, n. 2, p. 119-130, 2000.

GARSON, D. G. Interpreting neural network connection weights. *Artif. Intell. Expert* 6, 46-51, 1991.

GAUTHIER, T. D. Detecting trends using Spearman's Rank Correlation Coefficient. *Environmental Forensics*, v. 2, p. 359-362, 2001.

GE, Z.; SONG, Z. *Multivariate statistical process control: Process monitoring methods and applications*. Springer Science & Business Media, 2012.

GEVREY, M.; DIMOPOULOS, I.; LEK, S. Review and comparison of methods to study the contribution of variables in artificial neural network models. *Ecological modelling*, v. 160, n. 3, p. 249-264, 2003.

GIAM, X.; OLDEN, J. D. A new R²-based metric to shed greater insight on variable importance in artificial neural networks. *Ecological Modelling*, v. 313, p. 307-313, 2015.

GIRÃO, E. G.; ANDRADE, E. M.; ROSA, M. F.; ARAÚJO, L. F. P.; MEIRELES, A. C. M. Seleção dos indicadores da qualidade de água no Rio Jaibas pelo emprego da análise da componente principal. *Revista Ciência Agronômica*, v. 38, n. 1, p. 17-24, 2007.

GKOTSIS, P. K.; BATSARI, E. L.; PELEKA, E. N.; TOLKOU, A. K.; ZOUBOULIS, A. I. Fouling control in a lab-scale MBR system: comparison of several commercially applied coagulants. *Journal of environmental management*, v. 203, p. 838-846, 2017a.

GKOTSIS, P. K.; MITRAKAS, M. M.; TOLKOU, A. K., ZOUBOULIS, A. I. Batch and continuous dosing of conventional and composite coagulation agents for fouling control in a pilot-scale MBR. *Chemical Engineering Journal*, v. 311, p. 255-264, 2017b.

GOH, A. T. C. Back-propagation neural networks for modeling complex systems. *Artificial Intelligence in Engineering*, v. 9, n. 3, p. 143-151, 1995.

GUADIX, A.; ZAPATA, J. E.; ALMECIJA, M. C.; GUADIX, E. M. Predicting the flux decline in milk cross-flow ceramic ultrafiltration by artificial neural networks. *Desalination*, v. 250, n. 3, p. 1118-1120, 2010.

HAIR, J., JOSEPH F; ANDERSON, R. H E.; TATHAM, R. L; BLACK, W. M C. *Análise multivariada de dados*. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 593 p, 2005.

HAJIBABANIA, S.; ANTONY, A.; LESLIE, G.; LE-CLECH, P. Relative impact of fouling and cleaning on PVDF membrane hydraulic performances. *Separation and purification technology*, v. 90, p. 204-212, 2012.

HAJIBABANIA, S.; LE-CLECH, P. Ageing of porous membranes in water and wastewater treatment. *Chemeca 2011 - Engineering a Better World*: Sydney Hilton Hotel, NSW, Australia, 2011.

HAN, S. S.; BAE, T. H.; JANG, G. G.; TAK, T. M. Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 7, p. 2393-2400, 2005.

HASAN, D. B.; ABDUL AZIZ, A. R.; DAUD, W. M. A. W. Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, n. 2, p. 298-307, 2012.

HASHISHO, J.; EL-FADEL, M.; AL-HINDI, M.; SALAM, D.; ALAMEDDINE, I. Hollow fiber vs. flat sheet MBR for the treatment of high strength stabilized landfill leachate. *Waste Management*, v. 55, p. 249-256, 2016.

HAYKIN, S. *Neural Networks and Learning Machines*. 3rd ed. Pearson Prentice Hall New Jersey USA 936 pLinks. New Jersey: Pearson Prentice Hall; 2009.

HAZRATI, H.; MOGHADDAM, A. H.; ROSTAMIZADEH, M. The influence of hydraulic retention time on cake layer specifications in the membrane bioreactor: Experimental and artificial neural network modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 3, p. 3005-3013, 2017.

HESAMPOUR, M.; TANNINEN, J.; REINIKAINEN, S.; PLATT, S.; NYSTROM, M. Nanofiltration of single and mixed salt solutions: Analysis of results using principal component analysis (ACP). *Chemical Engineering Research and Design*, v. 88, n. 12, p. 1569-1579, 2010.

HOSSEINI, S. N.; MIRBAGHERI, S. A. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. *Int. J. Environ. A*, v. 28, p. 369-374, 2003.

HOU, B.; KUANG, Y.; HAN, H.; LIU, Y.; REN, B.; DENG, R.; HURSTHOUSE, A. S. Enhanced performance and hindered membrane fouling for the treatment of coal chemical industry wastewater using a novel membrane electro-bioreactor with intermittent direct current. *Bioresource Technology*, v. 271, p. 332-339, 2019.

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*, v. 323, n. 1, p. 185-192, 2008.

JACQUIN, C.; GAMBIER, N.; LESAGE, G.; HERAN, M. New insight into fate and fouling behavior of bulk Dissolved Organic Matter (DOM) in a full-scale membrane bioreactor for domestic wastewater treatment. *Journal of water process engineering*, v. 22, p. 94-102, 2018.

JANG, N.; REN, X.; CHOI, K.; KIM, I. S. Comparison of membrane biofouling in nitrification and denitrification for the membrane bioreactor (MBR). *Water science and technology*, v. 53, n. 6, p. 43-49, 2006.

JAVEED, M. A.; CHINU, K.; SHON, H. K.; VIGNESWARAN, S. Effect of pre-treatment on fouling propensity of feed as depicted by the modified fouling index (MFI) and cross-flow sampler-modified fouling index (CFS-MFI). *Desalination*, v. 238, n. 1, p. 98-108, 2009.

JEGATHEESAN, V.; PRAMANIK, B. K.; CHEN, J.; NAVARATNA, D.; CHANG, C. Y.; SHU, L. Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: a critical review. *Bioresource technology*, v. 204, p. 202-212, 2016.

JIN, L.; ONG, S. L.; NG, H. Y. Comparison of fouling characteristics in different pore-sized submerged ceramic membrane bioreactors. *Water research*, v. 44, n. 20, p. 5907-5918, 2010.

JOLIFFE, I. T. *Principal Component Analysis*. Springer, New York, 2002.

JØRGENSEN, M. K.; KEIDING, K.; CHRISTENSEN, M. L. On the reversibility of cake buildup and compression in a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, v. 455, p. 152-161, 2014.

JUDD, S.; JEFFERSON, B. *Membranes for industrial wastewater recovery and re-use*. Elsevier, 2003.

JUDD, S. *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*. 1st ed., Great Britain: Elsevier, 2006.

KENNEDY, M. D.; KAMANYI, J.; RODRÍGUEZ, S. G.; LEE, N. H.; SCHIPPERS, J. C.; AMY, G. Water treatment by microfiltration and ultrafiltration. In: *Advanced Membrane Technology and Applications*, John Wiley, New Jersey, p. 131-170, 2008.

KHAN, W. Z.; NAJEEB, I.; TUIYEBAYEVA, M.; MAKHTAYEVA, Z. Refinery wastewater degradation with titanium dioxide, zinc oxide, and hydrogen peroxide in a photocatalytic reactor. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 94, p. 479-486, 2015.

KIM, M. J.; SANKARARAO, B.; YOO, C. K. Determination of MBR fouling and chemical cleaning interval using statistical methods applied on dynamic index data. *Journal of Membrane Science*, v. 375, pp. p. 345-353, 2011.

KRZEMINSKI, P.; LEVERETTE, L.; MALAMIS, S.; KATSOU, E. Membrane bioreactors - A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects. *Journal of Membrane Science*, v. 527, p. 207-227, 2017.

LATTIN, J.; CARROLL, J. D.; GREEN, P. E. *Análise de dados multivariados*. São Paulo: Cengage Learning, p. 455, 2011.

LE-CLECH, P.; JEFFERSON, B.; JUDD, S. J. Impact of aeration, solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, v. 218, n. 1, p. 117-129, 2003.

LE-CLECH, P.; JEFFERSON, B.; JUDD, S. J. A comparison of submerged and sidestream tubular membrane bioreactor configurations. *Desalination*, v. 173, n. 2, p. 113-122, 2005.

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

LEE, J.; AHN, W.Y.; LEE C.H. Comparison of the filtration characteristics between attached and suspended growth microorganisms in submerged membrane bioreactor, *Water Research*, v. 35, p. 2435-2445, 2001.

LEE, S.; KIM, M. Fouling characteristics in pure oxygen MBR process according to MLSS concentrations and COD loadings. *Journal of membrane science*, v. 428, p. 323-330, 2013.

LEK, S.; DELACOSTE, M.; BARAN, P.; DIMOPOULOS, I.; LAUGA, J.; AULAGNIER, S. Application of neural networks to modelling nonlinear relationships in ecology. *Ecological modelling*, v. 90, n. 1, p. 39-52, 1996.

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

LI, T.; LAW, A. W. K.; JIANG, Y.; HARIJANTO, A. K.; FANE, A. G. Fouling control of submerged hollow fibre membrane bioreactor with transverse vibration. *Journal of Membrane Science*, v. 505, p. 216-224, 2016.

LIN, B.; RECKE, B.; KNUDSEN, J. K. H.; JØRGENSEN, S. B.. A systematic approach for soft sensor development. *Computers & Chemical Engineering*, v. 31, n. 5-6, p. 419-425, 2007.

LIU, Q. F.; KIM, S. H. Evaluation of membrane fouling models based on bench-scale experiments: a comparison between constant flowrate blocking laws and artificial neural network (ANNs) model. *Journal of Membrane Science*, v. 310, n. 1, p. 393-401, 2008.

LIU, Q. F.; KIM, S. H.; LEE, S. Prediction of microfiltration membrane fouling using artificial neural network models. *Separation and Purification Technology*, v. 70, n. 1, p. 96-102, 2009.

LOUSADA-FERREIRA, M. *Filterability and sludge concentration in Membrane Bioreactors*. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Delft University of Technology. Delft, p. 223, 2011.

MA, Z.; WEN, X.; ZHAO, F.; XIA, Y.; HUANG, X.; WAITE, D.; GUAN, J. Effect of temperature variation on membrane fouling and microbial community structure in membrane bioreactor. *Bioresource technology*, v. 133, p. 462-468, 2013.

MADAENI, S. S.; ESLAMIFARD, M. R. Recycle unit wastewater treatment in petrochemical complex using reverse osmosis process. *Journal of hazardous materials*, v. 174, n. 1, p. 404-409, 2010.

MAERE, T.; VILLEZ, K.; MARSILI-LIBELLI, S.; NAESSENS, W.; NOPENS, I. Membrane bioreactor fouling behaviour assessment through principal component analysis and fuzzy clustering. *Water Research*, v. 46, n. 18, p. 6132-6142, 2012.

MANLY, B. F. J. *Métodos estatísticos multivariados: uma introdução*. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 229p. 2008..

MEI, X.; QUEK, P. J.; WANG, Z.; NG, H. Y. Alkali-assisted membrane cleaning for fouling control of anaerobic ceramic membrane bioreactor. *Bioresource technology*, v. 240, p. 25-32, 2017.

MENG, F.; SHI, B.; YANG, F.; ZHANG, H. New insights into membrane fouling in submerged membrane bioreactor based on rheology and hydrodynamics concepts. *Journal of membrane science*, v. 302, n. 1-2, p. 87-94, 2007.

MENG, F.; CHAE, S. R.; DREWS, A.; KRAUME, M.; SHIN, H. S.; YANG, F. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): membrane fouling and membrane material. *Water research*, v. 43, n. 6, p. 1489-1512, 2009.

MENG, F.; ZHANG, S.; OH, Y.; ZHOU, Z.; SHIN, H. S.; CHAE, S. R. Fouling in membrane bioreactors: an updated review. *Water Research*, 114, 151-180, 2017.

MENNITI, A.; KANG, S.; ELIMELECH, M.; MORGENROTH, E. Influence of shear on the production of extracellular polymeric substances in membrane bioreactors. *Water research*, v. 43, n. 17, p. 4305-4315, 2009.

METZGER, U.; LE-CLECH, P.; STUETZ, R. M.; 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, n. 1-2, p. 180-189, 2007.

MIRBAGHERI, S. A.; BAGHERI, M.; BAGHERI, Z.; KAMARKHANI, A. M. Evaluation and prediction of membrane fouling in a submerged membrane bioreactor with simultaneous upward and downward aeration using artificial neural network-genetic algorithm. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 96, p. 111-124, 2015.

MONSALVO, V. M.; LOPEZ, J.; SOMER, M. M.; MOHEDANO, A. F.; RODRIGUEZ, J. J. Short-term fouling control by cyclic aeration in membrane bioreactors for cosmetic wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, v. 56, n. 13, p. 3599-3606, 2015.

MONTGOMERY, D. C. *Introduction to statistical quality control*. Sixth edition, John Wiley & Sons, New York, p. 754, 2009.

MOTA, V. T.; SANTOS, F. S.; AMARAL, M. C. S. Two-stage anaerobic membrane bioreactor for the treatment of sugarcane vinasse: assessment on biological activity and filtration performance. *Bioresource technology*, v. 146, p. 494-503, 2013.

MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. Springer Science & Business Media, 2nd ed. 2003.

NAESSENS, W.; MAERE, T.; GILABERT-ORIOU, G.; GARCIA-MOLINA, V.; NOPENS, I. PCA as tool for intelligent ultrafiltration for reverse osmosis seawater desalination pretreatment. *Desalination*, v. 419, n. 1, p. 188-196, 2017.

NAGAOKA, H.; AKOH, H. Decomposition of EPS on the membrane surface and its influence on the fouling mechanism in MBRs. *Desalination*, v. 231, n. 1-3, p. 150-155, 2008.

NANDI, B. K.; MOPARTHI, A.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Treatment of oily wastewater using low cost ceramic membrane: comparative assessment of pore blocking and artificial neural network models. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 88, n. 7, p. 881-892, 2010.

NG, W. J. *Industrial Wastewater Treatment*. World Scientific Publishing Company, 2006.

NIJHUIS, A.; DE JONG, S.; VANDEGINSTE, B. G. M. Multivariate statistical process control in chromatography. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 38, n. 1, p. 51-62, 1997.

NOURBAKSH, H.; EMAM-DJOMEH, Z.; OMID, M.; MIRSAEEDGHAZI, H.; MOINI, S. Prediction of red plum juice permeate flux during membrane processing with ANN optimized using RSM. *Computers and Electronics in Agriculture*, v. 102, p. 1-9, 2014.

OLDEN, J. D.; JACKSON, D. A. Illuminating the “black box”: a randomization approach for understanding variable contributions in artificial neural networks. *Ecological modelling*, v. 154, n. 1, p. 135-150, 2002.

OLDEN, J. D.; JOY, M. K.; DEATH, R. G. An accurate comparison of methods for quantifying variable importance in artificial neural networks using simulated data. *Ecological Modelling*, v. 178, n. 3-4, p. 389-397, 2004.

OTTO, M. *Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry*. John Wiley & Sons, 2016.

PAN, J. R.; SU, Y. C.; HUANG, C.; LEE, H. C. Effect of sludge characteristics on membrane fouling in membrane bioreactors. *Journal of membrane Science*, v. 349, n. 1, p. 287-294. 2010.

PAN, Z.; ZHANG, C.; HUANG, B. Using adsorbent made from sewage sludge to enhance wastewater treatment and control fouling in a membrane bioreactor. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 20, p. 9070-9081, 2016.

PAPADOKONSTANTAKIS, S.; LYGEROS, A.; JACOBSSON, S. P. Comparison of recent methods for inference of variable influence in neural networks. *Neural Networks*, v. 19, n. 4, p. 500-513, 2006.

PARK, C. H.; PARK, J. W.; HAN, G. B. Control of membrane fouling with the addition of a nanoporous zeolite membrane fouling reducer to the submerged hollow fiber membrane bioreactor. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v. 51, n. 12, p. 1024-1033, 2016.

PEPPER, D. Membrane life, capacity and costs. *Desalination*, v. 35, p. 383-396, 1980.

PHILIPPE, N.; SRICKER, A.; RACAULT, Y.; HUSSON, A.; SPERANDIO, M.; VANROLLEGHEM, P. Modelling the long-term evolution of permeability in a full-scale MBR: Statistical approaches. *Desalination*, v. 325, n. 16, p. 7-15, 2013.

POORASGARI, E.; BUGGE, T. V.; CHRISTENSEN, M. L.; JØRGENSEN, M. K. Compressibility of fouling layers in membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, 475, 65-70, 2015.

PSOCH, C.; SCHIEWER, S. Anti-fouling application of air sparging and backflushing for MBR. *Journal of Membrane Science*, v. 283, n. 1-2, p. 273-280, 2006.

QIN, J. J.; OO, M. H.; TAO, G.; KEKRE, K. A. Feasibility study on petrochemical wastewater treatment and reuse using submerged MBR. *Journal of Membrane Science*, v. 293, n. 1, p. 161-166, 2007.

RAHMAN, M. M.; AL-MALACK, M. H., Performance of a crossflow membrane bioreactor (CF-MBR) when treating refinery wastewater. *Desalination*, v. 191, n. 1, p. 16-26, 2006.

RODRÍGUEZ-BORBÓN, M. I. I.; RODRÍGUEZ-MEDINA, M. A. A. Statistical process control. In: *Lean Manufacturing in the Developing World: Methodology, Case Studies and Trends from Latin America*. Springer International Publishing, pp. 47-63, 2014.

ROSENBERGER, S.; KRAUME, M.; Filterability of activated sludge in membrane bioreactors, *Desalination*, v. 146, p ;373-379, 2002.

ROSENBERGER, S.; EVENBLIJ, H.; TE POELE, S.; WINTGENS, T.; LAABS, C. The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes-six case studies of different European research groups. *Journal of Membrane Science*, v. 263, n. 1-2, p. 113-126, 2005.

RUSSELL, E. L.; CHIANG, L. H.; BRAATZ, R. D. *Data-driven methods for fault detection and diagnosis in chemical processes*. Springer Science & Business Media, 2012.

RUIZ ORDÓÑEZ, M. L. *Multivariate Statistical Process Control and Case-Based Reasoning for Situation Assessment of Sequencing Batch Reactors*. Tese (Doutorado em Tecnologia da Informação), Universitat de Girona, p. 141, 2008.

SABIA, G.; FERRARIS, M.; SPAGNI, A. Online monitoring of MBR fouling by transmembrane pressure and permeability over a long-term experiment. *Separation and Purification Technology*, v. 122, p. 297-305, 2014.

SALEHI, E.; MADAENI, S. S.; SHAMSABADI, A. A.; LAKI, S. Applicability of ceramic membrane filters in pretreatment of coke-contaminated petrochemical wastewater: Economic feasibility study. *Ceramics International*, v. 40, n. 3, p. 4805-4810, 2014.

SALTELLI, A.; CHAN, K.; SCOTT, E. M. *Sensitivity Analysis*. Wiley Ser. Probab. Stat. New York: Wiley; 2000.

SAHOO, G. B.; RAY, C. Predicting flux decline in crossflow membranes using artificial neural networks and genetic algorithms. *Journal of Membrane Science*, v. 283, n. 1, p. 147-157, 2006.

SAROJ, D. P.; GUGLIELMI, G.; CHIARANI, D.; ANDREOTTOLA, G. Modeling and simulation of membrane bioreactors by incorporating simultaneous storage and growth

concept: an especial attention to fouling while modeling the biological process. *Desalination*, v. 221, n. 1-3, p. 475-482, 2008.

SCHMITT, F.; DO, K. U. Prediction of membrane fouling using artificial neural networks for wastewater treated by membrane bioreactor technologies: bottlenecks and possibilities. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 29, p. 22885-22913, 2017.

SCHMITT, F.; BANU, R.; YEOM, I. T.; DO, K. U. Development of artificial neural networks to predict membrane fouling in an anoxic-aerobic membrane bioreactor treating domestic wastewater. *Biochemical engineering journal*, v. 133, p. 47-58, 2018.

SHAHREZAEI, F.; MANSOURI, Y.; ZINATIZADEH, A. A. L.; AKHBARI, A. Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO₂ nanoparticles. *Powder technology*, v. 221, p. 203-212, 2012.

SHARMA, S. K.; SANGHI, R. *Wastewater Reuse and Management*. Springer Science & Business Media, New York: Springer, 2013.

SHARMA, S. *Applied multivariate techniques*. John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 509 1995.

SCHOETERS, T. *Evaluation of Control Charts Limits for ACP-based Statistical Process Control*, Dissertação (Mestrado em Estatística), Faculty of Science, KU Leuven, 2016.

SHETTY, G. R.; CHELLAM, S. Predicting membrane fouling during municipal drinking water nanofiltration using artificial neural networks. *Journal of Membrane Science*, v. 217, n. 1, p. 69-86, 2003.

SHOKROLLAHZADEH, S; AZIZMOHSENI, F.; GOLMOHAMMAD, F.; SHOKOUHI, H.; KHADEM HAGHIGHAT, F. Biodegradation potential and bacterial diversity of a petrochemical wastewater treatment plant in Iran. *Bioresource technology*, v. 99, n. 14, p. 6127-6133, 2008.

SILVA, I. N.; SPATTI, D. H.; FLAUZINO, R. A. *Redes neurais artificiais para engenharia e ciências aplicadas*. São Paulo: Artliber, p. 33-111, 2010.

SIMEONOV, V.; EINAX, J. W.; STANIMIROVA I.; KRAFT, J. Environmetric modeling and interpretation of river water monitoring data. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 374, n. 5, p. 898-905, 2002.

SINGH, K. P.; MALIK, A.; MOHAN, D.; SINHA, S. Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River (India) - a case study. *Water Research*, n. 38, p. 3980-3992, 2004.

SOLEIMANI, R.; SHOUSHTARI, N. A.; MIRZA, B.; SALAHI, A. Experimental investigation, modeling and optimization of membrane separation using artificial neural network and multi-objective optimization using genetic algorithm. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 91, n. 5, p. 883-903, 2013.

SWEITY, A.; YING, W.; BELFER, S.; ORON, G.; HERZBERG, M. pH effects on the adherence and fouling propensity of extracellular polymeric substances in a membrane bioreactor. *Journal of membrane science*, v. 378, n. 1-2, p. 186-193, 2011.

TAKHT RAVANCHI, M.; KAGHAZCHI, T.; KARGARI, A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. *Desalination*, v. 235, n. 1, p. 199-244, 2009.

THIEMIG, C. The importance of measuring the sludge filterability at an MBR—introduction of a new method. *Water Science and Technology*, v. 66, n. 1, p. 9-14, 2012.

TRUSSELL, R. S.; MERLO, R. P.; HERMANOWICZ, S. W.; JENKINS, D. Influence of mixed liquor properties and aeration intensity on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor at high mixed liquor suspended solids concentrations. *Water research*, v. 41, n. 5, p. 947-958, 2007.

URKIAGA, A.; ITURBE, D.; ETXEBARRIA, J.; AGIRRE, E. Study of the influence of different variables on membrane fouling in submerged membrane bioreactors. *Desalination and Water Treatment*, v. 56, n. 13, p. 3568-3575, 2015.

VALDERRAMA, C.; RIBERA, G.; BAHÍ, N.; ROVIRA, M.; GIMÉNEZ, T.; NOMEN, R.; LLUNCH, S.; YUSTE, M.; MARTINEZ-LLADÓ, X. Winery wastewater treatment for water reuse purpose: Conventional activated sludge versus membrane bioreactor (MBR): A comparative case study. *Desalination*, v. 306, p. 1-7, 2012.

VAN DER MAREL, P.; ZWIJNENBURG, A.; KEMPERMAN, A.; WESSLING, M.; TEMMINK, H.; VAN DER MEER, W. Influence of membrane properties on fouling in submerged membrane bioreactors. *Journal of membrane science*, v. 348, n. 1-2, p. 66-74, 2010.

VIERO, A. F.; DE MELO, T. M.; TORRES, A. P. R.; FERREIRA, N. R. The effects of long-term feeding of high organic loading in a submerged membrane bioreactor treating oil refinery wastewater. *Journal of Membrane Science*, v. 319, n. 1, p. 223-230, 2008.

XING, C.-H.; QIAN, Y.; WEN, X. H.; WU, W. Z.; SUN, D. Physical and biological characteristics of a tangential-flow MBR for municipal wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, v. 191, n. 1, p. 31-42, 2001.

YAMATO, N.; KIMURA, K.; MIYOSHI, T.; WATANABE, Y. Difference in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) caused by membrane polymer materials. *Journal of Membrane Science*, v. 280, n. 1-2, p. 911-919, 2006.

YAN, L., MA, H., WANG, B., WANG, Y., CHEN, Y. Electrochemical treatment of petroleum refinery wastewater with three-dimensional multi-phase electrode. *Desalination*, v. 276, n. 1, p. 397-402, 2011.

YANG, R.; OZER, H.; AL-QADI, I. L. Regional upstream life-cycle impacts of petroleum products in the United States. *Journal of Cleaner Production*, v. 139, p. 1138-1149, 2016.

YAVUZ, Y.; KOPARAL, A. S.; ÖĞÜTVEREN, Ü. B. Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods. *Desalination*, v. 258, n. 1, p. 201-205, 2010.

YU, Z.; SONG, Z.; WEN, X.; HUANG, X. Using polyaluminum chloride and polyacrylamide to control membrane fouling in a cross-flow anaerobic membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, v. 479, p. 20-27, 2015.

WAKE, H. Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 62, n. 1, p. 131-140, 2005.

WANG, F. H.; HAO, H. T.; SUN, R. F.; LI, S. Y.; HAN, R. M.; PAPELIS, C.; ZHANG, Y. Bench-scale and pilot-scale evaluation of coagulation pre-treatment for wastewater reused by reverse osmosis in a petrochemical circulating cooling water system. *Desalination*, v. 335, n. 1, p. 64-69, 2014.

WANG, P.; WANG, Z.; WU, Z.; ZHOU, Q.; YANG, D. Effect of hypochlorite cleaning on the physiochemical characteristics of polyvinylidene fluoride membranes. *Chemical Engineering Journal*, v. 162, n. 3, p. 1050-1056, 2010.

WANG, Z.; WU, Z. Distribution and transformation of molecular weight of organic matters in membrane bioreactor and conventional activated sludge process. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, p. 396-402, 2009.

Wang, Z.; Ma, J.; Tang, C. Y.; Kimura, K.; Wang, Q.; Han, X. Membrane cleaning in membrane bioreactors: a review. *Journal of membrane science*, v. 468, p. 276-307, 2014.

WANG, Z.; WU, Z.; TANG, S. Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor. *Water research*, v. 43, n. 9, p. 2504-2512, 2009.

WESTERHUIS, J. A.; GURDEN, S. P.; SMILDE, A. K. Generalized contribution plots in multivariate statistical process monitoring. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, v. 51, n. 1, p. 95-114, 2000.

WINGENDER, J.; NEU, T. R.; FLEMMING H. C. What are Bacterial Extracellular Polymeric Substances?. In: *Microbial Extracellular Polymeric Substances*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1999.

ZHANG, Y.; ZHANG, M.; WANG, F.; HONG, H.; WANG, A.; WANG, J.; XUEXIANG, W.; LIN, H. Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor: effect of pH and its implications. *Bioresource technology*, v. 152, p. 7-14, 2014a.

ZHANG, J.; WANG, Q.; WANG, Z.; ZHU, C.; WU, Z. Modification of poly (vinylidene fluoride)/polyethersulfone blend membrane with polyvinyl alcohol for improving antifouling ability. *Journal of Membrane Science*, v. 466, p. 293-301, 2014b.

ZHANG, M.; LIAO, B. Q.; ZHOU, X.; HE, Y.; HONG, H.; LIN, H.; CHEN, J. Effects of hydrophilicity/hydrophobicity of membrane on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor. *Bioresource technology*, v. 175, p. 59-67, 2015.

ZHAO, G.; GAO, J.; TIAN, P.; TIAN, K.; NI, G. Spatial-temporal characteristics of surface water quality in the Taihu Basin, China. *Environ Earth Sci*, v. 64, n. 3, p. 809-819, 2011.