

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

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA  
DE LATICÍNIOS POR DUAS CONFIGURAÇÕES  
DE BIORREATOR COM MEMBRANAS E  
NANOFILTRAÇÃO VISANDO O REÚSO**

**Laura Hamdan de Andrade**

**Belo Horizonte**

**2011**

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE  
LATICÍNIOS POR DUAS CONFIGURAÇÕES DE  
BIORREATOR COM MEMBRANAS E  
NANOFILTRAÇÃO VISANDO O REÚSO**

**Laura Hamdan de Andrade**

**Laura Hamdan de Andrade**

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE  
LATICÍNIOS POR DUAS CONFIGURAÇÕES DE  
BIORREATOR COM MEMBRANAS E  
NANOFILTRAÇÃO VISANDO O REÚSO**

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

Área de concentração: Meio ambiente

Linha de pesquisa: Controle da poluição

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Míriam Cristina Santos Amaral

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2011

A443t

Andrade, Laura Hamdan de.

Tratamento de efluente de indústria de laticínios por duas configurações de biorreator com membranas e nanofiltração visando o reuso [manuscrito] / Laura Hamdan de Andrade .- 2011.  
xii, 214 f., enc. : il.

Orientador: Míriam Cristina Santos Amaral.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f.200-214.

1. Meio ambiente – Teses. 2. Biorreatores – Teses. 3. Indústria de laticínios – Aspectos ambientais – Teses. I. Amaral, Míriam Cristina Santos. II. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 628(043)

*Dedico à memória de minha mãe.  
Eterno exemplo de bondade e doçura.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora Míriam pela confiança, pelo apoio, pelas oportunidades oferecidas, pelos ensinamentos e por ser um grande exemplo profissional e pessoal.

Ao Rômulo por toda ajuda, apoio, compreensão e carinho em todos os momentos.

Ao meu pai, Álvaro, e a meus irmão, Danilo, Vitor e Gustavo, pelo amor e pela confiança.

À Zetinha pelos cuidados e pelo carinho de sempre.

Aos bolsistas Gabriel, Camila, Flávia, Naiara e Jonathan pela indispensável ajuda no laboratório e pela amizade. Sem vocês não teria sido possível realizar esse trabalho.

A todos os colegas do Laboratório de Tratamento de Efluentes Industriais, pelas conversas e risadas e pelo companheirismo.

A Lucilaine, Olívia, Danusa e todos do Laboratório de Análises Instrumentais pelo apoio.

A PAM Membranas Seletivas, em especial ao Roberto Bentes, pela ajuda no fornecimento e operação do sistema.

Ao Maurício, Andréa e Karina pela ajuda quanto ao fornecimento do efluente.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

E a todos amigos e familiares que participaram de alguma forma da realização desse trabalho.

## RESUMO

A elevação dos custos de captação e tratamento de água e de lançamento de efluentes e a imposição de legislações ambientais cada vez mais restritivas têm impulsionado as indústrias a implantarem sistemas de reúso de efluentes. Apesar de representarem uma importante atividade econômica, as indústrias de laticínios são responsáveis pela geração de efluentes líquidos com alto potencial poluidor. Os sistemas convencionais usados para o tratamento desses efluentes podem apresentar diversos problemas que afetam diretamente sua eficiência, tais como baixa sedimentabilidade do lodo e sensibilidade a choques de carga. Diante dessas limitações, os biorreatores com membrana (BRM) apresentam-se como um processo promissor, pois possuem vantagens como remoção total de sólidos suspensos e produção de efluentes com elevada qualidade. Ademais, sua conjugação com a nanofiltração (NF) pode consistir em um eficiente sistema para geração de água para reúso. Dessa forma, o objetivo desse estudo foi propor uma nova rota para tratamento e reúso de efluente de indústria de laticínios constituída por BRM e NF. O trabalho foi dividido em quatro etapas: na primeira, os efluentes bruto e pós-flotação de uma indústria de laticínios foram caracterizados e o efluente que seria alimentado no BRM foi selecionado; em seguida foram determinadas as melhores condições de tempo de detenção hidráulica (TDH) e idade do lodo para o BRM em termos de eficiência de remoção de poluentes e incrustação; na terceira etapa, o desempenho de uma nova configuração de BRM, desenvolvida para que fosse capaz de proporcionar menor incrustação nas membranas, foi comparado com o de um biorreator com membranas submersas ao tanque biológico convencional; e por fim, as melhores condições operacionais para a NF do permeado do BRM foram determinadas e a viabilidade do reúso do efluente tratado final foi verificada. O efluente selecionado como alimentação do BRM foi o pós-flotação, dada sua maior biodegradabilidade. O BRM foi operado com TDHs de 7,6 e 5,6 horas e idades de lodo de 80, 60 e 25 dias, tendo sido obtidas eficiências de remoção de matéria orgânica e cor superiores a 98% para todas as condições. As condições operacionais ótimas selecionadas foram TDH de 5,6 horas e idade de lodo de 60 dias. O cisalhamento provocado no lodo pela bomba de recirculação do BRM com nova configuração teve grande efeito no crescimento da biomassa e na liberação de substâncias metabólicas. O permeado da NF apresentou qualidade para reúso e as características do concentrado permitem que o mesmo seja lançado nos corpos d'água de acordo com os parâmetros da legislação. Dessa forma, a conjugação de BRM e NF apresentou-se como uma excelente alternativa para o tratamento do efluente da indústria de laticínios possibilitando o reúso.

## ABSTRACT

Rising costs of water withdrawal and treatment and effluent discharge, added to enforcement of environmental laws, which are becoming more restrictive, are pushing industries to settle systems for water reuse. Although dairies industries represent an important economic activity, they are responsible for the generation of wastewater with high pollution potential. Conventional systems used for the treatment of these effluents may exhibit several problems that directly affect their efficiency, such as poor sludge settling properties and sensitivity to shock loads. Given these limitations, the membrane bioreactor (MBR) is presented as a promising process, because of its advantage of total removal of suspended solids and production of effluents with high quality. Moreover, its combination with nanofiltration (NF) may consist of an efficient system for generating water for reuse. Thus, the aim of this study was to propose a new route for treatment and reuse of wastewater from a dairy industry which consists of an association of MBR and NF. The research was divided into four steps: first, raw and post-flotation effluent of a dairy industry were characterized and the one that would be fed into the MBR was selected; then the best conditions of hydraulic retention time and solids retention time of the MBR were determined in terms of best pollutant removal efficiency and fouling; on the third step, the performance of a new configuration of MBR, which was developed aiming to provide less fouling, was compared with that of conventional bioreactor with membrane submerged at biological tank; and finally the better operational conditions for the nanofiltration of the permeate of the MBR were determined and the feasibility of reuse of treated effluent was verified. The effluent selected as feed of the MBR was the post-flotation, given its greater biodegradability. The MBR was operated with hydraulic retention times (HRT) of 7.6 and 5.6 hours and solids retention times (SRT) of 80, 60 and 25 days, and removal efficiencies of organic matter and color above 98% were obtained for all conditions. The optimum operational conditions selected were HRT of 5.6 hours and SRT of 60 days. The shear caused by the sludge recirculation pump of the new configuration of the BRM had a great effect on biomass growth and release of metabolic substances. The NF permeate quality is enough for reuse as boiler, cooling and cleaning water and the concentrate's characteristics allow its released in water bodies according to the parameters of legislation. Therefore, the combination of BRM and NF proved to be an excellent alternative for the treatment of effluent from the dairy industry enabling reuse.



# SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>LISTA DE FIGURAS.....</b>   | <b>VI</b> |
| <b>LISTA DE TABELAS .....</b>  | <b>X</b>  |
| <b>LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS .....</b>                                      | <b>XI</b> |
| <b>1 INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2 OBJETIVOS.....</b>  | <b>4</b>  |
| 2.1 OBJETIVO GERAL.....  | 4         |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....  | 4         |
| <b>3 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>   | <b>5</b>  |
| 3.1 PRODUÇÃO DE LEITE E LATICÍNIOS .....   | 5         |
| 3.1.1 <i>Produção de leite e laticínios no Brasil</i> .....                                | 5         |
| 3.1.2 <i>Processos produtivos das indústrias de laticínios</i> .....                       | 6         |
| 3.2 EFLUENTES LÍQUIDOS DAS INDÚSTRIAS DE LATICÍNIOS .....                                  | 8         |
| 3.2.1 <i>Geração de efluentes</i> .....  | 9         |
| 3.2.2 <i>Características</i> .....   | 12        |
| 3.2.3 <i>Tratamentos típicos aplicados aos efluentes de indústrias de laticínios</i> ..... | 15        |
| 3.3 BIORREACTORES COM MEMBRANAS .....  | 19        |
| 3.3.1 <i>Introdução</i> .....  | 19        |
| 3.3.2 <i>Operação dos BRM</i> .....  | 20        |
| 3.3.3 <i>BRM para tratamento de efluente de indústria de laticínios</i> .....              | 22        |
| 3.4 INCRUSTAÇÃO DE MEMBRANAS EM BRM.....   | 23        |
| 3.4.1 <i>Mecanismos de incrustação</i> .....   | 23        |
| 3.4.2 <i>Efeito das características do líquido reacional na incrustação</i> .....          | 24        |
| 3.4.3 <i>Efeito das condições operacionais na incrustação</i> .....                        | 33        |
| 3.4.4 <i>Controle e redução da incrustação</i> .....                                       | 40        |
| 3.5 NANOFILTRAÇÃO .....  | 45        |
| 3.5.1 <i>Introdução</i> .....  | 45        |
| 3.5.2 <i>Mecanismos de transporte e retenção</i> .....                                     | 46        |
| 3.5.3 <i>Queda do fluxo de permeado</i> .....  | 48        |
| 3.6 REÚSO DE EFLUENTES .....   | 50        |
| 3.6.1 <i>Introdução</i> .....  | 50        |
| 3.6.2 <i>Reúso industrial</i> .....  | 52        |
| <b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>   | <b>54</b> |
| 4.1 EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS .....  | 54        |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES .....   | 54        |
| 4.2.1 <i>Caracterização físico-química convencional</i> .....                              | 54        |
| 4.2.2 <i>Biodegradabilidade aeróbia</i> .....  | 55        |
| 4.2.3 <i>COT inerte a processos aeróbios</i> .....   | 56        |
| 4.2.4 <i>Distribuição de massa molar</i> .....   | 57        |
| 4.3 DETERMINAÇÃO DO EFLUENTE DE ALIMENTAÇÃO DO BRM.....                                    | 57        |
| 4.4 DESCRIÇÃO DOS BRM AVALIADOS .....  | 58        |
| 4.5 OPERAÇÃO DO BRM – ESCOLHA DAS MELHORES CONDIÇÕES OPERACIONAIS .....                    | 65        |
| 4.5.1 <i>Aclimação da biomassa</i> .....   | 65        |
| 4.5.2 <i>Determinação das melhores condições de operação</i> .....                         | 66        |
| 4.5.3 <i>Investigação dos mecanismos de remoção de poluentes</i> .....                     | 71        |
| 4.6 OPERAÇÃO DO BRM – COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DAS DUAS CONFIGURAÇÕES .....                | 71        |
| 4.7 DESCRIÇÃO DA UNIDADE DE NF .....   | 72        |
| 4.8 OPERAÇÃO DA NF - ESCOLHA DAS MELHORES CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO.....                       | 74        |
| 4.9 AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DO SISTEMA DE REÚSO PROPOSTO.....                     | 75        |
| 4.10 AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE ECONÔMICA DO SISTEMA .....                                   | 76        |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>  | <b>78</b> |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES .....   | 78        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 5.1.1    | <i>Caracterização físico-química convencional</i> .....                 | 78         |
| 5.1.2    | <i>Biodegradabilidade aeróbia</i> .....                                 | 79         |
| 5.1.3    | <i>COT inerte a processos aeróbios</i> .....                            | 80         |
| 5.1.4    | <i>Distribuição de massa molar</i> .....                                | 81         |
| 5.2      | DETERMINAÇÃO DO EFLUENTE DE ALIMENTAÇÃO DO BRM .....                    | 83         |
| 5.3      | OPERAÇÃO DO BRM – ESCOLHA DAS MELHORES CONDIÇÕES OPERACIONAIS .....     | 84         |
| 5.3.1    | <i>Aclimação da biomassa</i> .....                                      | 84         |
| 5.3.2    | <i>Determinação das melhores condições de operação</i> .....            | 88         |
| 5.3.3    | <i>Investigação dos mecanismos de remoção de poluentes</i> .....        | 134        |
| 5.4      | OPERAÇÃO DO BRM – COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DAS DUAS CONFIGURAÇÕES ..... | 146        |
| 5.4.1    | <i>Investigação da incrustação</i> .....                                | 162        |
| 5.5      | OPERAÇÃO DA NF .....  | 177        |
| 5.6      | AValiação FINAL DA ROTA DE TRATAMENTO PROPOSTA .....                    | 185        |
| 5.6.1    | <i>Qualidade do permeado e do concentrado da NF</i> .....               | 185        |
| 5.6.2    | <i>Análise econômica do sistema de reúso do permeado</i> .....          | 188        |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSÕES</b> .....   | <b>194</b> |
| <b>7</b> | <b>RECOMENDAÇÕES</b> .....  | <b>199</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS</b> .....  | <b>200</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|  |     |
|--|-----|
| Figura 3.1- Principais fontes de geração de efluentes nas usinas de leite, creme e iogurte ....  | 10  |
| Figura 3.2 - Representações de biorreatores aeróbios com módulo de membranas (a) pressurizado e (b) submerso .....   | 20  |
| Figura 3.3 - Classificação dos processos de separação por membranas.....   | 45  |
| Figura 4.1 – (a) Esquema e (b) Fotografia do biorreator com módulo de membranas submerso ao tanque biológico convencional .....  | 60  |
| Figura 4.2 – Fotografia do sistema de aeração para o tanque biológico e para a membrana do BRM convencional.....   | 61  |
| Figura 4.3 – Esquema do BRM com nova configuração.....   | 63  |
| Figura 4.4 – Ilustração do tanque de membranas do BRM com configuração inovadora .....   | 64  |
| Figura 4.5 – Fotografia da aeração aplicada no tanque biológico e na membrana durante etapa de avaliação da melhor idade de lodo.....  | 67  |
| Figura 4.6 – Fotografia da célula com a membrana de nanofiltração após recirculação do corante índigo <i>blue</i> .....  | 73  |
| Figura 4.7 - Esquema da unidade de nanofiltração .....   | 73  |
| Figura 5.1 – Resultados dos ensaios de biodegradabilidade aeróbia dos efluentes bruto e pós-flotação utilizando como inóculo lodo proveniente da própria empresa e da ETE Arrudas ....               | 79  |
| Figura 5.2 – Concentrações de (a) carboidratos, (b) proteínas e (c) DQO das frações de massa molar menor que 10 kDa, entre 10 e 100 kDa e maior que 100 kDa dos efluentes bruto e pós-flotação ..... | 82  |
| Figura 5.3 – Concentração de SSV no lodo do BRM durante a aclimação com TDH de 9,5 e 7,6 horas.....  | 85  |
| Figura 5.4 – Relação A/M durante a aclimação do BRM.....   | 86  |
| Figura 5.5 – Concentrações de (a) DQO e (b) COT e (c) cor da alimentação e do permeado do BRM durante a aclimação com TDH de 9,5 e 7,6 horas .....   | 88  |
| Figura 5.6 – Concentração de SSV no lodo, relação A/M e carga orgânica do BRM nas operações com TDH de 7,6 e 5,6 horas .....   | 89  |
| Figura 5.7 – Eficiências de remoção e concentrações de (a) DQO, (b) COT e (c) cor da alimentação e do permeado do BRM nas operações com TDH de 7,6 e 5,6 horas.....                                  | 91  |
| Figura 5.8 – Gráficos de controle estatístico de processos para a concentração de DQO no permeado do BRM durante as operações com TDH de (a) 7,6 e (b) 5,6 horas.....                                | 94  |
| Figura 5.9 - Gráficos de controle estatístico de processos para a eficiência de remoção de DQO pelo BRM durante as operações com TDH de (a) 7,6 e (b) 5,6 horas .....                                | 94  |
| Figura 5.10 - Gráficos de controle estatístico de processos para a concentração de COT do permeado do BRM durante as operações com TDH de (a) 7,6 e (b) 5,6 horas.....                               | 95  |
| Figura 5.11 - Gráficos de controle estatístico de processos para a eficiência de remoção de COT pelo BRM durante as operações com TDH de (a) 7,6 e (b) 5,6 horas.....                                | 95  |
| Figura 5.12 – Fluxo e pressão de operação do BRM.....  | 100 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 5.13 – (a) Permeabilidade da membrana com lodo e (b) relação entre a permeabilidade com lodo e a permeabilidade com água durante operação do BRM .....                                | 102 |
| Figura 5.14 – Concentração de SSV, relação A/M e carga orgânica no BRM durante as operações com idades de lodo de 80, 60 e 25 dias .....   | 103 |
| Figura 5.15 – Eficiências de remoção e concentrações de (a) DQO e (b) cor da alimentação e do permeado do BRM nas operações com idade de lodo de 80, 60 e 25 dias.....                       | 105 |
| Figura 5.16 – Gráficos de controle estatístico de processos para a concentração de DQO no permeado do BRM durante as operações com idade de lodo de (a) 80, (b) 60 e (c) 25 dias .           | 108 |
| Figura 5.17 – Gráficos de controle estatístico de processos para a eficiência de remoção de DQO pelo BRM durante as operações com idade de lodo de (a) 80, (b) 60 e (c) 25 dias .....        | 109 |
| Figura 5.18 – Fluxo de operação do BRM .....   | 113 |
| Figura 5.19 – Pressão de operação do BRM .....   | 113 |
| Figura 5.20 – Permeabilidade do BRM durante operação com idades de lodo de 80, 60 e 25 dias.....   | 115 |
| Figura 5.21 – Variações de (a) concentração e (b) concentração dividida pela quantidade de biomassa de SMP solúvel, SMP coloidal, EPS solúvel e EPS coloidal em termos de carboidratos ..... | 117 |
| Figura 5.22 – Variações de (a) concentração e (b) concentração dividida pela quantidade de biomassa de SMP solúvel, SMP coloidal, EPS solúvel e EPS coloidal em termos de proteínas .....    | 121 |
| Figura 5.23 – Variações de (a) concentração e (b) concentração dividida pela quantidade de biomassa de SMP solúvel, SMP coloidal, EPS solúvel e EPS coloidal em termos de TEP ..             | 123 |
| Figura 5.24– Concentrações de SMP solúvel, SMP coloidal, EPS solúvel e EPS coloidal em termos de COT.....  | 124 |
| Figura 5.25 – Relação carboidrato/proteína para os SMP e as EPS durante a operação do BRM .....  | 126 |
| Figura 5.26 – Medidas de fluxo crítico realizadas ao longo da operação do BRM.....   | 128 |
| Figura 5.27 – Valores de fluxo crítico, fluxo operacional e permeabilidade com lodo .....  | 129 |
| Figura 5.28 – Permeabilidade com água da membrana do BRM .....   | 130 |
| Figura 5.29 – Hidrofobicidade relativa das frações suspensa e solúvel do lodo .....  | 131 |
| Figura 5.30 – Evolução das resistências da membrana, da adsorção, de bloqueio de poros e da torta.....   | 133 |
| Figura 5.31 – Concentrações de carboidratos (a) menor 10 kDa, (b) entre 10 e 100 kDa e (c) maior que 100 kDa da alimentação, do permeado e do líquido reacional do BRM .....                 | 136 |
| Figura 5.32 – Concentrações de proteínas (a) menor 10 kDa, (b) entre 10 e 100 kDa e (c) maior que 100 kDa da alimentação, do permeado e do líquido reacional do BRM .....                    | 139 |
| Figura 5.33 – Concentrações de COT (a) menor 10 kDa, (b) entre 10 e 100 kDa e (c) maior que 100 kDa da alimentação, do permeado e do líquido reacional do BRM .....                          | 141 |
| Figura 5.34 – Valores médios de remoção biológica, retenção pela membrana e remoção global do BRM para as frações menor que 10 kDa, entre 10 e 100 kDa e maior que 100 kDa                   |     |

|  |     |
|--|-----|
| de (a) carboidratos, (b) proteínas e (c) COT para a operação durante a avaliação do melhor TDH.....  | 142 |
| Figura 5.35 – Valores médios de remoção biológica, retenção pela membrana e remoção global do BRM para as frações menor que 10 kDa, entre 10 e 100 kDa e maior que 100 kDa de (a) carboidratos, (b) proteínas e (c) COT para a operação durante a avaliação da melhor idade de lodo..... | 144 |
| Figura 5.36 – Eficiências de remoção de carboidratos, proteínas e COT do BRM e de um sistema biológico sem membranas hipotético .....  | 146 |
| Figura 5.37 – Concentração de SSV no lodo, relação A/M e carga orgânica dos BRMs (a) com nova configuração e (b) com configuração convencional de módulo de membranas submerso ao tanque biológico .....   | 148 |
| Figura 5.38 – Concentração de DQO da alimentação e do permeado dos BRMs (a) com nova configuração e (b) com configuração convencional de módulo de membranas submerso ao tanque biológico e respectivas eficiências de remoção .....   | 151 |
| Figura 5.39 – Cor real e aparente da alimentação e do permeado e eficiências de remoção dos BRMs (a) com nova configuração e (b) com configuração convencional .....   | 153 |
| Figura 5.40 – Permeabilidade com água das membranas limpas dos BRMs com nova configuração e com configuração convencional .....  | 154 |
| Figura 5.41 – Fluxo e pressão operacionais dos BRMs (a) com nova configuração e (b) com configuração convencional .....  | 157 |
| Figura 5.42 – Permeabilidade operacional dos BRMs (a) com nova configuração e (b) com configuração convencional .....  | 159 |
| Figura 5.43 – Permeabilidade com lodo dividida pela permeabilidade com água e concentração de lodo para os BRMs com nova configuração e com configuração convencional.....   | 160 |
| Figura 5.44 – Concentrações de SMP solúvel, SMP coloidal, EPS solúvel e EPS coloidal em termos de carboidratos para os BRMs (a) com nova configuração e (b) com configuração convencional.....   | 163 |
| Figura 5.45 – Concentrações no BRM com nova configuração e com configuração convencional de (a) SMP solúvel, (b) SMP coloidal, (c) EPS solúvel e (d) EPS coloidal em termos de carboidratos em relação às concentrações de biomassa.....   | 165 |
| Figura 5.46 – Concentrações de SMP solúvel, SMP coloidal, EPS solúvel e EPS coloidal em termos de proteínas para os BRMs (a) com nova configuração e (b) com configuração convencional.....  | 167 |
| Figura 5.47 – Concentrações no BRM com nova configuração e com configuração convencional de (a) SMP solúvel, (b) SMP coloidal, (c) EPS solúvel e (d) EPS coloidal em termos de proteínas em relação às concentrações de biomassa.....  | 169 |
| Figura 5.48 – Concentrações de SMP solúvel, SMP coloidal, EPS solúvel e EPS coloidal em termos de TEP para os BRMs (a) com nova configuração e (b) com configuração convencional.....  | 170 |
| Figura 5.49 – Concentrações no BRM com nova configuração e com configuração convencional de (a) SMP solúvel, (b) SMP coloidal, (c) EPS solúvel e (d) EPS coloidal em termos de TEP em relação às concentrações de biomassa .....   | 172 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 5.50 – Resistências devido (a) à membrana, (b) à adsorção, (c) ao bloqueio de poros e (d) à torta nos BRMs com nova configuração e com configuração convencional .....                    | 174 |
| Figura 5.51 – Concentração do surfactante no lodo dos BRMs com nova configuração e com configuração convencional .....   | 175 |
| Figura 5.52 - Permeabilidade com efluente e com água destilada para uma velocidade de escoamento de 7,8 m/s.....   | 177 |
| Figura 5.53 - Permeabilidade com efluente em relação à permeabilidade com água .....   | 178 |
| Figura 5.54 – Resistências da membrana e devido à incrustação interna e externa para a nanofiltração do permeado do BRM .....  | 180 |
| Figura 5.55 – Variação do fluxo de permeado com o grau de recuperação para velocidade de escoamento de 7,8 m/s e pressão de 10 bar .....   | 182 |
| Figura 5.56 – Resultados de (a) condutividade, (b) sólidos totais e (c) carbono total do permeado em função do grau de recuperação .....   | 184 |
| Figura 5.57 – Concentração de DQO, cor e sólidos totais da alimentação do BRM, permeado do BRM, concentrado da NF e permeado da NF .....   | 185 |
| Figura 5.58 – VPL do sistema em função do custo da oportunidade e da vida útil dos módulos de membrana (a) considerando a valoração ambiental e (b) não considerando a valoração ambiental ..... | 190 |
| Figura 5.59 – VPL do sistema em função do custo da oportunidade e do custo da água tratada, considerando-se a valoração ambiental e uma vida útil de membrana de 5 anos .....                    | 192 |

## LISTA DE TABELAS

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 3.1 – Valores de parâmetros físico-químicos típicos de efluentes de laticínios .....  | 13  |
| Tabela 3.2 – Algumas plantas de BRM instaladas em indústrias de laticínios .....   | 22  |
| Tabela 4.1 – Principais características dos módulos de membranas de microfiltração.....  | 58  |
| Tabela 5.1 – Valores médios, máximos e mínimos dos parâmetros físico-químicos dos efluentes bruto e pós-flotação.....  | 78  |
| Tabela 5.2 – Resultados dos ensaios de COT inerte para os efluentes bruto e pós-flotação....   | 80  |
| Tabela 5.3 – Resultados dos testes de degradação e filtração para os efluentes bruto e pós-flotação após período de 12 horas de inoculação com lodo .....                                    | 84  |
| Tabela 5.4 – Valores médios e desvios padrão das eficiências de remoção de DQO, COT e cor nas operações com TDH de 5,6 e 7,6 horas.....  | 92  |
| Tabela 5.5 – Valores médios dos principais parâmetros físico-químicos da alimentação e do permeado e eficiências de remoção do BRM .....   | 97  |
| Tabela 5.6 – Valores médios e desvios padrão das concentrações de alguns íons na alimentação e no permeado do BRM .....  | 99  |
| Tabela 5.7 – Valores médios e desvios padrão das eficiências de remoção de DQO e cor nas operações com idade de lodo de 80, 60 e 25 dias.....  | 106 |
| Tabela 5.8 – Valores médios dos principais parâmetros físico-químicos da alimentação e do permeado e eficiências de remoção do BRM .....   | 110 |
| Tabela 5.9 – Valores médios e desvios padrão das concentrações de alguns íons na alimentação e no permeado do BRM .....  | 111 |
| Tabela 5.10 –Valores de permeabilidade da membrana.....  | 132 |
| Tabela 5.11 – Valores médios e desvios padrão das eficiências de remoção de DQO, cor aparente e cor real dos BRM com nova configuração e configuração convencional.....                      | 155 |
| Tabela 5.12 – Valores médios dos principais parâmetros físico-químicos da alimentação e do permeado e eficiências de remoção dos BRMs com nova configuração e configuração convencional..... | 156 |
| Tabela 5.13 – Valores de parâmetros físico-químicos para a alimentação da NF e os permeados obtidos com diferentes velocidades de escoamento e suas respectivas retenções                    | 181 |
| Tabela 5.14 – Eficiências de remoção do BRM, da NF e da associação dos processos .....   | 185 |
| Tabela 5.15 – Padrões de lançamento de efluentes e resultados para o concentrado da NF..   | 186 |
| Tabela 5.16 – Padrões para água de resfriamento e de caldeira e valores obtidos para o permeado da NF.....   | 187 |
| Tabela 5.17 – Valor dos itens considerados para cálculo da avaliação econômica.....  | 188 |
| Tabela 5.18 – Taxa interna de retorno.....   | 191 |
| Tabela 5.19 – Tempo para <i>payback</i> .....  | 191 |
| Tabela 5.20 – Taxa interna de retorno para diferentes tarifas de água tratada. ....  | 193 |

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

|         |   |
|---------|---|
| A/M     | Relação alimento/microorganismo;  |
| BRM     | Biorreator com membrana;  |
| C/P     | Relação carboidrato/proteína;   |
| CT      | Carbono total;  |
| COT     | Carbono orgânico total;   |
| DBO     | Demanda Bioquímica de Oxigênio;   |
| DQO     | Demanda Química de Oxigênio;  |
| EMBRAPA | Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária;                                      |
| EPA     | <i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental Americana); |
| EPS     | Substâncias poliméricas extracelulares;   |
| ETE     | Estação de tratamento de esgoto;  |
| K       | Permeabilidade com água da membrana limpa;  |
| MF      | Microfiltração;   |
| NF      | Nanofiltração;  |
| NT      | Nitrogênio total;   |
| PTM     | Pressão transmembrana;  |
| PSM     | Processos de separação por membranas;   |
| Ra      | Resistência devida adsorção estática;   |
| Re      | Resistência da incrustação externa;   |
| Ri      | Resistência da incrustação interna;   |
| Rm      | Resistência da membrana;  |
| Rp      | Resistência devido ao bloqueio dos poros;   |
| Rt      | Resistência da torta;   |
| SMP     | Produtos microbiano solúveis;   |
| SS      | Sólidos suspensos;  |
| SSV     | Sólidos suspensos voláteis;   |
| ST      | Sólidos totais;   |
| STF     | Sólidos totais fixos;   |
| STV     | Sólidos totais voláteis;  |
| TA      | Tanque de alimentação;  |



|       |                                 |
|-------|---------------------------------|
| TB    | Tanque biológico;               |
| TDH   | Tempo de detenção hidráulica;   |
| TEP   | Exopolímeros transparentes;     |
| TIR   | Taxa interna de retorno;        |
| TM    | Tanque de membrana;             |
| TP    | Tanque de permeado;             |
| VPL   | Valor presente líquido;         |
| $\mu$ | Viscosidade dinâmica do fluido. |

# 1 INTRODUÇÃO

A indústria de laticínios representa uma atividade de grande importância na economia brasileira e mundial. O Brasil já é o sexto maior produtor mundial de leite (EMBRAPA, 2010) e possui condições para se tornar um dos maiores exportadores de produtos lácteos devido às suas vantagens tais como disponibilidade de água e terra e custo de produção competitivo. Entretanto, para que isso se torne uma realidade, as indústrias de laticínios do Brasil deverão agregar valor aos seus produtos e buscar processos de produção mais eficientes e sustentáveis a fim de fazer seus produtos mais competitivos no mercado externo.

Os efluentes líquidos gerados nos processos de produção de laticínios possuem elevados teores de matéria orgânica, gorduras, sólidos suspensos e nutrientes, e são considerados a principal fonte de poluição dessas indústrias. Diversos problemas durante o tratamento convencional desses efluentes, que normalmente inclui tratamento primário para remoção de sólidos suspensos e gorduras e tratamento secundário biológico, têm sido relatados. Esses problemas estão relacionados à elevada produção de espuma, à baixa sedimentabilidade do lodo, à baixa resistência a choques de carga, às dificuldades na remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) e aos problemas na degradação de gorduras, óleos e outros tipos específicos de poluentes, como corantes (CAMMAROTA e FREIRE, 2006; MACHADO *et al.*, 2002).

A idéia de que os recursos naturais são infinitos e podem ser utilizados pelo homem de maneira desenfreada já foi superada há bastante tempo. O foco da sociedade agora é garantir a manutenção do meio ambiente e permitir que as próximas gerações possam usufruir dos recursos naturais necessários para sua sobrevivência. Nesse sentido, as instituições responsáveis pela preservação do meio ambiente têm ganhado força e têm ampliado sua atuação no que tange à fiscalização de empreendimentos e ao controle da poluição por meio de legislações que se tornam cada vez mais restritivas. Em relação ao controle da poluição e ao uso racional das águas, além da imposição de padrões de lançamentos cada vez mais restritivos, há uma tendência mundial de se instaurar a cobrança não só pela captação da água, mas também pelo lançamento de efluentes. A situação das indústrias se torna mais crítica uma vez que, somando-se às pressões legislativas, está o fato de que a oferta de água com qualidade apropriada aos tratamentos convencionais utilizados nas estações de tratamento de água está diminuindo cada vez mais.

Dessa forma, o reúso de efluentes tem se tornado uma opção ambiental e economicamente viável para as indústrias. A prática do reúso de efluentes melhora a percepção ambiental da população sobre a indústria e pode gerar aumento dos lucros, na medida em que proporciona redução dos custos com compra de água tratada e diminuição da dependência das empresas de saneamento local. Do ponto de vista ambiental, o reúso contribui com a redução da captação de água, disponibilizando o volume economizado para fins mais nobres, como o abastecimento público, e do lançamento de efluentes, reduzindo os impactos ambientais dos setores industriais. No caso das indústrias de laticínios, se por um lado deve-se evitar o uso de efluentes tratados para lavagem de equipamentos que recebem produtos ou para operações onde há possibilidade de contato direto com a matéria prima, pois pode haver o risco de contaminação, por outro incentiva-se o reúso de água para reposição em torres de resfriamento ou caldeiras e para boas práticas de fabricação, tais como lavagem de pisos e caminhões e enxágue da área externa.

Nos países desenvolvidos, o reúso de efluentes nas indústrias já é uma realidade, entretanto o Brasil ainda enfrenta dificuldades nessa área. Enquanto nos Estados Unidos cerca de 60% das indústrias possuem sistemas para reúso de efluentes, no Brasil este montante equivale apenas 1% (FURTADO, 2005). Este cenário se deve principalmente à falta de alternativas de tratamento que gerem efluentes com a qualidade requerida para reúso. No Brasil, as principais técnicas convencionais de tratamento de efluentes são caracterizadas por alta demanda de área, alto custo e baixa eficiência quando aplicadas como sistema único de tratamento, muitas vezes não se enquadrando nos padrões de lançamento exigidos pelos órgãos ambientais e gerando efluentes longe de atender aos padrões de reúso.

Assim, as indústrias têm buscado novos sistemas de tratamento que superem os problemas dos sistemas convencionais e gerem efluentes tratados com a qualidade requerida. Nesse sentido, uma das tecnologias mais promissoras são os sistemas de separação por membranas e a conjugação desses sistemas com outras tecnologias, como é o caso dos biorreatores com membranas (BRM).

Os BRMs consistem na associação de reatores biológicos com processos de separação com membranas, normalmente de micro ou ultrafiltração. Dentre as vantagens dos BRMs destacam-se o fato de serem sistemas compactos e modulares, com baixa produção de lodo, que podem operar com elevada idade de lodo, que apresentam remoção total de sólidos

suspensos independente das características de sedimentabilidade da biomassa, e que produzem efluentes tratados com elevada qualidade. Contudo, o fenômeno de incrustação de membranas ainda é um fator limitante à difusão das aplicações em larga escala desses sistemas. A incrustação implica em elevação da pressão da operação e aumento da frequência dos procedimentos de limpeza e, conseqüentemente, reduz a vida útil da membrana e aumenta o custo operacional. Diversas estratégias para minimizar a incrustação vêm sendo estudadas, dentre as quais se pode ressaltar o desenvolvimento de configurações de BRM que propiciem condições menos incrustantes (XIUFEN *et al.*, 2005).

A nanofiltração (NF) é um o processo intermediário à ultrafiltração e à osmose inversa. Estudos mostram que a NF é um sistema eficiente para o tratamento secundário ou terciário de efluentes visando à geração de água para reúso industrial, agrícola e/ou potável indireto (KOYUNCU *et al.*, 2000; SHU *et al.*, 2005; ACERO *et al.*, 2010). A avaliação das condições operacionais ótimas para cada sistema de NF específico permite um melhoramento do desempenho global do processo, tanto em termos de qualidade do permeado quanto em termos de controle da incrustação.

Nesse sentido, o presente estudo teve como objetivo propor e avaliar uma nova rota para o tratamento de efluentes das indústrias de laticínios, constituída pela associação de BRM e NF, visando à superação dos problemas relatados para os sistemas convencionais e à geração de um efluente com qualidade para ser reutilizado na própria indústria. Ademais, buscando-se a minimização da incrustação nos BRMs, foi desenvolvida uma nova configuração de BRM, cujo desempenho foi comparado com o da configuração de biorreator com membranas submersa convencional. As hipóteses são que o nova rota proposta será viável técnica e economicamente e que a nova configuração proposta será capaz de reduzir a incrustação.

Assim, esse estudo contribui com o desenvolvimento e a expansão do uso de tecnologias mais avançadas para o tratamento de efluentes que permitem a geração de efluentes tratados propícios ao reúso. A investigação da incrustação nos sistemas com membranas e a definição das melhores condições operacionais ainda contribuem com a otimização do desempenho desses processos, o que diretamente implica a redução dos custos operacionais e o aumento da viabilidade de sua aplicação.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 *Objetivo geral***

Avaliar o uso de biorreator com membrana e nanofiltração para o tratamento e o reúso de efluente de indústria de laticínios.

### **2.2 *Objetivos específicos***

- Caracterizar os efluentes bruto e pós-flotação de uma indústria de laticínios em termos de parâmetros convencionais e parâmetros coletivos;
- Avaliar a necessidade de pré-tratamento do efluente de alimentação do BRM com sistema para remoção de gorduras;
- Determinar as condições ótimas de operação do biorreator com membranas (tempo de detenção hidráulica e idade do lodo) em termos de remoção máxima de poluentes e incrustação;
- Comparar o desempenho de uma nova configuração de BRM com a configuração convencional de biorreator com membrana submersa;
- Determinar as melhores condições para a nanofiltração do permeado do BRM; e
- Avaliar a viabilidade técnica e econômica do reúso do permeado da nanofiltração na própria indústria.

## 3 REVISÃO DA LITERATURA

### 3.1 *Produção de leite e laticínios*

#### 3.1.1 *Produção de leite e laticínios no Brasil*

A pecuária de leite e a indústria de laticínios representam atividades de grande importância na economia mundial. A cadeia agroindustrial do leite no Brasil tem grande relevância tanto do ponto de vista econômico quanto social. O país é o sexto maior produtor de leite e possui condições para se tornar um dos maiores exportadores de produtos lácteos devido às suas vantagens competitivas tais como disponibilidade de água e terra, tecnologia e custo de produção competitivo (EMBRAPA, 2010).

A pecuária do leite está presente em todos os estados brasileiros, empregando mão-de-obra e gerando renda para a população. A região Sudeste é a maior produtora de leite do país. A lista dos maiores estados produtores é liderada por Minas Gerais, seguido por Rio Grande do Sul, Paraná, Goiás, Santa Catarina e São Paulo. Esses seis estados são responsáveis por 73% da produção do país (EMBRAPA, 2010).

No Brasil, a indústria láctea começou a se desenvolver a partir da crise de 1929, quando as importações caíram e passaram a ser substituídas por produtos nacionais. Nas décadas de 50 e 60, novo impulso às indústrias de leite e derivados foi dado devido à implementação de estradas, instalação da indústrias de equipamentos, surgimento do leite B, inovações nas embalagens, e chegada das multinacionais ao país. Entre as décadas de 70 e 90, mais uma vez observaram-se grandes transformações decorrentes da abertura dos mercados internacionais, da criação do MERCOSUL, do fim da intervenção governamental no preço do leite e da estabilização da economia mundial com o fim da guerra fria. Tudo isso contribuiu para que em 2001 o Brasil já estivesse entre os maiores produtores de leite mundial (MAGANHA, 2006).

As indústrias de laticínios são bastante heterogêneas em relação aos produtos gerados, às tecnologias empregadas e ao tamanho, existindo desde pequenos laticínios particulares até multinacionais e grandes cooperativas (MACHADO *et al.*, 2002). Aproximadamente 55% dos laticínios existentes no Brasil têm capacidade de processamento menor que 10.000 litros de leite processado por dia e apenas 5,5 % dos laticínios têm capacidade superior a 100.000 litros/dia. Destes, 28,8% estão em Minas Gerais e 20,2% em São Paulo (NEVES *et al.*, 2005).

Apesar de as indústrias de laticínios em Minas Gerais estarem distribuídas por todo território mineiro, elas se encontram principalmente nas regiões de maior população e produção de leite. Essas indústrias produzem mais de 150 variedades de produtos, porém há uma maior produção de leite pasteurizado, leite longa vida, leite em pó, queijo minas frescal, queijo mussarela, queijo prato e iogurte (MACHADO *et al.*, 2002).

### **3.1.2 Processos produtivos das indústrias de laticínios**

As indústrias de laticínios englobam grande número de operações e atividades que variam em função dos produtos a serem obtidos, entretanto existem algumas operações genéricas fundamentais que são comuns a todos os processos produtivos. Essas são as operações de recepção, processamento, tratamento térmico, elaboração de produtos, envase e embalagem, armazenamento e expedição.

Inicialmente o leite é transportado por caminhões isotérmicos ou vasilhames adequados das fazendas ou cooperativas produtoras até a unidade de processamento. Chegando a seu destino, o leite é pesado e encaminhado aos tanques de recepção, onde é mantido refrigerado a aproximadamente 4 °C até sua utilização. Nesse momento, é realizada também a avaliação da qualidade do leite através de análises físico-químicas e microbiológicas, a fim de se determinar possíveis contaminações e fraudes.

A etapa de processamento consiste basicamente em submeter o leite a operações de filtração, clarificação e padronização com finalidade de se adequar sua a composição e se obter seus derivados. A filtração tem por finalidade remover as partículas grosseiras e impurezas eventualmente presentes. A clarificação consiste na centrifugação do leite visando à separação do leite desnatado e da gordura ou o creme de leite. A padronização consiste no ajuste de teor de gordura no leite desnatado obtido (MAGANHA, 2006).

Para assegurar a destruição dos microrganismos patogênicos e garantir a segurança do consumidor, faz-se necessário o tratamento térmico do produto. O tratamento térmico se dá pelo aquecimento do leite ou derivado a uma determinada temperatura por um determinado intervalo de tempo, após o qual o mesmo é imediatamente resfriado. A temperatura utilizada pode ir de 57 a 150 °C e o tempo pode variar entre 15 segundos e 30 minutos, dependendo do tipo de tratamento aplicado. Os tratamentos mais comuns são a pasteurização e o tratamento

UHT (*ultra high temperature*) que utilizam temperaturas de 71 a 75 e 135 a 150°C e tempos de 15 a 45 e 2 a 4 segundos, respectivamente (MAGANHA, 2006).

Depois de termicamente tratado, o leite destinado a elaboração de outros produtos é encaminhado para as etapas produtivas posteriores, as quais variam em função dos produtos a serem obtidos.

Para produção do queijo, o leite pré-tratado passa por processos de coagulação através de enzimas. Dessa forma, a emulsão do leite é quebrada e duas fases são obtidas, uma sólida (coalhada) e outra líquida (soro de leite). A coalhada é cortada, enformada e prensada. A massa formada recebe a salga antes de passar, por fim, pelos processos de secagem e maturação.

O requeijão é um tipo de queijo fundido tradicional do Brasil. Sua produção se dá através da coagulação enzimática ou, mais comumente, ácida, do leite integral ou desnatado. A massa é dessorada, prensada e moída, e parte para a etapa de fusão. São adicionados sais fundentes, água e gordura na forma de manteiga ou creme de leite (DRUNKLER, 2009).

Para a produção da manteiga, deve-se inicialmente separar o creme do leite, o que é feito através das desnatadeiras. O creme é padronizado e pasteurizado, e parte para uma etapa onde é batido até que o leitelho seja separado, dando origem aos grãos de manteiga. Por fim, a manteiga é salgada e amassada, para dar-lhe a consistência de uma massa homogênea.

A produção de iogurte é relativamente simples, entretanto, devido ao aumento da variedade dos produtos ofertados e da concorrência entre as indústrias de laticínios, as tecnologias empregadas no seu preparo têm se tornado cada vez mais complexas. Basicamente, a produção de iogurte consiste na inoculação de bactérias *Lactobacillus bulgaricus* e *Streptococcus thermophilus* no leite homogeneizado e na promoção da fermentação, normalmente em temperaturas próximas a 40°C. Os ácidos orgânicos formados são responsáveis pela coagulação do leite. Podem ser adicionados outros ingredientes, como açúcar e frutas (RODAS *et al.*, 2001).

Os produtos prontos passam para a fase de acondicionamento em recipientes apropriados e identificação a fim de serem comercializados. Embalados e prontos para serem comercializados, os produtos devem permanecer armazenados, em condições adequadas até



que sejam encaminhados ao seu destino final. Cabe ressaltar que alguns produtos precisam permanecer sob refrigeração a fim de que sejam mantidas suas características e preservadas suas qualidades.

Os processos de separação por membranas (PSM) têm sido extensivamente utilizados pelas indústrias de laticínios, tanto durante as etapas de processamento do leite e de seus derivados como para o tratamento e a recuperação de correntes residuárias. De acordo com Daufin *et al.* (2001), 20 a 30% das membranas produzidas são utilizadas nas indústria de alimentos, sendo que dessa fração 40% é aplicada às indústrias de laticínios.

A microfiltração tem sido utilizada como uma alternativa ao tratamento térmico para remoção de bactérias do leite e de seus derivados; para separação de glóbulos de gordura do leite em duas frações, maior e menor que  $2\mu$ , e uso da última para formulação de bebidas lácteas, queijos, cremes e manteigas com melhores características sensoriais; e para a concentração de caseína a partir do leite desnatado. O processo de nanofiltração é utilizado para a desmineralização de leite ou soro antes de sua concentração, evaporação e secagem, uma vez que a presença excessiva de sais, particularmente os monovalentes, causa diversos problemas operacionais. Estudos mais recentes têm mostrado também a viabilidade dessa tecnologia para o fracionamento e purificação de mono, di e oligossacarídeos presentes no leite. A osmose inversa é usada principalmente para a pré-concentração de soro, previamente à etapa de evaporação a vácuo, uma vez que esse processo requer menos energia. Dentre os PSM, a ultrafiltração é o mais usado nas indústrias de laticínios. Seu uso está tradicionalmente ligado à separação e purificação de diferentes tipos de proteínas; padronização da concentração de proteínas e gorduras proporcionando benefícios para a fabricação de queijos; concentração do leite antes das etapas de fabricação de queijo para reduzir as perdas de proteínas no soro; concentração do soro para produção de proteínas em pó. Uma aplicação emergente dos PSM é o uso de membranas em biorreatores enzimáticos ou fermentativos. (DAUFIN *et al.*, 2001; GOULAS e GRANDSON, 2008)

### **3.2 Efluentes líquidos das indústrias de laticínios**

As indústrias de laticínios são consideradas, dentre as indústrias alimentícias, as mais poluentes, devido ao seu elevado consumo de água e geração de efluentes líquidos, que por sua vez, constituem a principal fonte de poluição dessa tipologia de indústria (VOURCH *et al.*, 2008). Esses efluentes se caracterizam por apresentar elevada carga orgânica e de

nutrientes, e, quando descartados de maneira incorreta, podem causar grandes problemas ambientais.

Em Minas Gerais, cerca de 1250 indústrias de laticínios, formalmente constituídas, não possuem qualquer tipo de tratamento de seus efluentes líquidos, que são descartados diretamente nos corpos receptores (MACHADO *et al.*, 2002). Em 2002 foram produzidos  $21 \times 10^9$  litros de leite no Brasil, que proporcionaram a geração de aproximadamente  $84 \times 10^9$  litros de efluente durante seu processamento. Desse volume, apenas 10% recebeu algum tipo de tratamento (JUNG *et al.*, 2002).

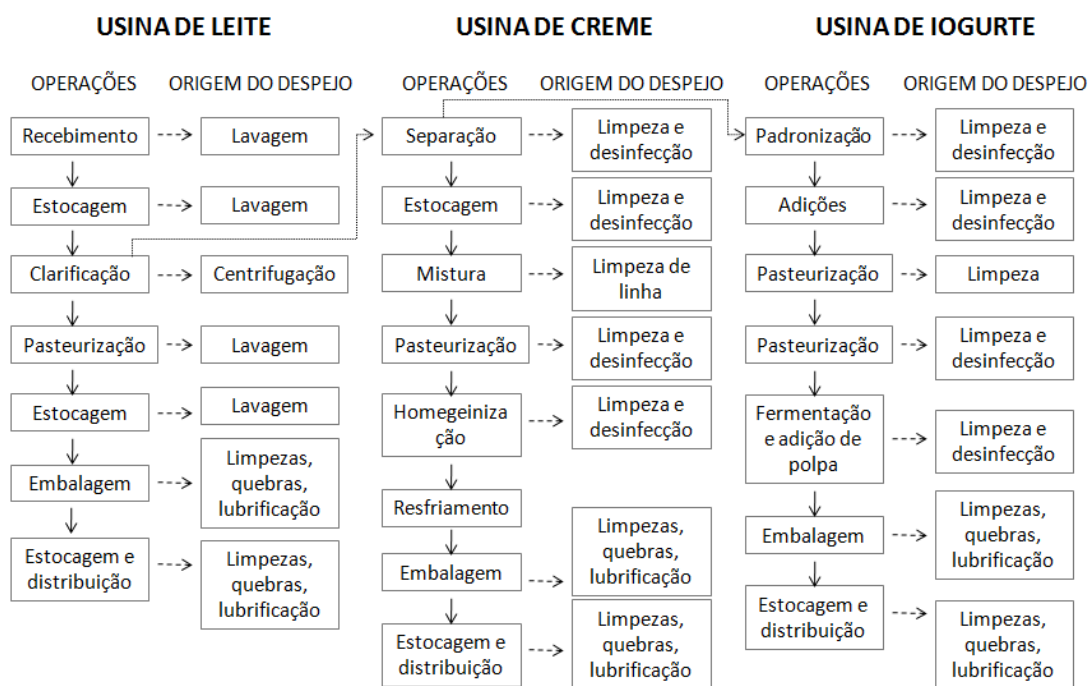
### 3.2.1 Geração de efluentes

O volume de água consumido e de efluente gerado em indústrias de laticínios pode variar muito dependendo do tipo de processo utilizado, dos produtos produzidos, da qualidade da água requerida e das práticas de gestão aplicadas (VOURCH *et al.*, 2008). Embora Daufin *et al.* (2001) relate que a relação entre o volume de leite processado e o volume de efluente gerado, chamada de coeficiente volumétrico de efluente líquido, possa oscilar entre 0,2 e 111 litros de efluente por litro de leite processado, Maganha (2006) afirma que essa relação em geral se situa entre 1 e 6 para as indústria brasileiras de laticínios. Outra relação importante seria a entre a vazão de efluentes líquidos gerados e a vazão de água consumida, que, segundo Strydom *et al.* (1997), se situa entre 0,75 e 0,95. Essa diferença entre o volume de água consumida e o de efluente gerado ocorre devido às perdas por evaporação nas torres de resfriamento e evaporadores (CARAWAN *et al.*, 1979 b) e à incorporação de água nos produtos, que em alguns casos onde a produção de bebidas é muito significativa pode chegar até a 5% do volume total de água consumida (CARAWAN *et al.*, 1979 a).

Normalmente, a produção de efluentes líquidos se dá de forma intermitente, apresentando variações de vazão horárias e sazonais de acordo com o ciclo de produção do leite (MAGANHA, 2006). Danalewich *et al.* (1998) fizeram um levantamento em algumas indústrias de leite e derivados situadas nos Estados Unidos cujos processos de fabricação e cuja escala eram semelhantes e observaram grandes variações entre as vazões de efluentes gerados diariamente por cada uma dessas indústrias. As vazões diárias médias, mínimas e máximas se encontravam, respectivamente, entre 170 e 2081, 4 e 170, e 257 e 2650 m<sup>3</sup>/dia. Os autores também notaram elevada oscilação horária na produção de efluentes, sendo que

nos períodos em que eram realizadas operações de lavagem e limpeza, maior volume de efluente era gerado.

As fontes de geração desses efluentes são função dos tipos de produtos produzidos e processos empregados em sua fabricação. A Figura 3.1 mostra um exemplo dos principais pontos de geração de efluentes líquidos durante o processamento de leite, creme e iogurte.



**Figura 3.1-** Principais fontes de geração de efluentes nas usinas de leite, creme e iogurte

Fonte: Adaptado de Braile e Cavalcanti (1993)

Em geral, os efluentes são gerados em operações de lavagem e limpeza, descarga e descartes e vazamentos e derramamentos (MACHADO *et al.*, 2002). As operações de lavagem e limpeza consistem no enxágue e desinfecção de latões de leite, tanques diversos e tubulações, com fins de remoção de resíduos de leite e outras impurezas, e na lavagem de pisos. Os efluentes gerados nas etapas de lavagem correspondem a 50 a 95% do volume total de efluentes gerados (DAUFIN, 2001).

Descartes de soro, sólidos do leite retido em clarificadores, finos da produção de queijo e de produtos retornados à empresa e descargas de leite e outras misturas devido à partida e/ou interrupção de algum equipamento e à purga de soluções de limpeza são considerados etapas de descarga e descarte. Já os vazamentos e derramamentos ocorrem em tubulações e outras

instalações devido à operação ou à manutenção inadequadas e transbordamento de tanques. É estimado que as perdas de leite para o efluente estejam em torno de 0,5 a 4% da quantidade total de leite que chega à fábrica (OMIL *et al.*, 2003).

Em termos de carga orgânica, Braile e Cavalcanti (1993) ressaltam que as etapas mais expressivas de geração de efluentes são lavagem e desinfecção de equipamentos, quebra de embalagens contendo leite e derivados, perdas nas enchadeiras com transbordamento e lubrificação de transportadores. As perdas de leite, além de resultarem em perdas de produtividade, são significativas contribuições para a carga poluidora do efluente final. Um litro de leite integral contém aproximadamente 110.000 mg de DBO e 210.000 mg de DQO (MAGANHA, 2006).

O soro de leite é gerado durante a produção de queijo e requeijão, e pode corresponder a 90% do volume de leite usado na fabricação do produto (GOULAS e GRANDSON, 2008). Antigamente, era visto como um resíduo e, com o início da fabricação de queijos em larga escala sua disposição tornou-se um grande problema, dado sua elevada carga orgânica e sua menor biodegradabilidade em relação aos outros efluentes gerados nas fábricas de laticínios (JANCZUKOWICZ *et al.*, 2008). Aos poucos, os produtores passaram a ver o soro como um subproduto a ser aproveitado e não descartado, uma vez que seu conteúdo nutricional é bastante elevado. Estima-se que cerca de 50% dos nutrientes do leite, incluindo proteínas solúveis, lactose, vitaminas e minerais, são perdidos com a retirada do soro (MAGANHA, 2006). Hoje em dia, são fabricados diversos produtos a base do soro, tais como bebidas lácteas, creme de soro, lactose, concentrado protéico de soro, soro fermentado e concentrado nutricional para alimentação de animais.

É importante lembrar que, visando à redução dos custos e dos impactos ambientais relacionados ao consumo de água e tratamento de efluentes, a minimização do volume e da carga poluidora dos efluentes deve ser sempre priorizada. Para isso, Braile e Cavalcanti (1993) fazem as seguintes recomendações: segregação dos efluentes gerados em processos diferentes; recirculação de água de resfriamento e caldeira; aproveitamento das primeiras águas de lavagem de tanques e linhas para operações de partida e parada de unidade de pasteurização; redução da concentração de agentes de limpeza através da implantação de sistemas de limpeza automáticos; reaproveitamento de resíduos para geração de co-produtos, como bebidas lácteas, alimentos para animais e concentrados de proteínas. Além dessas ações,

a implantação de sistemas de tratamento mais eficientes que permitam o reúso do efluente tratado traz enormes benefícios nesse sentido.

### 3.2.2 Características

Os efluentes líquidos gerados pelas indústrias de laticínios são compostos por leite e derivados diluídos, material sólido, principalmente substâncias graxas, detergentes e desinfetantes usados nas operações de limpeza, lubrificantes de máquinas e esgoto doméstico (BRAILE e CAVALCANTI, 1993), se caracterizando pelos altos teores de matéria orgânica, óleos e graxas e sólidos suspensos e pelo odor originado pela decomposição da caseína. Entretanto, a variabilidade das características dos efluentes gerados é grandes, tanto entre diferentes fábricas quanto entre diferentes períodos em uma mesma indústria (CARAWAN *et al.*, 1979 b).

O pH do efluente sofre alterações dependendo dos agentes de limpeza (ácidos e/ou alcalinos) e desinfetantes usados nas operações de limpeza. Os agentes mais utilizados são soda cáustica, ácido nítrico, ácido fosfórico e hipoclorito de sódio. Os ácidos são usados para remoção de depósitos minerais e sanitização, enquanto os detergentes básicos atuam na saponificação de gorduras e remoção de substâncias protéicas (BRITZ *et al.*, 2008). O uso de desalinizantes também contribui para o aumento da DQO e DBO do efluente, porém normalmente essa contribuição não ultrapassa 10% (BRITZ *et al.*, 2006). Janczukowicz *et al.* (2008) e Machado *et al.* (2002) afirmam que a mistura dos efluentes de lavagem com os gerados em outras operações não causa nenhum efeito negativo aos sistemas de tratamento biológicos.

Não existem muitas publicações contemplando a composição desses efluentes, mas sabe-se que eles são compostos principalmente por proteínas, dentre as quais ressalta-se a caseína, carboidratos, principalmente lactose, gorduras, sólidos suspensos, nitrogênio, fósforo e alguns poluentes inorgânicos (BRITZ *et al.*, 2008). Os sólidos suspensos são derivados de coágulos de leite, finos de queijo ou outros aditivos. A perda de gorduras provenientes do leite, que correspondem a 90% da quantidade de gorduras totais do efluente (HANSEN *et al.*, 1977), também contribui para elevada concentração de sólidos. A presença de nitrogênio está relacionada com a alta concentração de proteínas, enquanto o fósforo é proveniente do uso de ácido fosfórico e detergentes na lavagem de instalações. Em relação aos compostos inorgânicos, estudos relatam a presença de, principalmente, sódio, potássio, magnésio,

cobalto, ferro e cálcio, além de cobre, níquel e zinco em níveis não prejudiciais aos tratamentos biológicos. É observado que concentrações particularmente altas de sódio indicam o uso de grandes quantidades de NaOH como agente de limpeza (DEMIREL *et al.*, 2005).

A lactose e as proteínas são consideradas facilmente biodegradáveis, embora algumas proteínas presentes no leite, como a caseína, sejam mais resistentes ao tratamento biológico (ORHON *et al.*, 1992). Entretanto, estudos reportam que a presença de carboidratos pode suprimir a síntese de exopeptidases, um grupo de enzimas que facilita a hidrólise de proteínas (McINERNEY, 1988 *apud* DEMIREL *et al.*, 2005). Em contrapartida, a degradação das gorduras é mais lenta, e pode ser considerada um fator limitante nos tratamentos biológicos. Enquanto o coeficiente cinético de degradação de açúcares e aminoácidos se encontra em torno de 0,16 a 0,78 h<sup>-1</sup>, o das longas cadeias de ácidos graxos está na faixa de 0,005 a 0,4 h<sup>-1</sup> (CHIPASA e MECHZYKA, 2006).

Na Tabela 3.1 são apresentadas faixas de valores de alguns parâmetros físico-químicos típicos de efluentes de laticínios.

**Tabela 3.1 – Valores de parâmetros físico-químicos típicos de efluentes de laticínios**

| Parâmetros                 | Faixa de variação |                 |
|----------------------------|-------------------|-----------------|
|                            | (1)               | (2)             |
| Sólidos suspensos voláteis | 24 – 5700         | 100 – 1000 mg/L |
| Sólidos suspensos totais   | 135 – 8500 mg/L   | 100 – 2000 mg/L |
| DQO                        | 500 – 4500 mg/L   | 6000 mg/L       |
| DBO <sub>5</sub>           | 450 – 4790 mg/L   | 4000 mg/L       |
| Proteína                   | 210 – 560 mg/L    | ND              |
| Gorduras/Óleos e graxas    | 35 – 500 mg/L     | 95 – 550 mg/L   |
| Carboidratos               | 252 – 931 mg/L    | ND              |
| Amônia - N                 | 10 – 100 mg/L     | ND              |
| Nitrogênio                 | 15 – 180 mg/L     | 116 mg/L        |
| Fósforo                    | 20 – 250 mg/L     | 0,1 – 46 mg/L   |
| Sódio                      | 60 – 807 mg/L     | ND              |
| Cloretos                   | 48 – 469 mg/L     | ND              |
| Cálcio                     | 57 – 112 mg/L     | ND              |
| Magnésio                   | 22 – 49 mg/L      | ND              |
| Potássio                   | 11 – 160 mg/L     | ND              |
| pH                         | 5,3 – 9,4         | 1 – 12          |
| Temperatura                | 12 – 40 °C        | 20 – 30 °C      |

Fontes: (1) Environment Agency of England and Wales, 2000 - European Commission – IPPC (2006), (2) ABIQ *apud* Machado et al. (2002)

É importante ressaltar que as faixas apresentadas para concentrações de poluentes são bastante amplas uma vez que esses valores podem variar muito de acordo com os produtos produzidos, a época do ano e as práticas de gestão de águas e efluentes aplicadas em cada indústria, conforme já afirmado. Janczukowicz e co-autores (2008) caracterizaram os efluentes gerados em diversos setores de uma mesma indústria de laticínios (recebimento de leite, processamento de leite, produção de creme, manteiga e queijo e a junção de todos os efluentes). Os autores observaram elevadas variações nas concentrações de DQO, DBO e sólidos suspensos, que oscilaram entre 2.543 e 14.639, 798 e 3.470 e 654 e 5.067 mg/L, respectivamente.

Carawan *et al.* (1979 b) afirmam também que a grande variabilidade de resultados encontrados por diferentes autores, que permite a criação de faixas de valores típicos tão amplas tais como as apresentadas na Tabela 3.1, pode ser parcialmente atribuída à falta de dados, uma vez que, em geral, as concentrações apresentadas referem-se a apenas uma amostragem do efluente. Para melhor absorver oscilações horárias ou diárias referentes às mudanças nas etapas do processo produtivo ou nos produtos fabricados, os autores recomendam a amostragem composta do efluente por um mês e o uso de média ponderada pelo volume gerado no período de coleta.

Danalewich *et al.* (1998) e Carawan *et al.* (1979 b) reportam relações DBO/DQO médias iguais a 0,63 e 0,59, respectivamente. Janczukowicz *et al.* (2008) encontraram um a razão menor, mas afirmaram que os efluentes estudados foram rapidamente biodegradados. Machado *et al.* (2002) afirmam que a relação entre DBO/DQO para os efluentes de indústria de laticínios se encontra entre 0,50 e 0,70 e acrescentam que valores fora dessa faixa são indicadores de efluente de natureza incomum, como aqueles contaminados com amônia ou outras substâncias tóxicas.

Ohro *et al.* (1992) avaliaram a fração de DQO inerte a processos biológicos de efluente de laticínios composto por soro de leite. Eles concluíram que o efluente não contém quantidades significantes de matéria orgânica inerte inicial. Entretanto, a geração de produtos microbianos solúveis (SMP) durante os processos de degradação, correspondente a 7% da DQO inicial, faz com que sempre haja uma quantidade de DQO residual no efluente biologicamente tratado.

### 3.2.3 Tratamentos típicos aplicados aos efluentes de indústrias de laticínios

O tratamento convencional de efluentes de indústria de laticínios envolve o uso de tratamento primário para remoção de sólidos, óleos e gorduras presentes no efluente, tratamento secundário para remoção de matéria orgânica e nutrientes (nitrogênio e fósforo) e, em alguns poucos casos, tratamento terciário como polimento.

Como pré-tratamento dos efluentes de laticínios, geralmente é empregado gradeamento para remoção de sólidos grosseiros, tais como resíduos de embalagens, pequenos fragmentos de pedras e coágulos de leite. No caso de fábricas onde o período de trabalho não é integral ou onde os efluentes são gerados apenas em alguns momentos do dia, os tanques de equalização também são adotados. Nesses tanques também pode ocorrer a correção de pH, que dependendo das estratégias de limpeza aplicadas, pode variar de 1,6 a 14,0 (BRITZ *et al.*, 2008).

O pré-tratamento é seguido normalmente de tratamento primário com decantação, filtração, coagulação/floculação e/ou flotação com ar comprimido ou com ar dissolvido, sendo a flotação talvez o processo mais usual (BRAILE e CAVALCANTI, 1993; BRITZ *et al.*, 2008). Essa etapa requer operação cuidadosa e um controle rigoroso das condições operacionais para garantir a eficiência de remoção de gordura, haja vista que altos níveis de gordura (acima de 150 mg/L) causam vários problemas nos sistemas de tratamento biológico. As substâncias graxas, além de apresentarem baixas taxas de biodegradação, se acumulam no sistema de tratamento levando à colmatação de filtros em reatores anaeróbio e aeróbio e à inibição do metabolismo microbiano (VIDAL *et al.*, 2000; PEREIRA *et al.*, 2003). Nos sistemas aeróbios, o alto teor de gordura afeta principalmente a eficiência de transferência de oxigênio, dificultando as trocas gasosas no tanque de aeração e ocasionando o desenvolvimento de bactérias filamentosas que dificultam a sedimentação do lodo e reduzem o desempenho do sistema em termos de redução de matéria orgânica (CAMMAROTA e FREIRE, 2006). Embora esse não seja um problema para os sistemas anaeróbios, as substâncias com longas cadeias de ácidos graxos geradas pela hidrólise dos óleos e gorduras apresentam forte efeito de redução da atividade metanogênica dos microrganismos (PERLE *et al.*, 1995).

Entretanto, a remoção dessas gorduras exige esforço, já que as gorduras do leite se encontram emulsionadas nos efluentes e não são facilmente separadas. O diâmetro médio dos glóbulos



de gorduras é menor que 1  $\mu\text{m}$ , e a absorção de fosfolípidios e proteínas na superfície desses pequenos glóbulos produzem emulsões ainda mais estáveis (HANSEN *et al.*, 1977).

A utilização de lipases produzidas por fermentação em meio sólido vem se mostrando como uma alternativa para o pré-tratamento desses efluentes, pois através da hidrólise das gorduras são liberados ácidos graxos de baixa massa molar, que são facilmente assimilados pelo consórcio microbiano presente nos sistemas biológicos tais como lodos ativados e reatores anaeróbios (CAMMAROTA *et al.*, 2001; JUNG *et al.*, 2002). A hidrólise enzimática também apresenta como vantagem o fato de não gerar lodo com alto teor de gordura, como ocorre nos pré-tratamentos convencionais, cuja disposição pode ser problemática (CAMMAROTA e FREIRE, 2006).

Como tratamento secundário, por se tratar de efluentes com elevada concentração de matéria orgânica biodegradável, o tratamento biológico é o mais utilizado e os processos aeróbios são os mais freqüentes, destacando-se os lodos ativados, filtros biológicos e lagoas aeradas (BRAILE e CAVALCANTE, 1993; PEIRANO, 1995), embora ultimamente o uso de processos anaeróbios vem aumentando (CAMMAROTA e FREIRE, 2006).

A literatura reporta eficiências de remoção de DBO em sistemas de lodos ativados tratando efluentes de laticínios entre 73 e 99%. Nesses sistemas, a concentração de biomassa no tanque de aeração normalmente se encontra entre 3.000 e 4.000 mg/L e o tempo de detenção hidráulica (TDH) médio usado é de 7 horas (BRAILE e CAVALCANTI, 1993). Entretanto alguns problemas são típicos, como dificuldades na partida, produção de espuma, baixa sedimentabilidade do lodo e geração de grande quantidade de lodo em excesso (MACHADO *et al.*, 2002; CARTA-ESCOBAR *et al.*, 2004).

As lagoas aeradas geralmente operam com TDH de 3 a 6 dias e, embora a variação de carga e algum grau de toxicidade do efluente possam ser minimizados pelo grande volume da lagoa, os parâmetros de lançamento nem sempre são atendidos, ademais existem problemas associados com perdas de substratos tóxicos por volatilização, controle de odores, proliferação de insetos, crescimento de vegetais e elevada concentração de algas. Outra dificuldade desse processo é a necessidade da retirada periódica do lodo do fundo da lagoa ou ainda a instalação de um decantador secundário para melhorar a clarificação do efluente final (MORAIS, 2005).

Os filtros biológicos percoladores podem reduzir em até 65% a DBO desses efluentes (BRAILE e CAVALCANTE, 1993). Devido à possibilidade de bloqueio dos espaços entre os suportes por gorduras e/ou precipitação de sais, não é recomendável a operação com altas cargas orgânicas volumétricas, devendo ser utilizados valores próximos a 0,30 kgDBO/m<sup>3</sup> como referência (BRITZ *et al.*, 2008).

Os sistemas anaeróbios apresentam vantagens como baixos requisitos energéticos devido à dispensa de aeração, baixos custos de implantação, baixa produção de sólidos, produção de biogás que pode ser utilizado como fonte para geração de energia e aplicabilidade em pequena e grande escala (DEMIREL *et al.*, 2005; MENDES *et al.*, 2006). Entretanto esse tipo de processo é muitas vezes encarado como um tratamento parcial, uma vez que geralmente são obtidas eficiências de remoção de matéria orgânica de apenas 50% para TDHs de 4 dias (BRAILE e CAVALCANTI, 1993), embora alguns autores reportem eficiências maiores (DEMIREL *et al.*, 2005).

Nesses sistemas, a presença de gorduras no efluente de alimentação também é crítica, pois pode causar flotação do lodo, formação de espuma na superfície do reator e acúmulo de compostos intermediários (MENDES *et al.*, 2006). Além disso, a baixas temperaturas as gorduras podem se solidificar, causando problemas operacionais como a colmatação e o desenvolvimento de odores desagradáveis (CAMMAROTA *et al.*, 2001). Perle *et al.* (1995) observaram que a presença de caseína nos efluentes de laticínios também traz efeitos negativos aos reatores anaeróbios, pois é responsável pela inibição do metabolismo de microrganismos não aclimatados.

Dentre os tratamentos anaeróbios empregados na indústria de laticínios destacam-se os filtro anaeróbios e os reatores UASB (DEMIREL *et al.*, 2005). Os filtros anaeróbios operam com TDH de 13 a 72 h e, frequentemente, o efluente tratado necessita ser enviado para o sistema de coleta de esgoto público ou para um segundo reator aeróbio, pois não atinge os padrões de lançamento. Os reatores UASB aplicados ao tratamento de efluentes de indústrias de laticínios operam com TDH de 12 a 24 h. Os problemas enfrentados na operação desses dois tipos de reatores são a grande dificuldade de acumular quantidades suficientes de lodo e manter operação estável. Variações de carga, pH e vazão e a presença de gordura emulsificada no tanque de equalização interferem na sedimentabilidade do lodo dentro do reator resultando em perda de sólidos (MACHADO *et al.*, 2002). A presença excessiva de sólidos suspensos

também afeta adversativamente o funcionamento dos reatores anaeróbios (DEMIREL *et al.*, 2005).

A divisão dos reatores anaeróbios em duas fases independentes, uma acidogênica e outra metanogênica, tem sido avaliada e se mostrado adequada para efluentes com alta concentração de sólidos orgânicos, como é o caso dos efluentes de laticínios (DEMIREL *et al.*, 2005). A proposta dessa divisão parte da premissa de que as condições ótimas para crescimento dos microrganismos acidogênicos e metanogênicos são distintas. Enquanto os primeiros requerem TDH curto e pH baixo, os últimos têm seu metabolismo inibido nessas condições (INCE, 1998). Ince (1998) avaliou o uso de um reator anaeróbio de duas fases para o tratamento de efluente de uma fábrica de envasamento de leite e creme e obteve eficiência de remoção de DQO de cerca de 90% para um TDH global de 2 dias. Sang-Hyoun e Hang-Sik (2010) compararam reatores anaeróbios simples e de duas fases para tratamento de efluente de laticínios e observaram que as remoções de DQO e de gorduras foram 1,2 e 1,9 vezes maiores no reator com duas etapas, respectivamente. Göblös e co-autores (2008) também mostraram que a pré-acidificação de soro de leite aumenta a eficiência global de um sistema anaeróbio de tratamento, principalmente quando a carga orgânica volumétrica aplicada é alta.

Os tratamentos biológicos termofílicos também têm sido estudados a fim de superar os problemas decorrentes da elevada concentração de gorduras nos efluentes de laticínios. A altas temperaturas, as substâncias hidrofóbicas se tornam mais acessíveis aos microrganismos e à ação das enzimas lipolíticas, uma vez que os coeficientes de difusão e a solubilidade dos óleos e graxas se elevam com a temperatura, permitindo transferências de massa mais efetivas entre a fase líquida e os flocos biológicos (THOMAS, 1987 *apud* CAMMAROTA e FREIRE, 2006). Dugba e Zhang (1999) estudaram reatores anaeróbios sequenciais termofílicos (55°C) e mesofílicos (35°C) para tratamento de efluente de fazendas leiteiras e observaram melhor desempenho do reator operado a maiores temperaturas. Kosseva *et al.* (2003) também obtiveram melhores eficiências para um sistema de tratamento de soro de leite operando na faixa de temperatura termofílica.

Tratamentos físico-químicos, tais como processos de separação por membranas (DAUFIN *et al.*, 2001) e coagulação ou eletro-coagulação (KUSHWAHA *et al.*, 2010; TCHAMANGO *et al.*, 2010) também têm sido utilizados recentemente. Os processos de microfiltração (YIP *et al.*, 1996), ultrafiltração (URIBE *et al.*, 2009), nanofiltração (LUO *et al.*, 2010) e osmose

inversa (BALANNEC *et al.*, 2005; VOURCH *et al.*, 2008) vem sendo usados tanto como processo primário para recuperação e reúso de compostos presentes na corrente descartada, tais como proteínas, lactose e agentes de limpeza, quanto como tratamento terciário objetivando produzir efluente com qualidade que não somente atenda aos padrões de lançamento, mas também permita o reúso.

Yip e co-autores (1996) mostraram a viabilidade técnica do uso de microfiltração para recuperação e reúso de soluções de NaOH, NaOCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub> usadas nas operações de lavagem de tanques. Chollangi e Hossain (2007) utilizaram membranas de ultrafiltração para geração de um corrente rica em lactose e outra rica em proteínas a partir de efluente de laticínios. A ultrafiltração também foi usada por Brião e Tavares (2007) para filtrar águas de enxágue primário de tanques de armazenamento de leite e derivados gerando um concentrado rico em proteínas e gorduras, que poderia ser incorporado a produtos lácteos, e um permeado que poderia ser reutilizado como água de lavagem.

### **3.3 Biorreatores com membranas**

#### **3.3.1 Introdução**

Os biorreatores com membranas (BRM) consistem na conjugação de processos biológicos aeróbios ou anaeróbios com processos de separação por membranas, normalmente micro (MF) ou ultrafiltração (UF), visando à retenção dos sólidos suspensos.

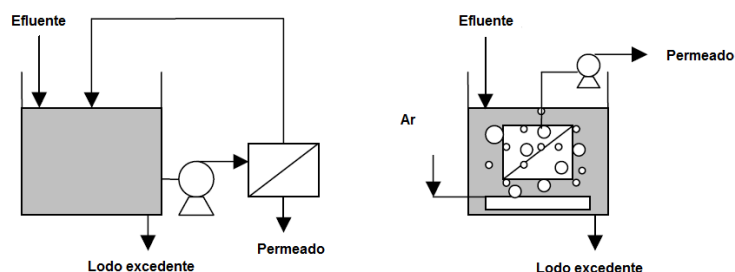
Como a biomassa é totalmente retida pela membrana, a qualidade de efluentes tratados pelos BRMs (permeado) não depende das características de sedimentabilidade do lodo. Além disso, os BRMs conseguem operar com maiores concentrações de sólidos suspensos e maiores idades do lodo que os sistemas convencionais como lodos ativados. As vantagens dessas condições são a menor a produção de lodo, o que ocasiona uma redução dos custos com instalação, tratamento e disposição final do lodo, e a redução do volume do reator. Ademais, os BRMs são sistemas modulares, o que facilita seu escalonamento, e que possuem baixa sensibilidade à variação de carga. Devido à retenção pelas membranas, compostos de alta massa molar e/ou compostos recalcitrantes podem permanecer no BRM por um tempo maior que o tempo de detenção hidráulica médio, proporcionando o crescimento de microrganismos mais aclimatados a esses compostos e que possuem maior capacidade de degradá-los. Assim, os BRM também apresentam maior eficiência de remoção de micropoluentes, poluentes orgânicos persistentes e poluentes lentamente biodegradáveis (BERNHARD *et al.*, 2006). Os

BRM são também uma das tecnologias mais promissoras para o reúso de efluentes (ACERO *et al.*, 2007)

Apesar das claras vantagens frente aos sistemas de tratamento convencionais, a incrustação das membranas ainda limita o crescimento das aplicações do BRM. A incrustação das membranas leva a um aumento da resistência à filtração, o que ocasiona em elevação da energia para promover a permeação e aumento da frequência de limpeza das membranas, levando assim a um aumento dos custos operacionais.

### 3.3.2 Operação dos BRM

Os BRMs podem operar com módulos de membranas pressurizado ou submerso. No primeiro caso, 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 transmembrana (PTM) 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. 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. Os tipos de módulos mais utilizados nesse caso são os placa e quadro e fibra oca. A Figura 3.2 ilustra essas duas configurações de BRM.



**Figura 3.2** - Representações de biorreatores aeróbios com módulo de membranas (a) pressurizado e (b) submerso

Fonte: Amaral (2009)

A manutenção de biorreatores com módulos de membranas pressurizados e a limpeza química *in situ* podem ser realizadas com mais facilidade e os fluxos de permeado obtidos podem ser maiores, entretanto os gastos energéticos são geralmente mais elevados que nos biorreatores com módulos de membranas submerso devido aos gastos energéticos para promover a recirculação. Além disso, o atrito proporcionado pelo bombeamento do lodo nos BRM

pressurizados pode ocasionar quebra dos flocos e liberação de compostos incrustantes (LE CLECH *et al.*, 2005). Por outro lado, os sistemas submersos podem operar com menores pressões e fluxos, ocasionando em menores incrustações (JUDD, 2006).

A operação dos BRM pode se dar com o diferencial de pressão através da membrana constante ou com o fluxo de permeado constante. No primeiro caso, a medida que as membranas vão sofrendo incrustação, a resistência à filtração aumenta e o fluxo de permeado decai. No segundo, a pressão de operação pode se elevar ao longo do tempo para compensar a incrustação e manter o fluxo constante.

Um dos parâmetros de operação mais importantes em um BRM é o fluxo de permeado. Para o projeto de BRMs, o fluxo de permeado deve ser definido levando-se em conta o balanço entre os custos de implantação e manutenção do sistema, uma vez que para aplicação de fluxos muito baixos será necessário a instalação de grandes áreas de membrana, e que fluxos muito altos levam à maiores taxas de incrustação (JUDD, 2006).

Outro fator importante na operação de BRM é o tipo e a frequência da limpeza das membranas. A limpeza pode ser física, em que são utilizadas as forças de cisalhamento ou a gravidade para remoção das partículas incrustadas na membrana, ou química, em que são utilizados agentes químicos para solubilização ou oxidação do material incrustado. A limpeza física, por acarretar em menores custos e danificar menos a estrutura da membrana deve ser preferida. Ela consiste em operações de retrolavagem, em que uma fração do permeado é injetada em sentido contrario à permeação, relaxação, que consiste na despressurização do sistema com manutenção da aeração, e recirculação, que só pode ser aplicada em módulos pressurizados e em que também ocorre a despressurização do sistema mantendo-se a alimentação a fim de remover o material incrustado por meio da geração uma força cisalhante na superfície da membrana. Esse tipo de limpeza deve ser aplicado com alta periodicidade a fim de se manter a incrustação em níveis controláveis.

Quando há um aumento acentuado da pressão ou uma grande queda do fluxo em relação ao fluxo inicial, se faz necessária a aplicação de limpezas químicas. Nesse tipo de limpeza, a membrana é posta em contato com agentes de limpeza tais como ácidos, bases, surfactantes ou oxidantes. A limpeza química pode ser de manutenção ou de recuperação. No primeiro caso, a limpeza é realizada *in situ*, com maior periodicidade e menor concentração do agente de limpeza e o objetivo é manter a permeabilidade aproximadamente constante e reduzir a

frequência das limpezas mais evasivas. Por outro lado, a limpeza de recuperação é aplicada quando a filtração não é mais sustentável, e para sua realização é necessário imergir a membrana em soluções do agente de limpeza mais concentradas.

### 3.3.3 BRM para tratamento de efluente de indústria de laticínios

São relatados diversos casos de uso de BRM em escala industrial para tratamento de efluentes de laticínios em todo o mundo, com remoções de matéria orgânica bastante elevadas. A Tabela 3.2 ilustra alguns desses casos.

**Tabela 3.2** – Algumas plantas de BRM instaladas em indústrias de laticínios

| Parâmetros                         | Planta      |             |               |            |
|------------------------------------|-------------|-------------|---------------|------------|
|                                    | Dairy Crest | Dairy Crest | Stirling      | Dairy Gold |
| Local                              | Inglaterra  | Inglaterra  | Nova Zelândia | Irlanda    |
| Volume do Reator (m <sup>3</sup> ) | 2000        | -           | 2200          | 2000       |
| Área de membrana (m <sup>2</sup> ) | 486         | -           | 960           | -          |
| Tipo de BRM                        | externo     | externo     | externo       | externo    |
| Capacidade (m <sup>3</sup> /d)     | 1400        | 650         | 3200          | 2000       |
| DQO alimentação (mg/L)             | 7000        | 2500        | 2500          | 3600       |
| DQO permeado (mg/L)                | < 100       | < 3         | <10           | < 3        |

Fonte: *Wehrle Environmental*

Apesar do sucesso da aplicação de BRM em escala industrial para o tratamento de efluentes de indústria de laticínios de grande porte, existem poucos artigos publicados em revistas científicas que tratem dessa aplicação. Os trabalhos publicados nessa linha normalmente referem-se ao tratamento de pequenas vazões de efluentes de fazendas de produção de leite gerados de maneira intermitente (CASTILLO *et al.*, 2007; HIROOKA *et al.*, 2009), soro de leite (FARIZOGLU *et al.*, 2004), efluente sintético (BOUHABILA *et al.*, 2001) ou esgoto doméstico combinado com efluente de pequenas fazendas leiteiras (BICK *et al.*, 2009). Não foi encontrada nenhuma referências ao tratamento de efluentes de indústrias de laticínios de grande porte utilizando BRM em periódicos científicos. Entretanto, estudos mais profundos dos processos que ocorrem nesses sistemas, com vistas a um maior entendimento dos mecanismos de incrustação e desenvolvimentos de protocolos para controle da mesma, são de suma importância para o desenvolvimento, otimização e aumento da aplicação dessa tecnologia.

### **3.4 Incrustação de membranas em BRM**

O fenômeno de incrustação das membranas, responsável pelo decaimento do fluxo de permeado ao longo do tempo, ainda não foi inteiramente definido. Estudos indicam que parâmetros relacionados às características da membrana (tamanho de poro, rugosidade, hidrofobicidade, tipo de material, carga superficial), às características da alimentação e da biomassa (natureza do efluente, concentração de poluentes, concentração de SSV, viscosidade, temperatura, oxigênio dissolvido, tamanho dos flocos, hidrofobicidade, substâncias poliméricas extracelulares, produtos microbianos solúveis), e às condições operacionais (fluxo, TPM, aeração) contribuem, em algum grau, para a incrustação das membranas nos BRM (LE-CLECH *et al.*, 2006).

#### **3.4.1 Mecanismos de incrustação**

Em geral, a incrustação de membranas em BRMs está relacionada a efeitos de adsorção de solutos na membrana, bloqueio total ou parcial dos poros por colóides e solutos e formação de torta sobre a superfície da membrana. Em BRMs com módulos submersos, as resistências da membrana, da torta e do bloqueio de poros + adsorção correspondem a aproximadamente 9%, 84% e 7% da resistência total, respectivamente (MENG *et al.*, 2007).

De acordo com Orantes *et al.* (2006), a incrustação começa com o transporte, pelo fluxo de permeado, de moléculas com tamanho menor que o corte da membrana através dos poros da mesma. Algumas dessas moléculas se conectam à estrutura da membrana por interações eletrostáticas, adsorção ou bloqueio físico de poros, levando a alterações nas características da superfície da membrana. Dessa forma, a mesma passa a ser favorável à fixação de bactérias, que liberarão substâncias poliméricas extracelulares (EPS) e iniciarão a formação do biofilme. Em seguida, o biofilme formado começa a reter macromoléculas e biomassa dispersas no líquido do BRM. Esses estágios são responsáveis por um leve e gradual decaimento do fluxo permeado, mesmo em operações abaixo do fluxo crítico. Por fim, uma abrupta redução no fluxo permeado é observada.

Choo e Fane (2002) atribuem essa rápida perda de permeabilidade a mudanças no fluxo local, devido à perda de área efetiva de filtração, que pode chegar a valores superiores aos do fluxo crítico. Alguns autores sugerem que esse fato também pode ser devido a mudanças na estrutura e na porosidade da torta formada (ORANTES *et al.*, 2006). Por outro lado, Zhang *et al.* (2006) sugerem que devido às limitações na transferência de oxigênio, os microrganismos



presentes nos locais mais internos do biofilme tendem a morrer e liberar mais SMP e EPS no meio, aumentando a incrustação.

As substâncias incrustantes que compõe a torta podem ser classificadas em três classes: bactérias, biopolímeros e matéria orgânica (principalmente proteínas e polissacarídeos), e matéria inorgânica. Essas classes são responsáveis pela bio-incrustação, incrustação orgânica e incrustação inorgânica, respectivamente. Análises da torta formada em um BRM submersa indicam que a biomassa é o maior constituinte da torta, correspondendo a 62% do material agregado à membrana. Apesar da fração de substâncias solúveis ser pequena, sua presença é de grande importância, uma vez que podem causar incrustação severa devido à sua capacidade de afetar a estrutura e, conseqüentemente, a resistência da torta (MENG *et al.*, 2007).

Apesar de a maior parte da incrustação nos BRMs ser devida às bactérias e aos compostos orgânicos, os sais inorgânicos também tem um papel no desenvolvimento da incrustação (MENG *et al.*, 2009). Uma vez que os biopolímeros possuem grupos ionizáveis, como  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , e  $\text{OH}^-$ , cátions, como por exemplo  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , e  $\text{Fe}^{3+}$ , normalmente presentes em efluentes, podem ser facilmente precipitados por esses íons negativos e se associarem a biomassa e a matéria orgânica aderidas à membrana, compactando a torta e aumentando a incrustação (MENG *et al.*, 2007).

### **3.4.2 Efeito das características do líquido reacional na incrustação**

Em BRMs a membrana se encontra em contato direto com o efluente tratado, a suspensão biológica e os biopolímeros liberados pela biomassa, sendo que todos desempenham papéis na incrustação interna e externa da membrana.

#### **3.4.2.1 SMP e EPS**

Os produtos microbianos solúveis (SMP) são considerados um dos fatores mais relevantes para a incrustação de membranas em BRM (DREWS *et al.*, 2008), assim como as substâncias poliméricas extracelulares (EPS) (MENG *et al.*, 2006 b; WANG *et al.*, 2009).

Os biofilmes e os flocos são formados por células bacterianas envoltas em uma matriz de grandes moléculas poliméricas, as EPS. As funções das EPS são adesão a superfícies, agregação de células bacterianas em flocos e biofilmes e estabilização dos mesmos, formação de barreira protetora contra biocidas e outras substâncias nocivas, retenção de água, sorção de

compostos orgânicos e nutrientes exógenos e atividade enzimática (LASPIDOU e RITTMANN, 2002). Além disso, as EPS são importantes para o estabelecimento das propriedades físico-químicas da biomassa, tais como estrutura e carga do floco e hidrofobicidade. No entanto, quando liberados no meio contribuem com a carga orgânica do efluente final e, no caso dos BRM, com a incrustação das membranas. Ademais, de acordo com os estudos realizados por Meng *et al.* (2006), a presença de EPS pode aumentar o potencial de incrustação da própria biomassa, uma vez que proporciona alterações na hidrofobicidade e no potencial zeta da lodo, aumentando a carga e diminuindo a agregação dos flocos.

Já os SMP são liberados pelas células em resposta a alguma condição ambiental ou operacional e/ou durante a lise celular, correspondendo à maior parte da matéria orgânica presente no efluente de processos biológicos (BARKER e STUCKEY, 1999). São constituídos de moléculas com massa molar moderada e são normalmente biodegradáveis em algum grau (LASPIDOU e RITTMANN, 2002). A produção de SMP resulta em diversas implicações para o tratamento biológico, algumas negativas, como contribuição na quantificação da matéria orgânica do efluente, e outras positivas, como desenvolvimento de propriedades quelantes que auxiliam na assimilação de metais e nutrientes ou proteção contra toxicidade para os microrganismos.

Os SMP são compostos por substâncias húmicas, ácidos fúlvicos, ácidos nucléicos, polissacarídeos e proteínas (URBAIN *et al.*, 1998). Já as EPS podem ser caracterizadas em termos de seu conteúdo de carboidratos, proteínas, ácidos nucléicos, lipídeos e outros compostos poliméricos (LASPIDOU e RITTMANN, 2002). Apesar de as características da alimentação e as condições operacionais influenciarem na composição dos SMP e das EPS (SPONZA, 2003) e de alguns autores terem encontrado uma baixa fração de carboidratos e proteínas nos SMP (MESQUITA *et al.*, 2010), na maioria dos casos, os carboidratos e as proteínas são os maiores constituintes de ambos.

A divisão entre SMP e EPS não está totalmente clara. Em 1997, Rittmann e colaboradores publicaram um artigo que propunha a subdivisão dos SMP em duas categorias: produtos associados à utilização de substratos (UPA), que são os SMP produzidos diretamente durante o metabolismo celular, e produtos associados à biomassa (BAP), que são liberados durante o decaimento do lodo (RITTMANN *et al.*, 1997). Já em 2002, Rittmann se juntou a Laspidou

para publicar um novo artigo em que os autores afirmavam que as EPS podem ser encontradas nos lodos ativados em duas formas distintas: uma associada aos flocos microbianos, que é composta por polímeros capsulares, géis e outros compostos orgânicos agregados, e outra solúvel, composta por macro-moléculas solúveis e colóides (LASPIDOU E RITTMANN, 2002). Por fim, os autores apresentaram uma teoria que afirma que as EPS solúveis seriam, na realidade, os SMP, ou a soma dos UAP e BAP. Enquanto alguns pesquisadores aceitam esse conceito e trabalham com os termos EPS livre e EPS ligado (FAN *et al.*, 2006; AHMED *et al.*, 2007; MENG *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2009; WU *et al.*, 2011), outros refutaram essa teoria e continuam a considerar os SMP e as EPS classes diferentes de substâncias poliméricas (POLLICE *et al.*, 2005; RAMESH *et al.*, 2006, MALAMIS e ANDREADAKIS, 2009).

Nesse estudo, optou-se por considerar como SMP o material solúvel ou disperso na forma de colóides no líquido reacional e como EPS o material polimérico associado aos flocos biológicos, conforme definido por Aquino *et al.* (2006).

No estudo dos SMP e EPS, dois aspectos devem ser considerados. O primeiro é a concentração dessas substâncias no meio, o que está relacionado ao tipo de efluente alimentado no BRM, à idade do lodo, à concentração de biomassa e ao estresse mecânico que ao qual os microrganismos estão sujeitos, dentre outros. De acordo com Drews *et al.* (2008) e Wang *et al.* (2009), redução de temperatura, aumento de turbulência e restrições de oxigênio ou substrato acarretam em uma elevação da concentração de EPS livre no líquido do BRM. Kraume e co-autores (2009) realizaram um extensivo levantamento sobre a operação de plantas de BRM e observaram que a concentração de SMP no líquido reacional depende do tipo da alimentação, todavia essa dependência é maior nas plantas em escala laboratorial e piloto que nas em escala industrial. Isso pode estar relacionado às diferentes taxas específicas de energia dos sistemas e às conseqüentes diferentes taxas de atrito.

Os SMP e as EPS podem ocasionar em incrustação das membranas em BRM devido aos efeitos de adsorção, bloqueio de poros ou formação de torta ou biofilme. Dessa forma, o outro aspecto que deve ser atentamente considerado são as características dessas substâncias, tais como distribuição de massa molar e potencial de incrustação.

Vários estudos têm mostrado que a relação entre a concentração de carboidratos e proteínas nos SMP e EPS é um fator essencial na determinação da capacidade de incrustação dessas

classes de substâncias. Jang *et al.* (2007) observaram que a concentração de carboidratos é maior que a de proteínas nos SMP. Liu e Fang (2002) estudaram diversos tipos de lodos ativados e concluíram que a razão entre proteínas e carboidratos nas EPS varia entre 0,5 e 21,2, sendo que em 2/3 das amostras estudadas esse limite se encontrava entre 2,0 e 10,0. De acordo com Drews *et al.* (2008) e Reid *et al.* (2008), um alto potencial incrustante é atribuído à fração de polissacarídeo dos SMP e das EPS. Ying *et al.* (2010) observaram que EPS com maior relação carboidrato/proteína (C/P) têm maior capacidade de aderência em sílica.

Al-Halbouni *et al.* (2009) ressaltam que apesar de outros autores enfatizarem a responsabilidade dos polissacarídeos e proteínas por altas taxas de incrustação, substâncias hidrofóbicas, como óleos e ceras, estariam entre os piores agentes incrustantes. Os autores investigaram a incrustação nas membranas do maior BRM instalado na Europa, um modelo da *General Electric* com módulo ultrafiltração tipo fibras ocas, e observaram que a maior porcentagem de EPS incrustado na membrana consistia de substâncias húmicas, carboidratos e ácidos graxos. Apesar de os ácidos graxos representarem apenas 1% em peso dos EPS extraídos do lodo, no material incrustado na membrana essa fração aumentava para 10%, mostrando que essas substâncias possuem tendência à deposição preferencial na membrana.

Alguns pesquisadores indicam que 20% dos SMP são compostos por substâncias de pequena massa molar (SHIN e KANG, 2003). Barker e Stuckey (1999) propuseram uma distribuição de massa molecular bimodal (menor que 1kDa e maior que 10kDa). Jang *et al.* (2007) estudaram a presença de SMP em um BRM submersa e afirmaram que, quando as concentrações de carboidratos e proteínas dos SMP foram convertidas em COD, foi encontrada uma distribuição conforme a indicada por Barker e Stuckey. Malamis e Andreadakis (2009) também observaram uma maior fração de SMP com massa molar menor que 1 kDa ou maior que 300 kDa.

Porém, a relação entre o tamanho das moléculas de SMP e EPS, sua conseqüente remoção em um BRM e a incrustação das membranas ainda não está clara. Se a rejeição for alta, significa que o tamanho das moléculas de SMP é, em média, grande. Dessa forma, elas podem formar torta e/ou biofilme na superfície da membrana e gerar incrustação externa. De outra forma, caso as moléculas que compõem os SMP tenham tamanho reduzido, elas passarão pelos poros da membrana e poderão causar bloqueio de poros ou serem adsorvidas, causando incrustação interna (DREWS *et al.*, 2007).

Ao contrário dos SMP, as EPS aparentemente são compostas por macromoléculas, sendo que algumas moléculas possuem massa molar de até 10.000 kDa (WANG *et al.*, 2009). Malamis e Andreadakis (2009) também observaram que a maior fração das EPS tem tamanho maior que 300 kDa. Porém os autores afirmam que há também uma pequena proporção de moléculas de baixa massa molar que não são, entretanto, facilmente degradadas pela biomassa (MALAMIS e ANDREADAKIS, 2009).

Estudos mostram que as propriedades químicas do líquido reacional também podem interferir na capacidade incrustante dos SMP e das EPS. Ying *et al.* (2010) estudaram a adsorção de EPS em sílica e observaram que o aumento força iônica, em termos da concentração de NaCl no meio, aumenta a adsorção, uma vez que a maior concentração de sais é responsável pela compressão da dupla-camada elétrica, reduzindo os efeitos de repulsão eletrostática. A presença de sais bivalentes também pode aumentar drasticamente a adsorção de EPS. Wang *et al.* (2005) mostraram que a incrustação em meio rico em íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  é mais intensa que quando esses cátions são substituídos por  $\text{Na}^+$ , uma vez que cátions divalentes podem servir como pontes entre a superfície da membrana e moléculas carregadas negativamente, como ácido húmicos.

A adsorção de EPS em baixo pH também é favorecida, uma vez que nessa condição os grupos carboxílicos e fenólicos se encontram protonados, ou seja, com menor carga e hidrofobicidade, o que facilita a adsorção na estrutura da membrana. Além disso, nessa condição a camada adsorvida é mais compacta, pois há menos repulsão intramolecular (YING *et al.*, 2010).

Um artigo publicado em 2008 no periódico *Water Science and Technology* trouxe novas contribuições para as pesquisas relacionadas à influencia dos SMP e das EPS na incrustação. De La Torre e co-autores trouxeram à tona mais uma classe de substâncias, os exopolímeros transparentes (TEP), que parece ter uma relação mais direta com incrustação que polissacarídeos e proteínas. Os autores quantificaram pela primeira vez a concentração de TEP na alimentação, no líquido reacional e no permeado de dois BRMs em escala piloto e de um em escala demonstrativa utilizados para tratamento de esgoto doméstico e obtiveram boa correlações entre concentração de TEP no líquido reacional e outros parâmetros indicativos de incrustação (fluxo crítico e tempo de sucção capilar).

Os TEP são uma classe de substâncias orgânicas presentes em águas doces e salinas que consistem predominantemente em grandes moléculas de polissacarídeos com tamanho

normalmente maior que 0,4  $\mu\text{m}$  (FATIBELLO *et al.*, 2004). Apesar de serem formados por polissacarídeos, o clássico método de Dubois para quantificação dessas substâncias (DUBOIS *et al.*, 1956) não é capaz de detectar os TEP, indicando que essa é, na realidade, uma fração de polissacarídeos diferentes que ainda não havia sido estudada no ramo de tratamento de efluentes (DE LA TORRE, 2008).

Apesar do grande número de estudos sobre a influência das EPS e dos SMP na incrustação, nenhum resultado conclusivo foi ainda obtido devido à complexidade dos fatores envolvidos. Frequentemente são encontrados resultados contraditórios, o que pode ser atribuído às diferenças entre configuração do reator e da membrana, material da membrana, tipo de efluente, condições operacionais (tempo de detenção hidráulica, idade do lodo, relação alimento/microrganismo, fluxo de permeado, pressão operacional, intervalo de limpeza) e métodos analíticos utilizados.

O método de extração das EPS também pode ser responsável pelas disparidades entre resultados. Liu e Fang (2002) observaram que a concentração de EPS extraída varia consideravelmente dependendo do método de extração utilizado. Domínguez e co-autores (2010 a) avaliaram diversos métodos de extração de EPS e concluíram que a extração com resina catiônica é o mais eficiente, seguido pelos métodos de extração com formaldeído e NaOH mais sonificação, formaldeído e NaOH sem sonificação e tratamento térmico, nessa ordem.

É importante ressaltar também que características da planta e da membrana podem fazer com que os EPS e os SMP tenham maior ou menor influência na incrustação. Comparando seus resultados com outros trabalhos, Drews e colaboradores (2008) observaram que aparentemente a relação entre SMP e incrustação depende do tamanho de poros da membrana e do tipo de módulo. As moléculas de SMP têm mais facilidade para penetrar nos poros das membranas de MF que nas de UF, podendo ocasionar incrustação por adsorção interna. Além disso, a retrolavagem realizada nos módulos tipo fibra oca é mais efetiva para remoção da torta que a relaxação aplicada nos módulos placa e quadro. Assim, a superfície das membranas fibra oca ficam mais livres e susceptíveis à incrustação por SMP.

#### 3.4.2.2 Frações do lodo

O lodo constitui-se de uma mistura de duas frações: flocos biológicos e sobrenadante (colóides e solutos). Os flocos biológicos são uma associação de microrganismos,

microcolônias e EPS secretadas pelas bactérias (CHAIGNON *et al.*, 2002), enquanto os colóides e solutos presentes no sobrenadante geralmente são bactérias livres ou produtos da lise celular.

Alguns autores indicam que as características desses últimos são mais importantes para a incrustação da membrana (WISNIEWSKI e GRASMICK, 1998; SUN *et al.*, 2011), enquanto outros apontam para uma maior importância da fração suspensa (DEFRANCE *et al.*, 2000). De acordo com Bouhabila *et al.* (2001), as frações solúvel, coloidal e suspensa do lodo contribuem com 26%, 50% e 24% da resistência total, respectivamente. Já os resultados obtidos por De France e colaboradores (2000) indicam para uma distribuição diferente, de 5%, 30% e 65%, respectivamente. Para Wisniewski e Grasmick (1998), metade da resistência total em um BRM é devida à fração solúvel do lodo.

Yigit *et al.* (2008) observaram uma forte correlação entre concentração de sólidos suspensos no lodo e incrustação. Por outro lado, Fan e co-autores (2006) só observaram uma boa correlação entre a fração coloidal do lodo e incrustação, não tendo notado influência significativa das frações solúvel e suspensa. Similarmente, de acordo com Siembida *et al.* (2010), os compostos verdadeiramente dissolvidos (tamanho menor que  $0,04\mu\text{m}$ ) do líquido reacional não têm impacto na redução de permeabilidade, o que ocorre para os compostos coloidais.

Estudos recentes indicam que a presença de um grupo de solutos orgânicos de alta massa molar, denominado *biopolymer cluster* (BPC), tem grande influência na incrustação das membranas em BRMs. Esses BPC podem ter até  $10\mu\text{m}$  de tamanho e não são constituídos nem por flocos bacterianos nem por SMP, sendo formados pela associação de moléculas de SMP e EPS na superfície da membrana (WANG e LI, 2008). Sun *et al.* (2011) encontraram uma relação linear entre a concentração de BPC no líquido reacional do BRM e incrustação. A observação de que a quantidade de BCP e de células microbianas no material incrustado na membrana era proporcional levou os autores a concluir que os BPC atuam como uma cola durante a formação da torta.

#### 3.4.2.3 Características da biomassa

Os tipos de bactérias presentes no lodo é um fator importante para a incrustação da membrana em BRMs. O crescimento excessivo de bactérias filamentosas pode resultar em incrustação severa devido à formação de uma torta fina e não porosa e à capacidade dessas bactérias se

aderirem e penetrarem nas estruturas da membrana. Esse tipo de bactéria também influencia fortemente a morfologia dos flocos bacterianos, tornando os mesmos grandes e irregulares (MENG *et al.*, 2006 a). De acordo com Meng *et al.* (2006 a e b) e Zhang e Cao (2010), a presença excessiva de filamentosas contribui para liberação de EPS e para o aumento da carga elétrica e da hidrofobicidade dos flocos.

Meng *et al.* (2006 a) avaliaram o efeito da morfologia dos flocos bacterianos na incrustação de membranas comparando lodos filamentosos e normais. Concluíram que a presença de bactérias filamentosas causa um aumento na resistência devido à torta de mais de duas vezes quando comparada à medida para o lodo normal, embora nenhuma diferença significativa tenha sido observada para a resistência devido ao bloqueio de poros. Entretanto, enquanto uma quantidade elevada de bactérias filamentosas tem um efeito negativo na permeabilidade da membrana, uma quantidade muito pequena pode também proporcionar efeitos adversos relacionados, principalmente, à formação de flocos com tamanhos reduzidos que levariam a uma maior ocorrência de bloqueio de poros (MENG *et al.*, 2006 b).

De acordo com Chang e Lee (1998), a incrustação ocasionada por um lodo intumescido é 100 vezes maior que a de um lodo normal, o que os autores atribuíram à maior hidrofobicidade e natureza oleosa desse tipo de suspensão biológica.

A distribuição do tamanho dos flocos também deve ser considerada no estudo da incrustação de membranas em BRM. Meng *et al.* (2007) afirmam que flocos menores que 50 $\mu$ m têm uma grande tendência a se depositar e permanecer na superfície da membrana, enquanto flocos maiores podem se depositar, mas são facilmente retirados por cisalhamento. Por outro lado, deve ser considerado o fato de que flocos com menores tamanhos estão relacionadas a maiores áreas superficiais efetiva para utilização de substrato e melhor transferência de oxigênio, proporcionando maiores eficiências de remoção (KHAN *et al.*, 2010).

De France *et al.* (2000) estudaram o tamanho dos flocos em BRM pressurizado e em estação de lodos ativados convencional e observaram um tamanho médio de flocos no BRM após 100 dias de operação de 50 $\mu$ m, valor 6 vezes menor que no sistema convencional. Os pesquisadores afirmam que a redução do tamanho dos flocos é proporcional à magnitude das forças de cisalhamento proporcionadas pela recirculação do lodo e ao tempo de operação.



A hidrofobicidade do lodo é outra característica importante para a incrustação, dado que, aparentemente, lodos mais hidrofóbicos têm uma maior tendência a se acumular na superfície da membrana. Zhang e Cao (2010) encontraram uma correlação linear entre incrustação e hidrofobicidade do lodo. Por outro lado, Liu e Fang (2002) fizeram um levantamento de diversos estudos publicados e concluíram que a hidrofobicidade do lodo, que aumenta com a concentração de EPS, aumenta a floculação do lodo, o que é positivo em BRMs.

#### 3.4.2.4 Concentração de biomassa

Os BRMs geralmente operam com concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV) maiores que os sistemas de tratamento biológico convencionais. As vantagens dessa condição são a redução da produção de lodo, o que ocasiona uma redução dos custos com instalação e disposição final do lodo, e aumento da eficiência do sistema. Em contrapartida, o aumento da concentração de biomassa pode resultar em elevação da incrustação da membrana, devido ao aumento da quantidade de material depositado sobre a mesma (ORANTES *et al.*, 2006) e redução da taxa de transferência de oxigênio, elevando os custos operacionais com energia para os aeradores (NG e KIM, 2007).

Trussell *et al.* (2007) observaram redução da permeabilidade de um BRM com aumento da concentração de SSV do lodo de 8 para 18 g/L. Maximous e colaboradores (2008) também verificaram que a incrustação das membranas é predominantemente governada pela concentração de sólidos suspensos do BRM, o que também afeta a quantidade e as características dos SMP. De acordo com Yigit *et al.* (2008), o aumento da concentração de sólidos também influencia a incrustação no sentido de que leva à uma diminuição do tamanho dos flocos biológicos.

Entretanto, a investigação do efeitos da concentração de biomassa na incrustação em BRM não é trivial devido à complexidade e variabilidade de seus componentes. Enquanto alguns autores indicam que a quantidade de material depositado sobre a superfície da membrana e, conseqüentemente, a incrustação, é proporcional à concentração de SSV no líquido do BRM (ORANTES *et al.*, 2006), outros encontram evidências de que o aumento da concentração de SSV pode melhorar o desempenho do BRM devido à formação de uma camada protetora sobre a membrana. Essa camada seria capaz de adsorver moléculas orgânicas, que em outra situação poderiam ser adsorvidas na superfície ou nos poros da membrana, causando incrustação mais intensa que a própria torta (LE-CLECH *et al.*, 2003; LEE *et al.*, 2001).

Lee *et al.* (2001) avaliaram a incrustação em dois biorreatores com membranas de microfiltração submersas, um com concentração de SSV de 3.000 mg/L e outro com 2.000 mg/L de sólidos voláteis fixados em um substrato e 100 mg/L em suspensão, e observaram que a taxa de aumento da pressão para um fluxo de permeado constante foi 7 vezes maior para o segundo sistema. Le-Clech *et al.* (2003) mediram o fluxo crítico em um BRM submersas para diferentes condições. Nenhuma diferença significativa foi encontrada alterando a concentração de SSV de 4 g/L para 8 g/L, entretanto, foi observada elevação no fluxo crítico quando esse valor passou para 12 g/L, comportamento o qual os autores atribuíram à formação de uma camada gel protetora.

Por outro lado, outros pesquisadores sugerem a existência de uma concentração crítica de SSV acima da qual a incrustação é mais intensa. Lousada-Ferreira *et al.* (2010) indicam que essa concentração crítica é específica para cada BRM, pois depende da estrutura do lodo, que por sua vez está relacionada às taxas de cisalhamento e turbulência próprias de cada reator. Os autores estudaram a filtrabilidade de lodos brutos e diluídos e observaram que, nas condições avaliadas, essa concentração crítica seria de 10 g/L.

Alguns autores sugerem que a estabilidade na concentração de sólidos é mais relevante para a incrustação que a própria concentração de biomassa (BROOKES *et al.*, 2003 *apud* POLLICE *et al.*, 2005). De acordo com esses autores, durante o *start-up* de unidades, a elevada proporção de compostos não biodegradados do efluente no líquido reacional e as altas concentrações de EPS produzidas pela biomassa em crescimento contribuem para a maior incrustação.

### **3.4.3 Efeito das condições operacionais na incrustação**

Além das características próprias do líquido reacional, condições de operação também são capazes de determinar uma maior ou menor tendência à incrustação em BRM.

#### **3.4.3.1 Fluxo de permeado e fluxo crítico**

O fluxo de permeado é um dos fatores que mais influencia na taxa de incrustação de um sistema com membranas. Já é de domínio comum que maiores fluxos levam a maiores incrustações, sendo que alguns autores indicam que essa relação pode ser exponencial (TIRANUNTAKUL *et al.*, 2011). Entretanto a imposição de fluxos muito baixos ocasiona na necessidade de instalação de grandes áreas de membrana.

Nesse sentido, o fluxo crítico tem sido utilizado como a principal ferramenta para a determinação do fluxo de permeado ótimo de um dado sistema. O fluxo crítico é um parâmetro complexo que depende de diversos fatores tais como diâmetro de poros, porosidade e material da membrana, natureza da alimentação, distribuição de tamanho e concentração de compostos coloidais e suspensos, hidrodinâmica do sistema e condições de filtração (OGNIER *et al.*, 2004).

Field *et al.* (1995) foram os primeiros pesquisadores a conceituarem fluxo crítico. De acordo com os autores, o fluxo crítico corresponde ao fluxo abaixo do qual não ocorre decaimento do fluxo com o tempo, e acima do qual se observa incrustação. Portanto, o fluxo crítico é o fluxo máximo em que ainda há um equilíbrio entre a velocidade de deposição de partículas na superfície da membrana devido ao fluxo convectivo de permeado e a velocidade de retorno dessas partículas para o seio da suspensão devido às forças difusivas e ao cisalhamento (VAN DER MAREL *et al.*, 2009). Field e seus colaboradores também delinearão duas formas de fluxo crítico: a forte e a fraca. A forma mais rígida (forte) é aquela que aponta o fluxo crítico como sendo o ponto em que, para uma mesma pressão transmembrana, o fluxo com uma solução se torna menor que o fluxo com solvente puro. A segunda forma (fraca) considera que alguma incrustação sempre irá ocorrer no início da permeação devido principalmente à adsorção estática de solutos na membrana, e que por isso o fluxo com uma solução sempre será inferior ao fluxo com solvente puro. Nesse caso, o fluxo crítico é tido como o ponto em que a curva de fluxo versus pressão deixa de ser linear.

Contudo, de acordo com Le Clech *et al.* (2003 b), a forma forte de fluxo crítico é raramente observada para sistemas multidispersos e complexos como os BRMs. Os autores também mostraram que mesmo para fluxos de permeado tão baixos quanto 2 L/h.m<sup>2</sup> ainda há um pequeno aumento da pressão de operação com o tempo para manutenção de um fluxo de permeado contínuo. Assim, ambas as formas de fluxo crítico, forte e fraca, têm sofrido flexibilizações quando aplicadas a BRMs (BACCHIN *et al.*, 2006). Se inicialmente creia-se na existência de um fluxo abaixo do qual não era observada incrustação, hoje a existência de incrustação sub-crítica já foi comprovada (POLLICE *et al.*, 2005).

Ognier *et al.* (2004) operaram um BRM por um longo período com fluxo sub-crítico e observaram um aumento contínuo na pressão de operação. Os autores observaram que era possível distinguir claramente duas fases: uma inicial em que a elevação da pressão era baixa

e gradual, e outra em que a pressão aumentava rápida e intensamente, similar ao que ocorre quando a operação é supra-crítica. Eles também notaram que a elevação da pressão na primeira fase correspondia à incrustação não removível por métodos físicos.

Assim, Ognier e seus colaboradores desenvolveram a noção de fluxo crítico local. Eles explicaram a incrustação sub-crítica através da interação inicial entre solutos e membrana, que pode causar a redução de área disponível para a permeação. Como o fluxo global permanece o mesmo, essa redução de área causa um aumento no fluxo pelos poros que permanecessem abertos. Esse fenômeno prossegue até que o fluxo local se torna maior que o fluxo crítico, proporcionando a formação de depósitos sobre a membrana e levando o sistema à intensa incrustação observada na segunda fase. Há indícios que os principais contribuintes para a incrustação na primeira etapa sejam os SMP e as EPS (POLLICE *et al.*, 2005).

Os resultados de Choo e Fane (2002) podem confirmar essa teoria. Os autores analisaram imagens da superfície de uma membrana obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura e notaram a deposição irregular de material polimérico, assumido como EPS, sobre a mesma, observando também que a permeabilidade local com água era inversamente proporcional a esses depósitos. Ademais, operando um BRM com fluxos abaixo do fluxo crítico eles observaram que quanto maior o fluxo, menor é o tempo para que a etapa de rápida incrustação fosse atingida.

Assim, ao invés de se pensar em um fluxo abaixo do qual não há incrustação, hoje pondera-se sobre um fluxo a baixo do qual a taxa de incrustação é baixa e constante e acima do qual ela é intensa, comprometendo a sustentabilidade da operação. Field e Pearce (2011) nomearam esse valor de fluxo como fluxo limiar.

Recentemente, outros conceitos similares também foram desenvolvidos. Bacchin *et al.* (2006) apresentaram o fluxo sustentável como a chave para a definição prática de fluxo de permeado ótimo. O fluxo sustentável é um conceito definido em relação a uma estratégia de fluxo que visa minimizar os custos globais dos sistemas. De acordo com Field e Pearce (2011), o fluxo sustentável é um conceito pragmático que deve ser utilizado em aplicações comerciais objetivando um controle da incrustação de maneira que os custos de capital e de operação sejam balanceados.

Bacchin *et al.* (2006) também trouxeram a idéia de um fluxo crítico para a irreversibilidade, que corresponde ao fluxo acima do qual há a formação de incrustação irreversível enquanto a baixo dele ocorre apenas polarização de concentração e adsorção reversível. Todos esses conceitos podem ser aplicados para definição do fluxo de permeado ótimo em um sistema.

Existem diversas metodologias para medida de fluxo crítico, que consistem basicamente na observação direta da deposição de partículas superfície da membrana, no balanço de massa entre a concentração de compostos na entrada e na saída de uma célula de membrana e na avaliação do perfil de filtração, em que o fluxo crítico pode ser determinado pela relação entre pressão e fluxo. Desses, o único que tem aplicabilidade prática para BRMs em escala piloto ou real é o último (TIRANUNTAKUL *et al.*, 2011).

O método mais simples para determinação do fluxo crítico pela observação do perfil de filtração se baseia na fixação do fluxo ou da pressão e na medição da outra variável. O fluxo crítico é determinado como o ponto em que a relação linear entre as duas variáveis deixa de existir. Entretanto, esse método pode não apresentar grande acurácia (TIRANUNTAKUL *et al.*, 2011).

De acordo com Bacchin *et al.* (2006), os métodos que trabalham com pressão constante apresentam a vantagem da leitura de um fluxo em estado estacionário, uma vez que a ocorrência de incrustação causa redução no fluxo, o que conseqüentemente diminui a taxa de incrustação e leva o sistema a uma condição de estabilidade. Esse dado obtido em estado estacionário é especialmente importante para operações de escalonamento. Por outro lado, os métodos que fixam o fluxo e monitoram a pressão permitem a determinação da taxa de incrustação, que é um essencial para a avaliação da sustentabilidade do sistema.

Os métodos de “*flux-step*” e “*TMP-step*” correspondem à imposição de um valor de fluxo e leitura da pressão correspondente por um dado intervalo de tempo ou o contrário, imposição de um valor de pressão e leitura do fluxo, respectivamente. Após o intervalo de tempo determinado, a variável fixa sofre um incremento e a mudança na outra variável é novamente acompanhada. É importante ressaltar que o tempo de manutenção de cada etapa e a magnitude do incremento influenciam no valor de fluxo crítico obtido (LE CLECH *et al.*, 2003; TIRANUNTAKUL *et al.*, 2011). Os métodos de *flux-step* são preferíveis frente aos *TPM-step* uma vez que a taxa de deposição de material sobre a membrana é melhor controlada, já que o fluxo convectivo para a membrana é constante (LE CLECH *et al.*, 2003).

Para definição do ponto de fluxo crítico, alguns autores definiram arbitrariamente uma variação de pressão tomada como crítica (por exemplo,  $dP/dt > 0,1$  mbar/min para Le Clech *et al.* (2003)). De acordo com Bacchin *et al.* (2006), essa definição é vantajosa no sentido de que a escolha do ponto de fluxo crítico se torna bem clara e pode ser aplicada por vários pesquisadores, mas os autores ressaltam que essa abordagem se relaciona mais com o conceito de fluxo sustentável.

Mais recentemente, autores têm utilizado o método de *flux-step* associando um conjunto de etapas de fluxo crescente com um conjunto de etapas de fluxo decrescente subsequente (GÉSAN-GUIZIOU *et al.*, 2002; LE CLECH *et al.*, 2003). Nesses métodos, é observado o fenômeno de histerese para fluxos acima do fluxo crítico, indicando a influência do histórico da incrustação na pressão necessária para manutenção do fluxo (VAN DER MAREL *et al.*, 2009).

Os métodos de *flux cycling* conjugam incrementos positivos e negativos de fluxo permitindo uma melhor identificação do fluxo crítico para irreversibilidade. O procedimento desenvolvido por Espinasse *et al.* (2002) acrescenta uma etapa com uma pressão mais baixa após cada etapa de aumento de pressão. Outras metodologias associam limpezas físicas intermediárias às etapas de incremento de fluxo, como a apresentada por Van der Marel *et al.* (2009), que inclui etapas de relaxamento utilizando fluxos quase nulos.

Por fim, embora os valores de variação de pressão no tempo ( $dP/dt$ ) medidos durante os experimentos de fluxo crítico sejam sempre maiores que os de fato obtidos em experimentos de longa duração e não possam ser utilizados para prever a permeabilidade operacional de um BRM (LE CLECH *et al.*, 2003), os teste de fluxo crítico têm a importância de indicar o fluxo a cima do qual a incrustação se torna realmente severa e de servir como uma ferramenta para comparação da propensão à incrustação de diversos sistemas.

#### 3.4.3.2 Tempo de detenção hidráulica

O tempo de detenção hidráulica (TDH) determinará a carga orgânica de um sistema e a relação entre alimento e microrganismo (A/M), influenciando na geração de SMP e EPS e conseqüentemente na incrustação. Aparentemente, quanto maior o TDH, menor é o acúmulo de substâncias poliméricas microbianas no BRM, sendo que a variação do TDH influencia mais a concentração de SMP em reatores aeróbios que anaeróbios (MESQUITA *et al.*, 2010).

De acordo com Mesquita *et al.* (2010), o acúmulo de SMP em reatores biológicos CSTR aumenta com a redução do TDH, devido à elevação da carga orgânica volumétrica recebida que ocasiona aumento da taxa metabólica e da produção e liberação de SMP. Assim, os autores concluem que as maiores concentrações de SMP observadas em baixos TDHs está relacionada aos produtos de utilização de substratos (UPA). Ng *et al.* (2010) também notaram maior concentração de SMP em um BRM operando com menor TDH, o que levou a maior incrustação das membranas.

Fallah *et al.* (2010) notaram que para um BRM tratando efluente sintético contendo estireno, a redução do TDH de 24 para 18 horas ocasionou em maior liberação de SMP e deflocação do lodo, ocasionando intensa incrustação. Os autores atribuíram esse fenômeno ao aumento da carga de estireno recebida pelo BRM, que pode ter causado toxicidade à biomassa.

Domínguez e colaboradores (2010 b) quantificaram EPS em três BRM e observaram que a concentração no que operava com maior tempo de detenção hidráulica (30 horas) era menor que nos outros dois, indicando que as EPS podem ser biodegradadas caso seu tempo de permanência no reator seja suficiente, o que resultaria em redução da incrustação.

#### 3.4.3.3 Idade do lodo

Dentre os parâmetros estudados, o tempo de retenção de sólidos (TRS) ou idade do lodo foi indicado com uma das variáveis de operação que mais influenciam na incrustação. Entretanto, muitos resultados divergentes foram encontrados, possivelmente devido à dificuldade de alcançar e manter condições de estado estacionário (LAERA *et al.*, 2009).

Estudos indicam que altos TRS têm efeito positivo na filtração em BRM. Alguns mostram que altas idades de lodo melhoram a hidrofobicidade do lodo (LIU e FANG, 2003), enquanto outros indicam que TRS maiores levam a uma menor influência dos SMP na resistência à filtração, acarretando em menor incrustação (DREWS *et al.*, 2008).

Ahmed *et al.* (2007) observaram uma menor concentração de partículas finas, causadoras de bloqueio de poros, para o maior TRS por eles avaliado. Entretanto, Wu *et al.* (2011) verificaram que o tamanho de partícula médio de um BRM operando com idade de lodo infinita era de  $178.0 \pm 16.9 \mu\text{m}$ , valor menor que os obtidos para as idades de lodo de 10 e 30 dias ( $218.5 \pm 43.2$  e  $243.7 \pm 46.2 \mu\text{m}$ , respectivamente). Contraditoriamente, para Arévalo *et*

*al.* (2009), maiores idades de lodo podem provocar uma redução no tamanho médio dos flocos e aumento na quantidade de bactérias filamentosas.

Brookes *et al.* (2003) (*apud* POLLICE *et al.* (2005)) observaram que as concentrações de SMP e EPS em termos de proteínas parecem ser independente da idade de lodo aplicada, enquanto a concentrações em termos de carboidratos diminuem com o aumento da idade de lodo. Malamis e Andreadakis (2009) mostraram que o aumento da idade de lodo de 10 para 20 dias levou a uma redução nas concentrações de SMP e EPS, porém mais significativamente para carboidratos que para proteínas. Entretanto, quando o TRS foi elevado para 33 dias, não houve variações relevantes dessas substâncias poliméricas. Os estudos realizados por Ahmed *et al.* (2007) também indicam que a elevação do TRS de 20 para 60 dias ocasiona redução da concentração de EPS ligado, e consequente diminuição da resistência devido à torta. Os resultados de Liang *et al.* (2007) mostram que a elevação da idade de lodo de 10 para 20 e 40 dias ocasiona em menor acúmulo de SMP no BRM. Os autores também sugerem que os SMP gerados em baixas idades de lodo têm propriedades mais hidrofóbicas e maior potencial incrustante.

Em contrapartida, embora Wu *et al.* (2011) também tenham verificado que a concentração de SMP diminui com o aumento da idade de lodo de 10 para 30 dias e posteriormente para uma idade de lodo infinita, os autores notaram que a concentração de EPS aumentou com essa modificações.

Bouhabila *et al.* (1998) avaliaram três BRMs com três idades de lodo diferente: 10, 20 e 30 dias. Notaram que a incrustação nos BRMs operando com idades de lodo de 10 e 20 dias era similar, porém quando era aplicado o valor de 30 dias, a incrustação reduzia. Para o sistema avaliado por Bouhabila *et al.* (2001), a resistência específica da torta correspondia a  $3-4 \times 10^{14}$  m/kg, independentemente da idade de lodo de lodo aplicada. Por outro lado a resistência da fração solúvel do lodo operando com maior idade de lodo decaiu quando o sistema atingiu regime estacionário.

Os resultados de Laera e colaboradores (2009), que avaliaram TRS de 20, 40, 60, 80 e 1200 dias, indicam que a incrustação não tem relação com a idade do lodo. Por outro lado, Wu *et al.* (2011) observaram uma incrustação quase duas vezes maior para a idade de lodo infinita que para 10 e 30 dias por causa do menor tamanho das partículas e da maior concentração de EPS.



Como pode-se notar, os resultados são variados e muitas vezes contraditórios. Através de um extenso levantamento bibliográfico, Meng *et al.* (2009) concluem que idades de lodo muito baixas ou muito altas podem prejudicar o desempenho de BRMs e que o valor ótimo provavelmente se situa entre e 20 e 50 dias.

#### 3.4.3.4 Aeração

Nos BRM aeróbios a aeração pode ter a função tanto de fornecer oxigênio à biomassa e mantê-la em suspensão quanto de promover cisalhamento na superfície da membrana reduzindo a quantidade de material depositado e diminuindo, dessa forma, a resistência devido à formação de torta (UEDA *et al.*, 1997). Além disso, caso o fornecimento de oxigênio para a biomassa retida nos poros da membrana seja insuficiente, pode-se gerar uma região anaeróbia, com consequente aumento do potencial incrustante. Dessa forma, o aumento da aeração contribui para a melhora da taxa de transferência de oxigênio local, reduzindo a incrustação (ORANTES *et al.*, 2006). Ueda *et al.* (1997) mostraram que o aumento da vazão de ar próximo à membrana reduz a incrustação até um certo valor crítico, a partir do qual não é observado nenhum efeito positivo na redução da pressão de operação.

Entretanto, se a taxa de aeração aplicada for muito alta, o atrito gerado pode ocasionar defloculação do lodo, reduzindo o tamanho dos flocos, liberando EPS no meio e levando à incrustação. Orantes *et al.* (2006) observaram tamanhos de flocos de 100  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$  para vazões de aeração de 25 L/min e 50 L/min, respectivamente, após 200 dias de operação de um BRM poliméricas submersas. De acordo com van Kaan *et al.* (2006), o efeito de defloculação pode ser mais intenso no caso de aeração contínua.

### **3.4.4 Controle e redução da incrustação**

Várias técnicas podem ser utilizadas visando o controle e a redução da incrustação, visando operações de BRM mais sustentáveis. Essas técnicas variam desde escolha de materiais de membranas e configurações de módulos e reatores mais adequadas até adição de agentes redutores de incrustação ao líquido reacional, passando por otimização de condições operacionais e de protocolos de limpeza.

#### 3.4.4.1 Condições hidrodinâmicas e operacionais

A incrustação em BRM pode ser minimizada através do controle das condições hidrodinâmicas e operacionais no reator, tais como velocidade tangencial, pressão trans-

membrana, fluxo de permeado, carga orgânica da alimentação, relação alimento/microrganismo (A/M), etc.

Maiores velocidades tangenciais seriam capazes de reduzir a deposição de material na superfície da membrana. Defrance *et al.* (2000) mostraram que o fluxo crítico em um BRM com membrana cerâmica submersa aumenta de, aproximadamente, 20L/h.m<sup>2</sup> para 135L/h.m<sup>2</sup> quando a velocidade tangencial da alimentação cresce de 1m/s para 5m/s. Entretanto, Wang *et al.* (2009) mostraram que o aumento de turbulência e de taxas de cisalhamento também contribuem para a liberação de EPS para o meio, o que resultaria em maior incrustação.

A turbulência induzida pela aeração também promove uma velocidade tangencial na zona próxima ao módulo da membrana submerso gerando tensões de cisalhamento, que são responsáveis pela remoção parcial ou mesmo total da torta (UEDA *et al.*, 1997). Com o fornecimento do dobro da vazão de ar (25 L/min para 50 L/min) para um BRM com módulos fibra-oca submersos, Orantes *et al.* (2006) foram capazes de aumentar de 10-50 dias para 200 dias o tempo de operação sem necessidade de limpeza química das fibras. Para Bouhabila e co-autores (2001), o aumento da vazão de ar de 0,6 para 1,8 m<sup>3</sup>/h foi suficiente para reduzir a resistência total à filtração em três vezes, porém os autores afirmam que há um valor ótimo acima do qual o um incremento maior na vazão de ar não tem mais efeito na melhora da permeabilidade.

Le Clech *et al.* (2003 a) mostraram que o aumento da taxa de aeração de 0,04 para 0,37 m<sup>3</sup>/s.m<sup>2</sup> leva a um aumento significativo do fluxo crítico. Porém a magnitude da influência da aeração na incrustação é metade da influencia da concentração de sólidos (LE CLECH *et al.*, 2003 a). Em concordância, os resultados de Yigit e colaboradores (2008) mostram que a elevação da taxas de aeração de 0,067 para 0,250 m<sup>3</sup>/s.m<sup>2</sup> aumenta a permeabilidade do sistema, mas que esse efeito positivo diminui com o aumento da concentração de sólidos.

Aeração descontínua também pode ser utilizada com o intuito de reduzir custos e criar períodos anóxicos visando à remoção de nitratos. No entanto, nos períodos sem aeração a incrustação pode ser intensificada. Lim *et al.* (2007) avaliaram tempos de aeração ligada/desligada de 60/60, 50/70 e 40/80 minutos e observaram que a produção de EPS foi maior nas duas últimas condições.

Em relação à carga orgânica no reator, estudos indicam que quanto maior a carga orgânica da alimentação, menos estável é o fluxo permeado e maior é a quantidade de substâncias aderidas à membrana (JEONG *et al.*, 2007).

A relação A/M é outro parâmetro que pode ser controlado visando ao controle da incrustação. De acordo com Meng *et al.* (2009), uma vez que uma fração dos SMP e das EPS produzidos são diretamente proporcionais à utilização de substrato, correspondendo à fração dos UPA, um aumento na carga orgânica ou na relação A/M induzirá à maior produção desses compostos. Jang *et al.* (2007) estudaram um BRM submersa em escala piloto tratando esgoto doméstico e observaram que o aumento da razão A/M gera um aumento potencial de incrustação tanto da fração solúvel quanto da suspensão do lodo. Os autores assumiram que esse aumento ocorreu devido à uma correspondente elevação na concentração de EPS, o que ocasionou em maior resistência da torta. Contraditoriamente, Yigit e coautores (2008) observaram que a concentração de SMP e EPS por grama de SSV aumenta com a redução na relação A/M e do aumento do decaimento endógeno.

#### 3.4.4.2 Agentes redutores de incrustação

Uma das técnicas usadas para minimizar a incrustação consiste na adição de carvão ativado, coagulantes, zeólita ou outros materiais suportes no BRM. Estes materiais alteram as características do líquido reacional, tornando-o menos incrustante.

Além de atuar como agente de fricção e adsorvedor em BRMs, o carvão ativado (CA) interfere na formação da torta e aumenta a velocidade de retorno dos biosólidos depositados na membrana para o seio da solução, gerando uma torta mais porosa e reduzindo o efeito da concentração de polarização na superfície da membrana (YING e PING, 2006; AKRAM e STUCKEY, 2008). Remy *et al.* (2010) sugerem que os mecanismos de cisalhamento e adsorção não explicam a melhora na filtrabilidade do lodo quando uma baixa dosagem de CA é adicionada. Para os autores, o CA atua na formação de flocos mais resistentes reduzindo a liberação de compostos incrustantes no meio, sendo que esse mesmo efeito poderia ser obtido com o uso de materiais mais baratos, tais como carvão não-ativado ou carvão ativado saturado.

Aparentemente há uma concentração ótima de CA que deve ser adicionada nos BRMs, acima da qual alguns efeitos adversos podem aparecer. Para Ying e Ping (2006), essa concentração ótima é de 0,75 g/L, enquanto o valor apresentado por Akram e Stuckey (2008) é de 1,67 g/L.

Estes últimos obtiveram fluxos de permeado máximos de 2, 9 e 5 L/m<sup>2</sup>.h em BRM anaeróbio com adição de 0, 1,67 e 3,4 g/L de CA pulverizado, respectivamente. A redução do fluxo de permeado a partir de 1,67 g/L foi atribuída ao aumento da concentração total de sólidos e da viscosidade do líquido do BRM.

Após a adição de material granular constituído de polipropileno, Siembida *et al.* (2010) operaram um planta de BRM piloto tratando efluente sintético com fluxo de permeado de 40 L/h.m<sup>2</sup> por 600 dias sem que limpezas química fossem necessárias. Os autores afirmam que a adição do material granular foi capaz de aumentar o fluxo em 20%. Imagens de microscopia eletrônica de varredura permitiram a observação de que o efeito abrasivo do material granular gerou marcas de arranhões na membrana, porém não houve alteração na qualidade do permeado. É importante dizer que uma vez que a danificação da membrana foi confirmada pelas micrografias, é necessário operar a planta piloto com o material granular por um período ainda maior antes de afirmar a viabilidade dessa técnica como controle da incrustação.

Yoon e Collins (2006) avaliaram a adição de MPE, um polímero catiônico modificado, visando à redução da concentração de substâncias incrustantes solúveis e ao aumento do tamanho de partículas no líquido do BRM. Nos testes em laboratório, os pesquisadores obtiveram, além de uma significativa melhora na qualidade do permeado, uma redução pela metade na concentração de biopolímeros e uma elevação de 2 vezes no fluxo-crítico de um BRM com membranas placa-e-quadro submersas adicionando 500 ppm de MPE. Hwang *et al.* (2007) observaram que o tamanho médio dos flocos de lodo era maior e a torta depositada sobre a membrana era mais porosa em um BRM onde eram adicionados 16 mg/L de MPE três vezes ao dia, comparado com um BRM de controle. Além disso, enquanto a quantidade de SMP era maior no líquido do reator de controle, a concentração de EPS era maior no BRM com adição do polímero. Zhang *et al.* (2010) avaliaram o efeito da adição de uma dose inicial de 400 mg/L de MPE e doses diárias de reposição de 15 mg/L no desempenho de um BRM tratando esgoto doméstico sintético. Eles observaram um aumento de 50% no fluxo crítico, apesar de não ter havido alterações na concentração de COT do sobrenadante, concentração de EPS do lodo e viscosidade do líquido reacional, o que os levou a concluir que o MPE atua como um coagulante que aglutina pequenas partículas em flocos maiores, reduzindo, dessa forma, o número total de partículas no reator.

Lee *et al.* (2007) também relataram uma melhora de mais de 7 vezes na filtrabilidade da membrana de um BRM após adição de polímero catiônico. Entretanto, os pesquisadores ressaltam que há uma concentração ótima desse redutor de incrustação, acima da qual ocorre defloculação do lodo e aumento da incrustação. Os autores sugerem a adição de 0,025 mg de polímero catiônico/mg SS.

#### 3.4.4.3 Projeto do BRM

A configuração do BRM visa propiciar as melhores condições hidrodinâmicas para minimizar a incrustação. O projeto do reator e do módulo de membrana define a disposição da membrana, a densidade de empacotamento, o modo de filtração e a distribuição da alimentação.

Em oposição aos modelos convencionais, algumas tecnologias têm surgido com novas estratégias para minimizar a incrustação. O BRM da empresa Puron (Koch) apresentam como inovação membranas de fibra oca com a extremidade superior solta e aeração na parte inferior do módulo, permitindo que as mesmas se movam, minimizando a incrustação e o acúmulo de sólidos na extremidade superior do módulo. No BRM da Huber os módulos de membranas são fixados em um eixo rotativo. O movimento dos módulos de membrana dentro do tanque biológico, promovendo cisalhamento na superfície da membrana, auxilia no controle da incrustação.

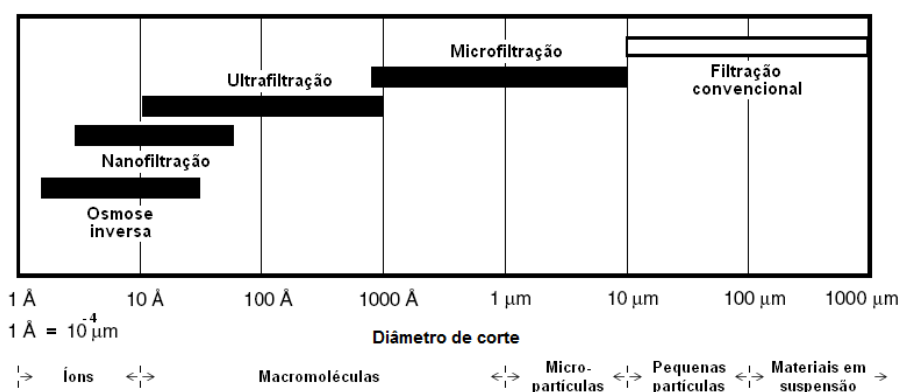
Kim *et al.* (2008) propuseram uma nova configuração de BRM com zonas anóxica e aeróbia visando uma redução da incrustação. Nessa configuração, a membrana era posicionada em um tanque externo ao tanque biológico e a aeração era posicionada abaixo do módulo de membranas, criando uma região turbulenta e uma zona de sedimentação do lodo acima e abaixo do módulo respectivamente. O lodo decantado era recirculado para o tanque anóxico. Posicionando o módulo de membranas em menores profundidades, os autores obtiveram maior sedimentação do lodo, ocasionando em menores concentrações de biomassa próximas à membrana e consequente redução da incrustação devido à formação de torta.

Embora estas novas tecnologias permitam um melhor desempenho do tratamento empregando BRM, a incrustação ainda continua como desafio para tornar o processo ainda mais sustentável. No cenário mundial observam-se muitos estudos em andamento para o desenvolvimento de novas configurações de módulos e biorreatores com membrana.

## 3.5 Nanofiltração

### 3.5.1 Introdução

A nanofiltração (NF) é um processo de separação por membranas mais recente que outros tais como microfiltração ou osmose inversa. A NF é um processo capaz de efetuar separações de moléculas de massa molar entre 500 e 2.000 Da, utilizando pressões entre 5 e 25 bar (HABERT *et al.*, 2006). Um esquema da classificação dos processos de separação por membranas baseado no tamanho das partículas que podem ser retidas por cada membrana é apresentado na Figura 3.3.



**Figura 3.3** - Classificação dos processos de separação por membranas.

Fonte: Habert *et al.* (2006)

Como pode-se observar, a NF é um processo intermediário à ultrafiltração (UF) e à osmose inversa (OI). Dessa forma, existem membranas de NF cujas características se assemelham mais às da OI e que, portanto, apresentam melhor desempenho para remoção de solutos dissolvidos, incluindo íons multivalentes. Por outro lado, as membranas de NF que são constituídas por uma matriz mais porosa, similares às da UF, podem operar com menores pressões; todavia, a remoção moléculas de baixo peso molecular e íons é reduzida.

Estudos mostram que a NF é um sistema eficiente para o tratamento secundário ou terciário de efluentes visando à geração de água para reúso industrial, agrícola e/ou potável indireto (KOYUNCU *et al.*, 2000; SHU *et al.*, 2005; ACERO *et al.*, 2010). Entretanto, a avaliação das condições operacionais ótimas de cada aplicação específica permite um melhoramento do desempenho global do processo, tanto em termos de qualidade do permeado quanto em termos de redução do decaimento do fluxo de permeado.

### 3.5.2 Mecanismos de transporte e retenção

Os mecanismos de transporte de solvente e solutos através da estrutura da membrana depende essencialmente do tamanho relativo dos poros. Para as membranas consideradas densas, tais como as de OI, os “poros” são na realidade o volume livre correspondente aos pequenos espaços vazios que surgem entre as cadeias poliméricas causados pelo movimento natural moléculas. Por outro lado, os poros das membranas verdadeiramente porosas correspondem a volumes livres relativamente grandes e fixos, que não apresentam alterações de tamanho e posição na escala de tempo do transporte através da membrana. Esse é o caso das membranas de micro e ultrafiltração. Em geral, a transição entre estruturas de membranas porosas e densas corresponde a tamanhos de poros entre 5 a 10 Å, próximos aos das membranas de nanofiltração. (BAKER, 2004)

Para as membranas porosas, o gradiente de pressão entre o lado da alimentação e do permeado cria o fluxo convectivo através dos poros. Nesse caso, a seletividade das membranas está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies que se deseja reter e o tamanho dos poros, e a retenção se dá principalmente por exclusão por tamanho (HABERT *et al.*, 2006).

Por outro lado, para membranas densas, o fluxo de permeado ocorre por difusão e a força motriz para o transporte através da membrana é a diferença de potencial químico entre os lados da alimentação e do permeado. No caso da OI, a permeabilidade do solvente através do material da membrana é maior que a dos solutos, fazendo com que o permeado gerado tenha menor concentração de sais e compostos orgânicos dissolvidos que a alimentação. Dessa forma, é necessária a aplicação de uma pressão superior à pressão osmótica para garantir que o potencial químico da alimentação seja maior que o do permeado e o fluxo ocorra no sentido desejado (HABERT *et al.*, 2004).

O mecanismo de transporte através de membranas densas é baseado principalmente no modelo de solução-difusão. Por esse modelo, as espécies devem primeiramente se solubilizar no material da membrana e posteriormente se difundir através das cadeias poliméricas, sofrendo desorção quando atingem o lado do permeado. Desse modo, a seletividade da membrana depende tanto da afinidade das diferentes espécies com o material da mesma, quanto da taxa de difusão de cada componente. Entretanto, salvo para casos especiais como

transporte facilitado, pode-se assumir que as taxas de adsorção e dessorção na interface da membrana são bastante superiores às taxas de difusão (BAKER, 2004).

Embora o mecanismo de solução-difusão seja o mais comumente aplicado, Lewis (1996) assinala que essa teoria nem sempre descreve precisamente o comportamento da filtração de sistemas mais complexos, sendo outros modelos preferíveis para sistemas com multicomponentes. O “*preferential adsorption, capillary flow model*”, por exemplo, prediz que o componente em maior concentração no permeado será aquele que adsorver mais intensamente na superfície da membrana. Esse componente forma um filme fino adjacente à superfície e se move pelos poros através de fluxo capilar, sendo assim mais facilmente transportado pela membrana. Para membrana hidrofílicas, o componente que é mais intensamente adsorvido é a água (LEWIS, 1996).

Goulas e Grandison (2008) também citam um terceiro modelo baseado na adsorção de água na membrana através da formação de pontes de hidrogênio. A água à membrana ligada por essas pontes impede a passagem de solutos pelos poros. Dessa forma, apenas o solvente irá preferencialmente atravessar a membrana se deslocando de um sítio de adsorção para outro, requerendo uma energia menor para seu deslocamento que os solutos. Há ainda, um grande número de diferentes modelos semi-empíricos (MAJALI *et al.*, 2008).

Contudo, existem ainda outros fenômenos que influenciam a retenção de solutos durante a permeação através de uma membrana de OI. Os efeitos de interação elétrica entre os íons em solução e as cargas fixas na membrana devem ser considerados, uma vez que a maioria dessas membranas possui cargas superficiais (GOULAS e GRANDISON, 2008). A carga da membrana influencia na repulsão de íons com cargas similares e na permeação preferencial de íons com cargas opostas. Nesse sentido, outras propriedades, como o pH do meio e a especiação dos íons na solução, também tem um impacto relevante na retenção de solutos (RICE *et al.*, 2009).

Alguns autores reportam também o aumento da retenção de dureza com o aumento da concentração de cálcio e magnésio na alimentação, o que foi justificado pela complexação desses íons com as cargas negativas da membrana, tornando-a menos negativas ou até mesmo positivas, o que ocasionou em melhora da retenção de íons também carregados positivamente (FERNÁNDEZ *et al.*, 2010).



Assim, como as membranas de NF estão situadas entre as de OI e UF, elas apresentam uma superposição dos mecanismos citados, sendo que os transportes convectivo ou difusivo podem ser dominantes dependendo da estrutura da membrana se assemelhar mais à de membranas densas ou porosas. Os mecanismos de exclusão dos solutos também estão relacionados à espécie em questão, sendo que para sais a repulsão de cargas é importante e para solutos neutros, o efeito de peneira pode ser mais relevante (AGENSON e URASE, 2007; GOULAS e GRANDISON, 2008).

### **3.5.3 Queda do fluxo de permeado**

Assim como as membranas de MF ou UF utilizadas nos BRMs, o efeito de aumento da resistência à filtração e queda de fluxo de permeado com o tempo também ocorre para as membranas de NF. Entretanto, enquanto no primeiro caso essa queda se dá majoritariamente por incrustação devido à adsorção de moléculas na superfície e nos poros da membrana, ao bloqueio dos poros ou à formação de torta, no caso da NF os efeitos de polarização de concentração, precipitação de sais e moléculas orgânicas e formação de biofilme também são relevantes.

O bloqueio de poros acontece quando moléculas com um tamanho próximo ao do diâmetro dos poros bloqueia-os, reduzindo a área efetiva de filtração. A adsorção de molécula pode acontecer tanto na superfície da membrana quanto nas paredes dos poros. Nesse segundo caso, ela causa diminuição do diâmetro do poro e, conseqüentemente, do fluxo. A adsorção na superfície da membrana e o acúmulo de material retido pode levar à formação do que é conhecido como torta. Essa torta atua como uma pseudo-membrana, alterando tanto a permeabilidade da membrana polimérica quanto sua seletividade, e é composta por partículas maiores que os poros e também por partículas menores que acabam se agregando às outras por interações intermoleculares (GARCÍA-MARTÍN *et al.*, 2010).

A polarização de concentração ocorre devido ao aumento da concentração dos solutos retidos na superfície da membrana decorrente do arraste pelo fluxo convectivo de permeado. Com isso, é estabelecido um perfil de concentração na região próxima à interface membrana-solução, o que acarreta na retrodifusão destes compostos em direção ao seio da solução e no aumento da resistência à filtração. Este fenômeno é reversível e pode ser controlado pelo monitoramento das condições operacionais, da escolha de tipo de módulos mais efetivos e pelo uso de promotores de turbulência (HABERT *et al.*, 2006).

Entretanto, quando a concentração desses solutos retidos supera o limite de solubilidade, ocorre a precipitação com formação de uma camada gel, para o caso das precipitações orgânicas, ou de matrizes inorgânicas, provocando o chamado *scaling*. Essas precipitações podem acontecer próximas à superfície da membrana, devido ao aumento da concentração pelo efeito de concentração de polarização, ou no seio da solução, caso a taxa de redução de volume e a concentração de solutos sejam muito elevadas.

A formação de biofilme está associada à adesão de substâncias poliméricas, nutrientes e microrganismos superfície da membrana e posterior crescimento da população bacteriana. Sua ocorrência causa severa queda de fluxo de permeado, modifica as características superficiais da membrana e demanda limpezas químicas periódicas (IVNITSKY *et al.*, 2007). De acordo com esses autores, para uma membrana de NF utilizada para a permeação de efluentes secundários, a deposição de polissacarídeos e a colonização bacteriana inicial ocorre já nas primeiras 8 horas de filtração, enquanto o desenvolvimento posterior do filme demanda em torno de 2 a 3 dias.

De acordo com Fernandez e co-autores (2010), a incrustação ocasionada pelas moléculas orgânicas presentes em efluentes está associada majoritariamente à adsorção no material da membrana. Agenson e Urase (2007) mostraram que o bloqueio parcial de poros devido à adsorção de orgânicos nas paredes dos poros é o mecanismo primário de redução de fluxo de permeado para membranas incrustadas com lixiviado de aterro sanitário. Para Listiarini *et al.* (2009), a nanofiltração de efluente secundários pode gerar incrustação orgânica e por biofilme causada pelo material orgânico residual do tratamento biológico, tais como os SMP e as EPS.

Avaliando a nanofiltração de efluentes domésticos secundários, Zhang *et al.* (2009) observaram que as moléculas orgânicas com massa molar de 30 kDa são as que geram menor incrustação. A medida que a massa molar decresce de 30 kDa, a resistência da polarização de concentração aumenta, e a medida que a massa molar se eleva, a resistência devido à formação de torta se torna mais significativa.

Contudo, Liikanen *et al.* (2005) observaram que compostos orgânicos e inorgânicos podem se associar de maneira a potencializar seus efeitos individuais de incrustação. De acordo com os autores, os íons, principalmente os cátions, presentes no meio podem atuar como pontes entre a superfície da membrana e os grupos funcionais das moléculas orgânicas. Além disso, ao serem adsorvidos pela membrana ou combinados com as cargas negativas das moléculas

orgânicas em solução, eles atuam como neutralizadores e reduzem a repulsão eletrostática entre membrana e compostos incrustantes, permitindo um maior desenvolvimento e compactação da torta sobre a superfície da membrana. Ademais, a redução das cargas pode levar também à diminuição da capacidade da membrana de retenção de poluentes.

Similarmente, Listiarini *et al.* (2009) mostraram que quando as EPS se combinam com cátions, tais como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , elas formam uma camada gel estruturada sobre a membrana, com os cátions atuando como pontes e se ligando preferencialmente aos grupos carboxílicos dos compostos orgânicos, intensificando a incrustação.

A divisão entre incrustação reversível (removida por limpeza física) e irreversível (removida apenas com limpeza química) para a NF não é tão clara. Se por um lado a incrustação externa ou superficial, correspondente à formação de camada gel ou torta, é teoricamente facilmente removida por limpezas físicas, e pode, portanto, ser classificada como reversível, por outro, a incrustação interna, causada principalmente por bloqueio de poros e adsorção, é considerada irreversível e só pode ser removida com auxílio de agentes químicos. Entretanto, muitas vezes a camada gel só pode ser removida na prática por limpeza química. Além disso, os próprios mecanismos de bloqueio de poros e adsorção podem ser parcialmente reversíveis caso as moléculas não estejam fortemente aderidas à membrana (KAYA *et al.*, 2011).

### **3.6 Reúso de efluentes**

#### **3.6.1 Introdução**

A idéia de que os recursos naturais são infinitos e podem ser utilizados pelo homem de maneira desenfreada já foi superada a bastante tempo. O foco da sociedade agora é garantir a manutenção do meio ambiente e permitir que as próximas gerações possam usufruir dos recursos naturais necessários para sua sobrevivência. Nesse sentido, as instituições responsáveis pela preservação do meio ambiente têm ganhado força e têm ampliado sua atuação no que tange à fiscalização de empreendimentos e ao controle da poluição por meio de legislações que se tornam cada vez mais restritivas. Em relação ao controle da poluição e ao uso racional das águas, além da imposição de padrões de lançamentos cada vez mais restritivos, há uma tendência mundial de se instaurar a cobrança não só pela captação da água mas também pelo lançamento de efluentes.

A situação das indústrias se torna mais crítica uma vez que, somando-se às pressões legislativas, está o fato de que a oferta de água com qualidade apropriada aos tratamentos convencionais utilizados nas estações de tratamento de água está diminuindo cada vez mais.

Embora o Brasil apresente uma condição de oferta de água privilegiada, o país já tem sentido os efeitos da escassez, uma vez que a distribuição de água é desigual pelo território brasileiro, se concentrando nos Estados com menor densidade populacional. Um grande levantamento realizado pela Agência Nacional de Águas (ANA) em 2010 (BRASIL, 2010) mostrou que 55% dos municípios brasileiros terão déficit de abastecimento de água em 2015. A escassez de água para abastecimento público fará com que os preço desse bem encareça para outros usuários, como a indústria.

Dessa forma, o reúso de efluentes tem se tornado uma opção ambiental e economicamente viável para as indústrias. De maneira geral, o reúso industrial acarreta em benefícios ambientais, econômicos e sociais, dentre os quais podem-se citar a redução do lançamento de efluentes industriais em cursos d'água, possibilitando a melhoria da qualidade das águas; a redução da captação de águas superficiais e subterrâneas, possibilitando uma situação ecológica mais equilibrada e um aumento da disponibilidade de água para usos mais exigentes, como abastecimento público; a conformidade em relação a padrões e normas ambientais, possibilitando uma melhor inserção dos produtos brasileiros nos mercados internacionais; a redução dos custos de produção; e melhoria da imagem do setor produtivo junto à sociedade, com reconhecimento de empresas ambiental e socialmente responsáveis.

Porém, o Brasil ainda enfrenta dificuldades para implementar sistematicamente o reúso de efluentes. Este cenário se deve principalmente à falta de alternativas de tratamento que gerem efluentes com a qualidade requerida para reúso. No Brasil, as principais técnicas convencionais de tratamento de efluentes são caracterizadas por alta demanda de área, alto custo e baixa eficiência quando aplicadas como sistema único de tratamento, muitas vezes não se enquadrando nos padrões de lançamento exigidos pelos órgãos ambientais e gerando efluentes longe de atender aos padrões de reúso.

Nos Estados Unidos, já em 1995, 2% do volume de água consumido era proveniente de água de reúso. Esse número vem crescendo a uma taxa de 15% ao ano e em 2005 estimava-se que  $9,8 \times 10^6$  m<sup>3</sup>/d de esgotos domésticos tratados estavam sendo reutilizados (ASANO *et al.*,

2007). Enquanto nos Estados Unidos, cerca de 60% das indústrias possuem sistemas para reúso de efluentes, no Brasil este montante equivale apenas 1% (FURTADO, 2005).

Entretanto, a real viabilidade técnica e econômica do reúso de efluentes tratados em processos industriais deverá ser determinado para cada caso específico. Por exemplo, a indústria eletrônica requer água com qualidade quase similar à da água destilada, enquanto os curtumes podem trabalhar com água de qualidade inferior, estando mais propícios ao reúso de efluentes (EPA, 2004). No caso das indústrias de laticínios, o consumo de água se dá principalmente para lavagem de tubulações e equipamentos, para resfriamento e para reposição de água de caldeira. Quando a água é usada para lavagem de equipamentos que recebem produtos ou onde há possibilidade de contato direto com a matéria prima, é necessário o uso de água potável e o reúso de efluentes não é aconselhável, pois pode haver o risco de contaminação. Entretanto, para lavagem de pisos e caminhões, para enxágue da área externa e para reposição de água em torres de resfriamento ou caldeiras, a reutilização de efluentes após o tratamento adequado pode ser viável.

### **3.6.2 Reúso industrial**

O reúso industrial pode ser feito através de duas opções: compra de água produzida por companhias de saneamento através de tratamento complementar de seus efluentes secundários ou reúso direto dos próprios efluentes da indústria após tratamento adequado. Esta última opção costuma ser mais atrativa (HESPANHOL *et al.*, 2006).

O reúso de efluentes na indústria pode também ser feito em cascata ou através do efluente final tratado. No primeiro caso, os efluentes gerados em uma determinada etapa do processo industrial é diretamente reutilizado, sem tratamento, em outras etapas subsequente, desde que sua qualidade atenda aos requisitos de água exigidos. Entretanto, na maioria dos casos, os efluentes originados nos processos industriais são coletados em tubulações ou sistemas centralizados de drenagem, o que dificulta a implantação da prática de reúso em cascata. Dessa forma, o reúso de efluentes tratados tem sido a modalidade mais aplicada (HESPANHOL *et al.*, 2006).

Para definição da possibilidade de reúso de um efluente industrial, deve ser realizado primeiramente um levantamento da qualidade da água requerida para cada operação. Para a maioria das indústrias, a maior parte do reúso de efluentes é feito como água de resfriamento,

uma vez que essa é uma das aplicações com menores requisitos de qualidade. Além disso, os avanços das tecnologias de tratamento de água possibilitaram um melhor controle de depósitos, corrosão e problemas de crescimento biológico associados frequentemente com o uso de água recuperada em sistemas de resfriamento (EPA, 2004).

O reúso de efluentes para reposição de água de caldeira já exige uma qualidade e um nível de tratamento superiores. Nesse caso, a qualidade da água requerida irá depender da pressão na qual a caldeira é operada. De maneira geral, quanto maior a pressão, melhor deve ser a qualidade da água (EPA, 2004).

Além disso, alguns cuidados com a segurança dos operadores e da população de entorno devem também ser tomados. A presença de organismos patogênicos em água de reúso para reposição em torres de resfriamento pode representar um potencial risco à saúde devido à formação de aerossóis que podem carregar esses microrganismos. Entretanto, Asano e co-autores (2007) afirmam que em geral os biocidas e agentes químicos adicionados para o controle do crescimento de lodos e outros tipos de atividade biológica acabam por ter o efeito secundário de eliminar, ou pelo menos reduzir, esse potencial risco. Água de baixa qualidade também não deve ser incorporada a produtos que entrarão em contato com os consumidores, tais como produtos de limpeza, e não deve ser usada em processos que requerem o contato do líquido com os operadores (ASANO *et al.*, 2007).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi dividido em quatro etapas: na primeira, efluentes provenientes de duas etapas do sistema de tratamento de uma indústria de laticínios foram caracterizados e o efluente que alimentaria o BRM foi escolhido; na segunda etapa, foram determinadas as melhores condições de tempo de detenção hidráulica e idade do lodo para o BRM; na terceira, o BRM com nova configuração foi operado em paralelo com um biorreator com módulo de membranas submerso convencional a fim de se comparar o desempenho de ambos; e por fim na quarta etapa, o permeado do BRM foi alimentado em uma unidade de nanofiltração visando à obtenção de um efluente tratado final propício ao reúso.

### 4.1 Efluente de indústria de laticínios

Para realização dos estudos, foram utilizados efluentes de uma indústria de laticínios do estado de Minas Gerais, cujos produtos fabricados são leite UHT, iogurte, queijo minas, requeijão e *petit suisse*. O sistema de tratamento dos efluentes da empresa, que recebe todo o efluente gerado nos processos industriais e o esgoto sanitário das instalações prediais, consiste em uma etapa preliminar de peneiramento para remoção de sólidos grosseiros seguida por flotação com ar comprimido e tratamento biológico com lodos ativados. Na etapa de caracterização, foram avaliados os efluentes bruto (pós-peneiramento) e pós-flotação.

### 4.2 Caracterização dos efluentes

Os efluentes bruto e pós-flotação foram caracterizados de acordo com parâmetros físico-químicos convencionais e os parâmetros coletivos não específicos biodegradabilidade aeróbia, COT inerte e distribuição de massa molar.

#### 4.2.1 Caracterização físico-química convencional

Os efluentes foram caracterizados segundo os seguintes parâmetros físico-químicos: demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), carbono orgânico total (COT), pH, cor, turbidez, alcalinidade, série sólidos, nitrogênio total (NT) e amoniacal e fósforo. As análises foram realizadas em conformidade com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) e os parâmetros cor, turbidez, COT e NT foram analisados através dos equipamentos Espectrofotômetro *Hach* DR 2800, Turbidímetro *Hach* 2100AN, Analisador de TOC *Shimadzu* TOC-V CNP e Analisador de NT *Shimadzu* TNM-1, respectivamente. Foi realizada a caracterização convencional dos efluentes

bruto e pós-flotação provenientes de seis diferentes coletas realizadas através de amostragem simples.

#### 4.2.2 Biodegradabilidade aeróbia

Os testes de biodegradabilidade aeróbia foram realizados empregando o método de Zahn-Wellens (OECD, 1995). Foram utilizados três reatores de 2L, dois alimentados com cada um dos efluentes avaliados sob uma determinada diluição e um com água destilada, sendo que esse último foi utilizado como o “branco” do experimento. Em cada um dos reatores também foram acrescentadas uma quantidade determinada de lodo, para que a concentração de sólidos suspensos voláteis no reator fosse de 700 mg/L, e 2 mL de cada solução de nutrientes da análise de DBO (APHA, 2005). Aeração foi realizada com o auxílio de compressores de ar. O teste foi realizado em quadruplicata, sendo que nos dois primeiros ensaios o lodo inoculado era proveniente do reator de lodos ativados da estação de tratamento de efluentes da própria empresa e nos dois últimos, o lodo era proveniente do reator de lodos ativados da ETE Arrudas da COPASA (Belo Horizonte, MG). A concentração de COT dos reatores foi monitorado com intervalo de aproximadamente 2 dias até que se mantivesse estável por 2 coletas consecutivas.

Para alimentação nos reatores, os efluentes foram diluídos de maneira que a concentração inicial de DQO nos reatores fosse de 400 mg/L. Apesar de a concentração inicial de matéria orgânica ter sido estipulada em termos de DQO, o monitoramento dos reatores foi feito através da concentração de COT. Dessa forma, a diluição aplicada aos efluentes resultou em concentrações iniciais de COT que variaram de 57 a 140 mg/L nos quatro testes realizados.

Para o cálculo da biodegradabilidade aeróbia, foi utilizada a seguinte equação:

$$\text{Bio deg radabilidade} = \frac{(COT_{inicial} - COT_{final}) - COT_{branco}}{COT_{inicial}} \quad (4.1)$$

Em que  $COT_{inicial}$  equivale à concentração de COT do reator alimentado com efluente no início do experimento,  $COT_{final}$  é a concentração de COT após a estabilização da degradação no reator com efluente e  $COT_{branco}$  é a menor concentração de COT obtida no reator alimentado apenas com água destilada, lodo e nutrientes durante o período de monitoramento.



### 4.2.3 COT inerte a processos aeróbios

Para avaliar a fração de COT inerte dos efluentes foi empregada uma adaptação do método proposto por Germili *et. al* (1991). A diferença se dá pelo fato que de no método original o monitoramento da concentração de matéria orgânica nos reatores é feita através do parâmetro DQO e, no caso do presente trabalho, esse monitoramento foi realizado através da quantificação da concentração de COT.

Foram monitorados três reatores em batelada, dois alimentados com cada um dos efluentes diluídos para uma concentração de DQO estabelecida e outro com solução de glicose com concentração de DQO equivalente. Os efluentes foram diluídos para que a concentração de DQO nos reatores fosse de 2.000 mg/L. A solução de glicose foi preparada considerando-se que cada 1 mg/L de glicose equivale a 1 mg/L de DQO. Mais uma vez, apesar de o cálculo de diluição ter sido realizado com base no valor de DQO desejado, o monitoramento foi feito em termos de COT. Com isso, a concentração inicial de COT nos reatores variou entre 386 e 418 mg/L.

Os reatores também foram alimentados com inóculo (lodo do reator de lodos ativados da ETE Arrudas da COPASA (Belo Horizonte, MG)), tal que a concentração de sólidos suspensos voláteis fosse de 50 mg/L, e 1mL/L das soluções de nutrientes da análise de DBO, e aerados com compressores de ar. Os reatores foram monitorados através da concentração de COT até que a atividade biológica fosse encerrada, o que foi determinado como o momento em que a concentração de COT se mantivesse estável por 2 coletas consecutivas. Os testes foram realizados em duplicata.

A fração de COT inerte foi calculada segundo a equação 4.2.

$$Fração_{inerte} = \frac{(COT_{final} - COT_{glicose}) \times Diluição}{COT_{efluente}} \quad (4.2)$$

Sendo:

$COT_{efluente}$  = concentração de COT do efluente, sem diluição;

$COT_{final}$  = concentração de COT após a estabilização da degradação no reator alimentado com efluente;

$COT_{glucose}$  = concentração de COT após a estabilização da degradação no reator alimentado com glicose; e

*Diluição* = diluição aplicada ao efluente para montagem do reator.

#### **4.2.4 Distribuição de massa molar**

A distribuição de massa molar dos efluentes foi determinada usando uma célula de ultrafiltração (série 8000, modelo 8200, Amicon) e membranas com massa molar de corte de 10 e 100 kDa, de acordo com o procedimento descrito por Amaral *et al.* (2009). Alíquota de 50 mL de cada um dos efluentes previamente filtrados através de filtros com poros de 0,45 $\mu$ m (AP40) foram diluídas para 200 mL com água destilada e alimentadas na célula de ultrafiltração. A célula foi pressurizada e a filtração dos efluentes através da membrana prosseguiu até que o volume de efluente na célula fosse de 40 mL. Nesse momento, o sistema foi despressurizado e água destilada foi novamente acrescentada até que o volume total atingisse 100 mL. A filtração foi novamente acionada e finalizada quando o volume de efluente retido chegou a 25 mL, correspondendo a uma concentração total de 2,5 vezes.

As frações retidas em cada membrana e os efluentes filtrados foram analisados quanto à concentração de carboidratos (DUBOIS *et al.*, 1956), proteínas (LOWRY *et al.*, 1951), lipídeos (POSTMA e STROES, 1968) e DQO (APHA, 2005). Com os resultados, determinaram-se as concentrações dos constituintes menor que 10 kDa, entre 10 e 100 kDa e maior que 100 kDa. Os testes foram realizados com os efluentes provenientes de quatro amostragens diferentes.

#### **4.3 Determinação do efluente de alimentação do BRM**

Além dos resultados de caracterização, um teste preliminar de degradação e filtração dos efluentes bruto e pós-flotação foi realizado para determinação de qual seria utilizado como alimentação do BRM. Para realização desse teste, os efluentes foram inoculados com lodo proveniente da estação de lodos ativados da própria indústria e, após um período de 12 horas, foram determinados a eficiência de remoção de COT e o fluxo crítico de cada sistema.

O fluxo crítico foi determinado utilizando o módulos de membranas de microfiltração do BRM e o método de *TPM-step*. O módulo de membranas previamente limpo quimicamente foi imerso no reator biológico e o fluxo de permeado foi monitorado para valores fixos de pressão. Para cada valor de pressão, o tempo de filtração foi de 18 minutos, tempo após o qual

a pressão aplicada era incrementada em 0,05 bar. O fluxo crítico correspondeu ao valor em que foi observada uma redução do fluxo durante os 18 minutos de permeação com pressão constantes.

#### **4.4 Descrição dos BRM avaliados**

Foram avaliados dois tipos de BRM, um com a configuração convencional com módulo de membranas submerso ao tanque biológico e outro com uma nova configuração desenvolvida e avaliada pela primeira vez nesse trabalho. Em ambos os BRM foram introduzidos módulos de membranas de microfiltração tipo fibra oca que possuíam aeração entre as fibras. Essa aeração foi feita num primeiro momento (durante a aclimação do lodo e a avaliação do tempo de detenção ótimo) através de furos distribuídos homoganeamente pela base do módulo e num segundo momento (avaliação da idade de lodo ótima e comparação das duas configurações), por curtos pedaços de fibras inseridos na base do módulo. O primeiro módulo utilizado na operação do BRM foi cedido pela empresa Pam Membranas Seletivas e que os módulos subsequentes foram montados pelos pesquisadores no laboratório onde esse trabalho foi desenvolvido usando apenas as fibras fornecidas pela citada empresa. Dessa forma, a alteração na forma de introdução de aeração entre as fibras foi necessária devido a dificuldades na fabricação dos módulos tal qual o primeiro.

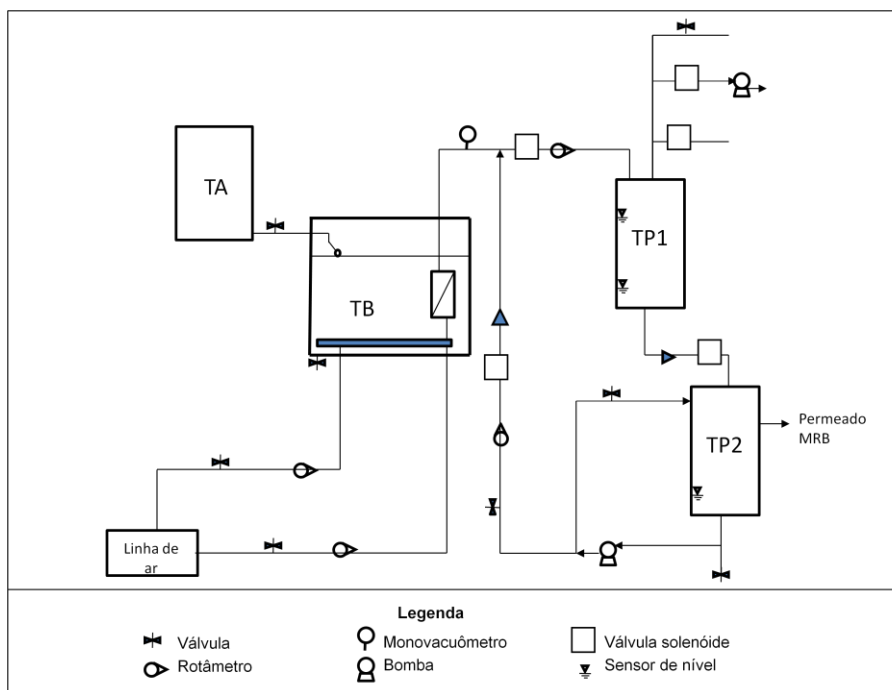
Inicialmente, durante as etapa de aclimação do lodo e a avaliação do tempo de detenção, utilizou-se um módulo de membrana cuja área para filtração era de 0,020 m<sup>2</sup>, porém em virtude da incrustação devido ao alto fluxo, optou-se por trabalhar em um segundo momento com módulos com 0,044 m<sup>2</sup> de área. As principais características dos módulos de membranas estão contidos na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** – Principais características dos módulos de membranas de microfiltração

| Característica                      | Módulo 1                           | Módulo 2                           |
|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Material da membrana                | Poli(eterimida)                    | Poli(eterimida)                    |
| Tamanho médio dos poros             | 0,5 µm                             | 0,5 µm                             |
| Área da membrana                    | 0,020 m <sup>2</sup>               | 0,044 m <sup>2</sup>               |
| Número de fibras para permeação     | 90                                 | 200                                |
| Número de furos/fibras para aeração | 18                                 | 40                                 |
| Densidade de empacotamento          | 227 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> | 500 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> |

O BRM convencional era constituído de quatro tanques de acrílico: um tanque de armazenamento de alimentação, um tanque biológico e dois tanques para armazenamento de

permeado, uma bomba à vácuo usada na microfiltração, uma bomba diafragma usada na retrolavagem, válvulas solenóides, sensores de nível, válvulas agulha para controle de vazão e pressão, indicadores de vazão de permeado, de retrolavagem e de aeração, indicador de pressão para o permeado e a retrolavagem e um skid com o painel elétrico. A Figura 4.1 apresenta um esquema do BRM convencional utilizado e uma fotografia do mesmo.



(a)



(b)

**Figura 4.1** – (a) Esquema e (b) Fotografia do biorreator com módulo de membranas submerso ao tanque biológico convencional

Esse BRM podia ser operado manual ou automaticamente. Na operação manual, o operador selecionava se deseja realizar a permeação ou a retrolavagem, enquanto que na operação automática, ambos os processos ocorriam sucessivamente tendo como duração o tempo

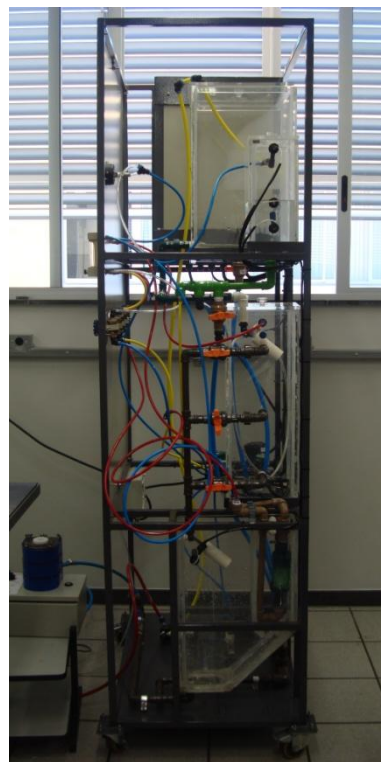
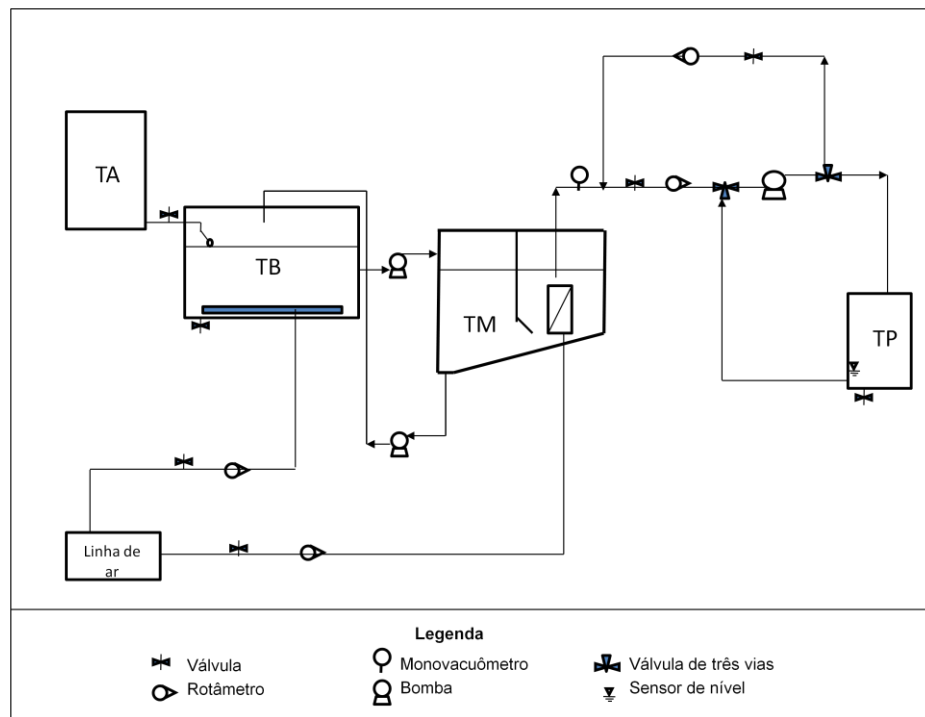
programado no painel elétrico pelo operador. A alimentação era armazenada no tanque de alimentação (TA) e descarregada por gravidade para o tanque biológico (TB), onde uma válvula bóia controlava o nível. Dessa forma, a vazão de alimentação era igual a de permeado. Durante a filtração, a bomba de vácuo mantinha o tanque de permeado 1 (TP1) em pressão negativa, proporcionando a força motriz para a sucção do permeado. Ao atingir o nível superior no TP1 todo o permeado era descarregado no tanque de permeado 2 (TP2), que também funciona como tanque de alimentação para retrolavagem. Uma vez acionada a retrolavagem, o vácuo na linha era interrompido para permitir que o permeado fosse bombeado para a membrana no sentido inverso ao da filtração pela bomba de retrolavagem. A vazão de retrolavagem era controlado pelo by-pass da bomba e a pressão, por uma válvula agulha instalada na linha de retrolavagem.

Esse sistema possuía também duas entradas para ar comprimido. A primeira era destinada à aeração utilizada para fornecimento de oxigênio à biomassa e manutenção do lodo em suspensão. Nesse caso, a linha de ar era inserida pelo fundo do TB e o ar comprimido era distribuído no reator através de uma mangueira com pequenos furos posicionada em forma espiral no fundo do tanque. A outra entrada de ar era inserida no módulo de membrana e era utilizada como forma de minimizar a incrustação das fibras. A Figura 4.2 apresenta uma fotografia do sistema de aeração do BRM com configuração convencional.



**Figura 4.2** – Fotografia do sistema de aeração para o tanque biológico e para a membrana do BRM convencional

Na nova configuração, o BRM possuía, em série ao tanque biológico, um tanque de membrana (TM) no qual o módulo de membrana ficava submerso. O aspecto inovador dessa configuração está no tanque de membrana que apresentava conformação que procurava permitir a decantação parcial do lodo, propiciando condições menos incrustantes nas proximidades da membrana. Essa configuração inovadora possuía também, assim como a convencional, um tanque de armazenamento de alimentação (TA), um tanque biológico (TB) e um tanque para armazenamento do permeado do BRM (TP), uma bomba responsável tanto pelo vácuo da microfiltração quanto pela retrolavagem, válvulas solenóides de três vias, sensores de nível, válvulas agulha para controle de vazão e pressão, indicadores de vazão de permeado, retrolavagem e de ar para o tanque biológico e para a membrana, indicador de pressão para o permeado e a retrolavagem e um skid com o painel elétrico. A Figura 4.3 apresenta um esquema e uma fotografia do BRM com essa nova configuração.

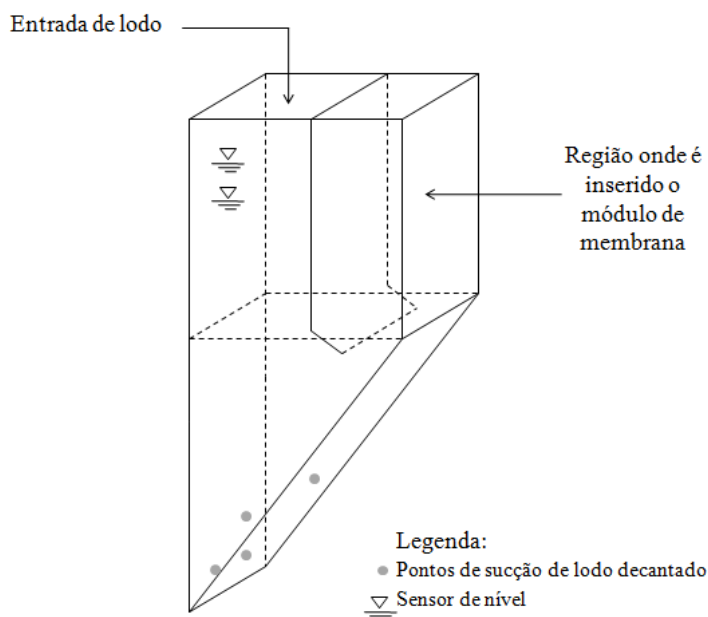


**Figura 4.3 – Esquema do BRM com nova configuração**

O tanque de membrana possuía volume de 5,5 litros, fundo inclinado para escoamento do lodo e um anteparo que separa a região onde era inserida a membrana da região onde



ocorreria a decantação do lodo. O lodo era removido do tanque através de quatro saídas posicionadas uma em cada parede lateral do tanque e duas próximas ao fundo do mesmo. A conformação desse tanque é apresentada na Figura 4.4.



**Figura 4.4** – Ilustração do tanque de membranas do BRM com configuração inovadora

A transferência do lodo entre os tanques TB e TM era realizada através de bombas peristálticas. A bomba que realiza a transferência do lodo do TB para o TM operava de maneira constante, com a vazão determinada pelo operador através do painel eletrônico da bomba, já a bomba responsável pelo retorno do lodo do TM para o TB operava de maneira intermitente, sendo acionada e desligada por um dispositivo conectado aos sensores de nível instalados no TM.

Igualmente ao BRM convencional, o BRM com nova configuração também podia operar manual ou automaticamente. Entretanto, nesse sistema, tanto a linha de permeado quanto a de retrolavagem eram conectadas na sucção da bomba, que dessa forma realizava tanto a filtração quanto a retrolavagem. A operação que estaria em andamento era determinada pela abertura de válvulas de controle de 3 vias posicionadas nas linhas de sucção e recalque da bomba. O BRM com nova configuração também possuía duas entradas de ar comprimido destinadas à aeração do TB e do módulo de membranas.

## **4.5 Operação do BRM – Escolha das melhores condições operacionais**

Numa primeira etapa de operação do BRM, as condições operacionais tempo de detenção hidráulica e idade do lodo foram investigadas em termos de eficiência de remoção de poluentes e incrustação das membranas. Isso foi feito utilizando o BRM com configuração convencional. Porém, antes dessa avaliação, a biomassa foi submetida inicialmente a uma etapa de aclimação às condições de operação do BRM. A alimentação do BRM consistiu no efluente pós-flotação, que foi selecionado anteriormente conforme item 4.3.

### **4.5.1 Aclimação da biomassa**

O lodo inoculado no BRM foi coletado no reator de lodos ativados da empresa fornecedora do efluente. Para sua aclimação às condições características de efluente pós-flotação de indústria de laticínios e às condições operacionais intrínsecas ao BRM, este operou com idade de lodo “infinita” (retirada de lodo apenas para realização das análises), vazão de ar para a membrana de 3,5 Nm<sup>3</sup>/h, correspondendo a uma taxa de aeração de 175 Nm<sup>3</sup>/h.m<sup>2</sup>, vazão de aeração para o tanque biológico de 0,5 Nm<sup>3</sup>/h e vazão de retrolavagem de 2 L/h aplicadas por 15 segundos a cada 15 minutos. O volume útil do tanque biológico era de 4,19 L. Inicialmente, foi aplicado um TDH de 9,5 horas e usado um módulo de membranas com permeabilidade em água de 149 L/h.m<sup>2</sup>.bar. A vazão e o fluxo de permeado nesse caso eram de 0,43 L/h e 23,5 L/h.m<sup>2</sup>, respectivamente. Após o 13º dia, o módulo de membranas foi trocado por um novo cuja permeabilidade em água média era de 366 L/h.m<sup>2</sup>.bar e o TDH foi reduzido para 7,6 horas, fazendo com que houvesse um aumento na vazão e no fluxo de permeado para 0,55 L/h e 27,5 L/h.m<sup>2</sup>, respectivamente.

Pressão de operação e cor, turbidez, DQO e COT do permeado e da alimentação foram monitorados diariamente para determinação da permeabilidade operacional e das eficiências de remoção. Três vezes por semana também era recolhida uma amostra do lodo para análise de sólidos suspensos voláteis. O pH da suspensão foi mantido entre 6,8 e 7,2 por meio de ajuste com soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio. A aclimação foi tida como completa quando a eficiência de remoção de poluentes e a concentração de biomassa se tornaram aproximadamente constantes ao longo do tempo.

#### **4.5.2 Determinação das melhores condições de operação**

Após a aclimação do lodo, teve início a avaliação das melhores condições de tempo de detenção hidráulica (TDH) e idade do lodo para o BRM. Foram avaliados os TDHs de 7,6 e 5,6 horas e as idades de lodo de 80, 60 e 25 dias. Esses valores foram selecionados com respaldo na literatura.

Primeiramente, foram avaliados os TDHs de 7,6 e 5,6 horas para uma idade do lodo constante de 60 dias. Essa etapa foi realizada no BRM com configuração convencional, utilizando uma membrana com área de filtração de 0,02 m<sup>2</sup>. O volume útil de lodo no BRM foi mantido em 4,19 L, portanto as vazões e os fluxos de permeado para cada condição foram 0,55 L/h e 27,5 L/h.m<sup>2</sup> e 0,75 L/h e 37,5 L/h.m<sup>2</sup>, respectivamente. A membrana utilizada nessa etapa foi a mesma usada nos últimos dias da fase de aclimação e possuía permeabilidade hidráulica média de 366 L/h.m<sup>2</sup>.bar. As vazões de ar para a membrana, ar para o tanque biológico e retrolavagem foram de 3,5 Nm<sup>3</sup>/h, 0,5 Nm<sup>3</sup>/h e 2 L/h, respectivamente. A taxa de aeração foi de 175 Nm<sup>3</sup>/h.m<sup>2</sup> e a retrolavagem era acionada por 15 segundos a cada 15 minutos de permeação.

Para a avaliação da idade de lodo ótima, a suspensão biológica foi transferida do BRM com configuração convencional para o BRM com nova configuração. Essa mudança foi necessária uma vez que o primeiro BRM seria utilizado em outras pesquisas desenvolvidas no laboratório onde o presente estudo realizou-se. Contudo, após poucos dias de operação, foram observados problemas no tanque de membrana do novo BRM e o mesmo teve de ser removido para reparos. Assim, a membrana foi inserida no tanque biológico (TB) e, apesar de se estar trabalhando com o BRM com nova configuração, o mesmo estava operando como um BRM com módulo de membranas submerso ao tanque biológico convencional.

Devido à conformação do tanque, o módulo de membranas foi posicionado no TB apoiado horizontalmente no fundo. Nesta posição, o módulo de membranas recebia o fluxo de ar do tanque biológico transversalmente às suas fibras, conforme mostrado na Figura 4.5. Assim, uma vez que a aeração entre as fibras não seria efetiva e a do tanque biológico já realizava algum cisalhamento na superfície das fibras de membranas contribuindo para a redução da incrustação, optou-se por encerrar a aeração do módulo de membranas.



**Figura 4.5** – Fotografia da aeração aplicada no tanque biológico e na membrana durante etapa de avaliação da melhor idade de lodo

Foi observado também que, no momento de realização da retrolavagem, o sistema não conseguia despressurizar a linha de permeado em apenas 15 segundos, duração estabelecida anteriormente para a dada operação, e que a mesma não estava sendo, portanto, efetiva. Além disso, devido à alteração na forma de aeração do módulo, nessa etapa de operação ocorreu intensa incrustação, como será mostrado adiante. Dessa forma, optou-se por estender a duração da retrolavagem para 45 segundos.

Assim, as condições para a operação com o melhor TDH selecionado e idades de lodo variáveis foram vazão de ar para o tanque biológico de  $0,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , sem fornecimento de ar para o módulo de membranas e acionamento da retrolavagem por 45 segundos a cada 15 minutos de permeação, a uma vazão de  $2,0 \text{ L/h}$ . O volume útil de lodo no BRM foi mantido em  $4,45 \text{ L}$ , a vazão de operação foi de  $0,80 \text{ L/h}$  e o fluxo,  $18,2 \text{ L/h.m}^2$ . A membrana utilizada nessa etapa possuía permeabilidade hidráulica média de  $177 \text{ L/h.m}^2.\text{bar}$  e área de  $0,044 \text{ m}^2$ . Optou-se aumentar a área da membrana uma vez que a incrustação, que na etapa de avaliação do melhor TDH se mostrou controlada, foi se elevando bastante ao longo do tempo de operação.

O efeito das condições de operação sobre o sistema foi avaliado em termos de remoção de poluentes e incrustação das membranas. Para isso, a pressão era registrada diariamente e alíquotas da alimentação e do permeado do BRM eram coletadas e caracterizadas em relação à concentração de DQO, COT, cor e turbidez. Alíquotas do lodo eram também coletadas para análise de sólidos suspensos três vezes por semana. Semanalmente, um volume maior da alimentação e do permeado era coletado para análise de nitrogênio amoniacal, nitrogênio total (NT), fósforo,  $DBO_{5\text{dias}}$  e sólidos totais. As análises foram realizadas de acordo com o item 4.2.1.

Os resultados de concentrações de COT, DQO e cor do permeado e eficiências de remoção do BRM para os diferentes TDHs e as diferentes idades de lodo avaliadas foram comparados através dos testes de Mann-Whitney e Kruskal-Wallis, respectivamente, para amostras não paramétricas, realizados com auxílio software *Statistica 6.1*, a um nível de significância de 0,05. A normalidade das amostras foi testada através do gráfico *probability-probability plot* e devido a distribuição não normal dos dados, os testes para amostras não-paramétricas foram selecionados. O teste Mann-Whitney é usado para comparação de dois grupos independentes e o de Kruskal-Wallis, para mais de dois grupos independentes.

Uma investigação mais profunda da incrustação foi também realizada por meio da avaliação do fluxo crítico, da quantificação de SMP e EPS e da análise da evolução das resistências à filtração. Para isso, periodicamente a operação do BRM era interrompida e o módulo de membranas era submetido à limpeza com ultrasonificação e agente químico por 20 minutos. Inicialmente, durante a etapa de avaliação dos TDHs, o agente químico utilizado foi percarbonato de sódio a uma concentração de 0,5g/L. Porém, posteriormente observou-se que esse produto não estava mais sendo eficaz na limpeza das membranas e optou-se por trocá-lo por hipoclorito de sódio 200 ppm. O uso do ultrassom tinha como objetivo reduzir o tempo de limpeza uma vez que, de acordo com Amaral (2009), a recuperação de permeabilidade da membrana após limpeza com ultrasonificação por 20 minutos é equivalente à recuperação obtida após 2 horas de limpeza sem ultrasonificação. Após a limpeza, a membrana era submetida aos testes para medida das diferentes contribuições de resistência e do fluxo crítico (método *TPM-step* descrito no item 4.3). Após a realização desses testes a operação normal era novamente acionada.

#### 4.5.2.1 Produção de SMP e EPS

Alíquotas do lodo foram caracterizadas quanto à concentração de SMP e EPS. Para isso, o lodo foi centrifugado a 4.500 rpm por 10 minutos e o líquido sobrenadante, constituído principalmente por SMP, foi coletado. Os sólidos resultantes da centrifugação foram resuspendidos com solução de NaCl 0,05%, aquecidos a 80°C durante 10 minutos e novamente centrifugados, de acordo com o método de extração de EPS proposto por Morgan *et al.* (1990). O líquido sobrenadante, constituído principalmente de EPS, também foi coletado.

Uma fração dos sobrenadantes das extrações de SMP e de EPS foi reservada e outra foi filtrada de forma que os constituintes solúveis e coloidais pudessem ser caracterizados separadamente. Os sobrenadantes brutos (SMP e EPS solúvel + coloidal) e filtrados (SMP e EPS solúvel) foram caracterizados quanto a carboidratos (DUBOIS *et al.*, 1956), proteínas (LOWRY *et al.*, 1951), polímeros transparentes extracelulares (TEP) (DE LA TORRE *et al.*, 2008) e COT (APHA, 2005).

#### 4.5.2.2 Avaliação das resistências à filtração

A avaliação das resistências à filtração foi realizada de acordo com o modelo de resistências em série proposto por Choo e Lee (1998). Através desse modelo, são calculadas a resistência total da incrustação e as resistências de cada parcela que constitui a resistência total (resistência da membrana ( $R_m$ ), adsorção estática ( $R_a$ ), bloqueio dos poros ( $R_p$ ) e torta ( $R_t$ )). Para tal, foi necessária a determinação dos fluxos  $J_i$ ,  $J_a$ ,  $J_f$  e  $J_v$ . O fluxo  $J_i$  foi determinado para a permeação de água pura para a membrana limpa, etapa esta realizada através da determinação da permeabilidade da membrana com água microfiltrada. O fluxo  $J_a$  é determinado para a permeação de água microfiltrada após adsorção estática do lodo na membrana por 2 horas, sem pressurização. Já o fluxo  $J_v$  foi determinado pela permeação de lodo e o  $J_f$ , pela permeação de água microfiltrada após a permeação de lodo e lavagem do módulo em água corrente para remoção da torta. Os fluxos foram medidos a uma pressão determinada. Dados os valores dos fluxos  $J_i$ ,  $J_a$ ,  $J_f$  e  $J_v$ , os valores das resistências de  $R_m$ ,  $R_a$ ,  $R_p$  e  $R_t$  foram obtidos empregando, respectivamente, as seguintes equações:

$$R_m = \frac{1}{K \cdot \mu} \quad (4.1)$$

$$Ra = \left( \frac{Ji}{Ja} - 1 \right) \times Rm \quad (4.2)$$

$$Rp = \left( \frac{Ji}{Jf} - 1 \right) \times Rm - Ra \quad (4.3)$$

$$Rt = \left( \frac{Ji}{Jv} - 1 \right) \times Rm - Ra - Rp \quad (4.4)$$

sendo K a permeabilidade da membrana limpa com água microfiltrada e  $\mu$ , a viscosidade dinâmica do permeado que, nesse caso, foi considerada igual à da água a 25 °C.

#### 4.5.2.3 Hidrofobicidade relativa

Ao longo da realização dos testes de avaliação das resistências à filtração, observou-se que algumas vezes o fluxo de água através membrana incrustada por adsorção ou bloqueio de poros atingia valores superiores aos da membrana limpa. Assim, para investigar esse efeito, foram realizadas análises de hidrofobicidade relativa das frações solúvel e suspensa do lodo de acordo com o procedimento descrito por Wilén *et al.* (2003).

O lodo foi inicialmente centrifugado a 4500 rpm por 10 minutos e a fração solúvel (líquido reacional) foi separada da fração suspensa (sólidos). A fração suspensa foi ressuspenida em tampão fosfato e ultrasonificada por 2 minutos a 40 kHz, para promover a quebra dos flocos e maior liberação das células. Testes foram realizados para garantir que esse procedimento de ultrasonificação não acarretava em lise celular. Uma alíquota de 30 mL de cada uma das duas frações foi misturada a 15 mL de n-hexano e agitada por 1 minuto em um funil de separação. Após a separação das fases, a fase aquosa foi coletada.

Amostras das frações solúvel e suspensa antes (inicial) e após (final) o contato com o solvente orgânico foram quantificadas quanto a DQO e sólidos suspensos voláteis, respectivamente. A hidrofobicidade relativa (HR) foi calculada de acordo com as seguintes equações:

$$HR_{solúvel} = \left( 1 - \frac{DQO_{final}}{DQO_{inicial}} \right) \times 100 \quad (4.5)$$

$$HR_{suspensa} = \left( 1 - \frac{SSV_{final}}{SSV_{inicial}} \right) \times 100 \quad (4.6)$$

### 4.5.3 Investigação dos mecanismos de remoção de poluentes

Para investigar os mecanismos de remoção de poluentes pelo BRM, a distribuição de massa molar da alimentação, do permeado e do líquido reacional foi realizada. O líquido reacional consiste na fração solúvel do lodo e foi obtido pela filtração do mesmo através de filtro com abertura de poros de 0,45 µm.

Periodicamente, alíquotas eram coletadas e as diferentes frações molares de cada amostra eram determinadas usando membranas com massa molar de corte de 10 e 100 kDa, conforme procedimento descrito no item 4.2.4. As frações retidas em cada membrana e as amostras filtradas foram analisados quanto à concentração de carboidratos (DUBOIS *et al.*, 1956), proteínas (LOWRY *et al.*, 1951) e COT (APHA, 2005).

### 4.6 Operação do BRM – Comparação do desempenho das duas configurações

Os dois BRMs, com nova configuração e com configuração convencional de módulo de membranas submerso ao tanque biológico, foram operados em paralelo recebendo essencialmente o mesmo efluente como alimentação. O lodo que estava sendo usado na etapa de determinação das condições de operação teve de ser descartado devido ao surgimento de uma grande quantidade de vermes que, provavelmente, foram inicialmente levados para o reator através do efluente de alimentação. Assim, ambos os reatores foram novamente inoculados com lodo do reator de lodos ativados da empresa fornecedora do efluente.

As condições de operação de TDH e idade de lodo foram aquelas determinadas na etapa de otimização. Ambos os reatores operaram com volume de lodo útil de 3,9 L e vazão de permeado de 0,70 L/h. O BRM com nova configuração operou durante todo o tempo de avaliação das duas configurações com um módulo de membranas com área de 0,044 m<sup>2</sup> e permeabilidade com água média de 153 L/h.m<sup>2</sup>.bar. O BRM com configuração convencional operou até o 16º dia de operação com um módulo com área de 0,041 m<sup>2</sup> e permeabilidade com água de 186 L/h.m<sup>2</sup>.bar. Após esse dia, o módulo foi trocado por outro de área igual a do módulo do BRM com nova configuração (0,044 m<sup>2</sup>) cuja permeabilidade com água média era de 235 L/h.m<sup>2</sup>.bar. Consequentemente o BRM com nova configuração operou com um fluxo



de permeado constante de 15,9 L/h.m<sup>2</sup> e o BRM com configuração convencional operou com fluxo inicialmente de 17,1 e após o 16º dia de 15,9 L/h.m<sup>2</sup>.

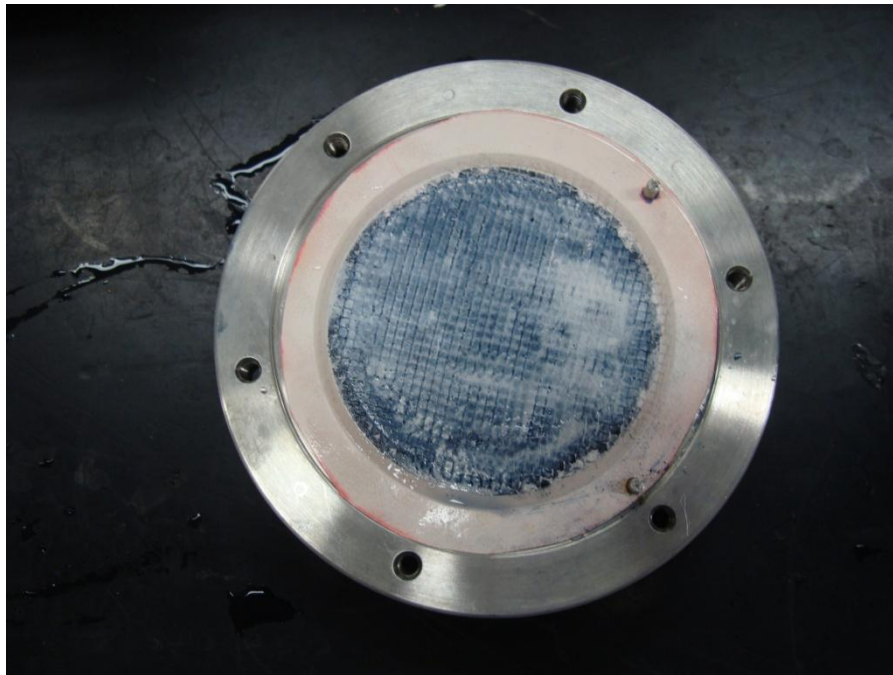
Para os dois reatores, ambas as vazões de ar para a membrana e para o tanque biológico foram de 0,5 Nm<sup>3</sup>/h. As taxas de aeração foram, conseqüentemente, de 11,4 e 12,2 Nm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> para os módulos com área de 0,044 e 0,041 m<sup>2</sup>. A diminuição da taxa de aeração em relação à etapa de avaliação do TDH se deu devido à uma melhor análise da literatura e enquadramento desse parâmetro às faixas mais usualmente aplicadas.

O BRM com nova configuração operou com vazão de recirculação de lodo de 4,0 L/h. Uma vez que a área superficial de decantação do lodo no TM é de 49 cm<sup>2</sup>, a taxa de aplicação superficial foi de 0,82 m<sup>3</sup>/h.m<sup>2</sup>.

O desempenho dos dois BRM foi novamente avaliado em termos de remoção de poluentes e investigação da incrustação, conforme monitoramento descrito no item 4.5.2.

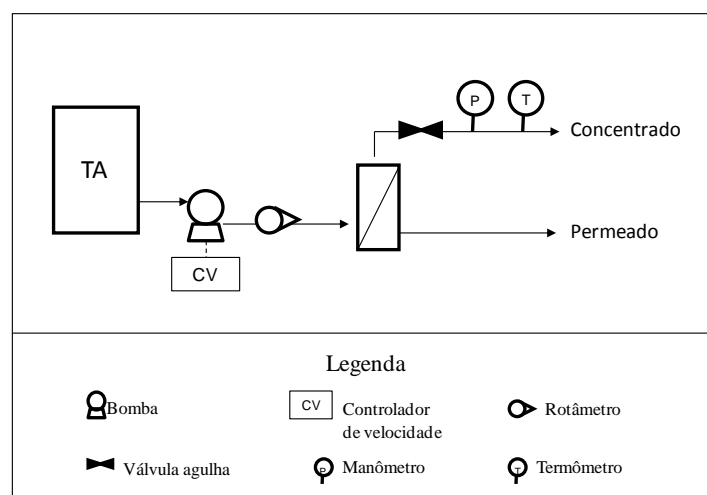
#### **4.7 Descrição da unidade de NF**

O permeado do BRM passou por um sistema de nanofiltração (NF) visando à geração de um efluente tratado final com qualidade para reúso. Para os teste, foram utilizadas a membrana de nanofiltração NF90 adquirida da empresa *Dow Chemical Company*, constituída por um compósito de poliamida, e uma célula de aço inox de 8,9 cm de diâmetro, proporcionando uma área de filtração de 0,0062 m<sup>2</sup>. A membrana foi cortada adequadamente e inserida na célula, que simulava uma operação com membrana plana. Uma tela era colocada sobre a membrana para promover a distribuição da alimentação, conforme mostrado na Figura 4.6. A fotografia apresentada nessa figura foi feita após recirculação de uma solução do corante índigo *blue* pela célula. O objetivo era averiguar se toda a área de filtração seria efetivamente percorrida pela alimentação, e o resultado positivo pôde ser observado. A permeabilidade média das membranas utilizadas era de 2,3 L/h.m<sup>2</sup>.bar, indicando que se tratava de uma membrana de NF com característica mais próximas às de osmose inversa.



**Figura 4.6** – Fotografia da célula com a membrana de nanofiltração após recirculação do corante índigo *blue*

O sistema de NF era composto por um tanque de alimentação (TA), onde era armazenado o permeado do BRM, uma bomba conectada a um controlador de velocidade, rotâmetro para leitura da vazão de alimentação, válvula para ajuste da pressão, manômetro e medidor de temperatura. A Figura 4.7 apresenta um esquema dessa unidade. A vazão de permeado era medida através da coleta do volume de permeado em uma proveta durante um determinado tempo.



**Figura 4.7** - Esquema da unidade de nanofiltração

#### 4.8 Operação da NF - Escolha das melhores condições de operação

Foram determinadas as melhores condições de pressão, velocidade de escoamento da alimentação e grau de recuperação da NF. Para isso, foram realizados testes em três velocidades de escoamento diferentes, 4,3, 6,1 e 7,8 m/s, que correspondem a vazões de alimentação de 4,0, 5,6 e 7,2 L/min. Cada teste incluiu as medidas de permeabilidade e fluxo crítico e a determinação das resistências à filtração. Após cada teste, a membrana era limpa com solução de percarbonato de sódio a uma concentração de 0,5g/L com ultrasonificação por 20 minutos.

As permeabilidades da membrana foram calculadas através da medição do fluxo de permeado para as pressões de 10,0, 7,5, 5,0 e 2,5 bar. As permeabilidades com efluente foram comparadas com as permeabilidades com água destilada para a membrana limpa medida anteriormente. Ao final de cada teste de permeabilidade com efluente, amostras de alimentação (permeado do BRM) e permeado da NF foram coletadas e analisadas quanto à condutividade (condutivímetro *Hach* 44600), carbono total (Analisador de COT *Shimadzu* TOC-V CNP), nitrogênio total (Analisador de NT *Shimadzu* TNM-1) e sólidos totais. A temperatura da alimentação foi mantida entre 25 e 35°C através de banho de gelo.

O fluxo crítico foi medido de acordo com o método de *TPM-step* apresentada no item 4.3 e a pressão de operação ótima para cada velocidade de escoamento foi determinada como a pressão imediatamente inferior à pressão crítica.

As resistências à filtração foram determinadas de acordo com o modelo das resistências em série. Para NF, de acordo com László *et al.* (2009), a resistência total ( $R_t$ ) pode ser dividida em resistência da membrana ( $R_m$ ), resistência externa ( $R_e$ ) e resistência interna ( $R_i$ ). Para o cálculo dessas resistências, foram determinados os fluxos  $J_a$ ,  $J_i$  e  $J_t$  a pressão de 10 bar, que foi a pressão ótima determinada anteriormente.  $J_a$  corresponde ao fluxo de água destilada com a membrana limpa e  $J_t$ , ao fluxo para permeação de efluente. Para medição de  $J_i$ , efluente foi nanofiltrado por 30 minutos e posteriormente, água foi recirculada no sistema a uma vazão de 3,2 L/min durante 30 minutos. O valor de  $J_i$  é dado pelo fluxo de permeação de água destilada após essas etapas. As resistências foram calculadas de acordo com as seguintes equações:

$$R_m = \frac{1}{K \cdot \mu} \quad (4.5)$$

$$R_i = \left( \frac{J_a}{J_i} - 1 \right) \times R_m \quad (4.6)$$

$$R_e = \left( \frac{J_a}{J_t} - 1 \right) \times R_m - R_i \quad (4.7)$$

em que K corresponde à permeabilidade com água destilada da membrana limpa e  $\mu$ , à viscosidade dinâmica do permeado, que foi tomada como a da água a 25°C.

Para determinação do grau de recuperação ótimo, foi realizada a nanofiltração do efluente com retorno do concentrado para o tanque de alimentação e retirada contínua do permeado utilizando as condições de velocidade de escoamento e pressão de operação ótimas determinadas anteriormente. O fluxo de permeado foi acompanhado e, periodicamente, foram coletadas amostras do permeado para análise de carbono total (CT), sólidos totais e condutividade. O grau de recuperação ótimo foi determinado com base nos resultados de qualidade do permeado e decaimento do fluxo.

#### **4.9 Avaliação da viabilidade técnica do sistema de reúso proposto**

A viabilidade de reúso do permeado da NF dentro da própria indústria foi avaliada. Para isso, os resultados dos parâmetros físico-químicos foram comparados com valores de qualidade de água para resfriamento e de água de caldeira. De acordo com a própria empresa fornecedora do efluente, são consumidos 1.300 m<sup>3</sup>/dia de água nas instalações industriais, dos quais 1.000 m<sup>3</sup>/d são transformados em efluentes e 300 m<sup>3</sup>/d são perdidos por evaporação ou incorporados aos produtos. Do volume captado, 60% é usado para operações de lavagem (*clean in place*) e devem atender ao padrão de potabilidade da Portaria 518/1004 do Ministério da Saúde, 30% é utilizado para reposição de água nas torres de resfriamento e caldeiras e 10%, em boas práticas de fabricação (lavagem de pisos, banheiros, área externa, etc). O objetivo era que o permeado da NF pudesse atender ao requerimento de qualidade dos 40% correspondentes às águas de lavagem, torre de resfriamento e caldeira (520 m<sup>3</sup>/d) e que o concentrado pudesse ser descartado como efluente enquadrado nos parâmetros de lançamento da legislação.

Assim, o permeado recolhido com o grau de recuperação e as condições de escoamento consideradas as mais adequadas para o sistema foi analisado quanto a pH, alcalinidade, sólidos dissolvidos totais, DQO e metais (Ca, Mg, Cu, Zn e Fe). O concentrado também foi

recolhido e analisado quanto a pH e DQO, e os resultados foram comparados com os padrões de lançamentos de efluentes da legislação vigente.

#### **4.10 Avaliação da viabilidade econômica do sistema**

Foi realizada uma análise econômica preliminar do sistema de tratamento para efluentes de indústria de laticínios proposto e avaliado nesse trabalho. Para isso, o valor presente líquido (VPL), a taxa interna de retorno (TIR) e o tempo para o *payback* do investimento foram calculados considerando-se um período de 20 anos. O VPL foi calculado segundo a seguinte equação:

$$VPL = \sum \frac{S}{(1+i)^n} \quad (4.8)$$

em que S é o lucro ou prejuízo no período (ano), i é a taxa de juros considerada, e n é o número do período.

A TIR é calculada utilizando-se também a equação 4.8. Esse parâmetro equivale à taxa de juros, i, quando o VPL é igualado a zero. Para o cálculo do *payback*, o lucro ou prejuízo de um período é somado ao acumulado do ano anterior. O *payback* é tido como o ano em que o resultado final se transforma em um valor positivo.

A influência da vida útil das membranas nesses índices foi avaliada. Para isso, os índices foram calculados considerando-se a troca dos módulos a cada 3, 4, 5, 6 e 7 anos. O limite inferior utilizado refere-se ao tempo de garantia dos sistemas com membranas dado pelo fornecedor. O limite superior está de acordo com Ayala *et al.* (2011), que pontua que a vida útil média de membranas de BRM submersos é superior a 6 anos.

Foi avaliado um sistema composto por BRM e NF com capacidade para tratamento de 1.000 m<sup>3</sup>/d de efluente e geração de 500 m<sup>3</sup>/d de água para reúso. As despesas consideradas foram referentes a: investimento inicial para compra das unidades, mão-de-obra para operação da planta (1 engenheiro e 3 técnicos-operadores), descarte e tratamento do lodo (considerando-se idade de lodo de 60 dias), energia, agentes químicos para limpeza das membranas, manutenção das unidades e troca dos módulos de membranas. A receita obtida era proveniente da economia de gastos com compra de água tratada da companhia de saneamento

local e da valoração ambiental obtida com o reúso e o lançamento de efluente com melhor qualidade no corpo d'água receptor.

Uma vez que a receita advinda da economia na compra de água era mais significativa, para verificar as alterações que o preço da água tratada acarretariam na avaliação econômica do sistema, foi realizada uma análise de sensibilidade para essa variável. Para isso, foram consideradas taxas de R\$4,00, R\$6,00, R\$8,00, R\$10,00 e R\$12,00 por m<sup>3</sup> de água e uma vida útil de membranas fixa de 5 anos. O VPL e a TIR foram calculados para cada condição.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos efluentes

#### 5.1.1 Caracterização físico-química convencional

A Tabela 5.1 apresenta a média, o valor máximo e o valor mínimo para os principais parâmetros físico-químicos obtidos em seis diferentes coletas dos efluentes bruto e pós-flotação.

**Tabela 5.1** – Valores médios, máximos e mínimos dos parâmetros físico-químicos dos efluentes bruto e pós-flotação

| Parâmetros                   | Unidade | Efluente bruto |        |        | Efluente após flotação |        |        |
|------------------------------|---------|----------------|--------|--------|------------------------|--------|--------|
|                              |         | Média          | Máximo | Mínimo | Média                  | Máximo | Mínimo |
| DQO total                    | mg/L    | 4575           | 5319   | 3394   | 3963                   | 4952   | 2757   |
| DQO solúvel                  | mg/L    | 2542           | 3414   | 1925   | 2590                   | 3143   | 1783   |
| DQO solúvel/DQO total        | -       | 57%            | 64%    | 53%    | 62%                    | 65%    | 57%    |
| DBO <sub>5</sub> (5 dias)    | mg/L    | 1914           | 2515   | 1425   | 1954                   | 2713   | 1235   |
| DBO <sub>20</sub> (20 dias)  | mg/L    | 2809           | 2988   | 2678   | 2840                   | 3614   | 2231   |
| DBO <sub>5</sub> /DQO total  | -       | 43%            | 56%    | 28%    | 55%                    | 94%    | 27%    |
| DBO <sub>20</sub> /DQO total | -       | 63%            | 81%    | 52%    | 64%                    | 75%    | 49%    |
| COT                          | mg/L    | 985            | 1183   | 708    | 953                    | 1207   | 643    |
| Cor aparente                 | uH      | 1717,2         | 2514,2 | 1018,2 | 1680,2                 | 2445,2 | 988,1  |
| Turbidez                     | NTU     | 1530           | 2266   | 932    | 1373                   | 1750   | 893    |
| pH                           | -       | 8,47           | 11,76  | 5,97   | 7,68                   | 11,51  | 5,26   |
| Alcalinidade                 | mg/L    | 1266           | 2926   | 108    | 819                    | 1518   | 58     |
| Nitrogênio total             | mg/L    | 139            | 159    | 125    | 134                    | 161    | 104    |
| Nitrogênio amoniacal         | mg/L    | 11,6           | 26,8   | 2,1    | 9,7                    | 23,3   | 0,8    |
| Fósforo                      | mg/L    | 15,6           | 27,5   | 2,5    | 10,5                   | 15,4   | 2,9    |
| Sólidos totais               | g/L     | 3,938          | 4,574  | 3,212  | 4,064                  | 4,814  | 3,306  |
| Sólidos totais fixos         | g/L     | 1,572          | 2,522  | 1,000  | 1,820                  | 3,010  | 1,218  |
| Sólidos totais voláteis      | g/L     | 2,366          | 3,186  | 1,564  | 2,244                  | 2,738  | 1,804  |
| Sólidos suspensos            | g/L     | 1,050          | 1,630  | 0,480  | 0,838                  | 1,270  | 0,450  |
| Sólidos suspensos fixos      | g/L     | 0,429          | 1,190  | 0,070  | 0,301                  | 1,070  | 0,030  |
| Sólidos suspensos voláteis   | g/L     | 0,621          | 1,110  | 0,385  | 0,537                  | 0,872  | 0,200  |
| Sólidos sedimentáveis        | mL/L    | 3              | 9      | 0      | 0                      | 0      | 0      |

Observa-se uma elevada concentração de matéria orgânica e sólidos e elevada cor e turbidez para os dois efluentes avaliados. Os sólidos suspensos contribuem com grande parte da matéria orgânica dos efluentes, uma vez que a relação entre DQO solúvel e DQO total média apresentou valores próximos a 60% para ambos.

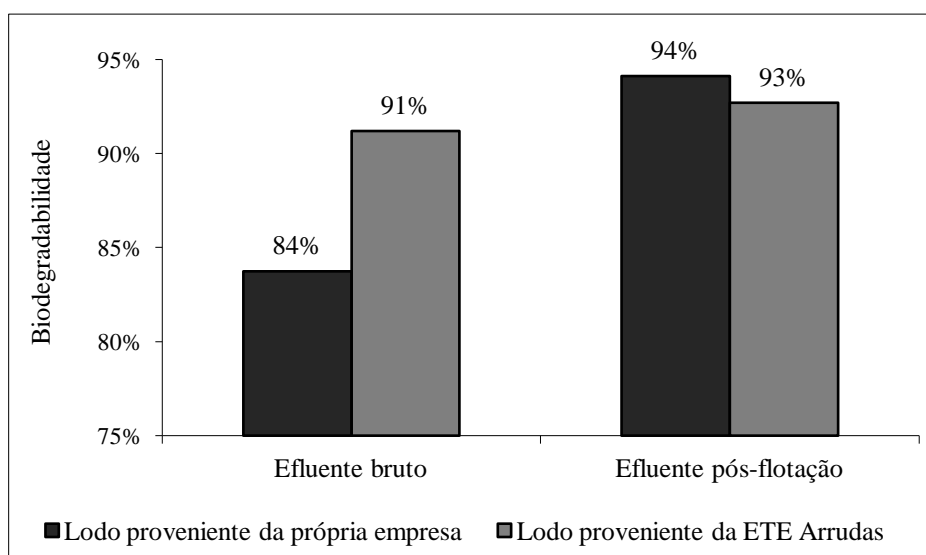
As relações médias DBO<sub>5</sub>/DQO de 0,43 e 0,55 para os efluentes bruto e pós-flotação, respectivamente, apesar de se encontrarem um pouco inferiores aos valores relatados na literatura (DANALEWICH *et al.*,1998; MACHADO *et al.*, 2002), ainda são altas e indicam a elevada biodegradabilidade dos efluentes. A relação entre matéria orgânica e nutrientes, expressa em termos de DBO<sub>5</sub>/Nitrogênio/Fósforo, de 100/7/1 para ambos os efluentes, também se mostra adequada para tratamento biológico. De acordo com Jordão e Pessoa (2005), a relação ótima entre os nutrientes para um sistema aeróbio é de 100/5/1.

Nota-se que há uma redução da DQO total do efluente após o sistema de flotação em relação ao efluente bruto, o que está relacionado à remoção de sólidos em suspensão, uma vez que não pôde ser observado diferenças relevantes entre as concentrações de DQO solúvel. O fato de as concentrações de DBO dos dois efluentes serem bastante semelhantes indica que os compostos removidos na flotação eram de natureza refratária ou muito lentamente biodegradáveis.

Os menores valores de alcalinidade do efluente pós-flotação também mostram que a flotação com ar comprimido removeu parte do CO<sub>2</sub> dissolvido no efluente.

### 5.1.2 Biodegradabilidade aeróbia

A Figura 5.1 apresenta os resultados médios obtidos nos ensaios de biodegradabilidade aeróbia dos efluentes.



**Figura 5.1** – Resultados dos ensaios de biodegradabilidade aeróbia dos efluentes bruto e pós-flotação utilizando como inoculo lodo proveniente da própria empresa e da ETE Arrudas



Pode-se observar que a biodegradabilidade do efluente pós-flotação é maior que a do efluente bruto. Isso provavelmente está relacionado à remoção de gorduras no sistema de flotação. Os óleos e gorduras, além de possuírem cinética de degradação lenta, podem inibir a degradação biológica e reduzir a transferência de oxigênio para os flocos biológicos, diminuindo as taxas de degradação (CHIPASA e MECHZYKA, 2006).

Nota-se também que, se por um lado para o efluente pós-flotação os resultados obtidos nos ensaios utilizando lodo proveniente do reator de lodos ativados da própria empresa e do reator de lodos ativados da ETE Arrudas foram semelhantes, para o efluente bruto houve uma diferença relevante. Esperava-se que a biodegradabilidade resultante dos ensaios utilizando lodo da própria empresa fosse maior, uma vez que a biomassa presente estaria mais aclimatada ao efluente, porém isso não foi observado. O resultado contrário obtido provavelmente se deve ao fato de que o reator de lodos ativados da indústria de laticínios em questão recebe o efluente que passou pelo sistema de flotação e que, portanto, possui baixa concentração de gorduras. Assim, os microrganismos constituintes do lodo não estão aclimatados à elevada concentração desses compostos presente no efluente bruto. De acordo com Machado *et al.* (2002), efluentes de laticínios podem possuir até 550 mg/L de óleos e graxas e gorduras. Por outro lado, a concentração de óleos e graxas nos esgotos domésticos varia entre 50 a 150 mg/L, com valor típico de 100 mg/L (JORDÃO e PESSÔA, 2005). Esses óleos e graxas são provenientes de óleos vegetais e manteigas utilizados em cozinha e óleos minerais derivados de petróleo. Assim, lodos de estações de tratamento de esgoto doméstico podem ser mais aclimatados à degradação de gorduras que o lodo da estação de tratamento da indústria de laticínios em questão.

### 5.1.3 COT inerte a processos aeróbios

Na Tabela 5.2 estão contidos os valores médios de concentração de COT e porcentagem de COT inerte obtidos nos dois testes realizados para os efluentes bruto e pós-flotação.

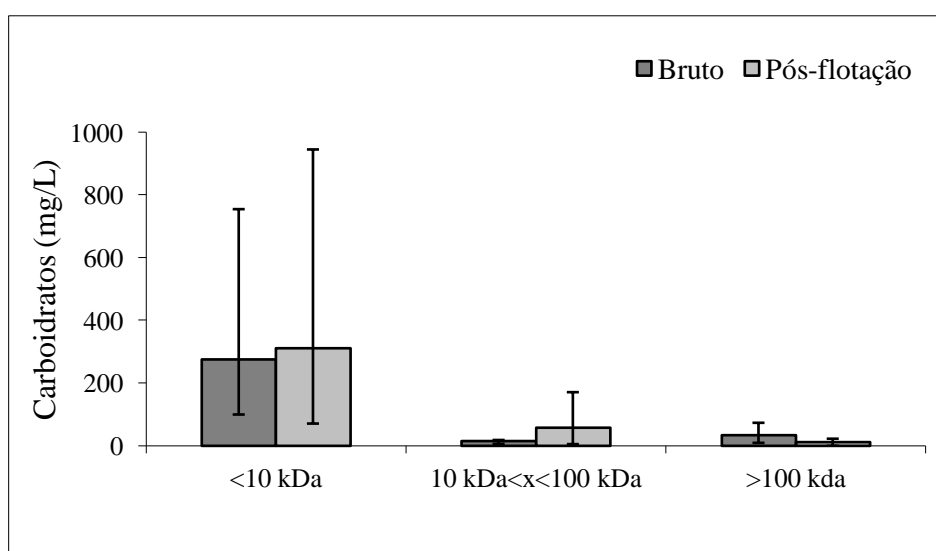
**Tabela 5.2 – Resultados dos ensaios de COT inerte para os efluentes bruto e pós-flotação**

| Parâmetros   | Efluente bruto | Efluente pós-flotação |
|--|----------------|-----------------------|
| COT do efluente (mg/L)                               | 1064,7         | 985,4                 |
| COT inicial do reator alimentado com efluente (mg/L) | 412,5          | 394,5                 |
| COT final do reator alimentado com efluente (mg/L)   | 18,8           | 18,2                  |
| COT final do reator alimentado com glicose (mg/L)    | 16,8           | 16,8                  |
| Fração de COT inerte (%)                             | 0,5%           | 0,4%                  |

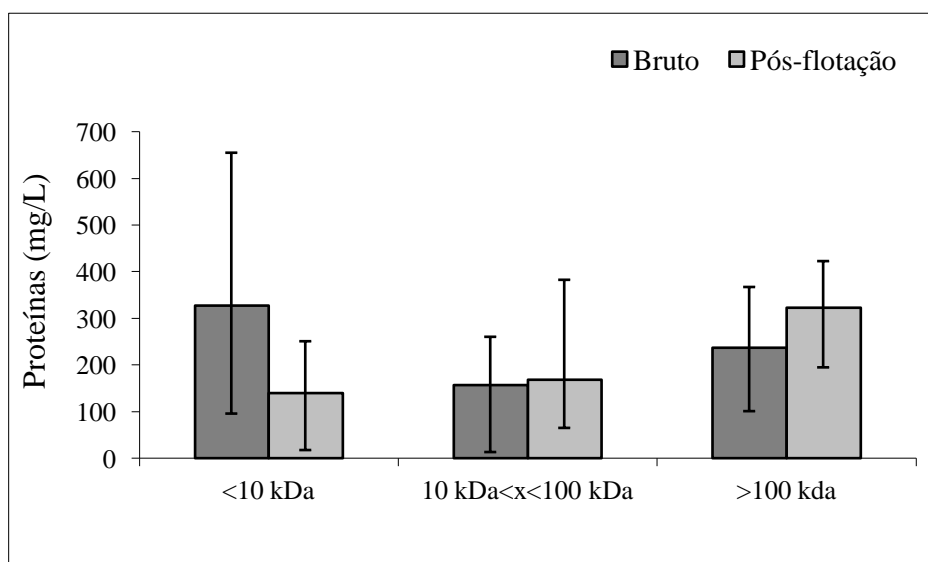
A diferença entre os valores de COT do efluente e COT inicial do reator alimentado com efluente é devido à diluição empregada na montagem dos reatores. Observa-se que as porcentagens de COT inerte a processos de degradação biológica aeróbios são bastante baixas para os dois efluentes avaliados, ficando próximas de zero. Apenas 4,8 e 3,6 mg/L de COT para os efluentes bruto e pós-flotação, respectivamente, são constituídos de matéria orgânica refratária. Esses valores podem ser considerados bastante baixos, principalmente se comparados com a porcentagem de DQO inerte de outros efluentes, como, por exemplo, efluente de indústria de papel e celulose (20%) (EREMEKTAR *et al.*, 1998) e de abatedouro de frango (10%) (BABUNA *et al.*, 1999), e ratificam a alta biodegradabilidade dos efluentes.

#### 5.1.4 Distribuição de massa molar

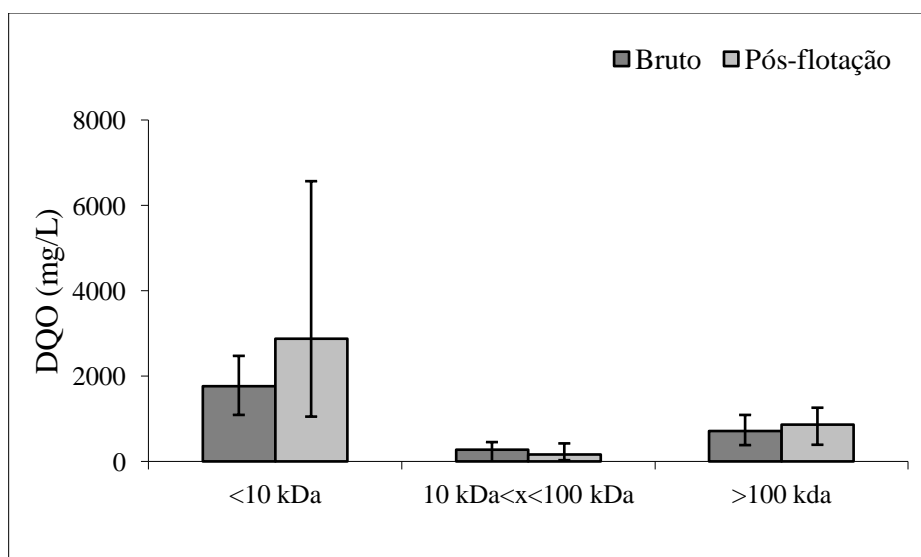
A Figura 5.2 mostra os resultados de distribuição de massa molar para os efluentes bruto e pós-flotação.



(a)



(b)



(c)

**Figura 5.2** – Concentrações de (a) carboidratos, (b) proteínas e (c) DQO das frações de massa molar menor que 10 kDa, entre 10 e 100 kDa e maior que 100 kDa dos efluentes bruto e pós-flotação

Os resultados apontam para uma distribuição de massa molar semelhante para ambos efluentes, com predominância de compostos com massa molar menor que 10 kDa. Uma vez que a cinética de degradação de moléculas de baixa massa molar é favorecida (SONNENBERG *et al.*, 1995), pode-se concluir que a maior parte dos constituintes dos efluentes é rapidamente biodegradável, o que mais uma vez aponta para a viabilidade da aplicação de tratamentos biológicos para os efluentes em questão.

Observa-se uma elevada concentração de proteínas (médias de 720 mg/L e 630 mg/L para os efluentes bruto e pós-flotação, respectivamente) e carboidratos (médias de 323 mg/L e 379 mg/L para os efluentes bruto e pós-flotação, respectivamente), em concordância com publicações anteriores (BRITZ *et al.*, 2008). A distribuição de massa molar das proteínas é mais homogênea entre as três faixas avaliadas (<10kDa, entre 10 e 100 kDa e >100kDa), enquanto carboidratos e DQO se concentram na faixa menor que 10kDa. A elevada concentração desses compostos provavelmente se deve à perda de produtos e matérias primas no efluente devido às operações de limpeza, lavagem e descarte. De acordo com Carawan *et al.* (1979 b), as perdas reais de leite nos efluentes de indústrias de laticínios podem chegar a 14%. Conforme elucidado por Janczukowicz *et al.* (2008), efluentes de laticínios com elevado teor de açúcares são mais biodegradáveis. Dessa forma, a alta biodegradabilidade observada para ambos os efluentes avaliados pode estar relacionada, entre outros fatores, também à alta concentração de carboidratos.

Ao contrário do esperado, as concentrações de lipídeos encontradas para ambos os efluentes foram muito baixas (média de 8,1 e 2,8 mg/L para os efluentes bruto e pós-flotação). Isso pode estar relacionado ao fato das amostras serem pré-filtradas em filtro com abertura de poros de 0,45 µm antes de serem alimentadas na célula de ultrafiltração. Dessa forma, provavelmente as gorduras, que não são solúveis, ficaram retidas no filtro e não foram quantificadas.

A análise de óleos e graxas através do método por extração *Soxhlet* (APHA, 2005) também foi realizada para amostras provenientes de duas coletas. Entretanto, os resultados obtidos apresentaram grande variabilidade entre as duplicatas. Assim, dada a dificuldade na realização do método e a imprecisão dos resultados, optou-se por não mais realizar a análise.

## **5.2 Determinação do efluente de alimentação do BRM**

O fluxo crítico e a eficiência de remoção para os efluentes bruto e pós-flotação inoculados com lodo do reator de lodos ativados da empresa fornecedora do efluente se encontram na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3** – Resultados dos testes de degradação e filtração para os efluentes bruto e pós-flotação após período de 12 horas de inoculação com lodo

| Parâmetros                          | Efluente bruto | Efluente pós-flotação |
|-------------------------------------|----------------|-----------------------|
| Concentração de lodo (mgSSV/L)      | 4.720          | 3.780                 |
| Eficiência de remoção de COT (%)    | 50             | 97                    |
| Fluxo crítico (L/h.m <sup>2</sup> ) | 32             | 31                    |

A remoção de COT do efluente pós-flotação foi bastante superior a do efluente bruto. Conforme discutido anteriormente, a presença de gorduras interfere na degradação biológica e, dessa forma, a remoção desses compostos na etapa de flotação contribui para um aumento da biodegradabilidade do efluente. O fluxo crítico foi semelhante para ambos os efluentes, pois, apesar de as gorduras serem compostos incrustantes (MAARTENS *et al.*, 1998), outros fatores como geração de produtos microbianos solúveis (SMP) e substâncias poliméricas extracelulares (EPS), hidrofobicidade do lodo e formação de torta, podem ter tido um efeito mais significativo.

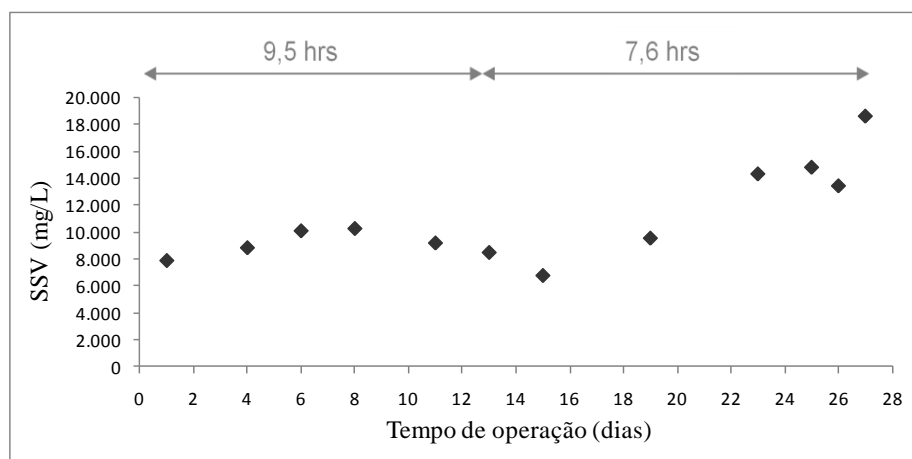
Os resultados de caracterização e o teste de degradação comprovam a importância da remoção de gorduras durante o pré-tratamento com flotação para a eficiência do processo biológico. Dessa forma, optou-se por alimentar o BRM com o efluente pós-flotação.

### **5.3 Operação do BRM – Escolha das melhores condições operacionais**

Previamente à operação do BRM para determinação das melhores condições de operação, o lodo inoculado passou por uma etapa de aclimação às características do efluente pós-flotação e às condições intrínsecas do BRM.

#### **5.3.1 Aclimação da biomassa**

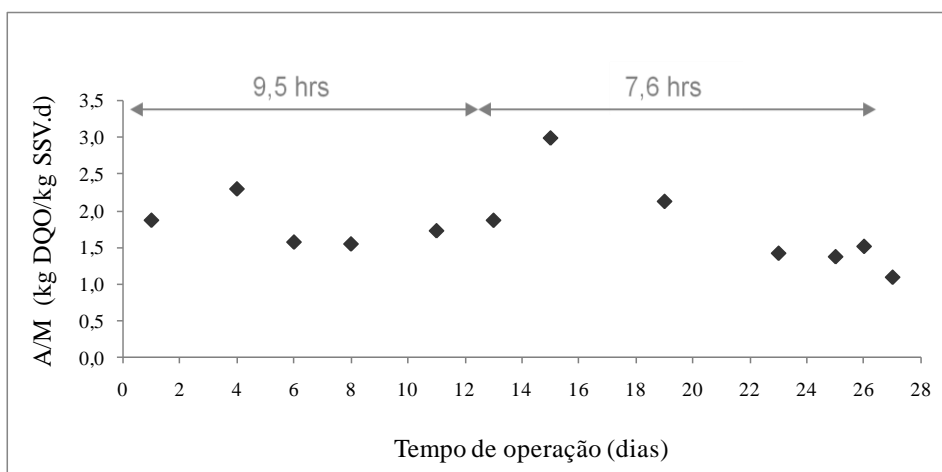
A Figura 5.3 apresenta a concentração de lodo do líquido reacional do BRM, medida em termos de sólidos suspensos voláteis (SSV), durante o período de aclimação.



**Figura 5.3** – Concentração de SSV no lodo do BRM durante a aclimação com TDH de 9,5 e 7,6 horas

As idades de lodo aplicadas em BRMs são maiores que aquelas utilizadas em sistemas convencionais. Enquanto esse parâmetro assume valores entre 5 e 30 dias em lodos ativados, em BRMs as idades de lodos geralmente ultrapassam 30 dias (BADANI *et al.*, 2005). Como consequência, as concentrações de SSV e as relações entre alimento/microrganismo (A/M) nesses sistemas são, respectivamente, maiores e menores que aquelas observados em estações de tratamento de efluentes convencionais. Assim, mesmo no período de aclimação, já pode-se contemplar as elevadas concentrações de SSV no BRM, bastante superiores à faixa de 1.500 a 3.500 mg/L indicada por Von Sperling (2005) como típica para reatores de lodos ativados. Ressalta-se que nesse período o BRM operou com idade do lodo “infinita”.

Observa-se também que a concentração de SSV no lodo do BRM se elevou quando o TDH foi reduzido de 9,5 para 7,6 horas. Na operação com TDH de 9,5 horas, a concentração média de biomassa foi de 9.134 mgSSV/L, enquanto que, com a redução do tempo de detenção, esse valor aumentou para 12.904 mgSSV/L e apresentou um perfil crescente. Durante os dois TDHs, a relação entre alimento/microrganismo (A/M) no reator, medida em termos de kgDQO/kgSSV.dia, se encontrava elevada, conforme pode ser observado na Figura 5.4.

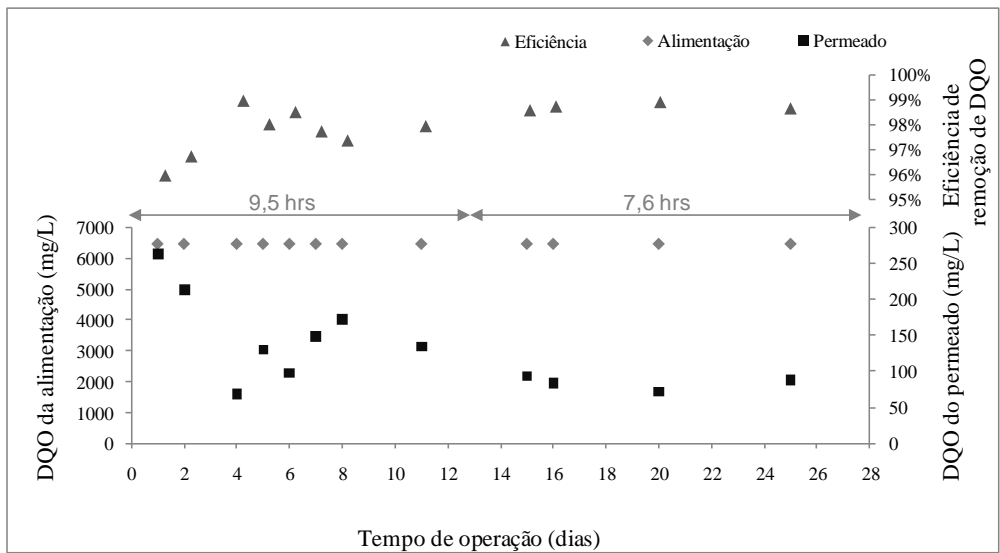


**Figura 5.4 – Relação A/M durante a aclimação do BRM**

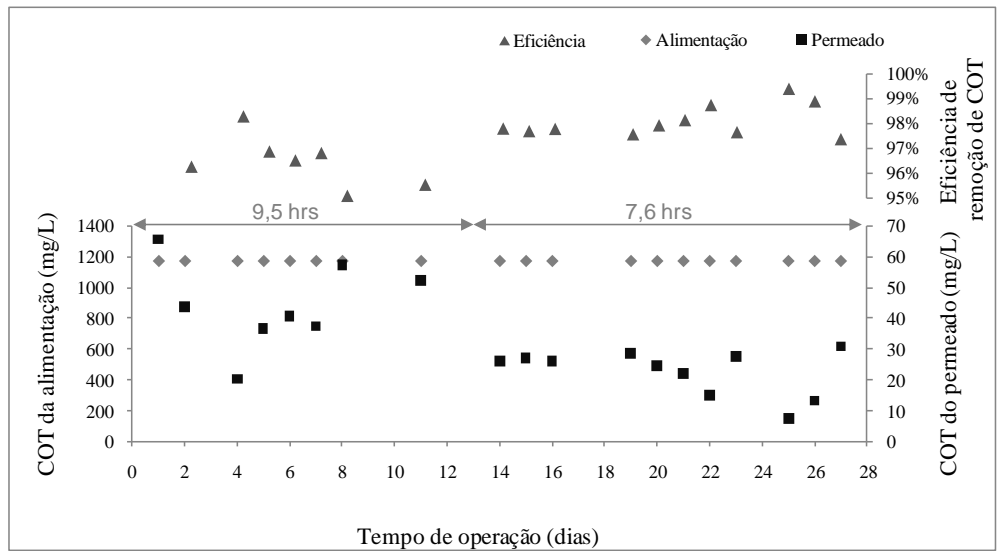
De acordo com Judd (2006), a maioria dos biorreatores com membranas em escala real tratando efluentes industriais operam com A/M menor que 0,25 kgDQO/kgSSV.d, sendo que essa relação raramente excede 0,6 kgDQO/kgSSV.d. Dessa forma, pode-se considerar o valor médio de 1,8 kgDQO/kgSSV.d obtido na etapa de aclimação como elevado. Uma vez que a concentração de biomassa no reator se encontrava alta, essa elevada relação A/M pode ser justificada pela grande carga orgânica do efluente.

O crescimento da biomassa ocorrido durante a aclimação pode estar relacionado, dessa forma, com a alta relação A/M. O maior desenvolvimento observado após a redução do TDH pode estar relacionado também à alta biodegradabilidade do efluente de alimentação do BRM. Na operação com TDH de 9,5 horas, a matéria orgânica era rapidamente biodegradada, não restando mais alimento disponível para os microrganismos nas últimas horas, que então passavam a exercer o decaimento endógeno.

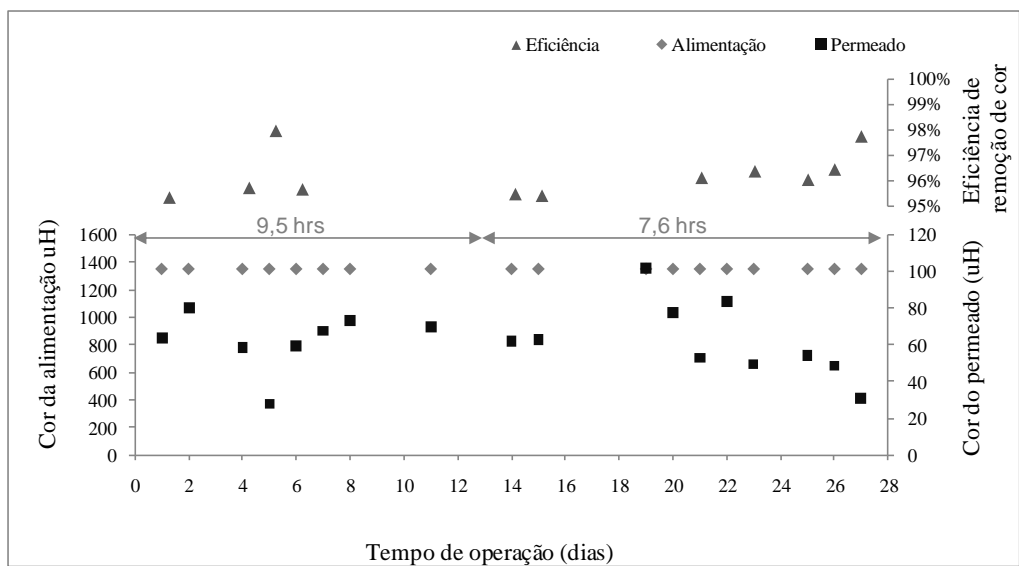
A Figura 5.5 traz os valores das concentrações de DQO e COT e de cor da alimentação (efluente pós-flotação) e do permeado do BRM para o mesmo período.



(a)



(b)





(c)

**Figura 5.5** – Concentrações de (a) DQO e (b) COT e (c) cor da alimentação e do permeado do BRM durante a aclimação com TDH de 9,5 e 7,6 horas

Com a diminuição do TDH, as concentrações de DQO e COT do permeado reduziram, o que coincide com o aumento da concentração de lodo e a redução da relação A/M, mostrando que maiores concentrações de biomassa podem levar a maiores eficiências de remoção de matéria orgânica, conforme demonstrado também por outros autores (FARIZOGLU *et al.*, 2004). A melhora na eficiência do reator também está relacionada à aclimação dos microrganismos às condições intrínsecas do BRM.

No 16º dia de operação ocorreu um problema com o compressor que fornecia ar comprimido ao BRM e o mesmo ficou dois dias sem aeração, a qual retornou no 18º dia. Com isso, observou-se alteração na coloração do lodo, que passou de marrom claro para preto, e a liberação de um odor típico de gás sulfídrico, o que indica que houve desenvolvimento de bactérias anaeróbias. No 21º dia, a aparência do lodo já se assemelhava novamente à inicial, entretanto durante o período de transição, houve uma queda na qualidade do permeado, principalmente em relação ao parâmetro cor.

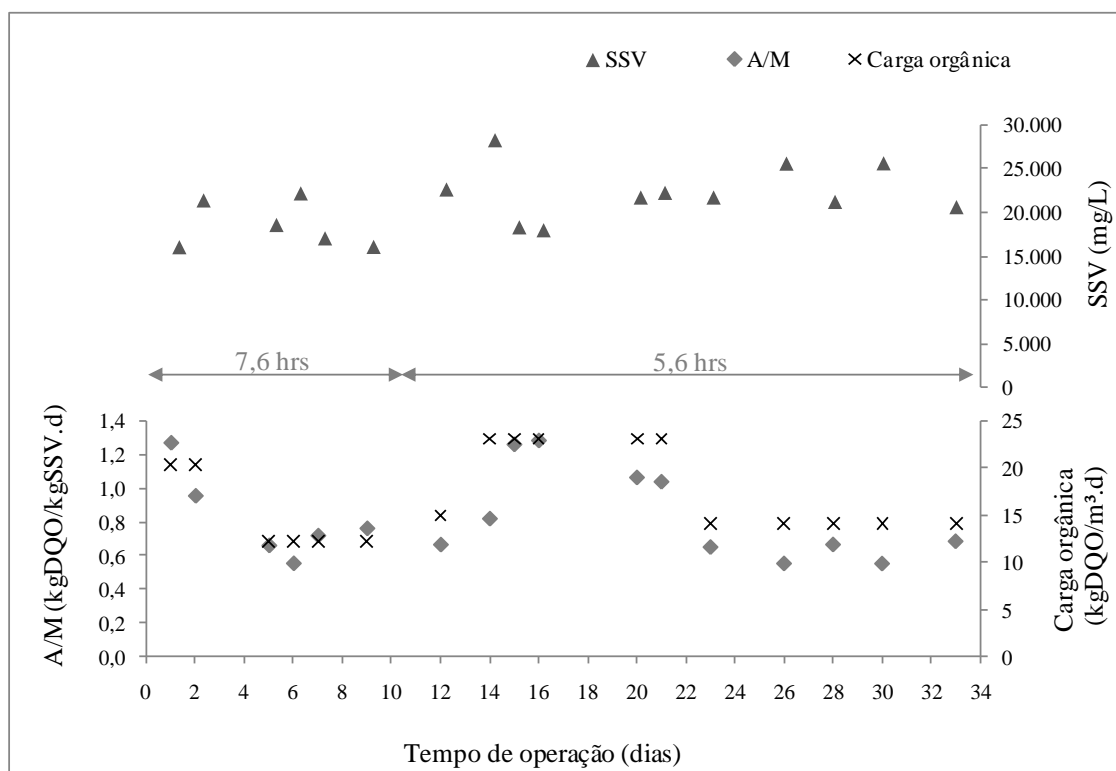
### **5.3.2 Determinação das melhores condições de operação**

Após a aclimação da biomassa, teve início a operação do BRM para determinação das melhores condições de operação. Na primeira etapa, foram avaliados os tempos de detenção hidráulica (TDH) de 5,6 e 7,6 horas com uma idade de lodo constante de 60 dias. Numa segunda etapa, o tempo de detenção foi mantido constante no valor determinado previamente e foram avaliadas diferentes idades de lodo de 80, 60 e 25 dias.

Os valores de TDH testados foram selecionados com base nos resultados de caracterização do efluente, que mostraram sua elevada biodegradabilidade, e de acordo com a literatura, que afirma que o tempo de detenção médio de sistemas de lodos ativados para tratamento de efluentes de laticínios é de 7 horas (BRAILE e CAVALCANTI, 1993). As idades de lodo escolhidas também foram respaldadas pelos valores médios encontrados na literatura.

### 5.3.2.1 Tempo de detenção hidráulica

A Figura 5.6 apresenta a concentração de biomassa no líquido reacional, a relação entre alimento e microrganismo (A/M) e a carga orgânica recebida pelo BRM durante a operação com TDH de 7,6 e 5,6 horas e idade do lodo de 60 dias.



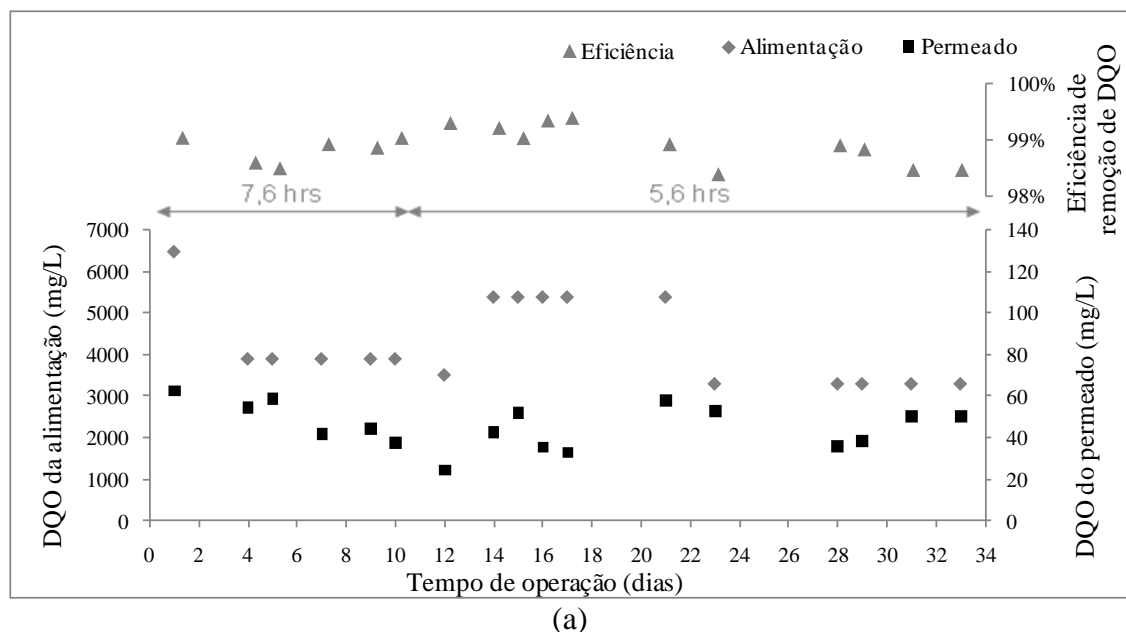
**Figura 5.6** – Concentração de SSV no lodo, relação A/M e carga orgânica do BRM nas operações com TDH de 7,6 e 5,6 horas

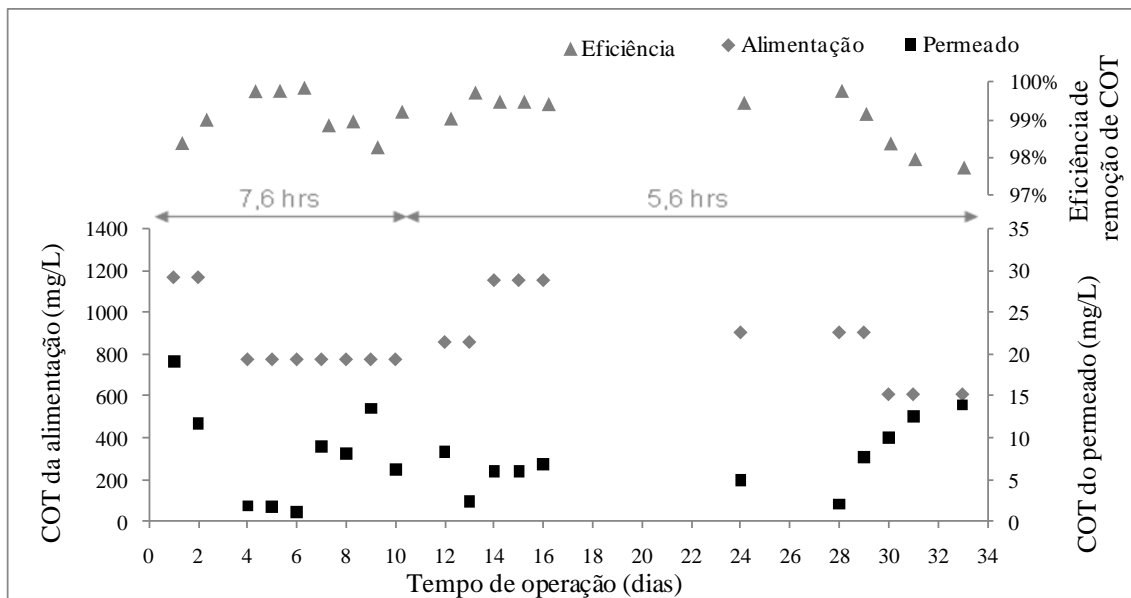
As concentrações médias de biomassa durante as operações com TDH de 7,6 e 5,6 horas foram, respectivamente, 18.574 mgSSV/L e 22.371 mgSSV/L. Esses valores, que podem ser considerados elevados, uma vez que a concentração média de SSV em BRM com módulo de membranas submerso oscila entre 10.000 e 15.000 mg/L (CORNEL e KRAUSE, 2008), se justificam pelo fato de o efluente apresentar alta concentração de matéria orgânica sendo esta bastante biodegradável, conforme os resultados da etapa de caracterização. Comparando o gráfico com o apresentado na Figura 5.3, nota-se também que após a aclimação do lodo às condições do BRM e do efluente houve uma redução em sua taxa de crescimento.

Verifica-se que inicialmente houve uma redução no parâmetro A/M, ocasionada por um crescimento da biomassa no reator, e uma posterior estabilização em valores próximos a 0,67

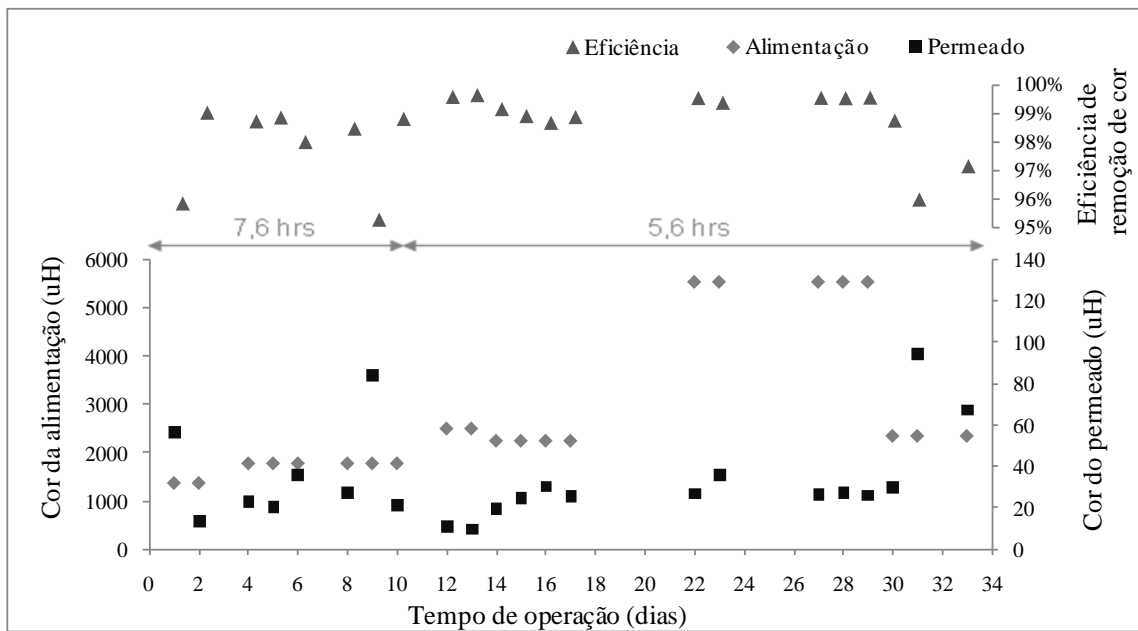
kgDQO/kgSSV.d. Após a redução no TDH de 7,6 para 5,6 horas, houve novamente uma elevação na relação A/M devido a um aumento da vazão de efluente e da carga orgânica recebida pelo BRM. Essa elevação ocasionou em crescimento da biomassa, com posterior retorno da relação A/M ao patamar de 0,55 kgDQO/kgSSV.d e estabilização na concentração de SSV do lodo. De acordo com Judd (2006), a maioria dos biorreatores com membranas em escala real tratando efluentes industriais operam com A/M menor que 0,25 kgDQO/kgSS.d, sendo raro encontrar plantas com valores superiores a 0,6 kgDQO/kgSS.d. Dessa forma, pode-se considerar os valores de 0,67 e 0,55 kgDQO/kgSSV.d como situado no limite superior dos habitualmente encontrados. Uma vez que a concentração de biomassa no reator se encontrava alta, essa elevada relação A/M pode ser justificada pela grande carga orgânica do sistema. Como será mostrado, esse fato não prejudicou a operação do BRM. Ademais pode-se perceber claramente que as variações no A/M seguem o mesmo perfil das variações de carga orgânica.

A Figura 5.7 apresenta os valores de DQO, COT e cor da alimentação e do permeado do BRM e as respectivas eficiências de remoção. É importante frisar que a concentração da alimentação se encontra no eixo da esquerda e do permeado, no da direita.





(b)



(c)

**Figura 5.7** – Eficiências de remoção e concentrações de (a) DQO, (b) COT e (c) cor da alimentação e do permeado do BRM nas operações com TDH de 7,6 e 5,6 horas

O BRM apresentou elevada capacidade de remoção de matéria orgânica e cor, o que pode ser justificado pela elevada biodegradabilidade do efluente, pela alta concentração de biomassa e pela capacidade de retenção de compostos não degradados da membrana. De acordo com os resultados obtidos na etapa de caracterização do efluente, a biodegradabilidade aeróbia do efluente utilizado como alimentação do BRM corresponde a 97%, portanto, esperar-se-ia que

a eficiência máxima de remoção de COT nas dadas condições estivesse nesse patamar. O fato de a remoção de COT do BRM ter sido maior (99%), mostra que a membrana possui um importante papel no sistema, retendo, além dos sólidos suspensos, compostos que não foram biodegradados e produtos gerados pela própria biomassa durante a degradação, contribuindo dessa forma para a elevada eficiência do processo.

A estabilidade proporcionada pelos BRMs também pode ser vislumbrada ao se observar que, apesar das grandes oscilações na concentração de matéria orgânica e na cor da alimentação, não ocorreram em nenhum momento acentuadas alterações na qualidade do permeado.

As eficiências de remoção médias para cada condição são apresentadas na Tabela 5.4.

**Tabela 5.4** – Valores médios e desvios padrão das eficiências de remoção de DQO, COT e cor nas operações com TDH de 5,6 e 7,6 horas

| Parâmetro | Eficiência de remoção |               |
|-----------|-----------------------|---------------|
|           | TDH = 7,6 hrs         | TDH = 5,6 hrs |
| DQO       | 98,8 ± 0,2 %          | 98,8 ± 0,5 %  |
| COT       | 99,1 ± 0,6 %          | 99,0 ± 0,7 %  |
| Cor       | 97,8 ± 1,4 %          | 98,7 ± 1,0 %  |

Apesar das pequenas variações entre as remoções obtidas em cada condição de operação, de acordo com os resultados do teste estatístico de Mann-Whitney, as concentrações de DQO e COT e a cor do permeado e as eficiências de remoção de DQO e COT obtidas nas operações com os dois TDHs testados não podem ser consideradas diferentes a um nível de significância de 0,05. Foi possível rejeitar a hipótese de que as amostras analisadas não apresentavam diferença significativa apenas para o parâmetro eficiência de remoção de cor, e neste caso a operação com TDH de 5,6 horas se mostrou mais eficiente que a operação com TDH de 7,6 horas.

Conforme anteriormente citado, não foi encontrado na literatura científica nenhum artigo a respeito de tratamento de efluente de indústria de laticínios de grande porte através de BRM aeróbio. Entretanto, Farizoglu *et al.* (2004) avaliaram o uso de um reator aeróbio *jet loop* acoplado a membranas para o tratamento de soro de leite produzido durante a fabricação de queijo. Os autores obtiveram eficiências de remoção de DQO entre 94 e 99%, contudo o TDH e a idade de lodo aplicados, equivalentes a 0,82 a 2,8 dias e 1,1 a 2,8 dias, respectivamente,

foram bastante diferentes dos utilizados no presente trabalho. Outro trabalho desenvolvido por Castillo e colaboradores (2007) apresenta os resultados de ensaios utilizando um biorreator com membranas de microfiltração aplicado ao tratamento de um efluente sintético simulando as “águas brancas” produzidas na lavagem dos equipamentos utilizados na fabricação de queijo. A concentração de DQO do efluente variava entre 800 e 1200 mg/L, e a do permeado se encontrava em torno de 75 mg/L, correspondendo a eficiências de remoção de 90 a 94%. Hirooka *et al.* (2009) trabalharam com um efluente semelhante e obtiveram 88 a 99% de remoção de DQO. Carta-escobar e co-autores utilizaram um BRM mesofílico (30°C) para tratar efluente de laticínios sintético. Eles observaram que o reator apresentava problema tais como aumento da resistência à filtração e formação de um biofilme viscoso quando a carga orgânica volumétrica superava 0,74 kgDQO/m<sup>3</sup>.d. A baixo desse patamar, as eficiências de remoção de DQO obtidas variaram entre 94 e 98%.

Constata-se que as eficiências obtidas no presente trabalho são semelhantes ou maiores que as apresentadas em outros estudos semelhantes, muito embora essa comparação deva ser realizada com cuidado uma vez que, apesar de os efluentes em questão serem todos provenientes do processamento do leite, os mesmos não possuem necessariamente as mesmas características.

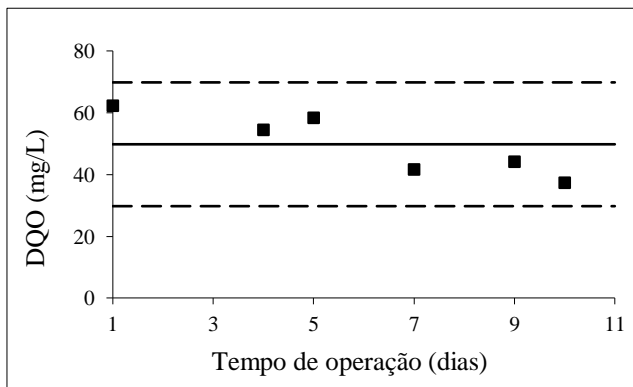
As Figura 5.8 e Figura 5.9 apresentam, respectivamente, os gráficos de controle estatístico para medidas individuais de concentrações de DQO do permeado e de eficiências de remoção de DQO do BRM. A linha central (LC) e os limites de controle superior (LSC) e inferior (LIC) foram calculados utilizando as equações:

$$LC = \bar{x} \tag{5.1}$$

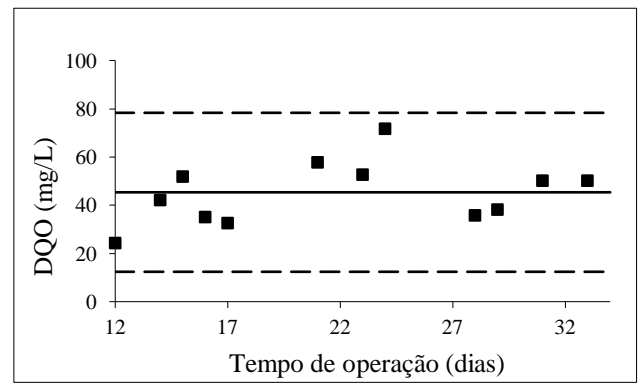
$$LSC = \bar{x} + 3 \times \left( \frac{\overline{AM}}{1,128} \right) \tag{5.2}$$

$$LIC = \bar{x} - 3 \times \left( \frac{\overline{AM}}{1,128} \right) \tag{5.3}$$

em que  $\bar{x}$  corresponde à média amostral e  $\overline{AM}$  média das amplitudes móveis.

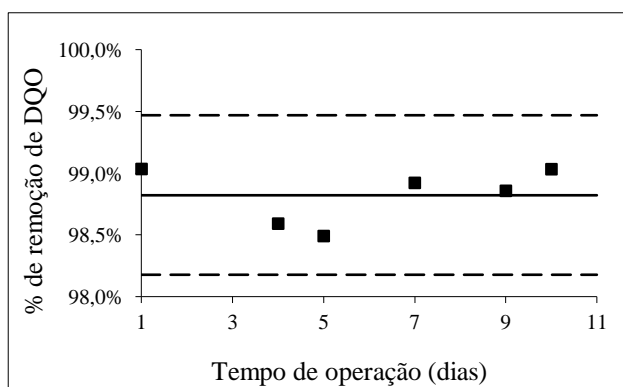


(a)

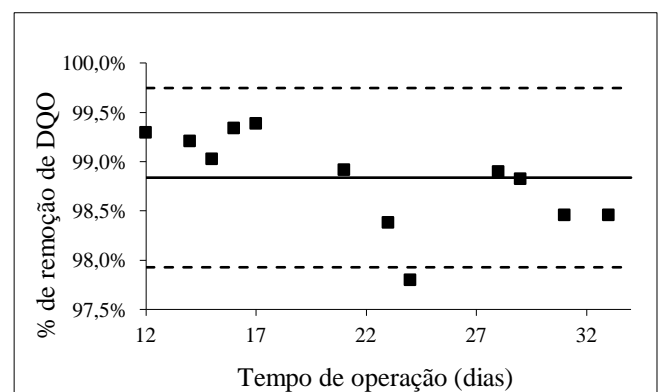


(b)

**Figura 5.8** – Gráficos de controle estatístico de processos para a concentração de DQO no permeado do BRM durante as operações com TDH de (a) 7,6 e (b) 5,6 horas



(a)

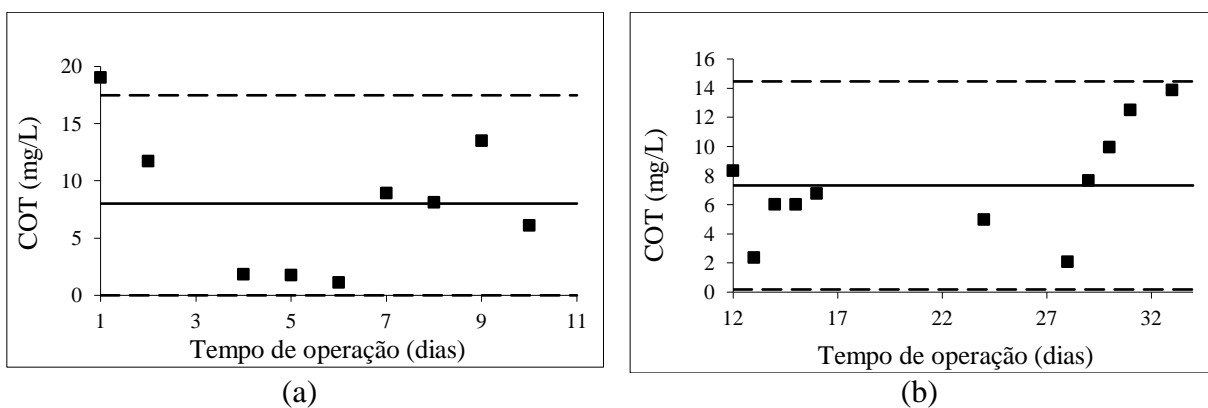


(b)

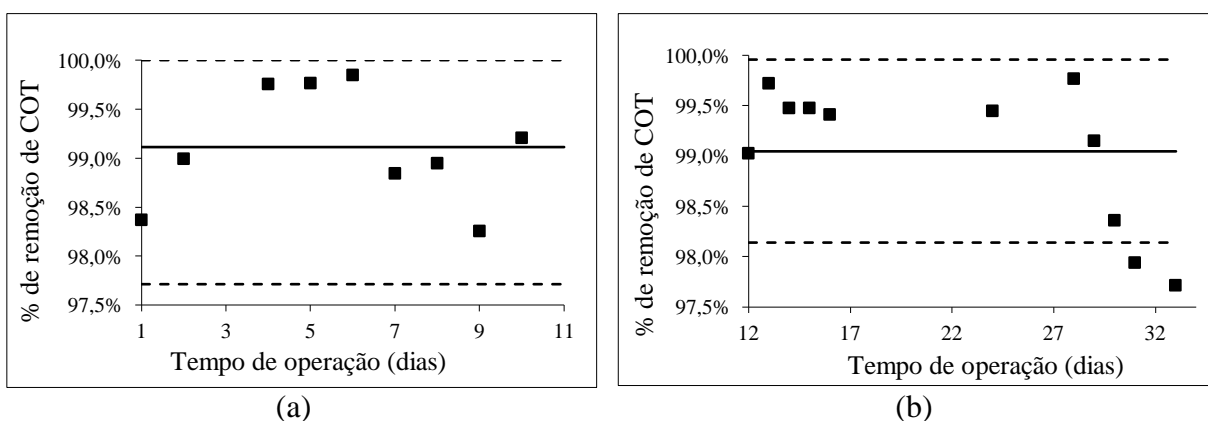
**Figura 5.9** - Gráficos de controle estatístico de processos para a eficiência de remoção de DQO pelo BRM durante as operações com TDH de (a) 7,6 e (b) 5,6 horas

O gráfico de controle para eficiência de remoção de DQO durante a operação com TDH de 5,6 horas apresentou um ponto fora do limite de controle, o que é um dos critérios indicativos de falta de controle em um processo. Entretanto, esse ponto é correspondente a um dia em que houve danos a algumas fibras da membrana, ocasionando em passagem de lodo para o permeado. Isso pôde ser comprovado pelo aumento da turbidez do permeado, que, devido à remoção completa de sólidos suspensos pela membrana, sempre esteve abaixo de 1 UNT e que nesse dia apresentou valores superiores a 6 UNT. Dessa forma, esse ponto não corresponde à operação normal do sistema e assim pode-se considerar que, tanto em relação à concentração de DQO no permeado quanto à eficiência de remoção, o processo se encontrava sob controle estatístico nos dois TDHs avaliados.

Os gráficos de controle para medidas individuais de concentrações de COT do permeado e de eficiências de remoção de COT do BRM são apresentados, respectivamente, nas Figura 5.10 e Figura 5.11. O limite inferior de controle (LIC) e o limite superior de controle (LSC) calculados para o TDH de 7,6 horas resultaram em valores menor que zero e maior que 100%, respectivamente, e foram alterados para os limites físicos de zero e 100%,



**Figura 5.10** - Gráficos de controle estatístico de processos para a concentração de COT do permeado do BRM durante as operações com TDH de (a) 7,6 e (b) 5,6 horas



**Figura 5.11** - Gráficos de controle estatístico de processos para a eficiência de remoção de COT pelo BRM durante as operações com TDH de (a) 7,6 e (b) 5,6 horas

Ao contrário do que foi verificado nos gráficos de controle referentes ao parâmetro DQO, observa-se que em termos de concentração de COT do permeado (Figura 5.10) o processo não pode ser considerado como controlado. Para o TDH de 7,6 horas, é observado um ponto fora dos limites de controle. Uma vez que esse ponto refere-se ao primeiro ponto de operação após a aclimatação, acredita-se que o mesmo possa estar acima do limite de controle superior devido a adaptações às novas condições de operação, ou seja, ao início do descarte de lodo



para controle da idade de lodo de 60 dias. É observado para o TDH de 5,6 horas uma sequência de seis pontos abaixo do limite central e uma tendência ascendente dos pontos a partir do dia 28. Os três últimos pontos correspondem também a uma aproximação dos limites de controle  $2\sigma$ . Todas essas observações satisfazem critérios indicativos de falta de controle em um processo. Por outro lado, em relação à eficiência de remoção de COT, nota-se que a operação com TDH de 7,6 corresponde a um processo controlado, enquanto a com TDH de 5,6 está fora de controle. Isso pode ser verificado através da observação de dois pontos abaixo do limite inferior de controle, de uma sequência de sete pontos consecutivos acima da linha central e uma tendência decrescente após o 28º dia. Cabe ressaltar que, apesar dessas observações de falta de controle, a concentração de COT do permeado e a eficiência de remoção durante todo o período de monitoramento foram bastante satisfatórias e que as alterações na qualidade do permeado provavelmente não influenciariam significativamente a operação do pós-tratamento (nanofiltração).

A Tabela 5.5 apresenta os valores médios dos principais parâmetros físico-químicos da alimentação e do permeado do BRM e as respectivas eficiências de remoção. As médias dos parâmetros DBO, nitrogênio amoniacal, fósforo e sólidos foram calculadas com base nos resultados obtidos para duas coletas realizadas com o TDH de 7,6 horas e três com o TDH de 5,6 horas.

Ressalta-se que nessa etapa as análises físico-químicas da alimentação foram realizadas na semana em que uma nova amostra era recebida da empresa fornecedora do efluente. Assim, a data de coleta e análise da alimentação e do permeado não foram necessariamente as mesmas. Porém, os resultados utilizados para cálculo das eficiências de remoção foram aqueles obtidos para a amostra que estava sendo usada como alimentação do BRM no dia da coleta do permeado.

**Tabela 5.5** – Valores médios dos principais parâmetros físico-químicos da alimentação e do permeado e eficiências de remoção do BRM

| Parâmetro                | TDH 7,6     |          |         | TDH 5,6     |          |         |
|--------------------------|-------------|----------|---------|-------------|----------|---------|
|                          | Alimentação | Permeado | Remoção | Alimentação | Permeado | Remoção |
| Cor (uH)                 | 1671,69     | 36,26    | 97,8%   | 3444,80     | 38,12    | 98,7%   |
| COT (mg/L)               | 863,6       | 8,0      | 99,1%   | 884,4       | 7,3      | 99,0%   |
| DQO (mg/L)               | 4448        | 50       | 98,8%   | 4226        | 43       | 98,9%   |
| DBO (mg/L)               | 2177        | 3        | 99,9%   | 2730        | 14       | 99,5%   |
| NT (mg/L)                | 154,60      | 3,52     | 97,7%   | 115,57      | 12,45    | 89,1%   |
| N-NH <sub>3</sub> (mg/L) | 4,6         | 0,2      | 95,9%   | 9,3         | 0,6      | 87,0%   |
| Fósforo (mg/L)           | 27,0        | 12,5     | 53,3%   | 34,4        | 13,9     | 59,6%   |
| ST (mg/L)                | 4.970       | 1.734    | 65,1%   | 10.009      | 2.581    | 68,5%   |
| STF (mg/L)               | 1.904       | 1.562    | 18,0%   | 3.117       | 2.146    | 29,3%   |
| STV (mg/L)               | 3.066       | 172      | 94,4%   | 6.891       | 435      | 93,0%   |

NT – Nitrogênio total; N-NH<sub>3</sub> – Nitrogênio amoniacal; ST – Sólidos totais; STF – Sólidos totais fixos; STV – Sólidos totais voláteis

Pode-se notar, além da alta remoção de matéria orgânica discutida anteriormente, boa remoção de nutrientes. As elevadas idades de lodo usualmente aplicadas em BRMs contribuem para que a nitrificação ocorra nesses sistemas, uma vez que bactérias nitrificantes, responsáveis pela conversão de amônia em nitrato, são notoriamente microrganismos de crescimento lento (JUDD, 2006). Além disso, o clima tropical e as altas temperaturas do país também contribuem para que a nitrificação ocorra sistematicamente nos sistemas de tratamento biológico implementados no Brasil (VON SPERLING, 2005). Assim, as altas eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal eram previsíveis. Entretanto, uma vez que o reator é totalmente aerado e não possui zonas anóxicas, as remoções significativas de NT, que indicam a ocorrência de desnitrificação, não eram esperadas. Porém, esse fenômeno pode ter ocorrido devido à redução da eficiência de transferência de oxigênio proporcionada pela elevação da viscosidade do meio causada pela grande concentração de biomassa. Com isso, possivelmente regiões internas dos flocos biológicos não receberam oxigênio e se transformaram em zonas anóxicas, proporcionando assim condições favoráveis à desnitrificação (PUZNAVA *et al.*, 2000).

Notam-se também remoções de fósforo médias de 53 e 60% para os TDHs de 7,6 e 5,6 horas, respectivamente. Tradicionalmente, o sistemas que são projetados para que haja remoção de fósforo devem conter câmaras aeróbias e anaeróbias em série visando à seleção e ao crescimento de microrganismos acumuladores de fosfato (VON SPERLING, 2005). No caso dos sistemas de tratamento biológico convencionais, a remoção parcial de fósforo se dá

através da assimilação do mesmo pela biomassa para a síntese celular. Nesse caso, o descarte de lodo em excesso pode resultar em uma remoção de fósforo que varia de 10 a 30%, dependendo da carga orgânica do efluente e das condições de operação (EPA, 1987, *apud* FARIZOGLU *et al.*, 2007). Contudo, se por um lado a eficiência de remoção de fósforo em BRMs possa ser comprometida pelas elevadas idades de lodo usualmente aplicadas a esses sistemas, que reduzem a taxa de crescimento da biomassa ocasionando em menor incorporação de fósforo para formação de novas células (MONCLÚS *et al.*, 2010), por outro a presença da membrana pode contribuir para uma maior remoção desse nutriente, uma vez que ela é responsável pela retenção do fósforo associado a material particulado e à biomassa (LESJAN *et al.*, 2002). Além disso, estudos indicam que o crescimento de organismos acumuladores de fosfato é favorecido em BRMs, dada a sua vantagem competitiva sobre outros organismos em condições de falta de alimento, como ocorre nos sistemas que operam com baixa relação A/M (YILMAZ *et al.*, 2007).

Farizoglu e colaboradores (2007) avaliaram a remoção de nutrientes em um reator *jet loop* acoplado a membranas tratando soro de leite e obtiveram eficiências de remoção de fósforo entre 65 e 85%, eficiências essas pouco superiores às do presente estudo e maiores que as esperadas para sistemas que não possuem configuração específica para remoção avançada de fósforo. Para os autores, esses valores elevados se devem à uma considerável assimilação de fósforo para síntese celular, uma vez que a concentração de biomassa no reator era alta (entre 6.000 e 14.500 mg/L), e à precipitação de fosfatos com íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ , presentes em grandes quantidades no efluente em questão. Ambas as justificativas se aplicam também ao presente trabalho.

Em relação aos sólidos, a maior remoção se dá para os sólidos voláteis, que são constituídos de matéria orgânica passível de ser biodegradada. A remoção de sólidos fixos pode estar relacionada à precipitação de sais e/ou à retenção de material particulado inorgânico pela membrana. É importante ressaltar que devido à filtração através da membrana com poros médios de 0,5 $\mu\text{m}$ , o permeado não possuía sólidos suspensos.

A Tabela 5.5 apresenta os valores médios e os desvios padrão das concentrações de alguns ânions e cátions da alimentação e do permeado. Nesse caso, optou-se por apresentar os resultados obtidos nos tempos de detenção de 5,6 e 7,6 horas conjuntamente devido ao

pequeno número de amostras (duas para cada condição) e a não observância de diferenças relevantes entre os dois TDHs avaliados.

**Tabela 5.6** – Valores médios e desvios padrão das concentrações de alguns íons na alimentação e no permeado do BRM

| Parâmetro         | Alimentação                   | Permeado          |                  |
|-------------------|-------------------------------|-------------------|------------------|
| Ânions<br>(mg/L)  | F <sup>-</sup>                | 26,06 ± 21,54     | 15,50 ± 14,37    |
|                   | Cl <sup>-</sup>               | 284,17 ± 267,55   | 180,26 ± 72,70   |
|                   | Br <sup>-</sup>               | n.d.              | n.d.             |
|                   | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 35,71 ± 17,51     | 49,74 ± 27,98    |
|                   | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 77,22 ± 39,55     | 85,40 ± 62,83    |
|                   | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 141,23 ± 1,46     | 148,17 ± 13,59   |
|                   | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 62,68 ± 12,86     | 190,72 ± 104,06  |
| Cátions<br>(mg/L) | Li <sup>+</sup>               | n.d.              | n.d.             |
|                   | Na <sup>+</sup>               | 378,85 ± 448,30   | 435,45 ± 505,76  |
|                   | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | n.d.              | n.d.             |
|                   | K <sup>+</sup>                | 1185,53 ± 1329,32 | 966,82 ± 1052,73 |
|                   | Mg <sup>2+</sup>              | n.d.              | n.d.             |
|                   | Ca <sup>2+</sup>              | 46,22 ± 53,47     | 43,05 ± 50,14    |

n.d. - Não detectável

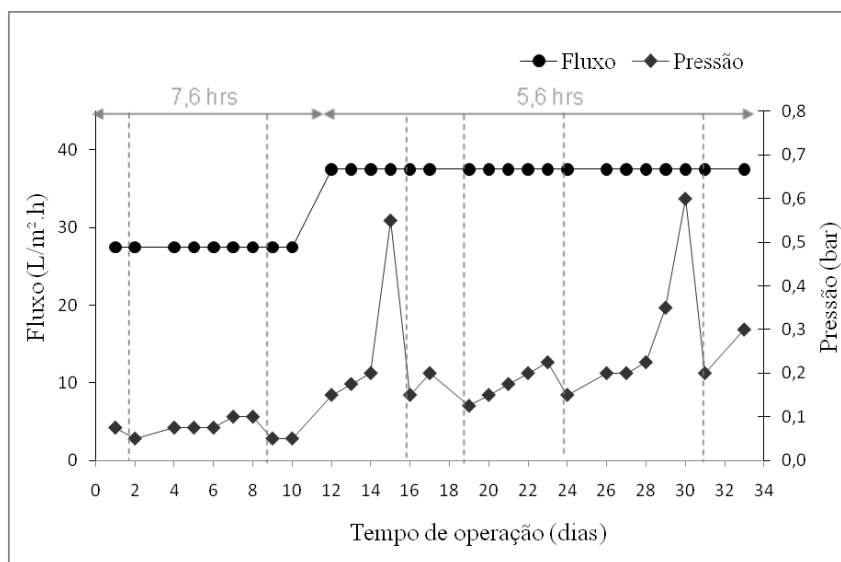
Em relação a ânions, verificam-se elevadas concentrações de, principalmente, cloreto e fosfato na alimentação, embora as concentrações de fluoreto, nitrito, nitrato e sulfato também sejam expressivas. A presença de fosfato provavelmente está relacionada aos detergentes descartados juntamente com o efluente e o cloreto pode ter origem nas matérias primas usadas para preparo dos produtos lácteos.

O aumento da concentração de nitrito e nitrato no permeado se deve à transformação de nitrogênio orgânico e amoniacal nessas formas mais oxidadas durante a degradação biológica. Embora tenha se observado uma redução na concentração de fósforo total, nota-se que a concentração de fosfato permaneceu inalterada. Porém, provavelmente, o que ocorreu foi uma transformação de fósforo orgânico em fosfato. Enquanto parte do fosfato da alimentação foi assimilado pela biomassa, parte do fósforo orgânico foi transformado em fosfato no BRM, fazendo com que a concentração final desse ânion parecesse não ter se modificado. O aumento da concentração de sulfato pode estar associada à degradação de moléculas orgânicas, principalmente detergentes, que possuem enxofre em sua estrutura.

Com base nos resultados obtidos, definiu-se 5,6 horas como o TDH ótimo para o sistema. Uma vez que as eficiências de remoção de poluentes pelo BRM em ambas as condições avaliadas se mostraram semelhantes, a operação com TDH de 5,6 pode ser selecionada como

a mais adequada já que menores tempos de detenção hidráulica permitem o uso de reatores de menor volume, o que ocasiona em um menor requisito de área.

Na Figura 5.12 são apresentados o fluxo e a pressão aplicados no BRM. As linhas pontilhadas marcam os dias em que foi realizada limpeza química da membrana com solução de 0,5 g/L de percarbonato de sódio por 20 minutos em ultrassom.



**Figura 5.12 – Fluxo e pressão de operação do BRM**

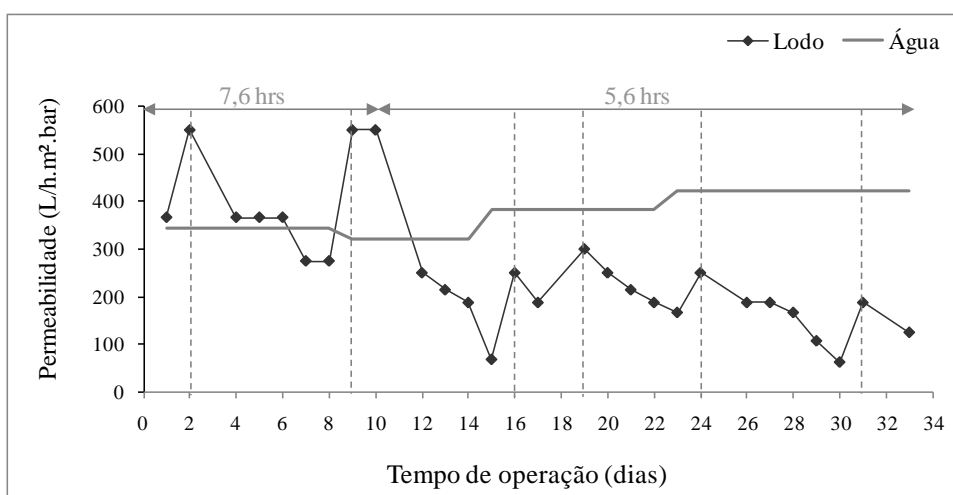
O BRM operou com fluxo constante e pressão variável. Durante as operações com os TDHs de 7,6 e 5,6 horas, os fluxos de operação foram de 27,5 e 37,5 L/h.m<sup>2</sup>, respectivamente. Valores máximos de fluxos em BRM com módulos de membranas submerso para tratamento de esgoto domésticos se situam entre 25 e 30 L/h.m<sup>2</sup>, entretanto para efluentes industriais esses valores são substancialmente menores, estando frequentemente entre 5 e 15 L/h.m<sup>2</sup> (CORNEL e KRAUSE, 2008). Apesar de 27,5 L/h.m<sup>2</sup> poder ser considerado, portanto, um valor bastante alto para fluxo em BRM submerso, nessa etapa o sistema operou de maneira estável, sem que aumentos acentuados na pressão de operação fossem necessário. Isso se deve à aplicação de aeração entre as fibras de membrana através de pequenas aberturas distribuídas homoganeamente pela base do módulo. Ao contrário da aeração aplicada através do posicionamento de aeradores sob o módulo de membrana, o método de aeração adotado permite uma melhor distribuição do fluxo de ar e um melhor contato das bolhas com toda a extensão das fibras. Assim, pode-se comprovar que esse é um método efetivo para controlar a incrustação e obter uma operação mais sustentável. Por outro lado, quando o fluxo foi elevado

para 37,5 L/h.m<sup>2</sup>, a pressão de operação e a taxa de aumento da pressão tiveram aumentos relevantes. Isso mostra que quanto maior o fluxo de operação, maior a incrustação das membranas.

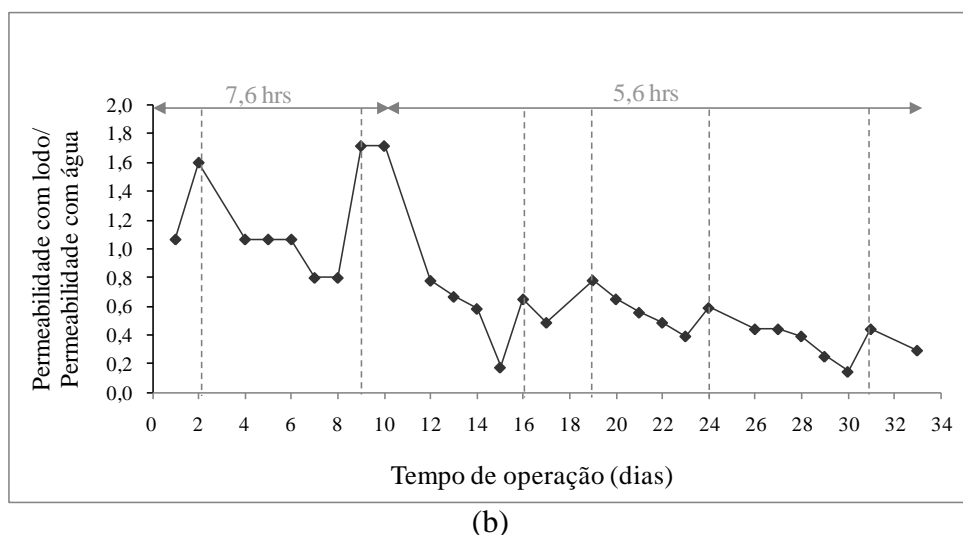
Do 14º para o 15º dia, a taxa de aumento de pressão sofreu um grande aumento. Nesse período, conforme será mostrado posteriormente, houve uma grande elevação na concentração de SMP e ESP do lodo, proporcionando acentuada incrustação das membranas e justificando o aumento da pressão. Entre os dias 28 e 30 também houve um incremento na taxa de aumento de pressão, porém menos acentuado. Entretanto, não foram realizadas análises de SMP e EPS nessa data.

Observa-se que as limpezas realizadas foram eficientes, uma vez que após a limpeza a pressão necessária para manutenção do fluxo retornava para o mesmo patamar (0,05 bar para a operação com fluxo de 27,5 L/h.m<sup>2</sup> e 0,15 bar para a operação com fluxo de 37,5 L/h.m<sup>2</sup>).

A Figura 5.13 traz os valores de permeabilidade da membrana com lodo e com água e de permeabilidade da membrana com lodo dividida pela permeabilidade com água durante a operação do BRM. A necessidade de se apresentar os resultados de permeabilidade com lodo em relação à com água se dá em função das alterações na permeabilidade hidráulica da membrana ao longo do tempo, conforme será mostrado com mais detalhes no item 5.3.2.3. As linhas pontilhadas mais uma vez indicam a realização de limpeza química da membrana.



(a)



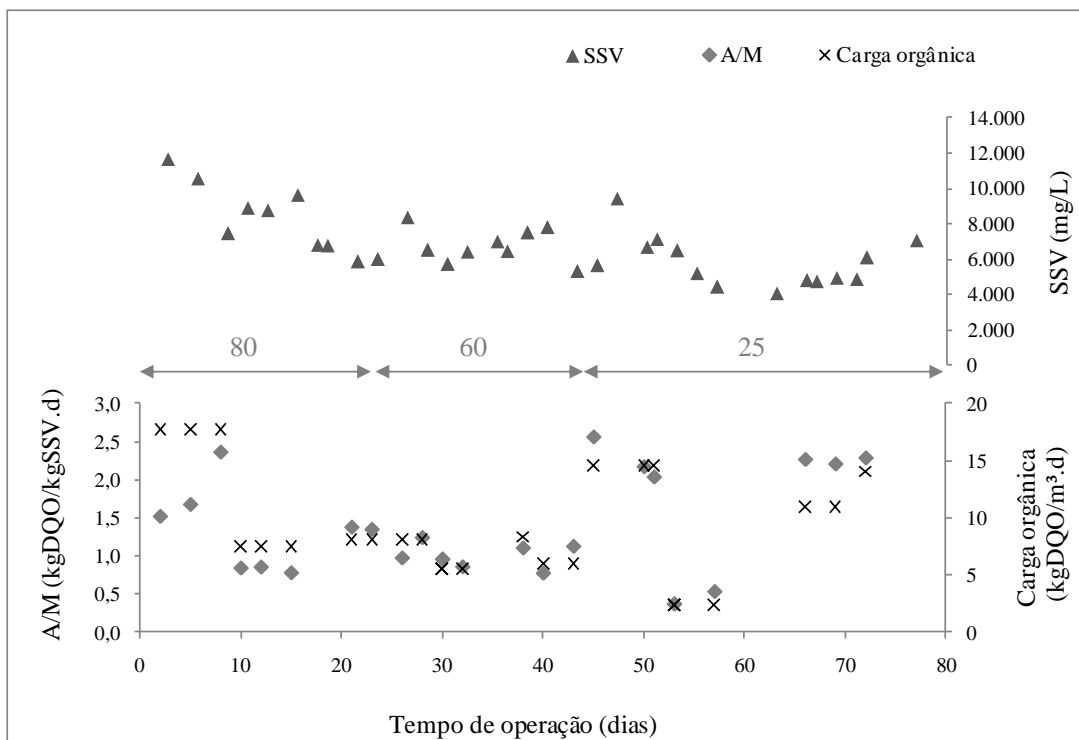
**Figura 5.13** – (a) Permeabilidade da membrana com lodo e (b) relação entre a permeabilidade com lodo e a permeabilidade com água durante operação do BRM

Observa-se que o BRM operou com altos valores de permeabilidade. O aumento do fluxo de operação ocasionou em redução nesse parâmetro devido a uma maior incrustação das membranas. As permeabilidades médias das operações com TDHs de 7,6 e 5,6 horas foram  $407 \pm 113$  e  $187 \pm 63$  L/h.m<sup>2</sup>.bar, respectivamente.

Percebe-se também que muitas vezes o sistema operou com uma relação entre a permeabilidade com lodo e a com água maior que 1, indicando que a primeira tinha um valor maior que a segunda. Esse efeito de aumento de permeabilidade com lodo, totalmente inesperado, também será mais discutido no item 5.3.2.3. As relações entre permeabilidade com lodo e com a água médias para as operações com TDH de 7,6 e 5,6 horas foram  $1,23 \pm 0,35$  e  $0,49 \pm 0,18$ . Essa grande queda observada quando o fluxo teve um incremento de 10 L/h.m<sup>2</sup> está relacionada a um aumento na permeabilidade com água acompanhado de uma redução na permeabilidade com lodo, e confirma a maior incrustação no período em que o BRM operou com maior fluxo.

### 5.3.2.2 Idade do lodo

Na segunda fase da avaliação das melhores condições de operação do BRM, o mesmo operou com o TDH de 5,6 horas selecionado anteriormente e com idades de lodo de 80, 60 e 25 dias. A Figura 5.14 apresenta a concentração de SSV do lodo, a relação entre alimento e microrganismo e a carga orgânica do BRM durante esse período.



**Figura 5.14** – Concentração de SSV, relação A/M e carga orgânica no BRM durante as operações com idades de lodo de 80, 60 e 25 dias

Devido a problemas de funcionamento do reator, passou-se um período de 4 meses entre o fim da etapa de avaliação do TDH e início da fase de testes com diferentes idades de lodo. Durante esse tempo, procurou-se manter o lodo ativo através da alimentação de efluente no reator e retirada de efluente tratado. Porém, isso se deu de maneira descontínua, resultando em uma grande redução da concentração de biomassa em relação à etapa anterior. Nesse período entre os testes não foi realizado o descarte de lodo.

Observa-se um perfil de decaimento da concentração de SSV no lodo do BRM ao longo da operação. Fica claro que, conforme já esperado, a redução da idade do lodo ocasiona em redução da concentração de biomassa, uma vez que está relacionada a maior descarte de lodo diário. As concentrações de SSV médias obtidas durante as operações com idade de lodo de 80, 60 e 25 dias foram de 8.278, 6.827 e 5.863 mg/L, respectivamente.

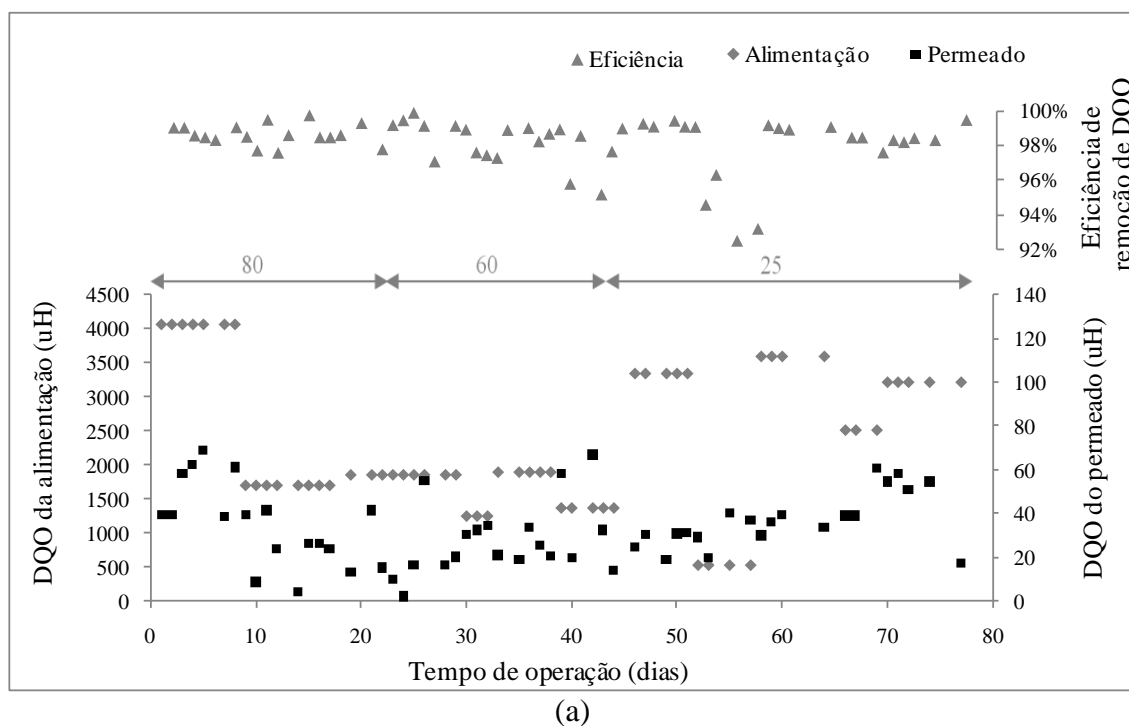
O fato de as concentrações médias de lodo observadas terem sido bastante inferiores às da etapa anterior pode estar relacionado ao decaimento contínuo da vazão do BRM. Como será mostrado na Figura 5.19, nesse período a incrustação foi muito intensa e houve quedas

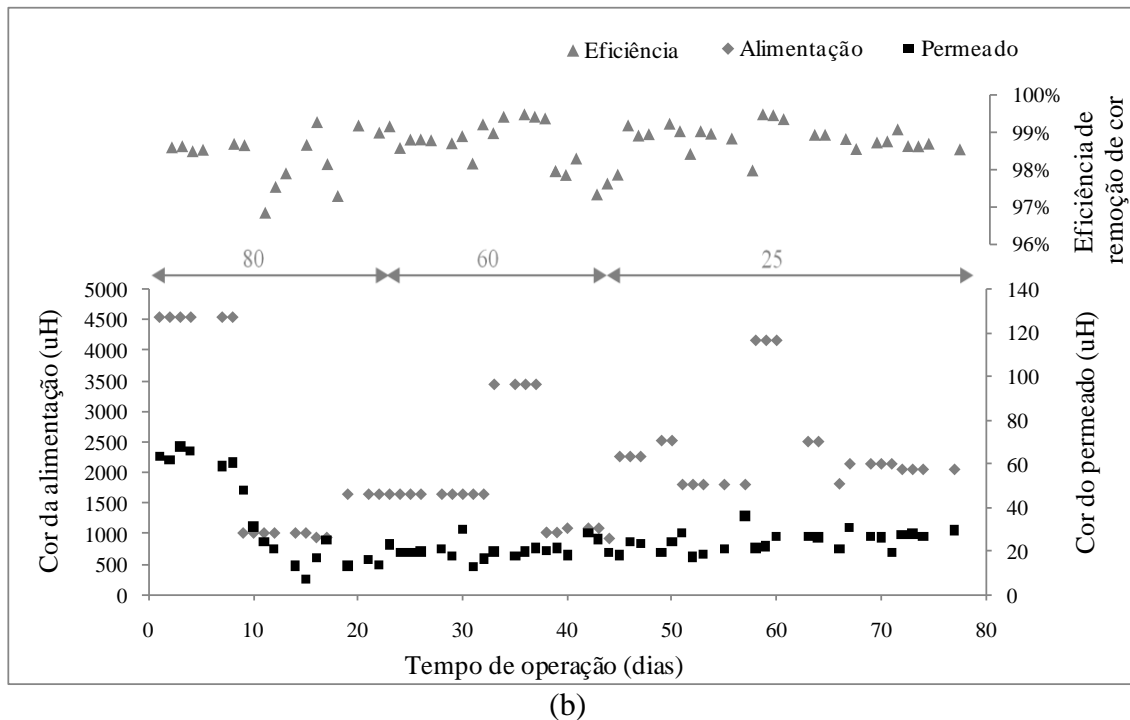


frequentes no fluxo de permeado, resultando em uma operação não estável. As variações constantes na carga volumétrica e no tempo de detenção hidráulica podem ter causado algum tipo de estresse à biomassa e dificultado seu crescimento. Contudo, mesmo em condições transientes, o sistema apresentou elevadas eficiências de remoção de poluentes, conforme será mostrado mais adiante.

Nesse período houve também uma oscilação muito grande na relação A/M. Os valores de A/M oscilaram entre 0,36 e 2,57 e apresentaram valores médios de 1,34, 0,99 e 1,64 para as operações com idades de lodo de 80, 60 e 25 dias, respectivamente. O fato de esses valores serem superiores aos da etapa de avaliação do TDH está relacionado à menor concentração de lodo no BRM nessa etapa. O comportamento oscilatório ocorreu devido às variações na concentração de SSV do lodo e, principalmente, às alterações na quantidade de matéria orgânica do efluente utilizado como alimentação e na carga orgânica recebida pelo reator. Contudo, como será mostrado em seguida, essa flutuação não trouxe prejuízos à operação do BRM, que manteve eficiências de remoção elevadas durante todo o período.

A Figura 5.15 apresenta os valores de DQO e cor da alimentação e do permeado do BRM e as respectivas eficiências de remoção. Nesse período não foi realizado o monitoramento diário de COT devido a problemas no equipamento utilizado para a análise. Mais uma vez, pede-se atenção ao fato de que os eixos de concentração da alimentação e do permeado são distintos.





**Figura 5.15** – Eficiências de remoção e concentrações de (a) DQO e (b) cor da alimentação e do permeado do BRM nas operações com idade de lodo de 80, 60 e 25 dias

Mais uma vez, verificam-se as elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica e cor do BRM, mesmo operando em condições de A/M e tempo de detenção hidráulica instáveis. Nota-se também que mesmo com grandes alterações na qualidade de alimentação, o permeado manteve concentrações baixas e constantes de DQO e cor. A queda na eficiência de remoção de DQO observada entre os dias 52 e 57 está relacionada a uma brusca redução na concentração da alimentação, que atingiu 535 mg/L, e não a uma piora na qualidade do permeado, que manteve concentrações entre 20 e 40 mg/L. Entre o 4º e 14º dias de operação pôde ser claramente verificado um decaimento na cor do permeado, indicando que a biomassa poderia ainda estar passando por um período de aclimação. Após o 14º dia, a cor do permeado se manteve estável oscilando entre 7 e 36 uH.

Nota-se também que as concentrações de matéria orgânica do efluente recebido nesse período foram inferiores às do efluente utilizado como alimentação na etapa de avaliação do TDH. Isso pode estar relacionado a alterações sazonais comuns aos efluentes de indústrias de laticínios (CARAWAN *et al.*, 1979 b) e à data de coleta e análise das amostras. Conforme já informado, na etapa de avaliação do TDH a amostra de alimentação era coletada e analisada

na semana em que o efluente era entregue no laboratório onde foi desenvolvida essa pesquisa e o resultado obtido era reproduzido até que fosse utilizado um novo efluente, proveniente de uma outra coleta, como alimentação. Nessa etapa de avaliação da idade de lodo, as amostras de alimentação e permeado passaram a ser coletadas e analisadas no mesmo dia. Portanto, conclui-se que durante o intervalo de tempo entre o recebimento do efluente e o seu uso como alimentação do BRM, o mesmo estava sofrendo alguma degradação.

Se por um lado as concentrações de DQO da alimentação apresentaram valores mais baixos que na etapa de avaliação do TDH, por outro as eficiências de remoção de DQO nessa etapa foram um pouco superiores. As concentrações do permeado das etapas de avaliação do TDH e da idade de lodo foram comparadas através do teste estatístico de Mann-Whitney e uma diferença significativa pôde ser encontrada, sendo que as concentrações obtidas durante a avaliação da idade do lodo foram menores. Uma vez que a concentração de lodo era menor e a relação A/M maior e mais instável, isso mostra que a durante o período entre os testes de avaliação do TDH e da idade do lodo a biomassa foi se aclimatando ainda mais às condições do sistema. Nesse período, conforme será melhor mostrado no item 5.3.2.3, o lodo parece ter adquirido a capacidade de degradar os SMP, que provavelmente eram os compostos que mais contribuíam para a DQO residual do permeado (BARKER e STUCKEY, 1999).

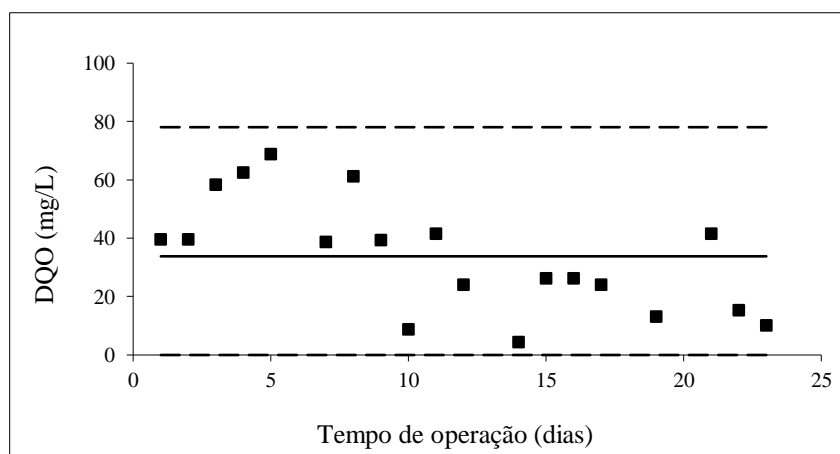
As eficiências de remoção médias para cada condição são apresentadas na Tabela 5.7.

**Tabela 5.7** – Valores médios e desvios padrão das eficiências de remoção de DQO e cor nas operações com idade de lodo de 80, 60 e 25 dias

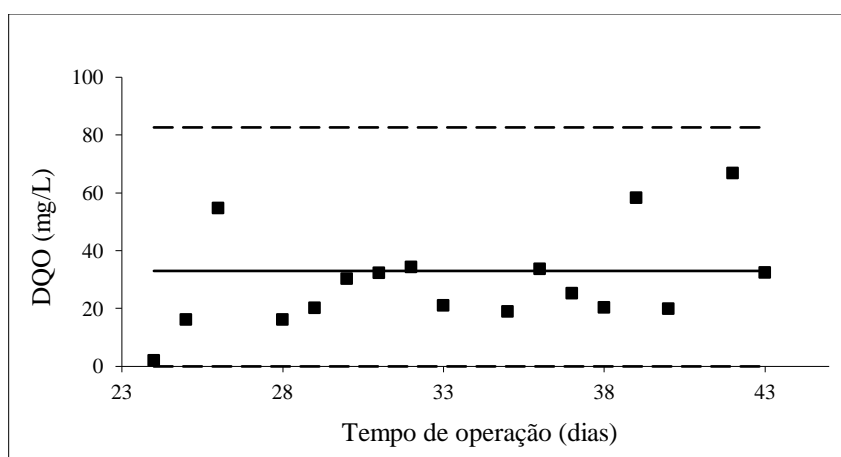
| Parâmetro | Eficiência de remoção |              |              |
|-----------|-----------------------|--------------|--------------|
|           | 80 dias               | 60 dias      | 25 dias      |
| DQO       | 98,7 ± 0,6 %          | 98,1 ± 1,3 % | 97,9 ± 2,0 % |
| Cor       | 98,4 ± 0,7 %          | 98,6 ± 0,7 % | 98,8 ± 0,4 % |

A eficiência de remoção de cor se mostra bastante estável nas três idades de lodo avaliadas, porém nota-se que a redução da idade do lodo causa aparentemente uma pequena diminuição na eficiência de remoção de DQO e um aumento no desvio padrão. Contudo, os resultados do teste estatístico de Kruskal-Wallis, utilizado para comparar DQO e cor do permeado e eficiências de remoção de DQO e cor nas três condições avaliadas, indicam que o desempenho do BRM operando com idades de lodo de 80, 60 ou 25 dias não pode ser considerado significativamente diferente a um nível de significância de 5%.

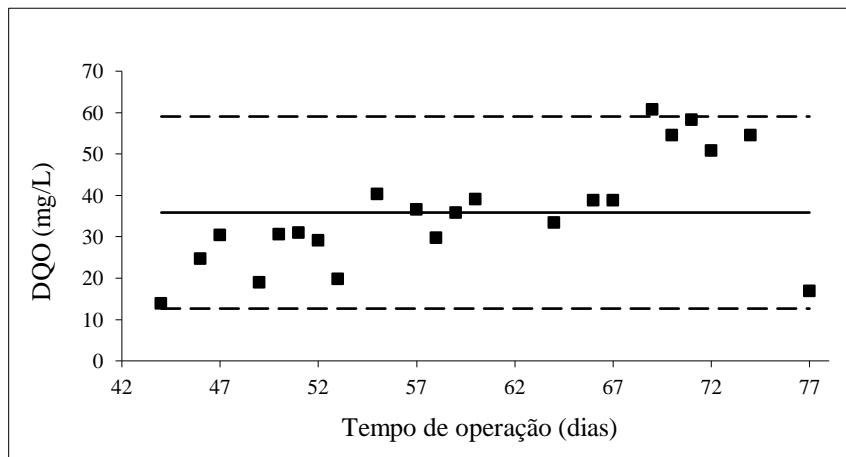
As Figura 5.16 e Figura 5.17 apresentam, respectivamente, os gráficos de controle estatístico para medidas individuais de concentrações de DQO do permeado e de eficiências de remoção de DQO do BRM. Os limites inferiores de controle (LIC) calculados para a concentração de DQO nas idades de lodo de 80 e 60 dias foram inferiores a zero e os limites superiores (LSC) para a eficiência de remoção de DQO para as três idades de lodo, maior que 100%. Assim, esses limites foram alterados para zero e 100%, respectivamente, para dar-lhes significado físico.



(a)

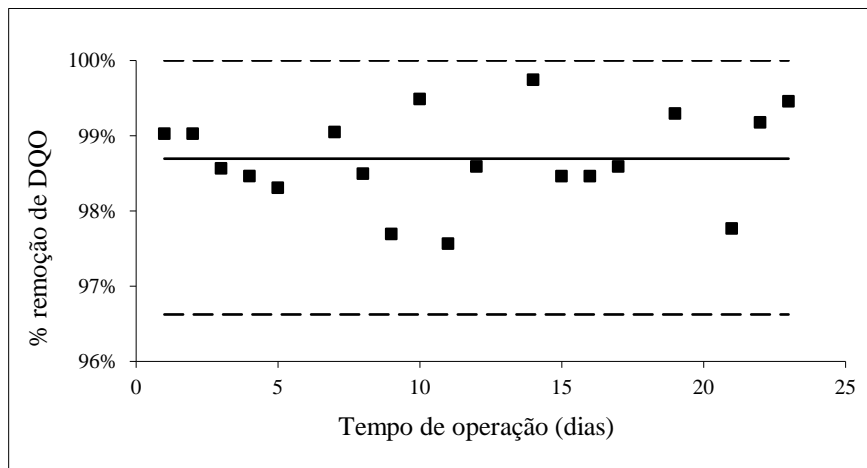


(b)

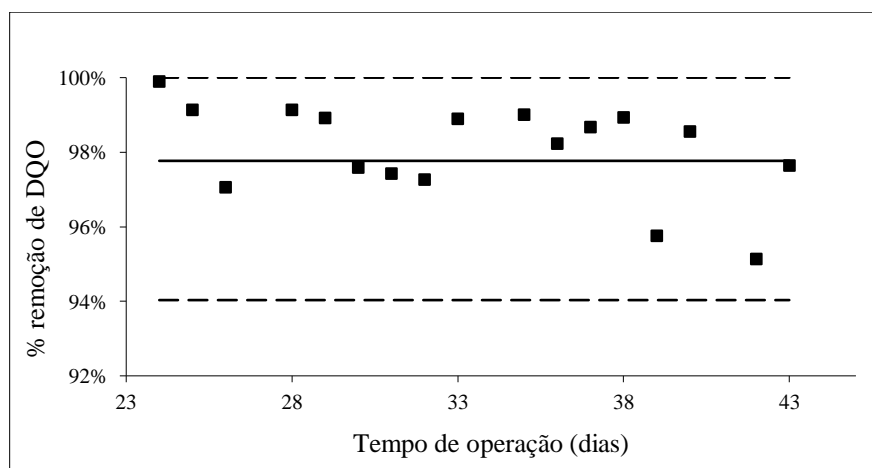


(c)

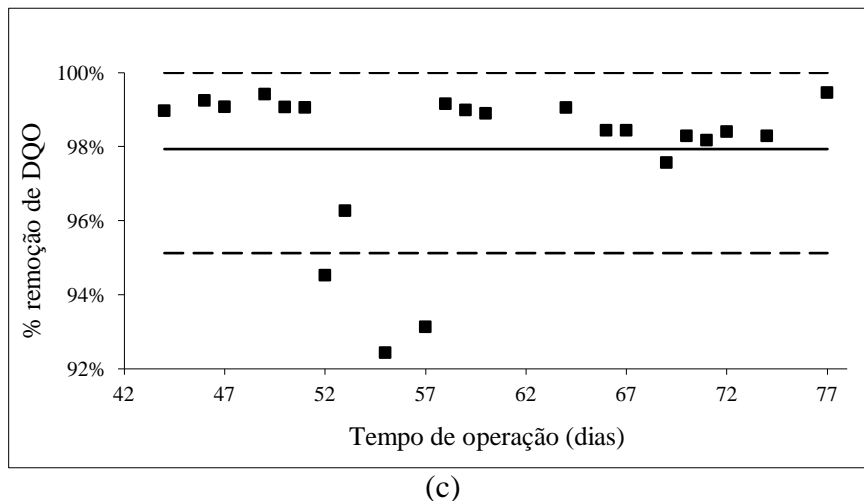
**Figura 5.16** – Gráficos de controle estatístico de processos para a concentração de DQO no permeado do BRM durante as operações com idade de lodo de (a) 80, (b) 60 e (c) 25 dias



(a)



(b)



**Figura 5.17** – Gráficos de controle estatístico de processos para a eficiência de remoção de DQO pelo BRM durante as operações com idade de lodo de (a) 80, (b) 60 e (c) 25 dias

Observam-se algumas ocorrências referentes à falta de controle do processo em termos de concentração de DQO no permeado do BRM. Na Figura 5.16 a, correspondente à operação com idade de lodo de 80 dias, nota-se uma sequência de 8 pontos do lado superior da LC. O gráfico para a operação com idade do lodo de 25 dias mostra um ponto fora dos limites de controle, uma sequência de 8 pontos do lado inferior da LC e uma aproximação dos limites de controle  $2\sigma$  entre os dias 69 e 71. Por outro lado, a operação com idade de lodo de 60 dias não apresentou nenhum indicativo de falta de controle.

Em termos de eficiência de remoção de DQO, o processo se mostrou muito mais controlado. Não há nenhuma ocorrência que mereça atenção para as operações com idade do lodo de 80 e 60. Apenas no gráfico apresentado na Figura 5.17 c há não conformidades. Para esse período, podem ser observados três pontos fora dos limites de controle e duas sequências de 6 pontos no lado superior da LC. Entretanto, ressalta-se que esses pontos fora dos limites referem-se a dias em que a concentração de DQO da alimentação se encontrava bastante inferior à média e que a do permeado estava dentro dos limites de controle. Assim, a baixa eficiência é devida à alterações na qualidade da alimentação, e não do permeado.

A Tabela 5.8 apresenta os valores médios dos principais parâmetros físico-químicos da alimentação e do permeado do BRM e as respectivas eficiências de remoção. As médias dos parâmetros DBO, COT, nitrogênio amoniacal, fósforo e sólidos foram calculadas com base nos resultados obtidos para três coletas realizadas com cada uma das idades de lodo avaliadas.

Por problemas no equipamento, os resultados de nitrogênio total foram considerados não confiáveis e portanto foram omitidos.

**Tabela 5.8** – Valores médios dos principais parâmetros físico-químicos da alimentação e do permeado e eficiências de remoção do BRM

| Parâmetro                | Idade do lodo |       |         |         |       |         |         |       |         |
|--------------------------|---------------|-------|---------|---------|-------|---------|---------|-------|---------|
|                          | 80 dias       |       |         | 60 dias |       |         | 25 dias |       |         |
|                          | Alim.         | Perm. | Remoção | Alim.   | Perm. | Remoção | Alim.   | Perm. | Remoção |
| Cor (uH)                 | 2510,2        | 34,08 | 98,2%   | 1613,3  | 20,56 | 97,9%   | 2156,7  | 26,26 | 98,4%   |
| DQO (mg/L)               | 2561          | 33    | 98,8%   | 1650    | 29    | 98,1%   | 2800    | 37    | 97,9%   |
| COT (mg/L)               | 546,0         | 33,2  | 93,9%   | 311,0   | 21,0  | 92,6%   | 447,7   | 18,7  | 95,3%   |
| DBO (mg/L)               | 1725          | 6     | 99,6%   | 819     | 2     | 99,7%   | 1471    | 3     | 99,8%   |
| N-NH <sub>3</sub> (mg/L) | 49,9          | 0,6   | 98,9%   | 53,0    | 0,9   | 98,1%   | 40,4    | 0,2   | 99,3%   |
| Fósforo (mg/L)           | 27,6          | 5,3   | 74,1%   | 45,1    | 6,6   | 84,4%   | 24,1    | 10,7  | 56,3%   |
| ST (mg/L)                | 3.047         | 1.577 | 47,0%   | 2.527   | 1.674 | 30,3%   | 2.616   | 1.158 | 53,2%   |
| STF (mg/L)               | 1.614         | 1.359 | 15,2%   | 1.503   | 1.287 | 14,3%   | 1.377   | 793   | 41,3%   |
| STV (mg/L)               | 1.433         | 218   | 85,6%   | 1.024   | 387   | 48,5%   | 1.239   | 365   | 55,2%   |

Pode-se observar mais uma vez que o permeado produzido apresentava concentrações de matéria orgânica e nutrientes bastante baixas. As eficiências de remoção de poluentes foram muito elevadas, salvo para o caso de sólidos totais fixos, devido a não retenção de sais pelo sistema.

Assim como o observado para DQO, as concentrações de COT e DBO do efluente de alimentação do BRM foram menores que as encontradas para o efluente durante a etapa de avaliação do TDH ótimo e as concentrações de N-NH<sub>3</sub>, maiores. Mais uma vez, isso pode estar relacionado a alterações sazonais comuns aos efluentes de indústrias de laticínios, que se referem a alterações nos produtos produzidos e nos processos utilizados, e ao procedimento de coleta e análise das amostras de alimentação e permeado.

Nota-se também que as concentrações de COT do permeado obtidas nessa etapa foram um pouco superiores às encontradas na etapa de avaliação do TDH. Isso pode estar relacionado às citadas diferenças nos procedimentos de coleta e análise ou a uma real perda de eficiência ocasionadas pelas menores concentrações de lodo no reator.

A remoção de amônia foi bastante elevada e semelhante para as três condições de idade de lodo avaliadas. De acordo com Cicek *et al.* (2001), a nitrificação pode ser reduzida quando

idades de lodo bastante baixas, de 2 dias, são utilizadas. Porém, para valores maiores, a nitrificação não é afetada pela idade de lodo.

De acordo com Von Sperling (2005), o aumento da idade de lodo influencia negativamente na remoção de fósforo. Uma vez que a principal rota de retirada de fósforo do sistema é através do descarte de biomassa, em cujas células esse nutriente se encontra acumulado, o aumento na idade do lodo, e conseqüente diminuição da quantidade de lodo descartada por dia, leva a uma redução na quantidade de fósforo removida do sistema. Entretanto, Lesjan e colaboradores (2002) não observaram diferenças na eficiência de remoção de fósforo de um BRM operando com idades de lodo de 15 e 26 dias. Nesse estudo, também não pôde ser notado o efeito de aumento da eficiência de remoção de fósforo com a diminuição da idade do lodo. Isso pode estar relacionado ao fato de que a diminuição da idade de lodo ocasionou respectiva redução na concentração de biomassa.

A Tabela 5.9 apresenta os valores médios e os desvios padrão das concentrações de alguns ânions da alimentação e do permeado do BRM durante a etapa de avaliação da idade de lodo. Não foi possível quantificar os cátions devido a problemas no equipamento utilizado para realização das análises.

**Tabela 5.9** – Valores médios e desvios padrão das concentrações de alguns íons na alimentação e no permeado do BRM

| Parâmetro                     | Alimentação                   | Permeado        |                |
|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|----------------|
| Ânions<br>(mg/L)              | F <sup>-</sup>                | 9,06 ± 17,20    | 0,85 ± 0,19    |
|                               | Cl <sup>-</sup>               | 47,18 ± 4,56    | 47,66 ± 3,49   |
|                               | Br <sup>-</sup>               | n.d.            | n.d.           |
|                               | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | n.d.            | 1,13 ± 0,86    |
|                               | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 1,50 ± 0,56     | 131,42 ± 89,32 |
|                               | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 49,10 ± 6,75    | 47,40 ± 19,19  |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 4,83 ± 2,86                   | 159,89 ± 173,03 |                |

n.d. - Não detectável

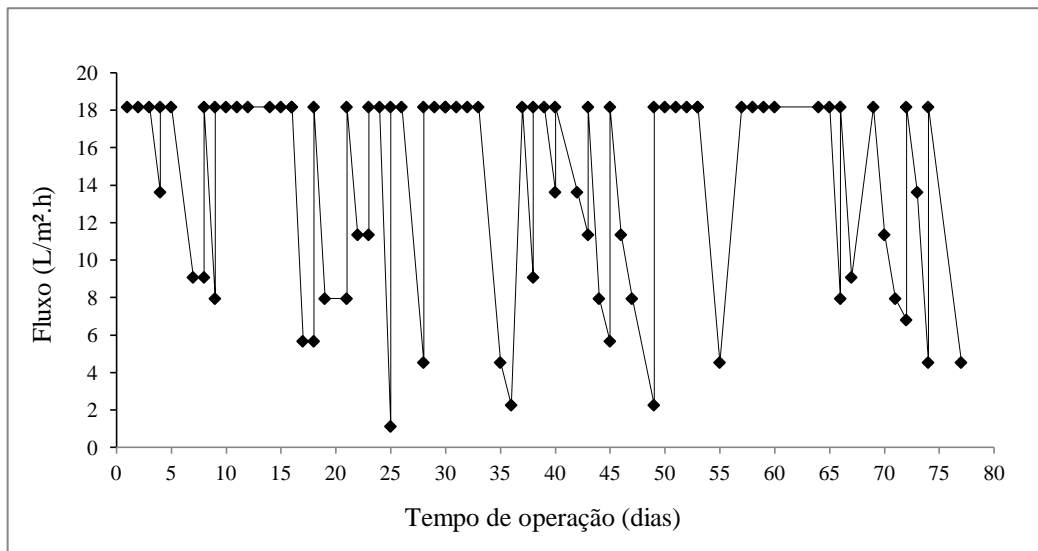
Observa-se uma relevante diferença entre as concentrações dos íons na alimentação recebida durante a avaliação da idade de lodo e do TDH, sendo que todas as concentrações quantificadas nessa etapa foram inferiores às da etapa anterior. Em relação ao aumento da concentração de sulfato no permeado e às concentrações semelhantes de fosfato na alimentação e no permeado, podem ser feitos os mesmos comentários anteriores.



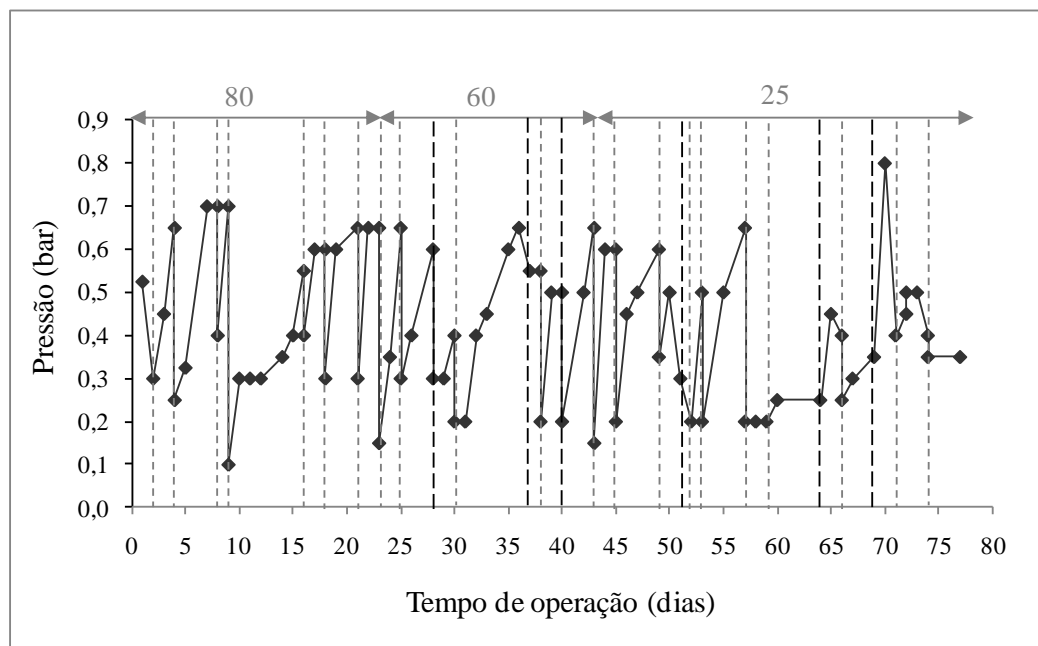
Por outro lado, a concentração de nitrito remanescente no permeado do BRM durante a etapa de avaliação do TDH foi superior a da etapa de avaliação da idade do lodo, e a de nitrato, inferior. Isso mostra que na primeira etapa de operação havia uma defasagem em relação à velocidade em que amônia era convertida em nitrito e nitrito era convertido em nitrato. Esse tipo de comportamento não é muito comum em sistemas biológicos, uma vez que as *Nitrobacter*, responsáveis pela oxidação de nitrito a nitrato, tem taxa de crescimento superior às *Nitrosomonas*, responsáveis pela conversão de amônia em nitrito (VON SPERLING, 2005). Entretanto, Laanbroek e Gerards (1992) *apud* Kieling (2004) verificaram que a redução da concentração de oxigênio dissolvido em uma cultura mista de *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* inibiu a oxidação de nitrito em maior proporção que a oxidação de amônio, ocorrendo um acúmulo de nitrito no reator. Assim, como a concentração de lodo no BRM na etapa de avaliação do TDH era muito elevada, é provável que tenha havia uma redução nas taxas de transferência de massa ocasionando diminuição da concentração oxigênio dissolvido e prejudicando a atuação das *Nitrosomonas*. Na etapa de avaliação da idade de lodo, a concentração média de sólidos suspensos foi bastante inferior, o que pode ter reduzido esse efeito.

Dado que as eficiências de remoção de poluentes foram semelhantes nas operações com as três idades de lodo avaliadas, mas que o processo com idade de lodo de 60 dias se mostrou mais controlado e com menor incrustação, como será mostrado adiante no item 5.3.2.3, seleciona-se a idade de lodo de 60 dias como a ótima.

Nas Figura 5.18 e Figura 5.19 e são apresentados os fluxos e as pressões aplicados no BRM, respectivamente. As linhas pontilhadas cinzas marcam os dias em que foram realizadas limpezas químicas da membrana com solução de 200 ppm de hipoclorito de sódio por 20 minutos com ultrasonificação e as linhas tracejadas mais escuras, os dias em que foi realizada a limpeza da membrana apenas com água corrente para remoção da torta. Entre o 58º e o 64º dias de operação, houve um problema na bomba responsável pela sucção de permeado e a pressão máxima atingida foi de 0,25 bar.



**Figura 5.18 – Fluxo de operação do BRM**



**Figura 5.19 – Pressão de operação do BRM**

Observa-se que a incrustação no BRM foi bastante intensa. Nesse período, o aumento da pressão era rápido e expressivo, fazendo com que fossem necessárias limpezas muito frequentes. A frequência dessas limpezas em alguns momentos chegou a três vezes por semana. Entretanto, mesmo assim não foi possível manter o fluxo constante, conforme pode ser visto na Figura 5.18. Com a incrustação, algumas vezes a pressão era elevada a seu valor

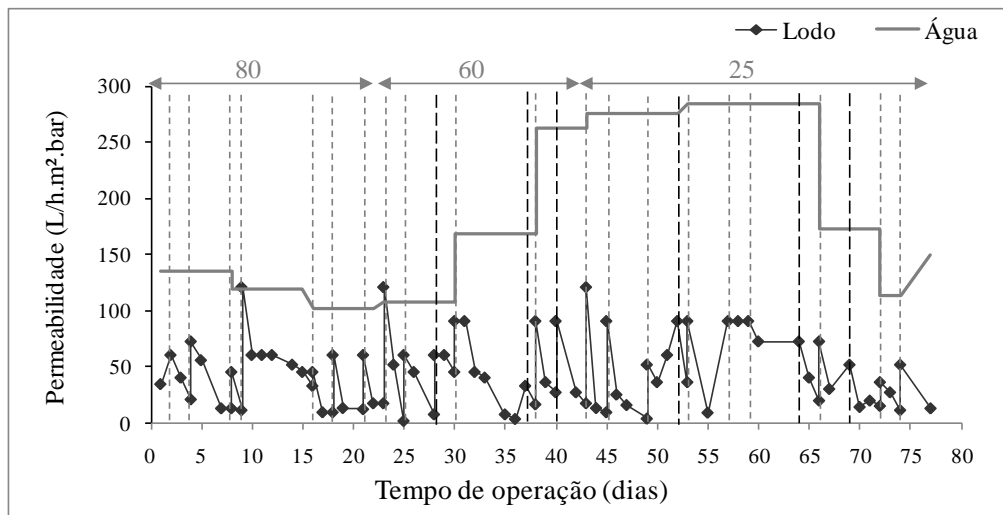
máximo rapidamente e, para evitar a realização de ainda mais limpezas, o que poderia danificar o material da membrana e inviabilizar a operação devido ao grande número de paradas, permitia-se um decaimento na vazão de permeado.

Essa ocorrência fez com que a vazão de operação não se mantivesse constante no valor estipulado de 0,8 L/h. Contudo, as alterações na vazão não acarretaram em perdas de eficiência do BRM, dadas as baixas concentrações de poluentes no permeado já apresentadas. Esse fato é positivo e mostra a estabilidade e capacidade de absorver flutuações do sistema, o que é extremamente importante para unidades de tratamento de efluentes instaladas em indústrias, onde as variações de vazão e carga orgânica são constantes.

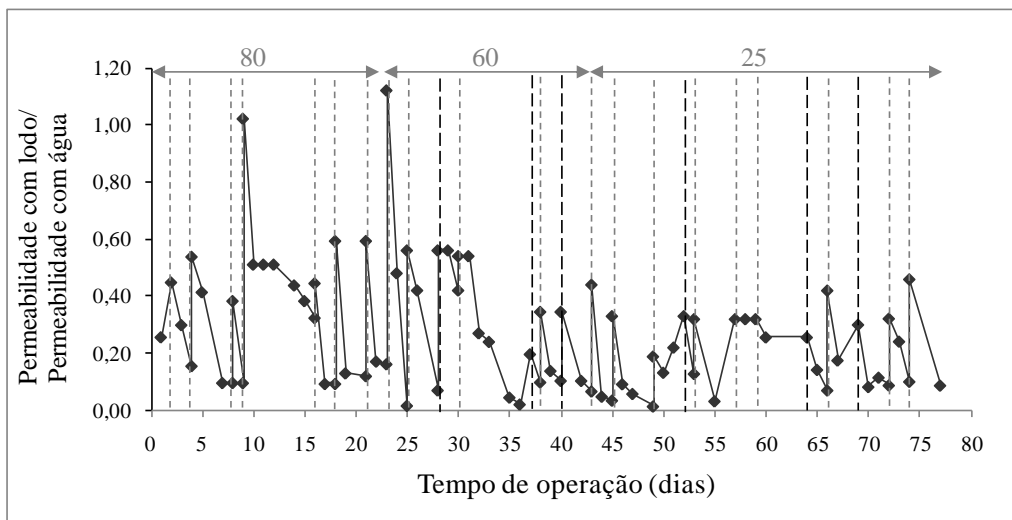
A diferença tão grande observada entre essa etapa e a de avaliação do TDH, em que, apesar dos maiores fluxos aplicados, a operação ocorreu de maneira bastante estável, sem aumentos bruscos de pressão, está relacionada à aeração. No primeiro período de operação, a aeração entre as fibras da membrana foi aplicada como uma forma de controle efetivo da incrustação. Porém, nessa segunda fase, devido ao posicionamento diferenciado do módulo de membranas no tanque biológico, a aeração entre as fibras foi desligada, conforme explicado na seção de Materiais e Métodos. Isso comprova, mais uma vez, o quanto métodos de controle de incrustação, como a aplicação de aeração efetiva entre as fibras de membrana, são importantes para a operação sustentável dos BRMs.

Observa-se que as limpezas realizadas nem sempre foram eficazes, e que a pressão de operação para a membrana limpa oscilou entre 0,10 e 0,40, com valor médio de 0,25. Isso pode estar relacionado a aplicação de um procedimento padrão para limpeza da membrana, que não levava em conta a intensidade e as formas da incrustação. Assim, para a operação de BRMs em escala real, sugere-se que, anteriormente às limpezas das membranas, seja feito um levantamento dos tipos de incrustação preponderantes (adsorção, bloqueio de poros, torta) para definição das estratégias de limpezas mais eficientes.

A Figura 5.20 mostra a variação na permeabilidade da membrana com lodo e com água e a relação entre esses valores durante a operação do BRM para escolha da melhor idade do lodo. Nesse período, também foi observada uma grande alteração na permeabilidade hidráulica da membrana, que será melhor explicado no item 5.3.2.3.



(a)



(b)

**Figura 5.20** – Permeabilidade do BRM durante operação com idades de lodo de 80, 60 e 25 dias

As permeabilidades médias e os desvios padrão para as idades de lodo de 80, 60 e 25 dias foram  $43 \pm 30$ ,  $47 \pm 33$  e  $44 \pm 30$  L/h.m<sup>2</sup>.bar, respectivamente. As permeabilidades nessa etapa de operação foram bastante inferiores às obtidas durante a avaliação do TDH, em que os valores médios foram de 407 e 187 L/h.m<sup>2</sup>.bar para fluxos maiores, de 27,5 e 37,5 L/h.m<sup>2</sup>, respectivamente. Mais uma vez, atribui-se essa diferença ao uso de aeração entre as fibras de membrana na etapa anterior.

As permeabilidades com água medidas para a membrana utilizada nessa etapa também foram diferentes das para a membrana utilizada na etapa de avaliação do TDH. Entretanto, pode-se

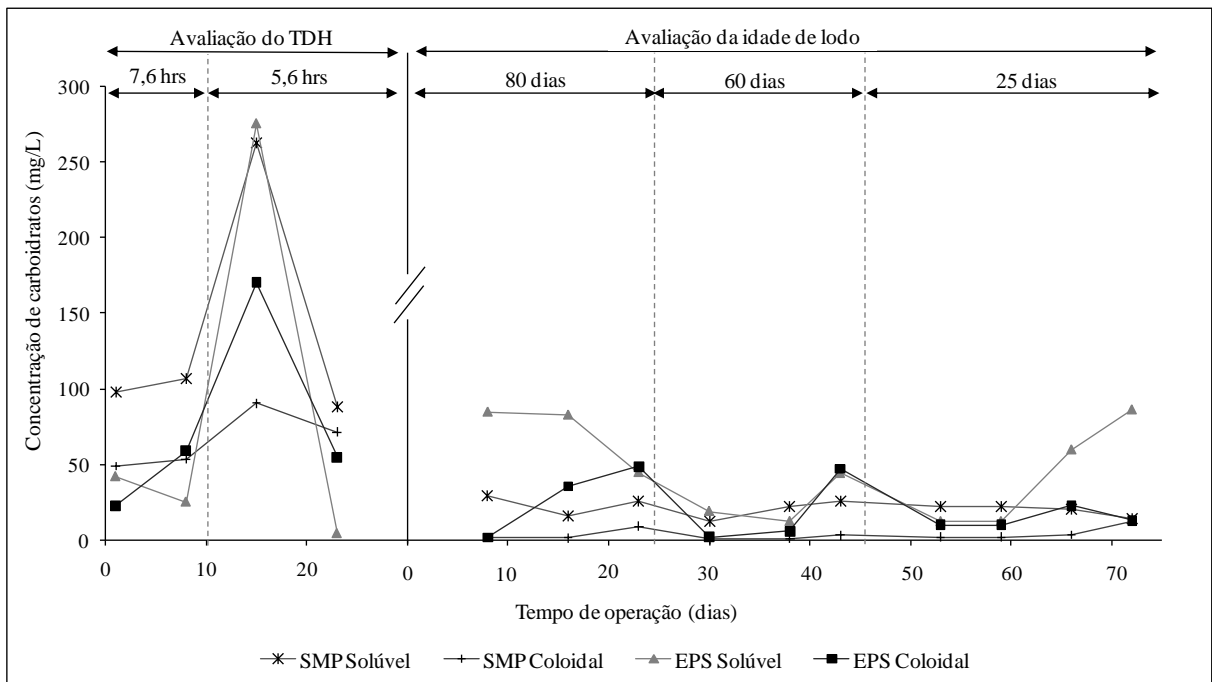
confirmar a maior incrustação nessa etapa através dos dados de permeabilidade com lodo dividida pela permeabilidade com água. Nessa etapa, foram obtidos relações médias de  $0,35 \pm 0,24$ ,  $0,29 \pm 0,20$  e  $0,19 \pm 0,13$  para as idades de lodo de 80, 60 e 25 dias, respectivamente, bastante inferiores às obtidas na etapa de avaliação do TDH. Nota-se também que os desvios padrão foram bastante elevados, devido a alta taxa de decaimento de permeabilidade e a grande quantidade limpezas químicas necessárias. A elevada frequência das limpezas contribui para aumentar o valor de permeabilidade médio, uma vez que imediatamente após a realização das limpezas, a permeabilidade adquiria um alto valor. Porém, mesmo assim, as permeabilidades médias dessa etapa foram inferiores às da etapa de avaliação do TDH.

### 5.3.2.3 Investigação da incrustação

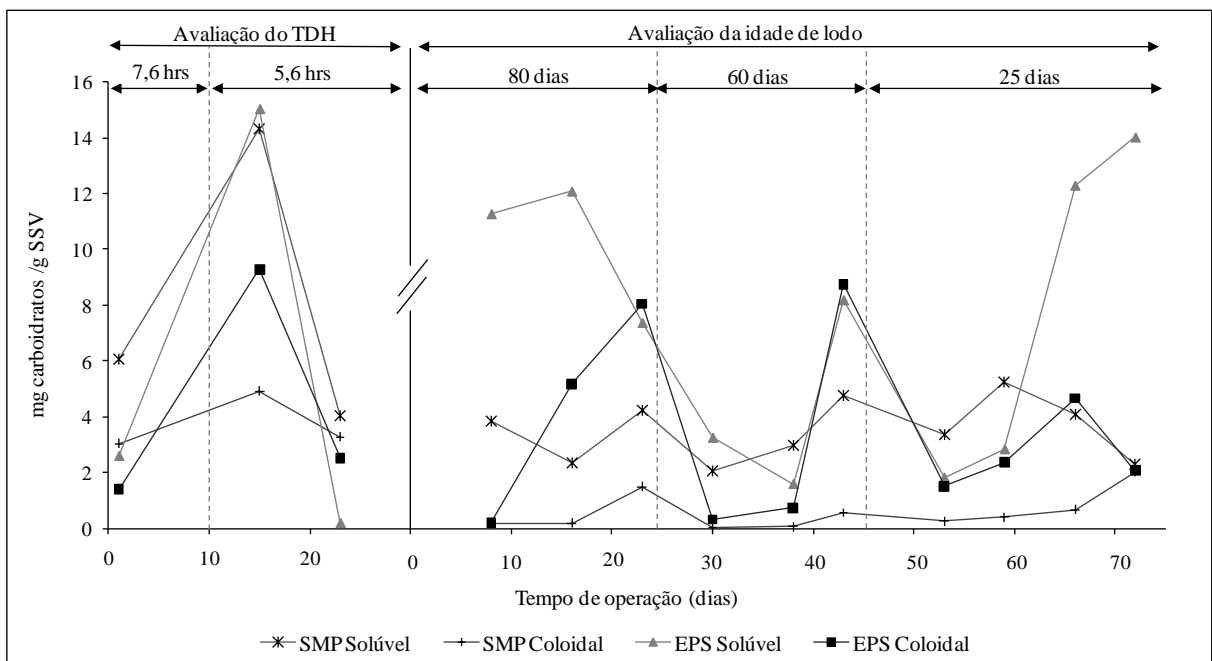
Durante as etapas de avaliação do TDH e da idade de lodo, a investigação da incrustação foi realizada através do monitoramento da produção de SMP e EPS, da determinação do fluxo crítico e da quantificação das resistências à filtração. Os resultados para ambas as etapas são apresentados em seguida.

### **Produção de SMP E EPS**

Na Figura 5.21 são expostas as variações na concentração e na concentração dividida pela concentração de biomassa de SMP e EPS solúvel e coloidal em termos de carboidratos ao longo do tempo de operação. Conforme apresentado na Figura, a linha cortada separa as operações durante a avaliação das melhores condições de TDH e idade de lodo (pede-se para reparar que o eixo x reinicia para reforçar essa separação). As linhas pontilhadas dividem o gráfico de acordo com as cinco diferentes condições testadas: as duas primeiras regiões (do lado esquerdo da linha cortada) correspondem à operação com idade de lodo fixa em 60 dias e TDH variando de 7,6 horas (primeira região) a 5,6 horas (segunda região), as três últimas (do lado direito da linha cortada) correspondem à operação com TDH fixo em 5,6 horas e idades de lodo variando entre 80 dias (terceira região), 60 dias (quarta região) e 25 dias (quinta e última região).



(a)



(b)

**Figura 5.21** – Variações de (a) concentração e (b) concentração dividida pela quantidade de biomassa de SMP solúvel, SMP coloidal, EPS solúvel e EPS coloidal em termos de carboidratos

Observa-se que no período inicial de operação, durante a avaliação do melhor TDH, a concentração de SMP total é maior que a de EPS, o que é condizente com a literatura (JUDD, 2006), sendo que a fração solúvel se encontrava em maior quantidade. Nesse período, as

concentrações tanto de SMP quanto de EPS estavam bastante elevadas. Embora a literatura reporte valores de concentração bastante variados, indo desde 7 até 40 mg/L (JUDD, 2006), as concentrações médias de SMP e EPS totais em termos de carboidratos para esse período, equivalente a 205 e 163 mg/L, respectivamente, podem ser consideradas muito altas. Contudo, essa elevada concentração se deve, em partes, à elevada concentração de biomassa. Nessa etapa, a concentração de lodo média foi de aproximadamente 20.000 mgSSV/L, portanto havia no meio muitos microrganismos liberando produtos metabólicos e contribuindo para as altas concentrações de SMP e EPS.

No 15º dia de operação houve um grande pico de SMP e EPS. Conforme visto no gráfico de pressão de operação (Figura 5.12), esse pico de SMP e EPS ocasionou uma elevação brusca na pressão. Como nesse período não houve nenhum problema operacional, acredita-se que esse pico foi ocasionado por alguma alteração nas características da alimentação, levando os microrganismos a sofrerem lise. Entretanto, essa suposta alteração não pôde ser detectada pelas análises físico-químicas convencionais realizadas.

Em comparação ao primeiro período de operação, a etapa de avaliação da idade de lodo ótima apresentou concentrações de EPS e, principalmente, SMP bastante inferiores. Os SMP solúveis e coloidais se mantiveram aproximadamente estáveis durante essa etapa, apresentando concentrações médias de 21 e 3 mg/L de carboidratos, respectivamente. Um dos fatores que ocasionaram a diminuição da concentração de carboidratos entre as etapas é a menor concentração de lodo. Durante a avaliação da idade de lodo, a concentração média de biomassa estava próxima a 7.000 mgSSV/L, valor bastante inferior ao obtido para a etapa de avaliação do TDH. Assim, era de fato esperado que devido ao menor número de microrganismos presentes, as concentrações dos produtos metabólicos fossem inferiores.

Porém, pode-se verificar uma redução também na concentração relativa de SMP (SMP/gSSV). Isso pode indicar que o lodo tenha se aclimatado a essas substâncias e desenvolvido a capacidade de degradá-las. Aparentemente, essa aclimação acontece de maneira lenta, demandando um tempo superior ao necessário para a aclimação inicial do lodo às condições do efluente e do BRM. Ressalta-se que houve um intervalo de aproximadamente quatro meses entre as etapas de avaliação do TDH e da idade de lodo e que durante esse tempo o lodo foi mantido ativo através da alimentação e retirada periódica de efluente. Similarmente, Huang *et al.* (2000) observaram um acúmulo de SMP no líquido

reacional de um BRM tratando efluente sintético até o 150º dia de operação, a partir de quando a concentração dessa classe de compostos apresentou perfil decrescente, indicando que o lodo havia sofrido aclimação, resultado esse similar ao apresentado por Shin e Kang (2003).

Outra possível causa para essa redução é a diminuição da aeração, que pode ocasionar quebra dos flocos biológicos e liberação de SMP e EPS (ORANTES *et al.*, 2006). Enquanto na etapa de avaliação do melhor TDH a vazão de ar total (aeração para a membrana + aeração para o tanque biológico) foi de 4,0 Nm<sup>3</sup>/h, na etapa de escolha da idade de lodo ótima, a vazão de ar foi de apenas 0,5 Nm<sup>3</sup>/h, uma vez que não foi aplicada aeração para o módulo de membranas conforme explicado no item 4.5.2.

Ao contrário dos resultados obtidos por vários autores (DREWS *et al.*, 2008; KRAUME *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2009; FALLAH *et al.*, 2010), nesse estudo nenhuma relação entre SMP e incrustação pôde ser averiguada. Kimura *et al.* (2009) também não conseguiram relacionar intensidade de incrustação e SMP quando essa classe de substâncias foi quantificada de forma tradicional (através das concentração de carboidrato e proteína). Entretanto os autores informam ter observado uma similaridade entre os compostos incrustados na membrana e os SMP no líquido reacional quando a caracterização foi feita através de espectrofotometria de fluorescência.

Nota-se também que durante a operação com TDH de 5,6 horas e idade de lodo de 80 dias a concentração de EPS total se manteve aproximadamente constante (média de 99 mg/L de carboidratos), embora as EPS solúveis tenham sofrido uma redução e as coloidais, um aumento. Essa alteração pode estar relacionada ao aumento da lise celular, ocasionada pelo longo tempo de permanência dos microrganismos no reator e a sua auto-estabilização, provocando liberação de material coloidal proveniente do interior das células. Por outro lado, o lodo parece ter desenvolvido a capacidade de degradar as EPS solúveis, que são mais facilmente assimiladas que as substâncias na condição coloidal ou suspensa. De acordo com Malamis e Andreadakis (2009), o aumento da idade de lodo pode levar a um ligeiro aumento na capacidade da biomassa de degradar EPS solúveis em termos de carboidratos.

As concentrações tanto de EPS solúvel quanto coloidal decaíram quando a idade de lodo foi reduzida para 60 dias, embora no último ponto amostrado nessa condição ambas tivessem sofrido um aumento. Esse aumento pode estar relacionado a um problema na válvula bóia que



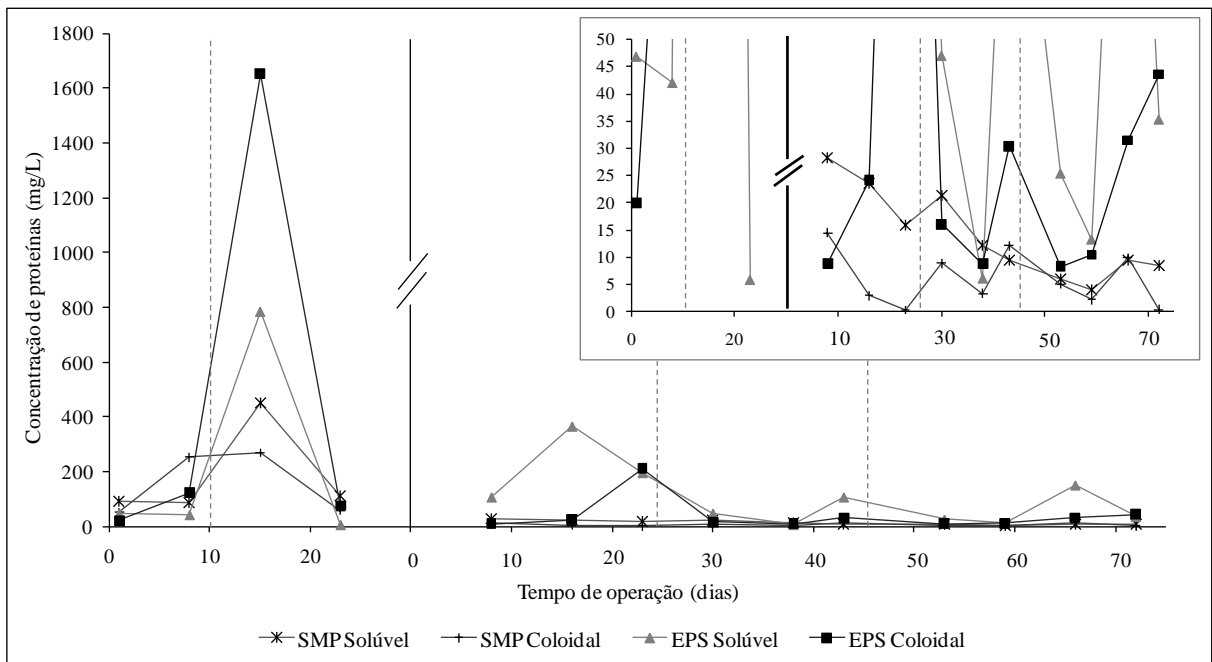
controla o nível do tanque biológico através da alimentação de efluente. No dia 42, essa válvula teve um entupimento e a entrada de efluente no tanque biológico foi interrompida. Como a permeação foi continuada, o volume do tanque reduziu muito, chegando próximo a secagem completa. Essa situação de estresse aos microrganismos pode ter causado a liberação de EPS no meio.

Para a idade de lodo de 25 dias, as EPS coloidais continuaram apresentando baixas concentrações enquanto as solúveis tiveram um aumento gradual. A concentração relativa média de EPS total para as idades de lodo de 60 e 25 dias foram de 3,5 e 4,6 mgcarboidratos/gSSV, respectivamente. Isso condiz com resultados obtidos por outros autores, como os de Ahmed *et al.* (2007), que observaram uma redução na concentração de EPS com o aumento da idade de lodo de 20 para 60 dias.

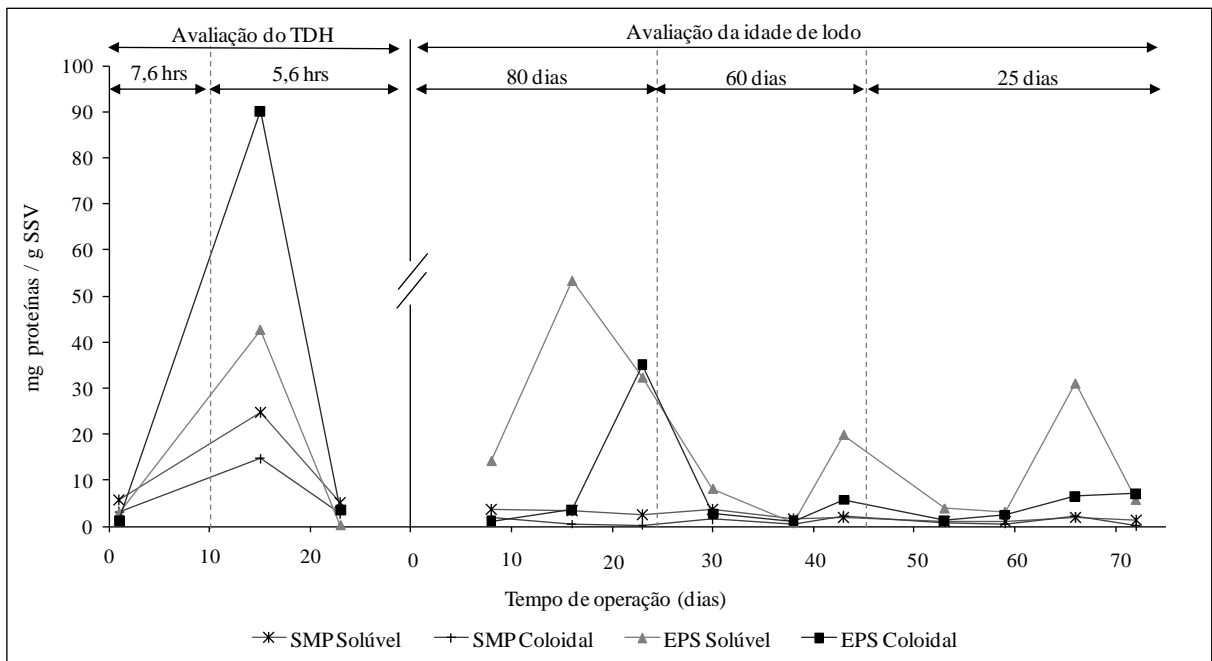
A redução da concentração de EPS quando a idade de lodo foi reduzida de 80 para 60 dias e posterior aumento quando a mesma passou para 25 dias está de acordo com a literatura, que afirma que idade de lodo ótima em BRMs se situa entre 20 a 50 dias, dependendo das características do sistema (MENG *et al.*, 2009). No caso desse presente trabalho, a idade de lodo que proporcionou menor concentração de EPS parece estar próxima ao limite superior indicado por Meng *et al.* (2009).

Nota-se entre os dias 19 a 25 e no dia 44 houve um decaimento de permeabilidade mais acentuado, que pode estar associado ao aumento na concentração de EPS coloidal em termos de carboidratos observado no mesmo período. Como não pôde ser verificado também uma elevação na taxa de incrustação entre os dias 59 a 72, em que houve aumento da concentração de EPS solúvel, conclui-se que as EPS coloidais têm maior influência na incrustação. Entretanto, outros pontos de rápida perda de permeabilidade foram observados e não puderam ser relacionados a maior ou menor produção de EPS, indicando que também existem outros fatores relevantes que governam a incrustação.

Na Figura 5.22 são apresentadas as concentrações de SMP e EPS solúveis e coloidais em termos de proteínas e as relações entre essas concentrações e as de biomassa. O gráfico no canto superior direito da Figura 5.22 (a) mostra os mesmos pontos, porém com escala do eixo y reduzida permitindo uma melhor observação das variações em baixas concentrações.



(a)



(b)

**Figura 5.22** – Variações de (a) concentração e (b) concentração dividida pela quantidade de biomassa de SMP solúvel, SMP coloidal, EPS solúvel e EPS coloidal em termos de proteínas

Assim como para carboidratos, observam-se elevadas concentrações de SMP e EPS totais durante a etapa de avaliação do melhor TDH. Mais uma vez, verificam-se maiores concentrações de SMP que de EPS, salvo no 15º dia quando ocorreu um forte pico. Esse pico

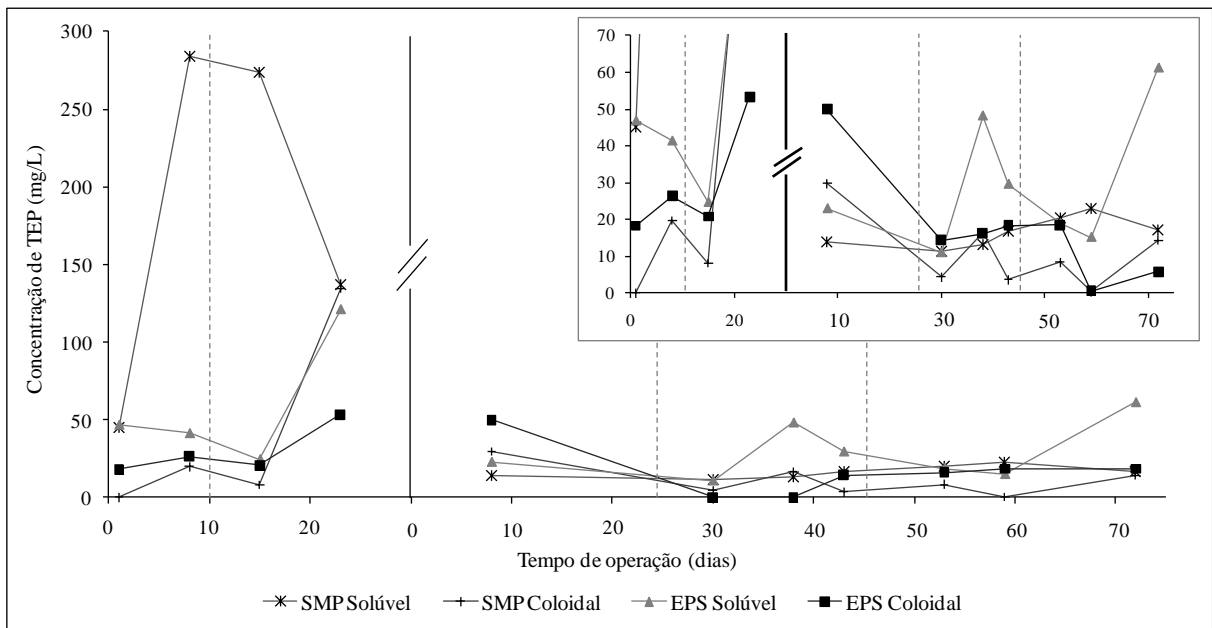
foi mais expressivo para EPS, principalmente na forma coloidal, que atingiu concentrações tão altas quanto 1.653 mg/L e 133mg/gSSV. Para melhor expressar a magnitude desses valores, pode-se compará-los com as concentrações médias de SMP e EPS em termos de proteínas, que, de acordo com Judd (2006), varia entre 11 a 120 mg/L, apresentando valores máximos próximos a 40 mg/gSS.

Durante a etapa de avaliação da melhor idade de lodo, a concentração de SMP coloidal se mostrou baixa e estável, com média de 5 mg/L de proteínas. O perfil de SMP solúvel apresentou certo decaimento com a redução da idade de lodo, sendo que as concentrações médias de proteínas para as operações com idades de lodo de 80, 60 e 25 dias foram de 23, 14 e 7 mg/L, respectivamente. Isso reafirma a hipótese de que a biomassa foi sofrendo aclimatação a esses compostos ao longo da operação e adquirindo a capacidade de degradá-los. Liang *et al* (2007) afirmam que a redução da idade de lodo aumenta a concentração de SMP no meio, porém essa tendência não foi observada no presente estudo porque, provavelmente, o efeito de aclimatação foi mais significativo. Mais uma vez, nenhuma relação entre SMP e taxa de incrustação pôde ser observada.

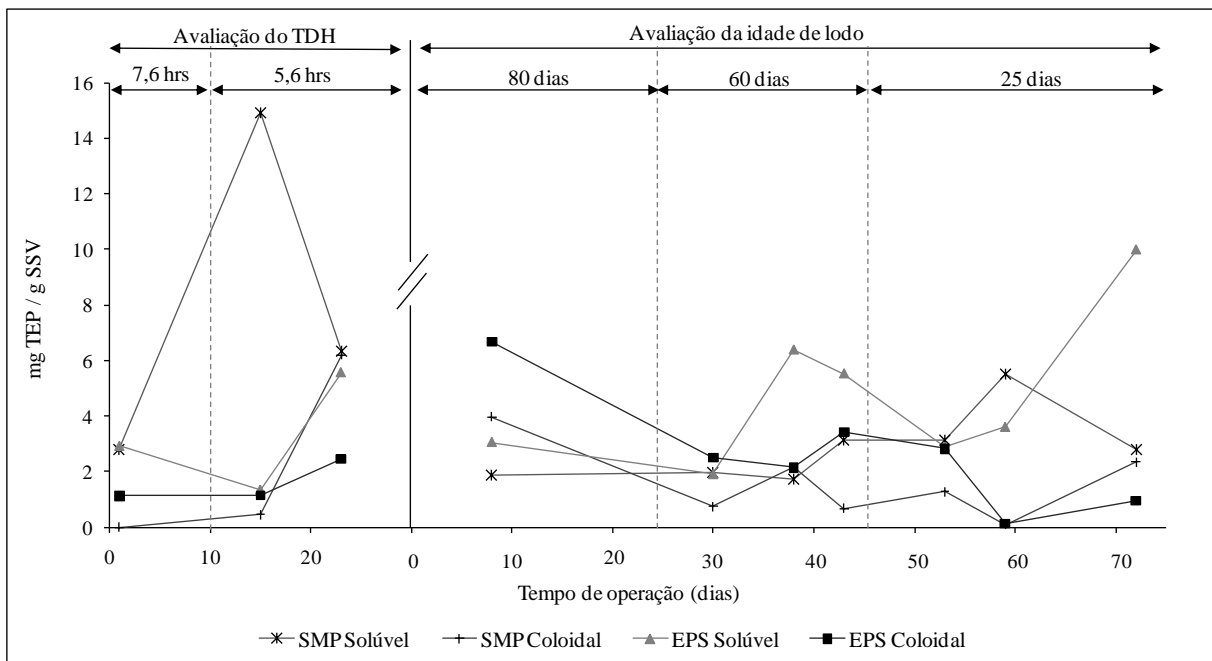
Ainda para a etapa de avaliação da idade do lodo, o perfil de variação da concentração de EPS coloidal em termos de proteínas foi similar ao observado para essa fração em termos de carboidratos, podendo ser feitas as mesmas considerações. Por outro lado, pôde ser observado um perfil cíclico para as EPS solúveis. O aumento da concentração de EPS total durante a idade de lodo foi mais intenso para proteínas que para carboidratos, o que contradiz os resultados de Brookes *et al.* (2003) *apud* Pollice *et al.* (2005) e Malamis e Andreadakis (2009), para quem o efeito da idade de lodo é mais expressivo para as EPS em termos de carboidratos.

Novamente, a relação entre incrustação e EPS coloidal foi mais pronunciada que para EPS solúvel.

Na Figura 5.23 são apresentadas as quantidades de SMP e EPS solúveis e coloidais em termos de TEP (polímeros transparentes extracelulares).



(a)



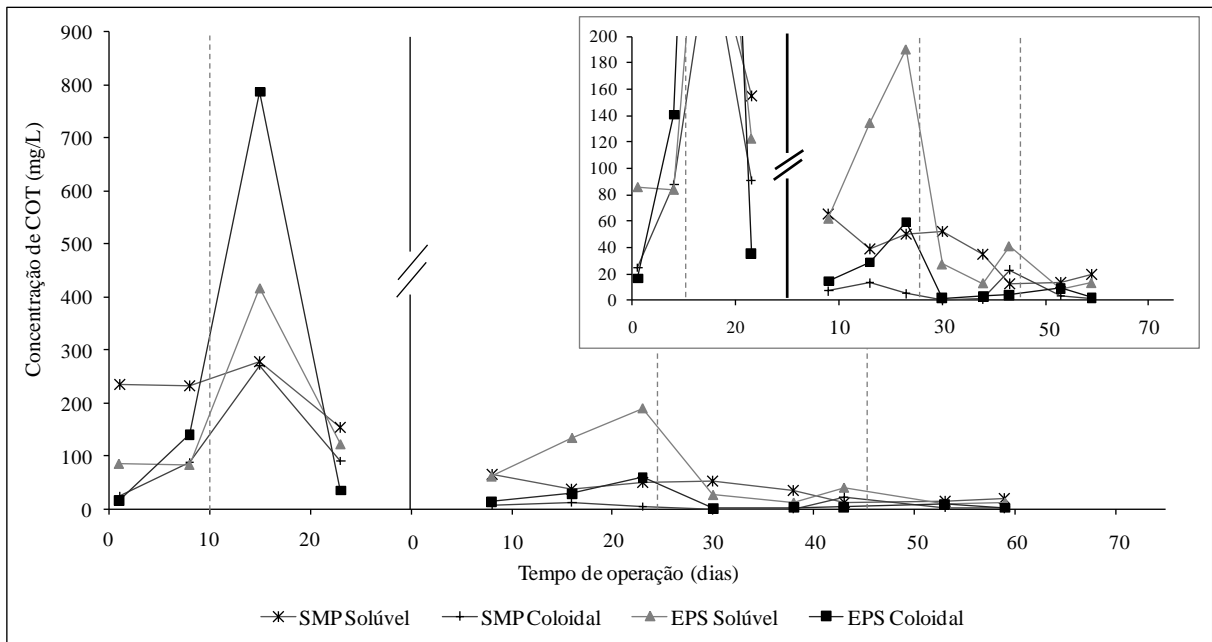
(b)

**Figura 5.23** – Variações de (a) concentração e (b) concentração dividida pela quantidade de biomassa de SMP solúvel, SMP coloidal, EPS solúvel e EPS coloidal em termos de TEP

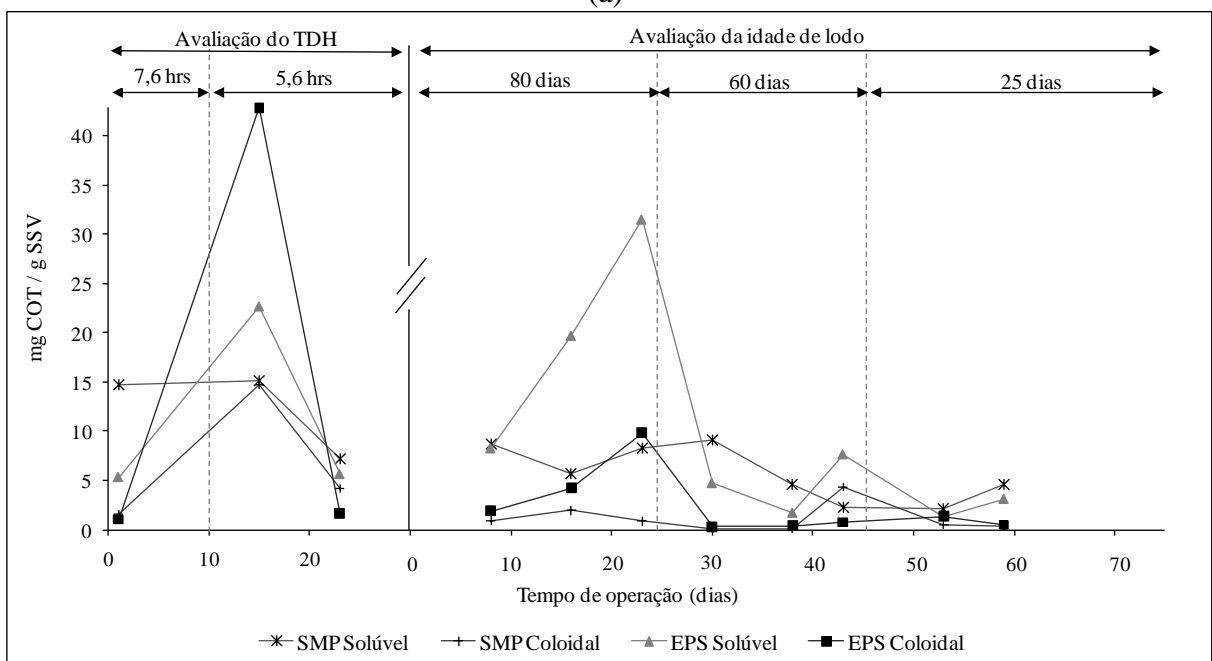
O pico de SMP e EPS observado no 15º dia de operação durante a etapa de avaliação do TDH para carboidratos e proteínas só pode ser notado para SMP solúvel em termos de TEP. Para essa mesma classe de compostos, houve também um pico no dia 8, não observado nas figuras anteriores. O perfil de variação das concentrações de SMP e EPS em termos de TEP foi

completamente diferente do observado para as variações em termos de carboidratos e proteínas. Diferentemente do reportado por De La Torre e colaboradores (2008), nesse estudo não pôde ser observada nenhuma relação entre SMP e EPS em termos de TEP e incrustação.

As concentrações de SMP e EPS solúveis e coloidais em termos de COT e as relações com a concentração de lodo são mostradas na Figura 5.24.



(a)



(b)

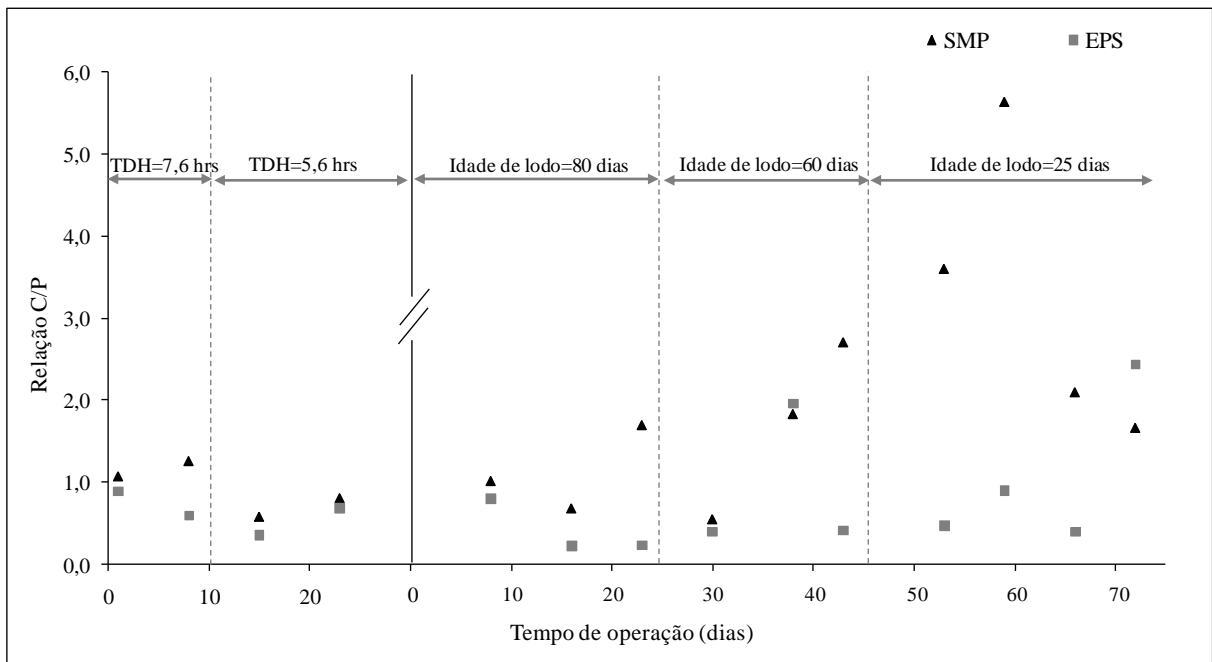
**Figura 5.24–** Concentrações de SMP solúvel, SMP coloidal, EPS solúvel e EPS coloidal em termos de COT

Assim como para proteínas e carboidratos, nota-se que a concentração de SMP é maior que a de EPS em termos de COT para a etapa de avaliação do melhor TDH apesar de que, similarmente ao observado para proteínas, o pico ocorrido no 15º dia de operação foi mais pronunciado para EPS que para SMP, principalmente EPS na forma coloidal.

Na etapa de avaliação da idade de lodo, há um aumento de EPS coloidal e solúvel durante a operação com idade de lodo de 80 dias, que pode estar relacionada à lise celular decorrente da auto-estabilização do lodo provocada pelo elevado tempo de permanência da biomassa no BRM. Porém, após a redução da idade de lodo para 60 dias, a concentração de EPS diminuiu e se manteve aproximadamente estável. Apenas no dia 43, correspondente ao último ponto amostrado durante a operação com idade de lodo de 60 dia, houve uma elevação das EPS solúveis, o que também foi observado para carboidratos e proteínas.

Assim como o observado para proteínas, a concentração de COT referente a SMP solúvel decaiu continuamente com a redução da idade do lodo, resultando em valores médios de 51, 33 e 17 mg/L para as operações com idades de lodo de 80, 60 e 25 dias, respectivamente. Os dados obtidos não corroboram as constatações da literatura de que a concentração de carbono orgânico dissolvido do líquido reacional influencia fortemente a taxa de incrustação (CHOI e NG, 2008).

De acordo com a literatura, muitas vezes não é a quantidade de SMP e EPS que mais influencia na incrustação, e sim as suas propriedades, tais como a relação entre a quantidade de carboidratos e proteínas (C/P) (YING *et al.*, 2010). Assim, a relação C/P para as frações de SMP e EPS é apresentada na Figura 5.25.



**Figura 5.25** – Relação carboidrato/proteína para os SMP e as EPS durante a operação do BRM

Observa-se que, em geral, a relação C/P se mostrou maior para os SMP que para as EPS, indicando haver maior acúmulo de substâncias protéicas no material que recobre os flocos. Durante a etapa de avaliação do melhor TDH, a relação C/P se encontrava entre 0,6 e 1,3 para SMP e 0,4 e 0,9 para EPS, sendo que no 15º dia de operação, quando ocorreu o grande pico de SMP e EPS, foram observados os menores valores para ambos. Uma vez que carboidratos são sintetizados extracelularmente para uma função específica e que proteínas geralmente resultam da excreção de polímeros intracelulares ou da lise celular (BURA *et al.*, 1998), a menor relação C/P nesse período indica que a biomassa passava por situação de estresse.

Durante a etapa de avaliação da melhor idade de lodo, não se observa nenhuma tendência para a relação C/P para as EPS. Para os SMP, nota-se um perfil crescente para os lodos com idades de 60 e 25 dias. Esse aumento pode estar relacionado à redução do tempo de permanência da biomassa no reator e à diminuição na concentração de SSV do lodo, que podem ter proporcionado maior atividade metabólica dos microrganismos. Menores idades de lodo levam a um menor decaimento endógeno no reator e a uma menor liberação de materiais tais como DNA, RNA e enzimas, que podem ser quantificados como proteínas, o que, conseqüentemente, ocasiona aumento da relação C/P (SHIN e KANG, 2003). Entretanto, após 22 dias de operação com condição de idade de lodo de 25 dias, houve novamente uma redução no valor de C/P.

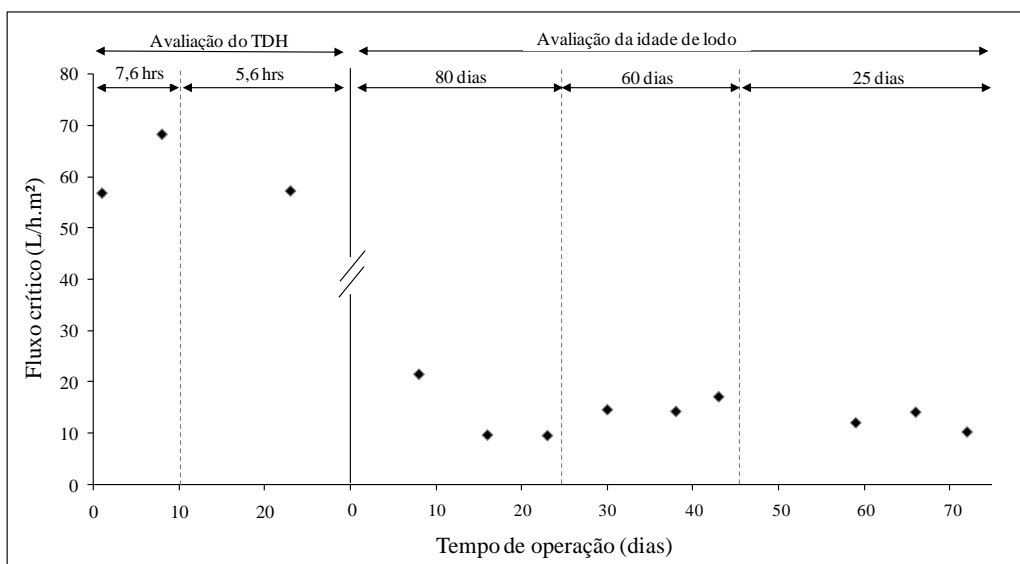
As proteínas são mais hidrofóbicas e os carboidratos, hidrofílicos. Assim, teoricamente, quanto maior a relação C/P, maior a quantidade de material hidrofílico em relação ao hidrofóbico e menos incrustante é o meio (CHOI e NG, 2008). Entretanto, observa-se um comportamento contrário para os dados obtidos nesse estudo. Conforme pode ser averiguado através das Figura 5.19 e Figura 5.20, durante a etapa de avaliação da idade de lodo ótima, os períodos de menor incrustação, em que houve menor decaimento de permeabilidade e aumento de pressão, ocorreram entre os dias 9 e 16 e 30 e 36. Nesses mesmos intervalos de tempo, foram observadas as menores relações C/P para os SMP e valores também baixos para as EPS. Essa aparente contradição em relação ao afirmado pela literatura pode estar relacionada a diferenças nas propriedades superficiais das membranas. Proteínas hidrofóbicas só terão maior tendência à adesão em membranas constituídas de materiais também hidrofóbicos. Como provavelmente a membrana utilizada nesse estudo tinha características superficiais mais hidrofílicas, o potencial incrustante de compostos hidrofílicos, como carboidratos, se mostrou mais elevado.

Os dados de SMP e EPS obtidos mostram que a aclimação do lodo aos SMP demanda um período maior que o de aclimação inicial dos microrganismos às condições do efluente e do BRM. Após essa aclimação, as concentrações de SMP podem reduzir consideravelmente, indicando que os microrganismos são capazes de adquirir a habilidade de degradar essas substâncias. Uma vez que durante a etapa de avaliação do TDH as concentrações de SMP e EPS estavam bastante elevadas e o sistema operava de maneira estável e que durante a avaliação da melhor idade do lodo observou-se o oposto, conclui-se que, para o sistema em questão, as concentrações de SMP solúvel e coloidal e EPS solúvel não são um fator preponderante para a incrustação das membranas, sendo que provavelmente outras condições, como a aeração entre as fibras, têm um impacto maior. Apenas as EPS coloidais mostraram influenciar a incrustação. Por outro lado, a relação entre C/P parece ter algum efeito sobre esse fenômeno, porém de uma forma contrária à apresentada pela literatura.

### **Avaliação do fluxo crítico**

Na Figura 5.26 são apresentadas as medições de fluxo crítico realizadas ao longo da operação do BRM.





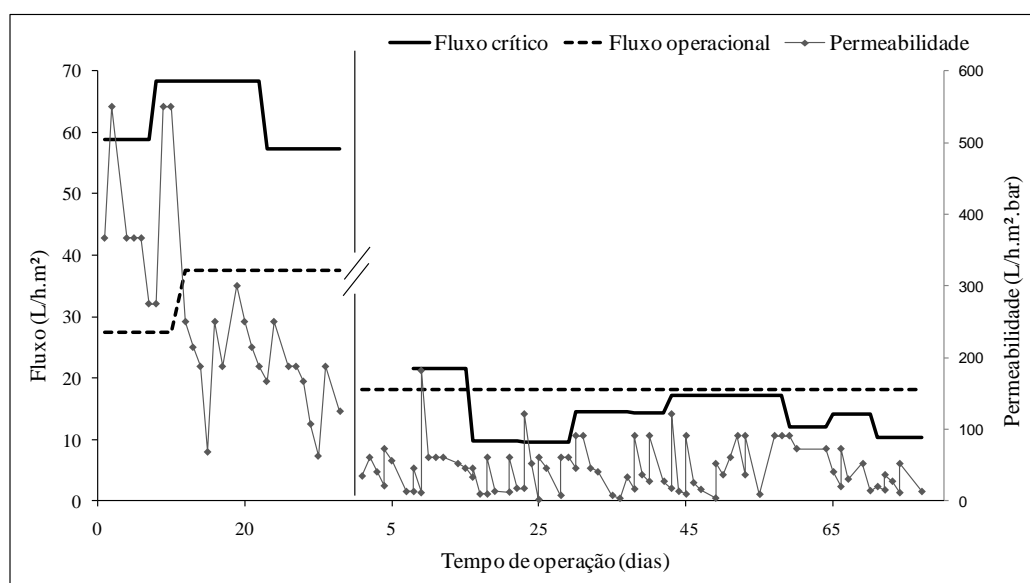
**Figura 5.26** – Medidas de fluxo crítico realizadas ao longo da operação do BRM

Observam-se altos valores de fluxo crítico durante a etapa de avaliação do melhor TDH, com média de 61 L/h.m<sup>2</sup> no período. Isso provavelmente se deve à aplicação de uma aeração efetiva entre as fibras, capaz de controlar a taxa de deposição de material sobre a superfície da membrana. O elevado fluxo crítico justifica a estabilidade observada durante essa etapa, muito embora o BRM tenha operado com fluxos tão alto quanto 27,5 e 37,5 L/h.m<sup>2</sup> nos TDHs de 7,6 e 5,6 horas, respectivamente. De acordo com a literatura o fluxo crítico é um dos parâmetros que mais influencia na incrustação (BACCHIN *et al.*, 2006). Apesar de que incrustações durante operações sub-críticas tenham sido relatadas (CHOO e FANE, 2002; OGNIER *et al.*, 2004), já está provado que BRMs que operam com fluxo superior ao crítico têm a taxa de incrustação bastante elevada (BACCHIN *et al.*, 2006).

Diferentemente, nota-se que os resultados de fluxo crítico durante a etapa de avaliação da idade de lodo ótima foram bastante inferiores. Os resultados oscilaram entre 21,5 e 9,6 L/h.m<sup>2</sup>. Apesar de a forma como o teste foi realizado (*TPM-step*) e os instrumentos utilizados (manômetro analógico) não apresentarem grande sensibilidade, pode-se dizer que o fluxo crítico teve uma redução ao longo da operação com idade de lodo de 80 dias. Isso pode estar relacionado ao aumento da concentração de EPS coloidal observada durante esse período. Com a redução da idade de lodo e diminuição da concentração de EPS, houve uma elevação no valor de fluxo crítico, que atingiu média de 15,3 L/h.m<sup>2</sup> durante a operação com idade de lodo de 60 dias. Contudo, com a redução ainda maior na idade de lodo para 25 dias, o fluxo

crítico voltou a cair, tendo média de 12,1 L/h.m<sup>2</sup> no período. Isso pode ser devido ao aumento da relação C/P, que, conforme discutido anteriormente, pode causar maior incrustação da membrana. Os resultados de fluxo crítico para a etapa de avaliação da idade de lodo também justificam a intensa incrustação observada. O valor do fluxo de operação estabelecido nesse período foi de 18,2 L/h.m<sup>2</sup>, superior à quase todos os fluxos críticos medidos.

Na Figura 5.27 são apresentados os valores de fluxo crítico, fluxo operacional e permeabilidade da membrana com lodo.

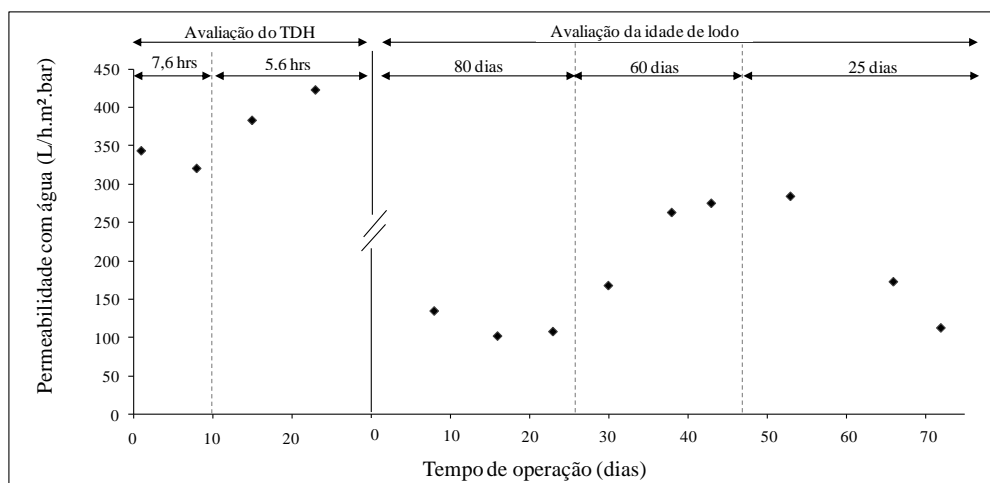


**Figura 5.27** – Valores de fluxo crítico, fluxo operacional e permeabilidade com lodo

Pode-se ver claramente a relação entre fluxo crítico, fluxo operacional e incrustação. Quando o fluxo de operação é menor que o fluxo crítico, o sistema é capaz de atuar de maneira estável com altas permeabilidades. Entretanto, quando é estabelecido um fluxo operacional superior ao crítico, a operação se torna quase inviável, com rápida e acentuada incrustação. Nota-se que, durante a etapa de avaliação da idade de lodo, o período de menor incrustação (dias 9 a 16) corresponde também ao único momento em que o fluxo operacional se encontrava a baixo do fluxo crítico.

### **Avaliação das resistências à filtração**

A Figura 5.28 traz a evolução da permeabilidade com água da membrana durante a operação do BRM.



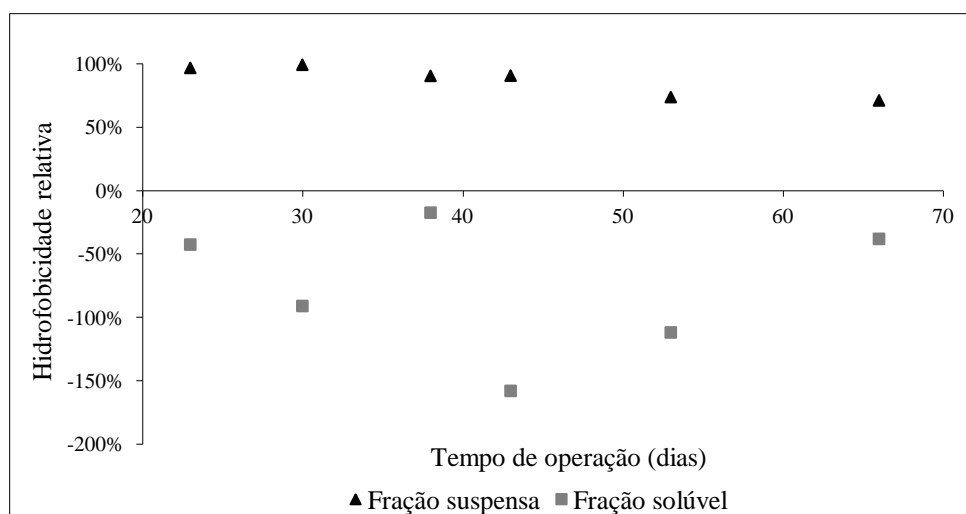
**Figura 5.28** – Permeabilidade com água da membrana do BRM

Foram usados dois módulos de membrana diferentes nas etapas de avaliação do TDH e da idade de lodo. Apesar de terem sido montados com fibras de membrana de mesmo material e provenientes do mesmo fabricante, as permeabilidades com água de ambos se mostraram desiguais. Observa-se que no início de ambas as etapas houve uma pequena redução na permeabilidade da membrana, o que pode ser devido a não remoção completa da incrustação das membranas durante as limpezas realizadas. O decaimento da permeabilidade a partir do dia 66 da avaliação da idade de lodo pode também ser justificado pela ocorrência de incrustação irreversível que não pôde ser removida pela limpeza química ou por uma diminuição no efeito de aumento de permeabilidade discutido a seguir.

Entretanto, nota-se que após algum tempo depois do início da operação em cada uma das etapas, a permeabilidade passa a aumentar. Acredita-se que isso ocorreu devido à adsorção irreversível de compostos com características surfactantes na superfície da membrana. Esses compostos, por possuírem uma parte polar e outra apolar, podem ser capazes de se ligar à membrana pelo lado hidrofóbico, deixando a parte hidrofílica em contato com o meio. Assim, essa adsorção poderia tornar a superfície da membrana mais hidrofílica e reduzir a resistência à passagem de água.

Essa hipótese foi levantada a partir dos resultados de hidrofobicidade relativa do lodo. Na Figura 5.29 são apresentados os resultados dos testes de hidrofobicidade relativa realizados para a fração suspensa e solúvel do lodo, que correspondem à biomassa e ao líquido reacional,

respectivamente. Os testes foram realizados apenas entre os dias 23 e 66 da etapa de avaliação da idade de lodo ótima.



**Figura 5.29** – Hidrofobicidade relativa das frações suspensa e solúvel do lodo

Observa-se que, enquanto os sólidos do lodo possuem uma elevada hidrofobicidade, a fração solúvel apresenta uma hidrofobicidade negativa. Como a hidrofobicidade da fração solúvel é calculada pela diferença entre as DQOs da fração bruta e da fração após a extração com solvente orgânico dividida pela DQO da fração bruta, o resultado negativo é devido ao fato de que a DQO após a extração foi maior que a DQO da fração bruta. Isso quer dizer que ao invés de parte dos compostos hidrofóbicos presentes no líquido reacional terem se movido para a fase orgânica, parte da fase orgânica foi trazida para a aquosa. As substâncias que apresentam a capacidade de solubilizar orgânicos em água são os surfactantes.

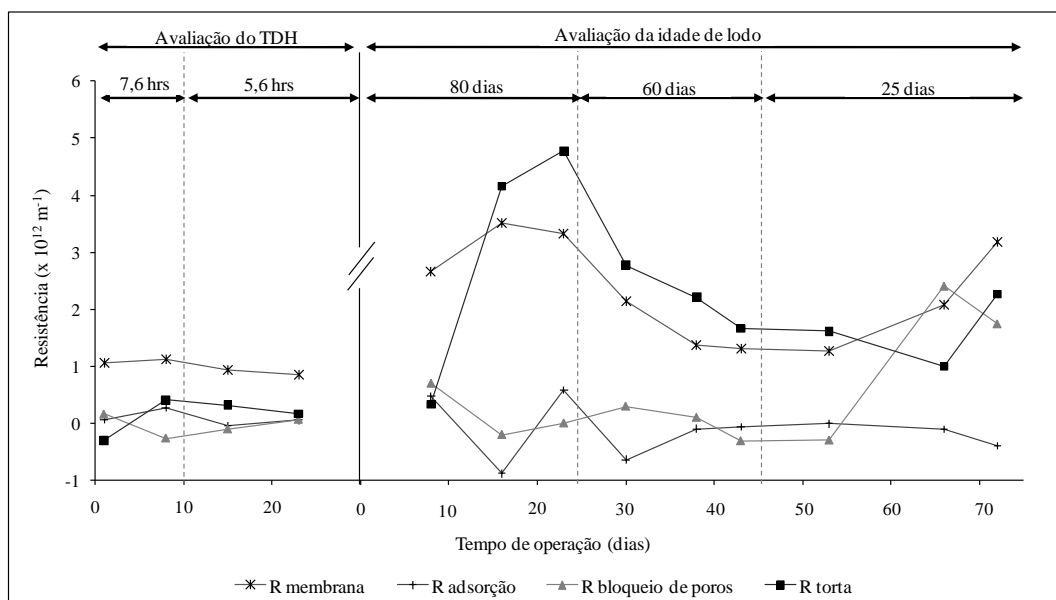
Assim, foi identificado no lodo um composto surfactante ao qual se está atribuindo esses efeitos. Para comprovar sua capacidade de aumento da permeabilidade da membrana, uma solução padrão com concentração de 55 mg/L desse composto foi preparada. A permeabilidade de uma membrana de microfiltração foi medida com água e com a solução de surfactante. A permeabilidade com água foi novamente medida após lavagem do módulo em água corrente e após limpeza química com solução de hipoclorito de sódio 200 ppm e ultrasonificação por 20 minutos. Os resultados são apresentados na Tabela 5.10.

**Tabela 5.10 –Valores de permeabilidade da membrana**

| Condição   | Resultado (L/h.m <sup>2</sup> .bar) |
|--|-------------------------------------|
| Permeabilidade com água inicial                        | 186                                 |
| Permeabilidade com solução de surfactante              | 955                                 |
| Permeabilidade com água após lavagem com água corrente | 261                                 |
| Permeabilidade com água após limpeza química           | 239                                 |

Observa-se que a permeabilidade com a solução de surfactante é 5 vezes superior à permeabilidade inicial da membrana com água, o que corrobora a hipótese de que esse composto pode estar se ligando à estrutura polimérica da membrana e alterando sua hidrofobicidade. O fato de a permeabilidade com água após a lavagem do módulo em água corrente ter reduzido em relação à medida com a solução de surfactante mostra que a maior parte das conexões do surfactante com a membrana ocorre através de ligações fracas. Porém, uma fração dessas ligações pode ter natureza mais permanente, uma vez que mesmo após a limpeza com hipoclorito de sódio a permeabilidade da membrana não retornou a seu valor inicial. Isso justifica o aumento gradual da permeabilidade das membranas do BRM com água. Mais testes estão sendo realizados para averiguar o efeito do surfactante na membrana a longo prazo e as implicações de seu uso em outros lodos.

A Figura 5.30 apresenta a evolução das resistências à filtração (membrana, adsorção, bloqueio de poros e torta). Por motivos de alteração na permeabilidade da membrana e impossibilidade de leitura da vazão através do instrumento utilizado, a pressão empregada para medição dos fluxos durante os testes de resistência não pôde ser sempre a mesma. Os testes de resistência operados durante a etapa de avaliação do TDH foram realizados com pressão de 0,10 bar; os entre os dias 8 e 23 da etapa de avaliação da idade de lodo, 0,20 bar; no dia 30, 0,15 bar; entre os dias 38 e 53, 0,10 e nos dias 66 e 72, 0,15 bar.



**Figura 5.30** – Evolução das resistências da membrana, da adsorção, de bloqueio de poros e da torta

Verifica-se uma grande alteração na resistência da membrana durante o tempo de operação ocasionada pelas mudanças na permeabilidade com água da membrana vistas na Figura 5.28. Observa-se também que muitas vezes as resistências devido à adsorção, ao bloqueio de poros e à torta tiveram valores negativos. Isso é devido ao fato de que para esses pontos as vazões medidas com água após adsorção e bloqueio de poros e com lodo foram superiores à vazão medida inicialmente com água para a membrana limpa. Assim, reforça-se a hipótese de que um composto presente no lodo tem a capacidade de adsorver na superfície da membrana e alterar sua hidrofobicidade e, conseqüentemente, sua permeabilidade. O fato de em que alguns dias em que foi realizado o teste o valor da resistência devido à adsorção teve um valor positivo e a devido ao bloqueio de poros teve um valor negativo mostra que o efeito de adsorção do composto surfactante é dependente do tempo de contato entre a membrana e o lodo.

A presença desses valores negativos dificulta a interpretação do gráfico apresentado na Figura 5.30, uma vez que o resultado negativo obtido para uma das resistências influencia os seguintes, como pode averiguado pelas equações apresentadas no item 4.5.2.2. Além disso, não se pode afirmar se as variações encontradas se devem a alterações na intensidade do efeito de aumento da permeabilidade da membrana ou a reais alterações nas características do meio que propiciariam maior ou menor incrustação devido à adsorção, bloqueio de poros e

torta. Assim, infelizmente, nenhuma conclusão pode ser feita em relação à evolução das resistências.

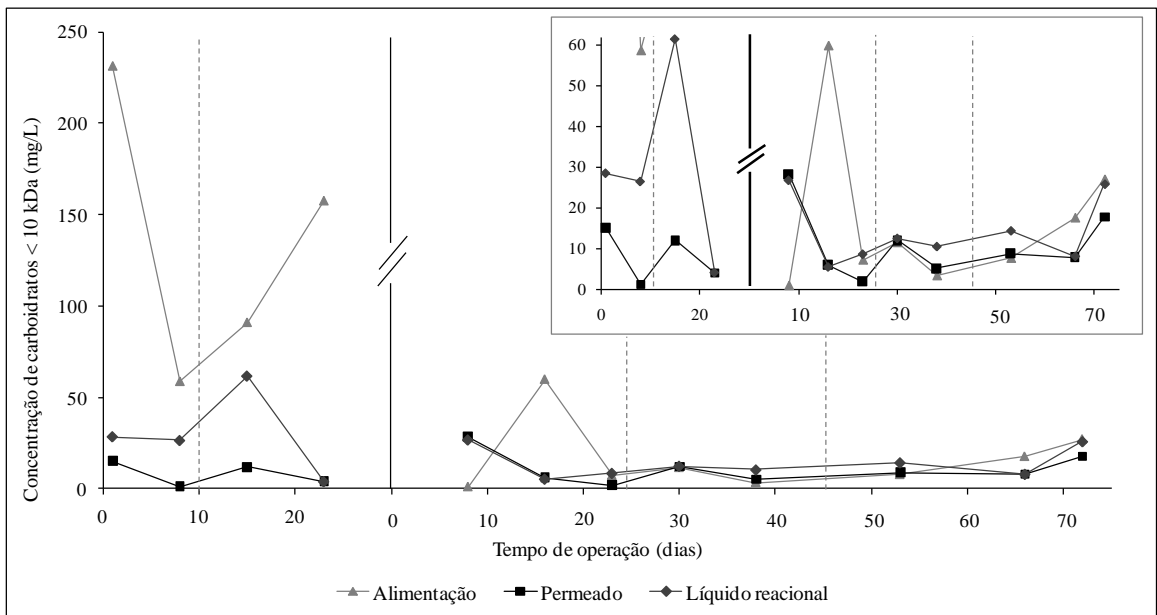
Pode-se afirmar com segurança apenas que a resistência devido à formação de torta foi mais intensa na etapa de avaliação da idade do lodo que na etapa de avaliação do TDH, o que, conforme já mencionado, se deve à aeração entre fibras. Também pode-se notar que a resistência da torta foi inferior a da membrana durante a etapa de avaliação do TDH e que, para a maior parte dos pontos, verifica-se um comportamento contrário para a etapa de avaliação da idade de lodo. Isso também justifica a menor queda de permeabilidade e maior estabilidade no primeiro período em relação ao segundo.

O fato de o perfil de variação da resistência devido à formação de torta se assemelhar ao da resistência da membrana pode estar associado a alterações na hidrofobicidade do material da membrana. Como acredita-se que o surfactante aja tornando a superfície da membrana mais hidrofílica, é possível que isso também ocasione menor deposição de material hidrofóbico, SMP e EPS sobre a membrana, fazendo assim com que a torta formada se ligue mais fracamente à membrana e possua, portanto, menor potencial incrustante.

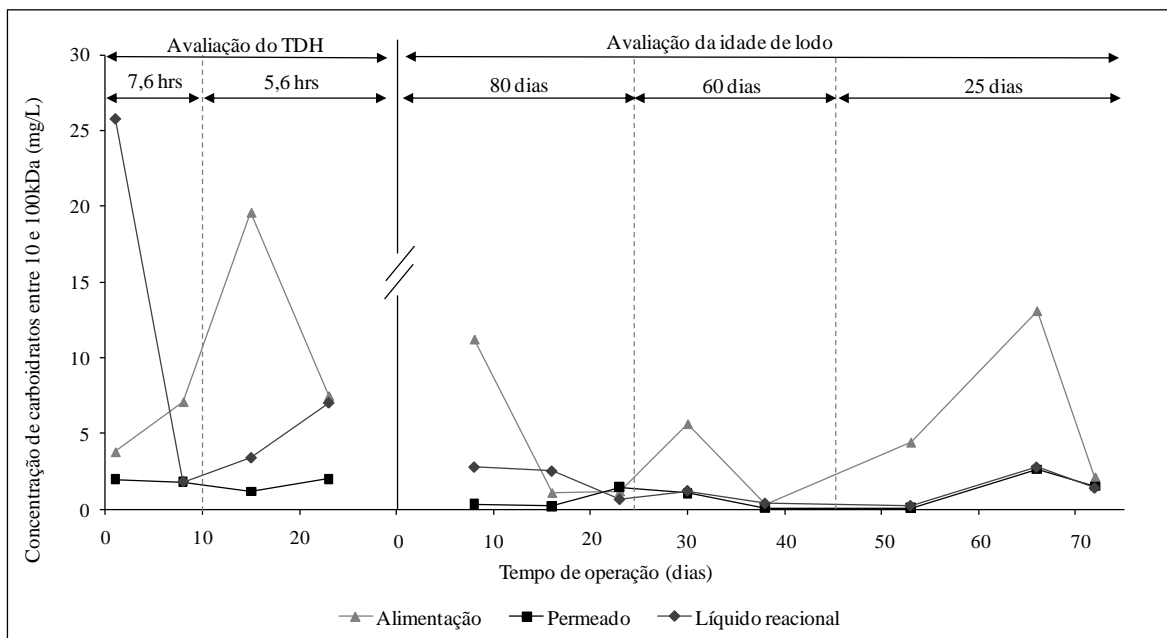
Dessa forma, com base nos resultados dos testes de investigação da incrustação, principalmente de quantificação de SMP e EPS e medida de fluxo crítico, a idade de lodo de 60 dias é escolhida como a ótima. Nessa condição, observou-se que o fluxo crítico atingiu seu maior valor. Além disso, foi averiguado que a manutenção da biomassa por longos períodos no reator pode ocasionar um aumento na concentração de EPS. Tal fato também ocorreu quando a idade de lodo aplicada foi de 25 dias.

### **5.3.3 Investigação dos mecanismos de remoção de poluentes**

Na Figura 5.31 são apresentados os resultados de distribuição de massa molar da alimentação, do permeado e do líquido reacional em termos de carboidratos. Pede-se atenção para o fato de que os eixos possuem escalas diferentes.

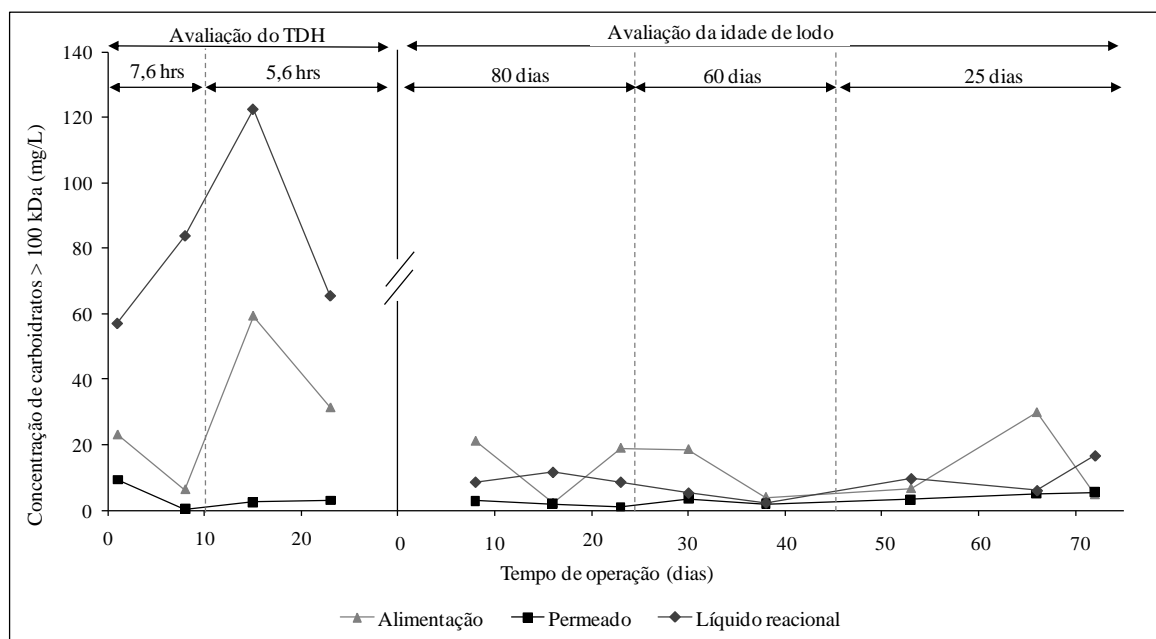


(a)



(b)





(c)

**Figura 5.31** – Concentrações de carboidratos (a) menor 10 kDa, (b) entre 10 e 100 kDa e (c) maior que 100 kDa da alimentação, do permeado e do líquido reacional do BRM

Pode-se averiguar uma elevada concentração total de carboidratos na alimentação recebida durante a avaliação do TDH. Conforme já indicado na etapa de caracterização do efluente, nesse período a maior concentração dessa classe de substâncias se encontrava na fração menor que 10 kDa. Entretanto, o efluente utilizado durante a etapa de avaliação da idade de lodo ótima apresentava menor concentração de carboidratos totais e uma divisão mais homogênea entre as frações menor que 10 kDa e maior que 100 kDa. Essa alteração pode estar relacionada a mudanças sazonais comuns às fábricas de produtos lácteos e à uma melhor gestão da produção evitando perdas de matérias primas e produtos na empresa.

Observa-se que houve uma boa remoção biológica dos carboidratos menores que 10 kDa, dado que a concentração no líquido reacional se encontrava menor que na alimentação. O fato de a concentração de carboidratos nessa fração ter valor inferior para o permeado do BRM que para o líquido reacional indica que a membrana foi capaz de reter parte desses compostos que não foram biodegradados. Uma vez que os poros da membrana têm tamanho médio de 0,5  $\mu\text{m}$ , moléculas com tamanho menor que 10 kDa não deveriam ser retidas. Essa retenção pode então ser justificada por dois mecanismos: formação de uma membrana secundária ou membrana dinâmica constituída de microrganismos e substâncias *gellike* (FAN e HUANG, 2002); e biodegradação através da camada de biofilme formada sobre a superfície da

membrana polimérica (CHOI e NG, 2008). Pode ser mostrado, assim, que, conforme anteriormente constatado por outros autores (SHIN e KANG, 2003; KANG *et al.*, 2007; CHOI e NG, 2008), a formação desse biofilme ou membrana dinâmica, apesar de ocasionar aumento da resistência à filtração, contribui para uma maior eficiência do processo.

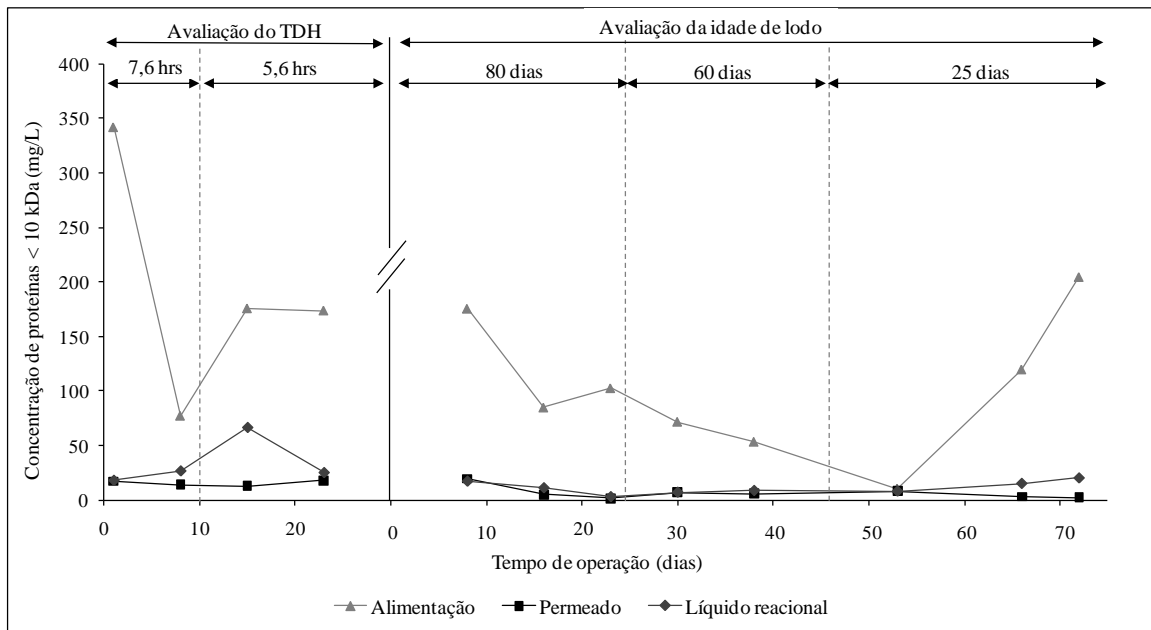
É importante frisar que não há, entretanto, um acúmulo dos compostos retidos no BRM, uma vez que não é observado um perfil crescente na concentração do líquido reacional. O que ocorre é que o tempo de detenção dessas substâncias no reator passa a ser maior que o tempo de detenção hidráulica (VOGELPOHL, 2000). Dessa forma, compostos lentamente biodegradáveis ou recalcitrantes podem permanecer no sistema até que os microrganismos presentes no lodo desenvolvam a capacidade de degradá-los (FARIZOGLU e KESKINLER, 2006).

Analisando o gráfico de concentração de carboidratos maiores que 100 kDa nota-se que a concentração no líquido reacional é bastante superior à da alimentação, principalmente durante a etapa de avaliação do melhor TDH, o que indica a produção SMP e EPS que são compostos típicos de alta massa molar (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2010 b). De acordo com Jarusutthirak e Amy (2007) e Liang *et al.* (2007), os SMP são os principais constituintes dos efluentes tratados por processos biológicos. Entretanto esses compostos de alta massa molar foram eficientemente retidos pela membrana dinâmica, propiciando a geração de um permeado com baixas concentrações de carboidratos.

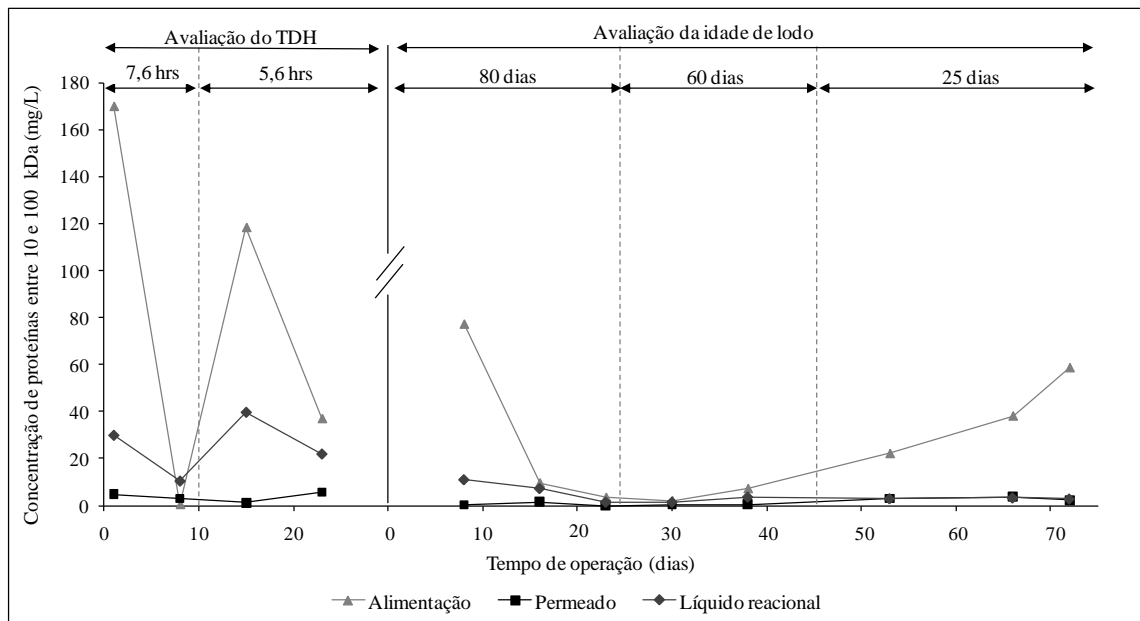
Observa-se também que as concentrações das três frações de carboidratos no líquido reacional durante a etapa de avaliação da idade do lodo foram inferiores às concentrações obtidas durante a etapa de avaliação do TDH, estando muito próximas aos valores encontrados para o permeado. Isso provavelmente se deve à menor concentração de carboidratos na alimentação e à aclimatação da biomassa a compostos lentamente biodegradáveis do efluente, aos SMP e às EPS.

Por outro lado, poderia se esperar que a retenção pela membrana na etapa de avaliação da idade de lodo fosse maior, uma vez que a incrustação foi mais intensa, entretanto isso não foi observado. Choi e Ng (2008) mostraram que, para o BRM por eles estudado, quanto maior a incrustação, maior a retenção de compostos do líquido reacional. Todavia, o inesperado resultado obtido no presente estudo pode estar relacionado às limpezas frequentes, que não permitiam a manutenção da membrana dinâmica e do biofilme por tempos prolongados.

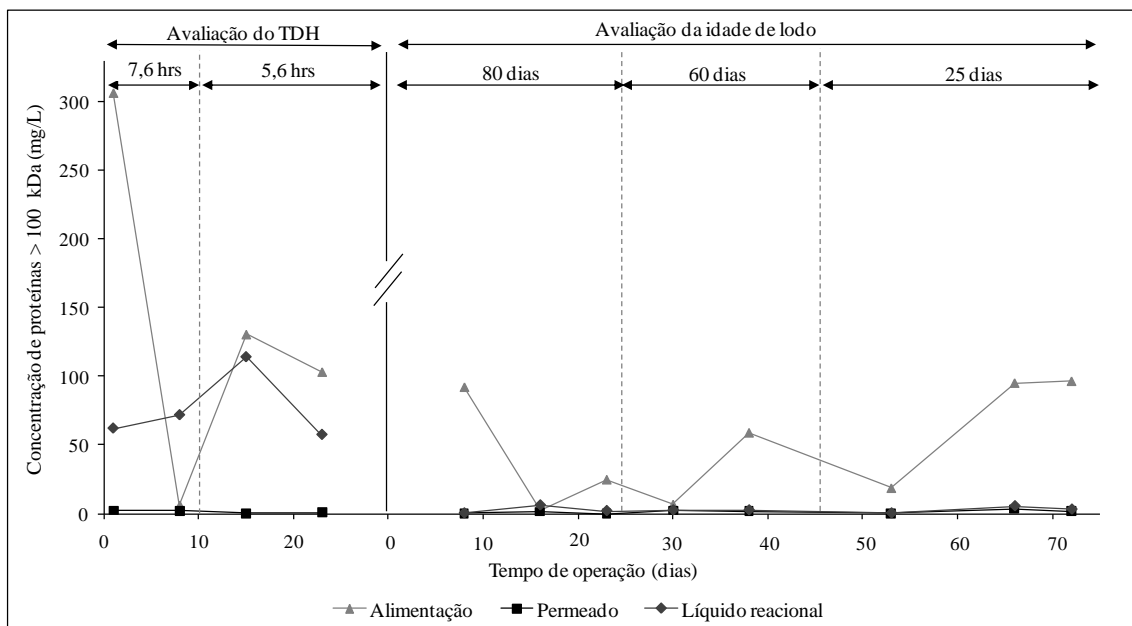
Na Figura 5.32 são apresentados os resultados de distribuição de massa molar da alimentação, do permeado e do líquido reacional em termos de proteínas. Mais uma vez, pede-se atenção para o fato de que os eixos y possuem escalas diferentes.



(a)



(b)



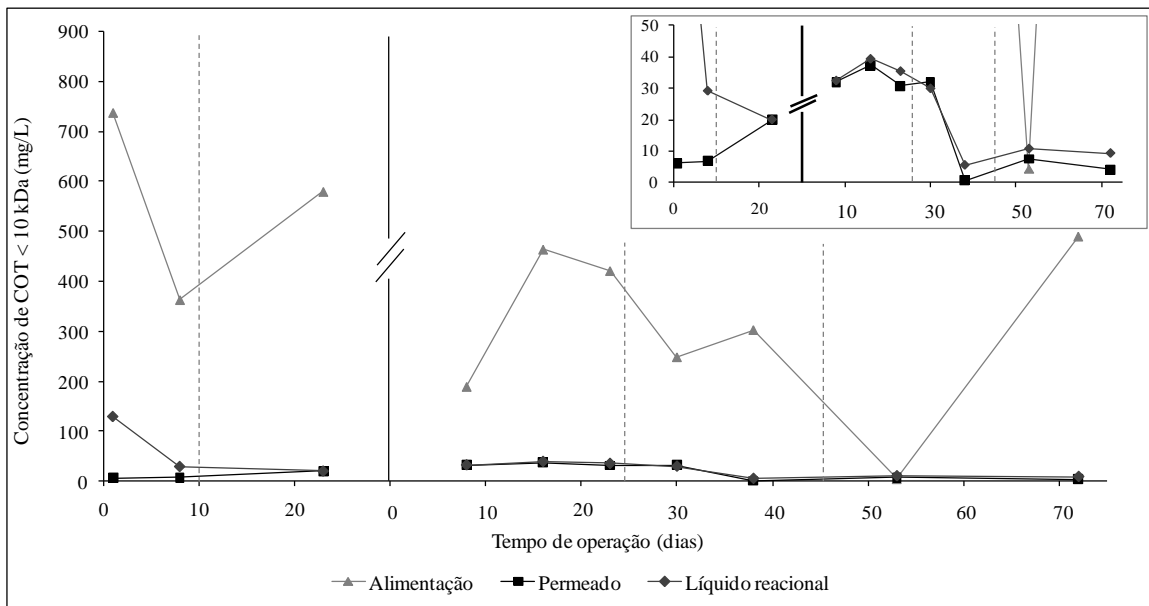
(c)

**Figura 5.32** – Concentrações de proteínas (a) menor 10 kDa, (b) entre 10 e 100 kDa e (c) maior que 100 kDa da alimentação, do permeado e do líquido reacional do BRM

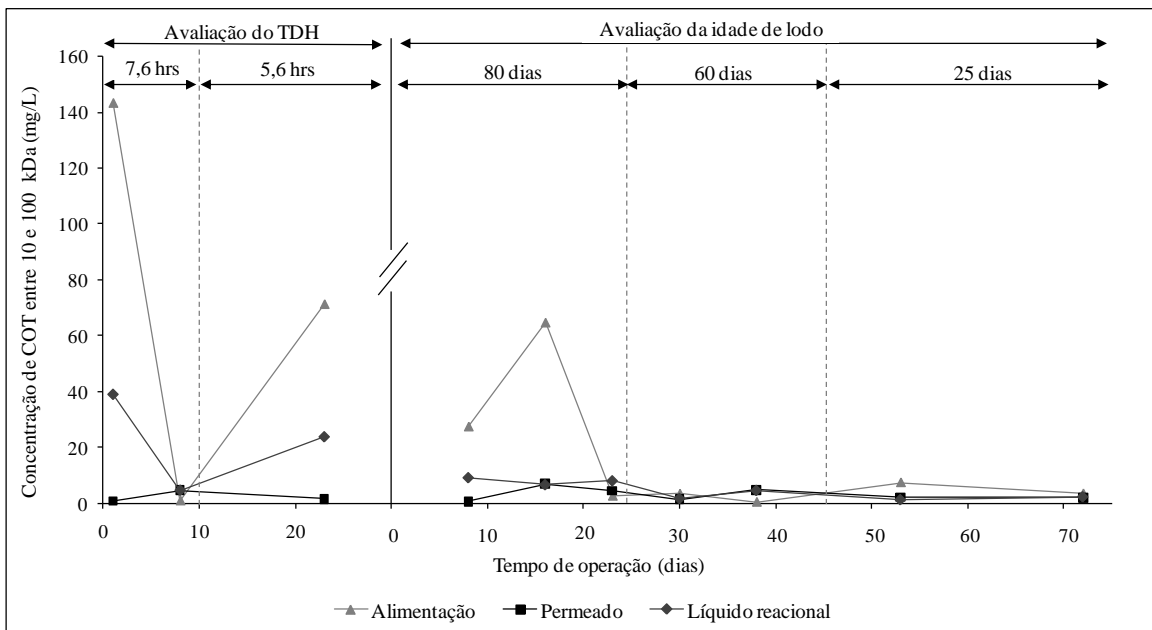
Há uma melhor distribuição de proteínas na alimentação entre as três faixas de massa molar avaliadas, embora a fração menor que 10 kDa seja em média a mais expressiva. Nesse caso, houve uma menor disparidade entre as concentrações dos efluentes recebidos durante a primeira e a segunda etapas de operação.

Observa-se que os perfis das concentrações de proteínas da alimentação, do permeado e do líquido reacional menor que 10 kDa se assemelham aos de carboidratos, principalmente para a primeira etapa de operação. Da mesma maneira, pode-se perceber que a membrana apresenta um papel essencial na produção de um permeado com boa qualidade, retendo parte dos compostos das três frações dissolvidos no líquido reacional. Nota-se que durante todo o tempo de operação houve uma boa remoção biológica das proteínas de baixa massa molar e que durante a etapa de avaliação da melhor idade de lodo houve elevada biodegradação inclusive dos compostos maiores que 100 kDa, o que mostra mais uma vez a melhor aclimação do lodo.

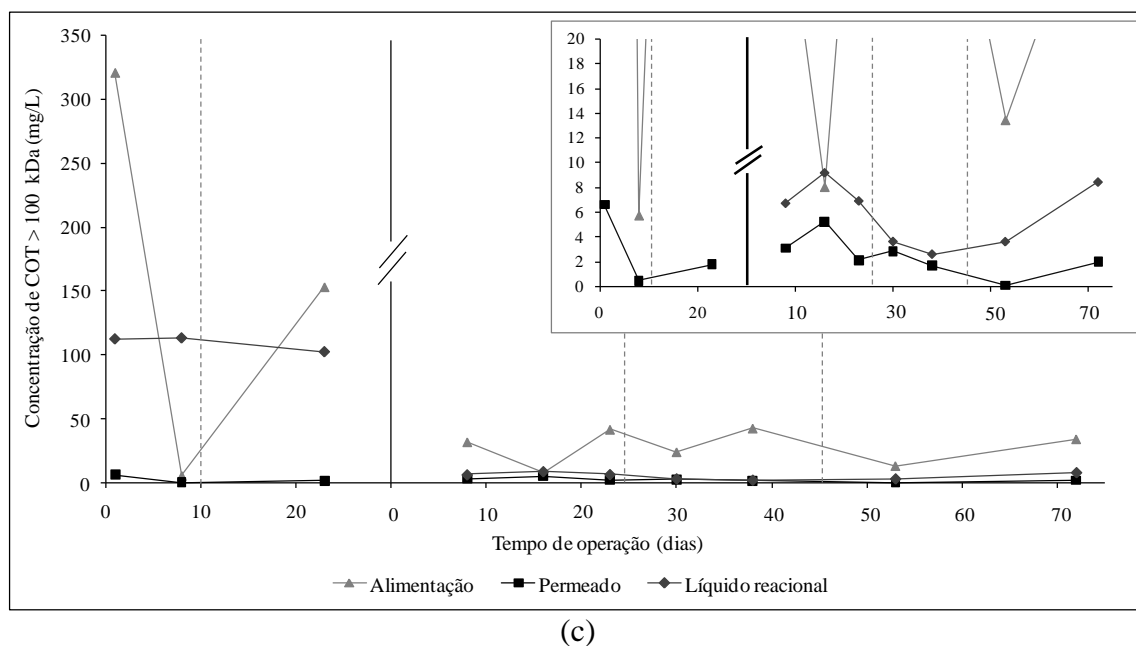
A distribuição de massa molar em termos de COT é mostrada na Figura 5.33.



(a)



(b)

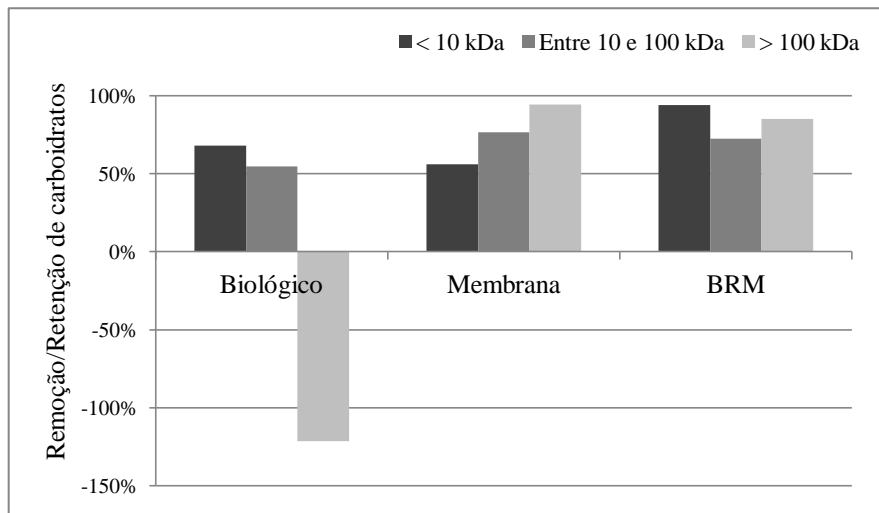


**Figura 5.33** – Concentrações de COT (a) menor 10 kDa, (b) entre 10 e 100 kDa e (c) maior que 100 kDa da alimentação, do permeado e do líquido reacional do BRM

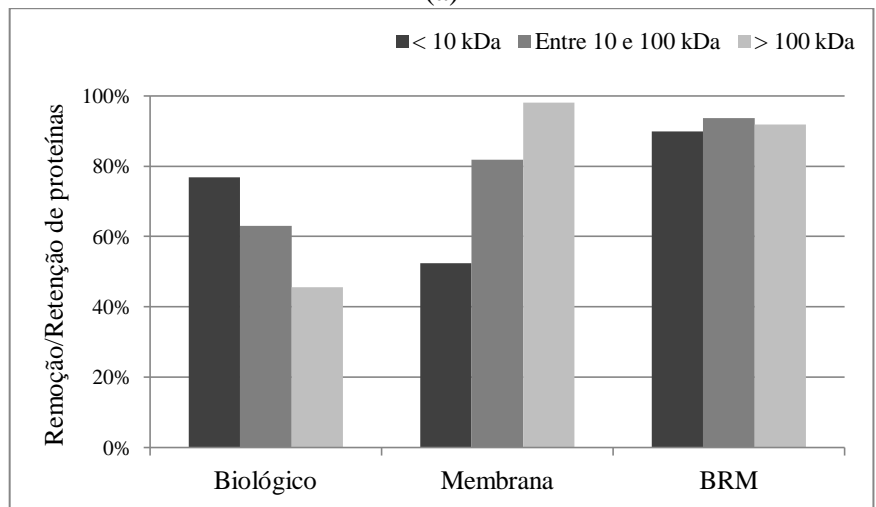
Os perfis das três frações de massa molar da alimentação são semelhantes aos observados para proteínas, indicando que uma fração considerável do COT do efluente se deve à presença de proteínas. A redução da concentração de COT menor que 10 kDa do líquido reacional durante a etapa de avaliação da idade de lodo ótima acompanha o decaimento dos SMP em termos de COT observado na Figura 5.24 e provavelmente se deve à aclimação da biomassa. Mais uma vez, nota-se que os compostos de baixa massa molar são mais facilmente biodegradados e que a membrana apresenta boa capacidade de retenção, principalmente de compostos de alta massa molar.

Assim, a importância da membrana para a eficiência e a estabilidade do processo pode ser observada nas três Figuras anteriores, onde fica claro que independentemente das oscilações da alimentação, das alterações nas eficiências de remoção biológica e da presença de SMP e EPS no líquido reacional, o permeado apresentou excelente qualidade.

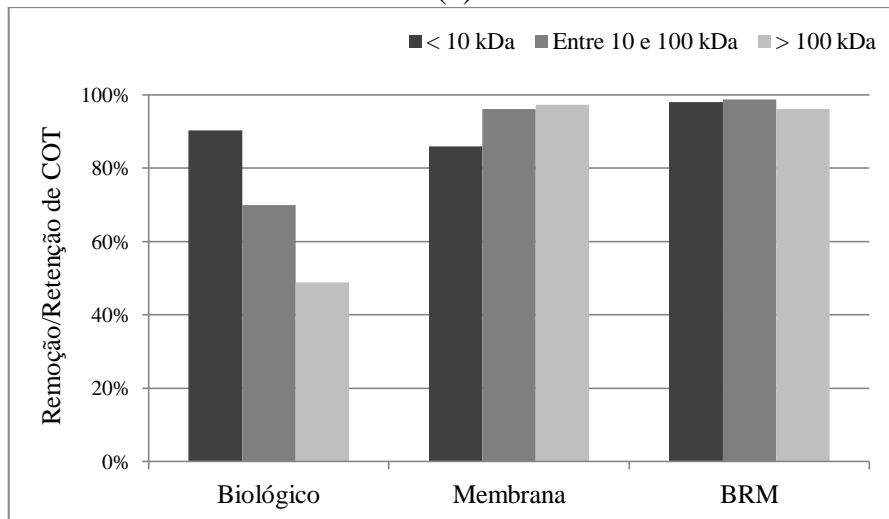
As médias da eficiência de remoção biológica, da retenção pela membrana e da eficiência global do BRM para as três frações de carboidratos, proteínas e COT analisadas durante a etapa de avaliação do TDH são apresentadas na Figura 5.34.



(a)



(b)



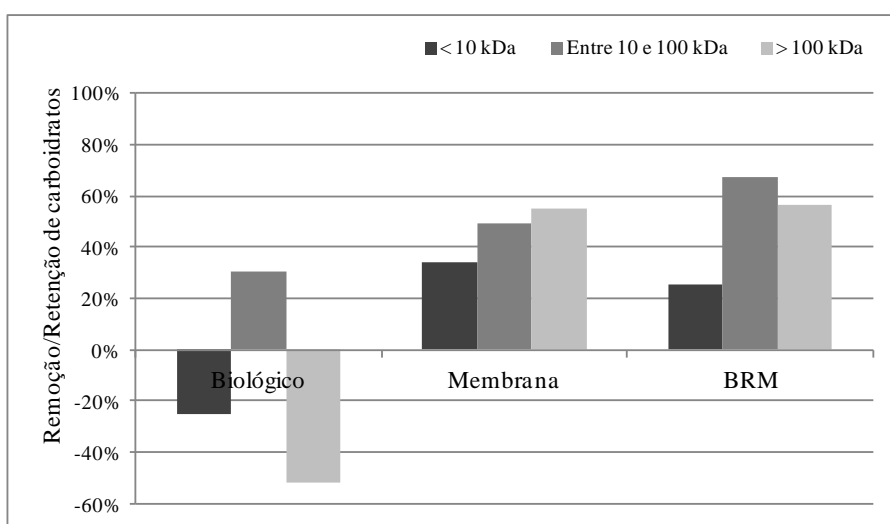
(c)

**Figura 5.34** – Valores médios de remoção biológica, retenção pela membrana e remoção global do BRM para as frações menor que 10 kDa, entre 10 e 100 kDa e maior que 100 kDa de (a) carboidratos, (b) proteínas e (c) COT para a operação durante a avaliação do melhor TDH

Observa-se que o sistema biológico foi eficiente para a degradação apenas da fração menor que 10 kDa de carboidratos e proteínas, que de acordo com a literatura consiste na fração mais rapidamente biodegradável (SONNENBERG *et al.*, 1995). A degradação das outras duas frações, entre 10 e 100 kDa e maior que 100 kDa, é significativamente menor. Ademais, pode ser observado que para a fração de carboidratos maior que 100 kDa há inclusive remoção negativa, ou seja, a concentração no efluente tratado é maior que no efluente bruto. Isso ocorre pois, além de essa fração ser mais dificilmente biodegradada, há produção de SMP e EPS pela biomassa constituinte do lodo.

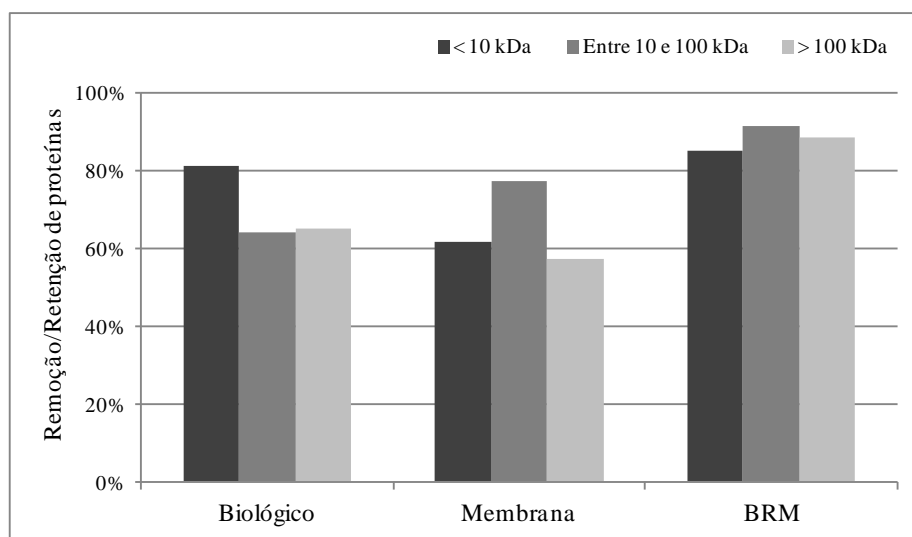
Em contrapartida, a membrana se mostrou eficiente para a retenção de compostos de todos os tamanhos, principalmente para os de alta massa molar. Conforme discutido anteriormente, a retenção de compostos de baixa massa molar por uma membrana de microfiltração só é justificada pela formação de uma membrana dinâmica sobre a superfície da membrana polimérica e/ou pela biodegradação dos compostos através do biofilme. A membrana dinâmica ou biofilme são mais densos e mais propensos a adsorção que seu suporte, sendo assim, responsável pela retenção de grande parte de compostos de baixa massa molar que passariam pelos poros da membrana polimérica.

As eficiências médias de remoção biológica, da retenção pela membrana e da eficiência global do BRM para as três frações de carboidratos, proteínas e COT analisadas durante a etapa de avaliação da idade de lodo são apresentadas na Figura 5.35.

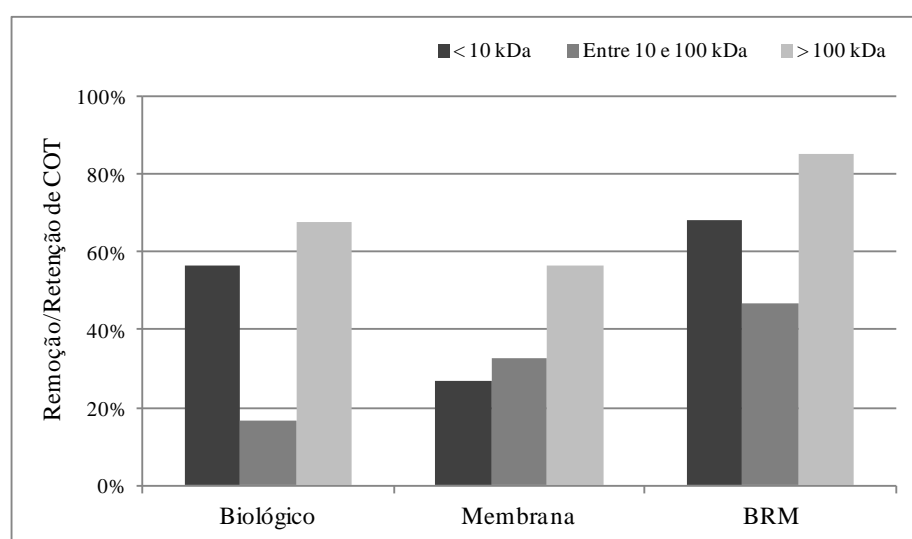


(a)





(b)



(c)

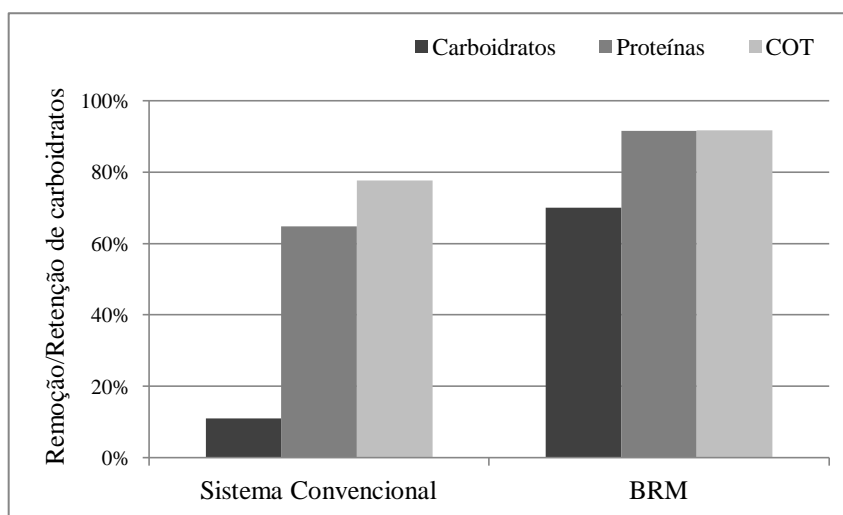
**Figura 5.35** – Valores médios de remoção biológica, retenção pela membrana e remoção global do BRM para as frações menor que 10 kDa, entre 10 e 100 kDa e maior que 100 kDa de (a) carboidratos, (b) proteínas e (c) COT para a operação durante a avaliação da melhor idade de lodo

É observado que há uma geração de carboidratos de massa molar menor que 10 e maior que 100 kDa pela biomassa, o que pode ser visto através das remoções negativas obtidas para essas duas frações. A fração de alta massa molar corresponde à produção de produtos metabólicos, enquanto a fração de baixa massa molar pode ter sido gerada através da hidrólise de compostos maiores, tanto provenientes do próprio efluente quanto produzidos pela biomassa, que não tiveram sua degradação finalizada ou através da produção de SMP de baixa massa molar (SHIN e KANG, 2003). A remoção global de carboidratos nessa etapa foi

inferior a da etapa de avaliação do TDH por influência, principalmente, da menor retenção da membrana pelos motivos já expostos.

As remoções biológicas de proteínas e COT maiores que 100 kDa foram superiores às obtidas durante a etapa de avaliação do TDH, como consequência da menor produção de SMP e EPS, devido a menor concentração de biomassa no reator, e da maior aclimação do lodo. O fato de as eficiências de remoção biológica não terem sofrido grande decaimento mesmo com a menor quantidade de microrganismos presentes também corrobora essa última constatação. As retenções da membrana, embora elevadas, tiveram valores menores que os obtidos na etapa anterior, ocasionando em menores eficiências globais do BRM.

Mais uma vez, ressalta-se a importância da membrana para que os BRMs apresentem maiores eficiências que os sistemas convencionais. Além de permitir a retenção completa de biomassa e a operação com idades de lodo e concentração de SSV maiores, a membrana presente nos BRMs ainda pode contribuir com a retenção de compostos que não foram biodegradados. Reforça-se que nos processos biológicos convencionais a qualidade do efluente tratado é inferior ou no máximo equivalente a do líquido reacional, já que os decantadores secundários, quando presentes, removem apenas a biomassa suspensa e não compostos solúveis. A título de comparação, na Figura 5.36 são apresentadas as eficiências de remoção médias do BRM e as que poderiam ser obtidas caso um reator biológico operando nas mesmas condições do BRM fosse acoplado a um decantador secundário. As eficiências do reator sem membranas foram calculadas considerando-se as concentrações da alimentação e do líquido reacional. Fica evidente a superioridade dos sistemas com membranas.



**Figura 5.36** – Eficiências de remoção de carboidratos, proteínas e COT do BRM e de um sistema biológico sem membranas hipotético

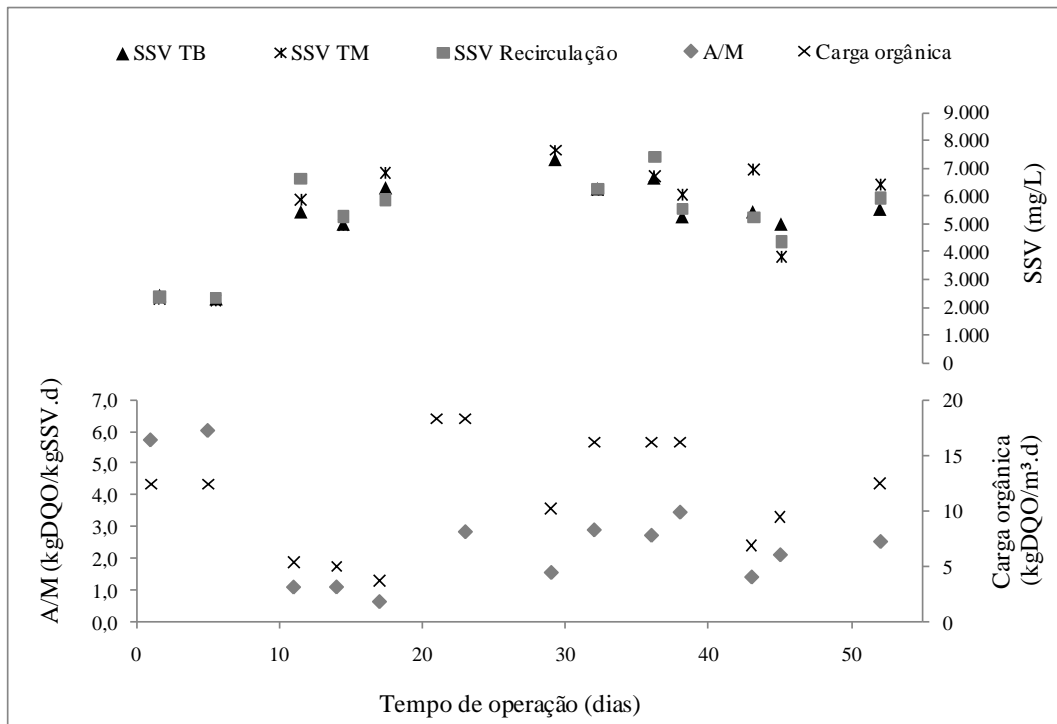
#### **5.4 Operação do BRM – Comparação do desempenho das duas configurações**

Os dois BRMs com as duas configurações avaliadas (módulo de membranas submerso convencional e módulo de membranas submerso em tanque externo com configuração que permite a decantação parcial do lodo) foram operados paralelamente recebendo essencialmente o mesmo efluente como alimentação. As condições de operação foram aquelas determinadas na etapa de avaliação das melhores condições do sistema: TDH de 5,6 e idade de lodo de 60 dias.

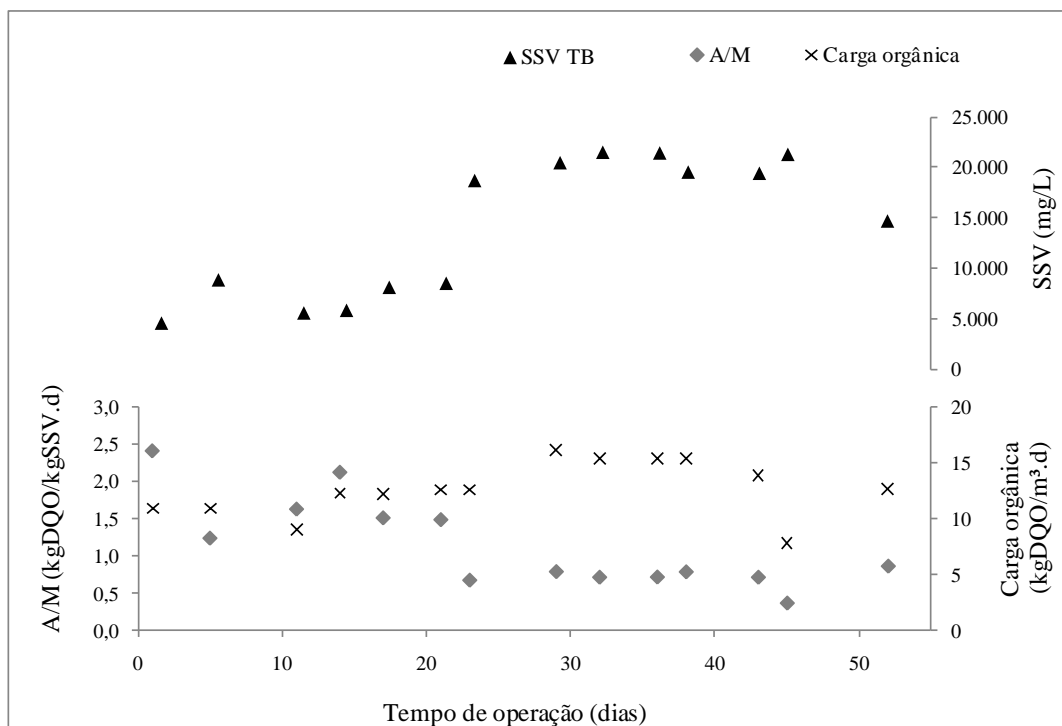
O lodo utilizado na etapa anterior teve de ser descartado devido ao surgimento de uma grande quantidade de vermes. Assim, os reatores foram novamente inoculados com o lodo do reator de lodos ativados da empresa fornecedora do efluente. Como a concentração de sólidos no inóculo era baixa, os reatores operaram sem descarte de lodo até o 25º dia de operação, para permitir o crescimento da biomassa. A partir dessa data, iniciou-se o descarte de 65 mL de lodo por dia, proporcionando uma idade de lodo de 60 dias.

A concentração de biomassa quantificada como sólidos suspensos voláteis, a relação entre alimento e microrganismo e a carga orgânica nos dois reatores durante o período de operação são apresentadas na Figura 5.37. No caso do BRM com nova configuração, foram coletadas e quantificadas amostras de lodo em três diferentes regiões do reator: tanque biológico (TB),

tanque de membrana (TM) próximo à região onde é inserido o módulo e linha de recirculação de lodo do TM para o TB.



(a)



(b)

**Figura 5.37** – Concentração de SSV no lodo, relação A/M e carga orgânica dos BRMs (a) com nova configuração e (b) com configuração convencional de módulo de membranas submerso ao tanque biológico

Verifica-se que as concentrações de sólidos nas três regiões do BRM com nova configuração eram bastante semelhantes. Esperava-se que a concentração próxima a membrana fosse menor, devido à decantação parcial do lodo no TM, porém isso não pôde ser observado. Isso provavelmente se deve à baixa sedimentabilidade típica de lodos que recebem efluentes de laticínios (CAMMAROTA e FREIRE, 2006) e à elevada carga orgânica aplicada no reator (média de 13,3 kgDQO/m<sup>3</sup>.d), que também contribui para uma redução ainda maior da sedimentabilidade (ARTIGA *et al.*, 2005). Outra causa para a biomassa não ter decantado no TM pode estar relacionada a possíveis problemas no dimensionamento do tanque, que operava com taxa de aplicação hidráulica de 0,82 m<sup>3</sup>/h.m<sup>2</sup> e taxa de aplicação de sólidos média de 4,5 kgSSV/h.m<sup>2</sup>. Apesar de esses valores estarem dentro das faixas médias de 0,67-1,33 m<sup>3</sup>/h.m<sup>2</sup> e 4,0-6,0 kg/h.m<sup>2</sup> recomendadas para decantadores secundários de lodos ativados que tratam esgotos doméstico (VON SPERLING, 2005), eles podem não ser adequados para o lodo que recebe o efluente de laticínios em questão. Contudo, reforça-se que o tanque não foi dimensionado para que houvesse a decantação total do lodo, uma vez que o objetivo era apenas reduzir a concentração de sólidos suspensos próximos a membrana. Portanto, como não ocorreu a esperada decantação do lodo no BRM com nova configuração, na realidade o mesmo operou como um BRM com módulo de membranas submerso externo ao tanque biológico convencional.

Nota-se que inicialmente a concentração de SSV em ambos os reatores estava baixa, devido à reduzida concentração de sólidos no lodo utilizado como inóculo. A concentração inicial do BRM com nova configuração estava um pouco inferior a do reator com configuração convencional devido a perdas de lodo por derramamento durante ajustes no sistema de recirculação. Entretanto, depois de 5 dias de operação, a concentração no reator com configuração convencional já havia alcançado 8.800 mgSSV/L, enquanto que no reator com nova configuração esse valor ainda estava abaixo de 3.000 mg/L. Assim, no 8º dia de operação optou-se por juntar os lodos dos dois reatores e redistribuí-los.

Após essa redistribuição, a concentração de lodo no BRM com nova configuração alcançou valores médios de 5.500 mgSSV/L e se manteve aproximadamente constante. O lodo do BRM

com configuração convencional sofreu crescimento até o 23º dia de operação, a partir de quando pôde ser observado uma estabilização em concentrações próximas a 20.000 mgSSV/L. Como ambos os BRMs operavam com a mesma vazão e recebiam o mesmo efluente como alimentação, essa grande diferença no crescimento da biomassa só pode ser justificada pelo atrito causado pelas bombas de recirculação no lodo do BRM com nova configuração. Aparentemente, esse atrito causava estresse à biomassa e interferia fortemente no seu crescimento. Le-Clech *et al.* (2005) mostraram que a concentração de lodo em um BRM pressurizado era 10 a 27% menor que em um BRM submerso operando sob as mesmas condições. Porém, no sistema aqui estudado, essa diferença foi bastante superior.

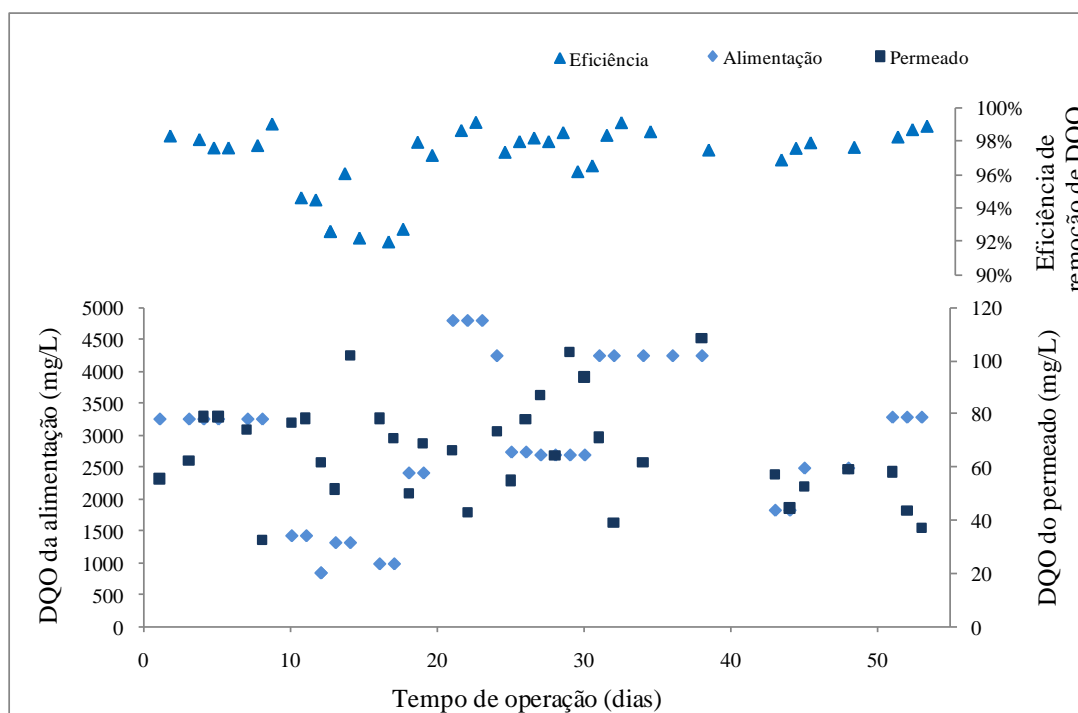
Dessa forma, aconselha-se que no futuro a avaliação do desempenho dessa nova configuração de BRM seja feita em relação à configuração de biorreator com membranas submersas em um tanque externo com configuração convencional, para que os efeitos de atrito no crescimento da biomassa sejam semelhantes para os dois BRMs e o número de variáveis interferentes seja reduzido.

Para a relação A/M no BRM com nova configuração, observa-se que no início da operação, quando a concentração de biomassa no reator estava baixa, valores bastante altos foram atingidos, em torno de 6 kgDQO/kgSSV.d. Pouco tempo após a redistribuição dos lodos nos reatores, a concentração de lodo se estabilizou e as posteriores alterações na relação A/M ocorreram devido a mudanças na concentração de DQO da alimentação e conseqüentemente na carga orgânica recebida. Entre o 10º e 20º dias de operação, quando o efluente alimentado no reator apresentou baixas concentrações de DQO, a relação A/M atingiu os menores valores obtidos durante essa etapa de operação, próximos a 1,0 kgDQO/kgSSV.d, valores esses que ainda podem ser considerados elevados para BRMs. Após esse período, a relação A/M variou entre 3,47 e 1,44 kgDQO/kgSSV.d, apresentando grande oscilação. Como na etapa de avaliação da idade de lodo, essa oscilação não trouxe prejuízos à eficiência do BRM, como será mostrado em seguida, apontando a boa capacidade desses sistemas em absorver alterações.

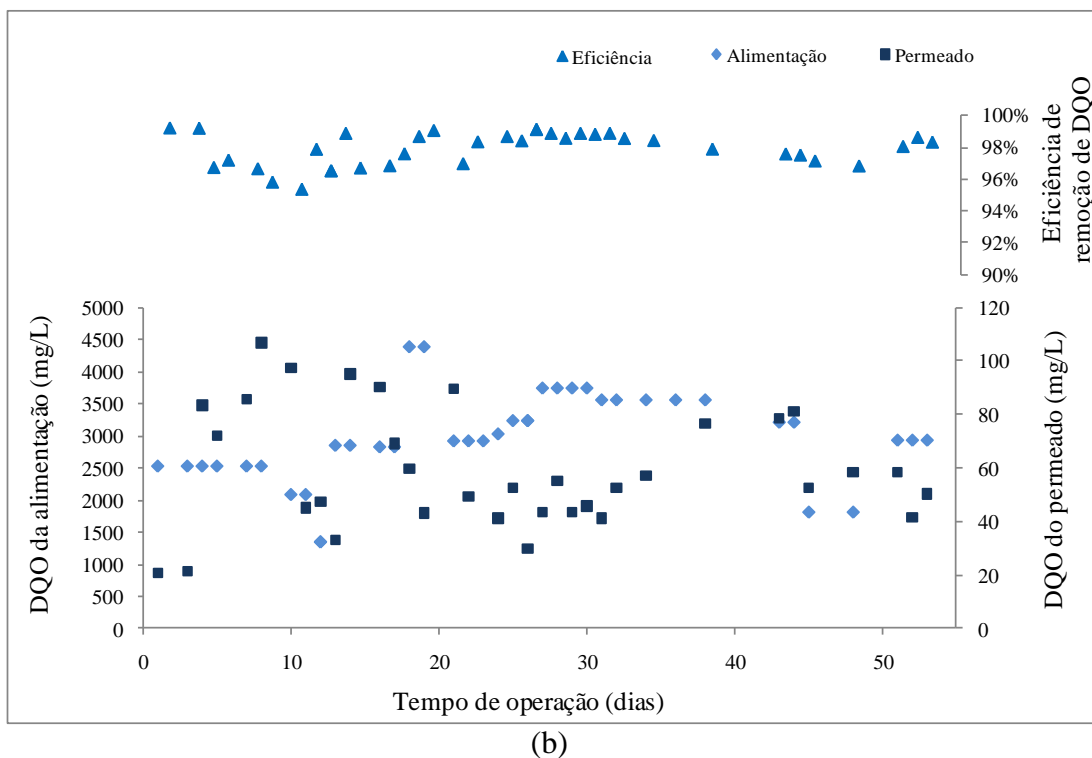
Para o BRM com configuração convencional, a relação A/M apresentou um comportamento mais bem definido. No início da operação, os valores de A/M para esse BRM foram mais elevados, com média de 1,7 kgDQO/kgSSV.d. Porém após a estabilização da concentração da biomassa em valores próximos a 20.000 mgSSV/L, a partir do 23º dia de operação, a relação

A/M caiu para valores próximos a 0,7 kgDQO/kgSSV.d e estabilizou-se. Como a concentração de microrganismos nesse BRM sempre esteve maior que a do novo BRM, a relação A/M sempre atingiu valores menores.

A Figura 5.38 apresenta os valores de DQO da alimentação e do permeado dos dois BRMs avaliados e as respectivas eficiências de remoção. Pede-se atenção ao fato de que os eixos de concentração da alimentação e do permeado são distintos.



(a)



**Figura 5.38** – Concentração de DQO da alimentação e do permeado dos BRMs (a) com nova configuração e (b) com configuração convencional de módulo de membranas submerso ao tanque biológico e respectivas eficiências de remoção

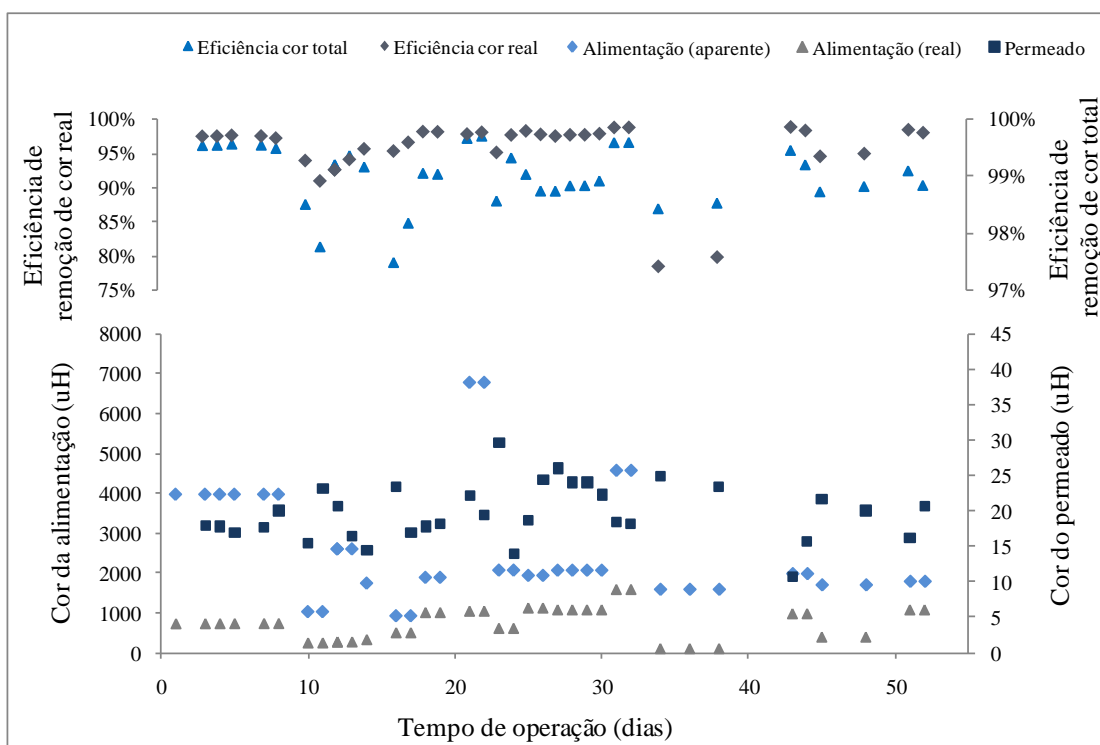
Podem ser observados que ambos os BRMs apresentaram elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica em termos de DQO. As concentrações de DQO do permeado do BRM com nova configuração oscilaram entre 108 e 32 mg/L, e do permeado do BRM convencional, entre 120 e 21 mg/L. Nota-se que no início da operação, havia uma maior oscilação na concentração de DQO do permeado, sendo que após o 40º dia, o sistema tendeu a estabilização. Isso pode estar relacionado à aclimação inicial da biomassa ao BRM e às condições do efluente e a própria estabilização da concentração de lodo nos reatores.

Apesar de terem sido usados efluentes provenientes de uma mesma coleta para alimentação dos BRMs, nota-se que a concentração de DQO na alimentação de ambos apresentou diferenças. Isso ocorreu porque os tanques de alimentação dos dois BRMs tinham volumes diferentes. Enquanto o volume do tanque de alimentação do BRM com nova configuração era de 43 L, o do BRM convencional era de apenas 13 L. Por esse motivo, o tempo de permanência do efluente em cada tanque era diferente, o que podia ocasionar maior ou menor decantação e/ou degradação do efluente.

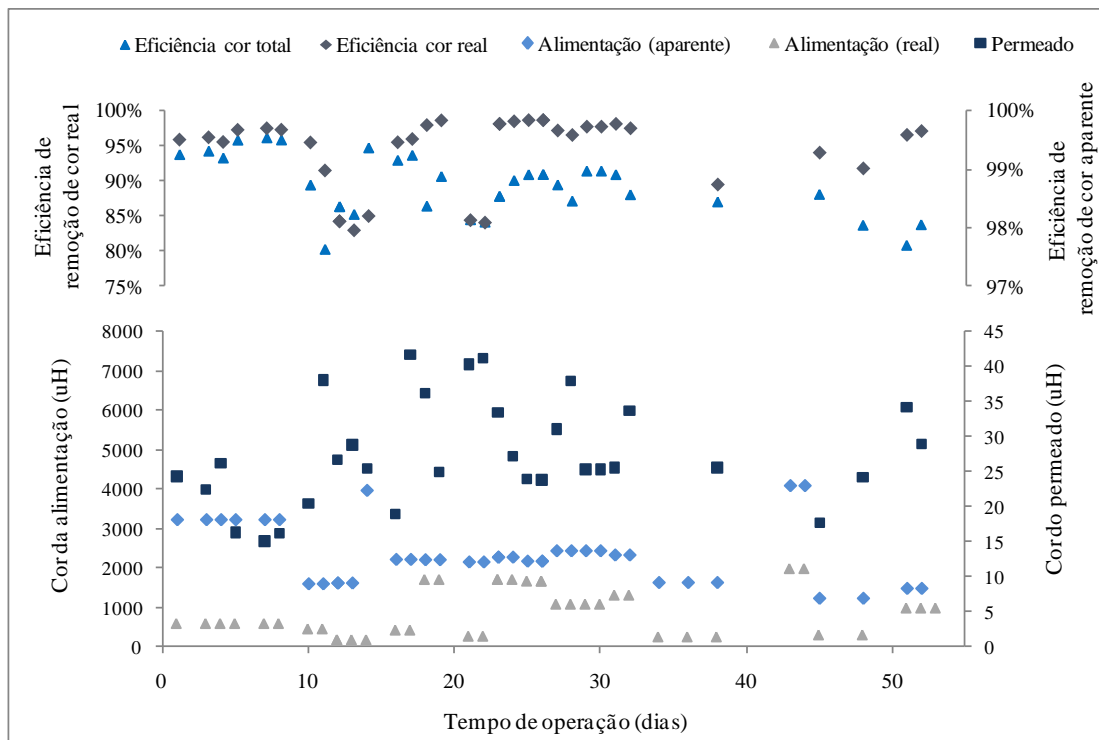


Isso foi provavelmente a causa da perda de eficiência do BRM com nova configuração observada entre os dias 10 e 17. Nesse período, as eficiências de remoção de DQO apresentaram valores abaixo da média, próximos a 93%. Entretanto, pode-se verificar que enquanto as concentrações de DQO do permeado não sofreram grandes alterações, as da alimentação estavam muito abaixo dos valores normalmente obtidos. Assim, essa perda de eficiência do reator está relacionada a alterações na qualidade da alimentação devido provavelmente à decantação de sólidos e/ou degradação do efluente durante seu tempo de permanência no tanque de alimentação, e não a um decaimento da qualidade do permeado.

A Figura 5.39 apresenta os valores de cor aparente e real da alimentação e do permeado dos dois BRMs e as respectivas eficiências de remoção. Ressalta-se que devido à não existência de sólidos suspensos, a cor aparente do permeado é igual a sua cor real.



(a)

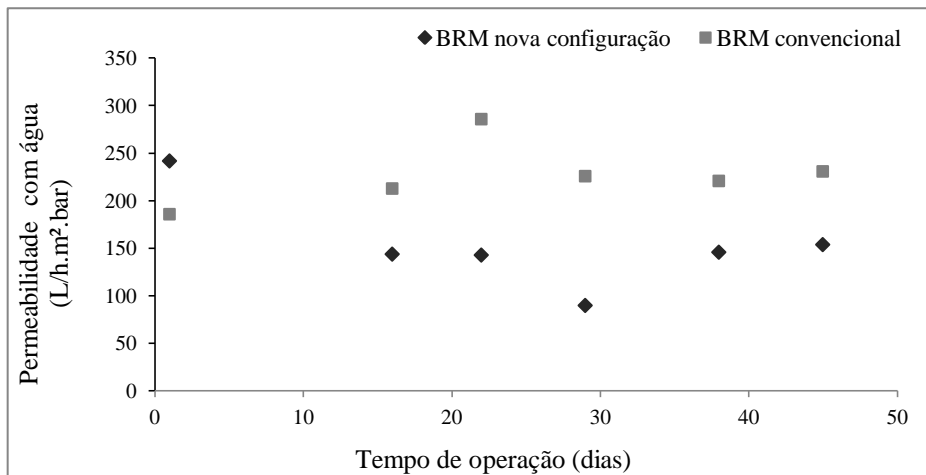


(b)

**Figura 5.39** – Cor real e aparente da alimentação e do permeado e eficiências de remoção dos BRMs (a) com nova configuração e (b) com configuração convencional

Também para cor, podem ser observadas elevadas eficiências de remoção. Verifica-se que a alimentação continha uma alta concentração de sólidos suspensos, uma vez que a sua cor aparente era bastante superior à real. As eficiências de remoção de cor aparente foram maiores que as de cor real, devido à retenção pela membrana desses sólidos suspensos e/ou hidrólise e degradação.

As cores dos permeados do BRM com nova configuração e com configuração convencional variaram entre 11 e 30 e 15 e 42 uH, respectivamente. Percebe-se que houve uma maior oscilação na cor do permeado do BRM com configuração convencional, o que pode ter sido ocasionado pelas diferenças entre as permeabilidades hidráulicas das membranas utilizadas em cada reator, conforme pode ser visto na Figura 5.40.



**Figura 5.40** – Permeabilidade com água das membranas limpas dos BRMs com nova configuração e com configuração convencional

A permeabilidade com água do módulo de membranas inicialmente usado no BRM convencional era inferior a do BRM com nova configuração. Entretanto, esse módulo foi trocado no 16º dia de operação por um novo cuja permeabilidade com água era superior a do módulo utilizado no BRM com nova configuração. Isso significa que, apesar de ambos os módulos terem sido construídos com fibras de membranas provenientes do mesmo fabricante, havia uma diferença entre o tamanho médio de poros, sendo que os da membrana utilizada no BRM convencional eram maiores. Assim, esses poros mais abertos podem ter permitido a passagem de algum material particulado. Como sólidos suspensos têm grande influência na medição de cor, a sua presença, mesmo que em baixas concentrações, pode ocasionar um aumento nesse parâmetro. Ressalta-se, porém, que a turbidez dos permeados atingiu valores baixos (abaixo de 2 UNT) durante todo o tempo de operação.

A brusca queda de eficiência de cor real do BRM com nova configuração entre os dias 36 e 38, caindo para valores próximos a 79%, se deve a uma redução na cor real da alimentação. A mesma justificativa pode ser utilizada para a perda de eficiência do BRM convencional entre os dias 12 e 14 e 21 e 22.

As eficiências de remoção médias para cada BRM são apresentadas na Tabela 5.11.

**Tabela 5.11** – Valores médios e desvios padrão das eficiências de remoção de DQO, cor aparente e cor real dos BRM com nova configuração e configuração convencional

|              | Novo BRM   | BRM Convencional |
|--------------|------------|------------------|
| DQO          | 96,9 ± 2,1 | 97,8 ± 1,1       |
| Cor aparente | 99,0 ± 0,5 | 98,7 ± 0,5       |
| Cor real     | 95,7 ± 4,6 | 94,1 ± 5,2       |

A menor média e o maior desvio padrão da eficiência de remoção de DQO do BRM com nova configuração estão relacionados ao período de baixa eficiência ocasionado pela grande redução na concentração de DQO na alimentação, conforme já discutido. As eficiências médias de remoção de cor aparente dos dois BRMs foram similares, enquanto a eficiência de remoção de cor real do BRM com configuração convencional foi um pouco inferior, o que pode ser devido a maior permeabilidade da membrana.

Os resultados de concentração de DQO nos permeados e as eficiências de remoção dos dois BRMs foram comparados através do teste estatístico de Mann-Whitney para amostras não paramétricas. Os resultados do teste mostram que o desempenho do BRM com nova configuração e do BRM convencional não podem ser considerados diferentes a um nível de significância de 5%. Como a concentração de biomassa era maior e a relação A/M era menor no BRM com configuração convencional, poderia esperar-se que o mesmo apresentasse maiores eficiências de remoção de DQO. Entretanto, por outro lado, essa condição proporcionou a geração de uma maior quantidade de SMP no meio, conforme será mostrado no item a seguir. Assim, provavelmente os compostos da alimentação foram mais eficientemente degradados no BRM convencional, entretanto a maior produção de SMP fez com que as concentrações de DQO fossem semelhantes para os permeado dos dois BRMs avaliados.

O teste de Mann-Whitney aplicado aos resultados de cor indicou que é possível rejeitar a hipótese de que a cor aparente e as eficiências de remoção de cor aparente dos dois BRMs não apresentam diferença significativa. Nesse caso, o BRM com nova configuração apresentou melhor desempenho, devido provavelmente a melhor retenção de compostos em suspensão e coloidais pela sua membrana. Por outro lado, as diferenças entre as eficiências de remoção de cor real dos BRMs não puderam ser consideradas diferentes a um nível de significância de 0,05.

A Tabela 5.12 apresenta os valores médios dos principais parâmetros físico-químicos da alimentação e do permeado dos dois BRMs avaliados e as respectivas eficiências de remoção. As médias dos parâmetros DBO e sólidos foram calculadas com base nos resultados obtidos para três diferentes coletas, e os resultados de nitrogênio amoniacal e fósforo, quatro coletas, e os resultados de nitrogênio total, duas coletas. Nesse etapa, não foi possível realizar análise de COT devido a problemas no equipamento.

**Tabela 5.12** – Valores médios dos principais parâmetros físico-químicos da alimentação e do permeado e eficiências de remoção dos BRMs com nova configuração e configuração convencional

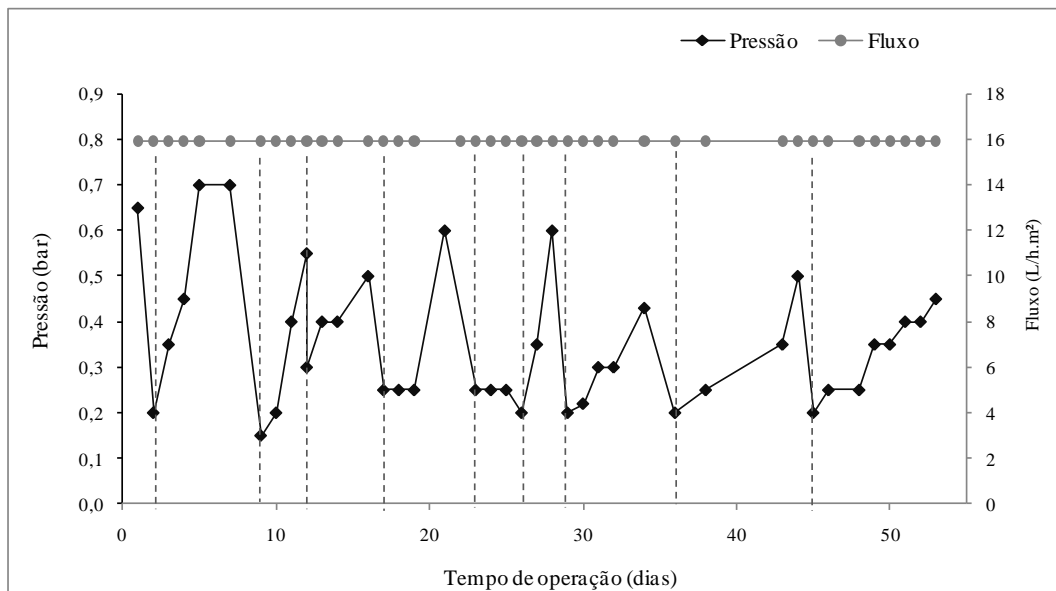
| Parâmetro                | BRM nova configuração |       |         | BRM configuração convencional |       |         |
|--------------------------|-----------------------|-------|---------|-------------------------------|-------|---------|
|                          | Alim.                 | Perm. | Remoção | Alim.                         | Perm. | Remoção |
| Cor aparente (uH)        | 2603,3                | 19,78 | 99,0%   | 2326,9                        | 27,55 | 98,7%   |
| Cor real (uH)            | 737,2                 | 19,78 | 95,8%   | 872,3                         | 27,55 | 94,4%   |
| DQO (mg/L)               | 2835                  | 66    | 96,9%   | 2953                          | 58    | 97,9%   |
| DBO (mg/L)               | 1365                  | 3     | 99,8%   | 1120                          | 6     | 99,5%   |
| NT (mg/L)                | 43,3                  | 5,2   | 86,3%   | 49,8                          | 6,9   | 86,1%   |
| N-NH <sub>3</sub> (mg/L) | 34,5                  | 0,5   | 97,9%   | 43,1                          | 1,4   | 96,0%   |
| Fósforo (mg/L)           | 28,6                  | 2,2   | 86,2%   | 36,3                          | 1,4   | 89,0%   |
| ST (mg/L)                | 2.830                 | 1.613 | 40,5%   | 3.366                         | 1.647 | 45,7%   |
| STF (mg/L)               | 1.538                 | 1.487 | 5,3%    | 1.527                         | 1.473 | 5,0%    |
| STV (mg/L)               | 1.292                 | 127   | 87,0%   | 1.838                         | 174   | 84,3%   |

Conforme nas etapa anterior de avaliação das melhores condições de operação, nessa etapa também podem-se verificar elevadas eficiências de remoção não só de matéria orgânica mas também de nutrientes.

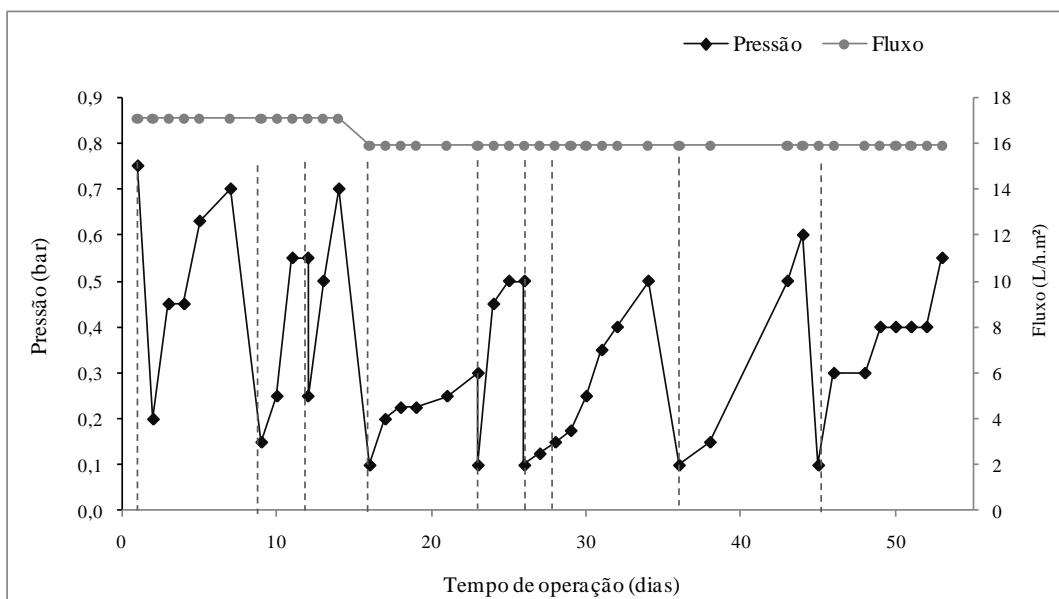
A remoção de nitrogênio total foi semelhante nos dois BRMs. Se por um lado o BRM convencional possuía maior concentração de lodo, que poderia causar a redução das taxas de transferência de oxigênio e a maior formação de zonas anóxicas internas aos flocos biológicos, por outro, as menores relação A/M desse reator podem ter causado uma redução da desnitrificação devido a maior competição entre os microrganismos desnitrificantes e os heterotrófitos aeróbios (VON SPERLING, 2005).

A remoção de fósforo do BRM convencional foi um pouco superior à do BRM com nova configuração para todos os pontos amostrados. Isso pode ter sido causado pela baixa taxa de crescimento da biomassa nesse BRM ocasionada pelo cisalhamento das bombas de recirculação.

A Figura 5.41 apresenta os valores de fluxo e pressão de operação para os dois BRMs avaliados. As linhas pontilhadas marcam os dias em que foram realizadas limpezas químicas das membranas utilizando solução de hipoclorito de sódio 200 ppm com ultrasonificação por 20 minutos.



(a)



(b)

**Figura 5.41** – Fluxo e pressão operacionais dos BRMs (a) com nova configuração e (b) com configuração convencional

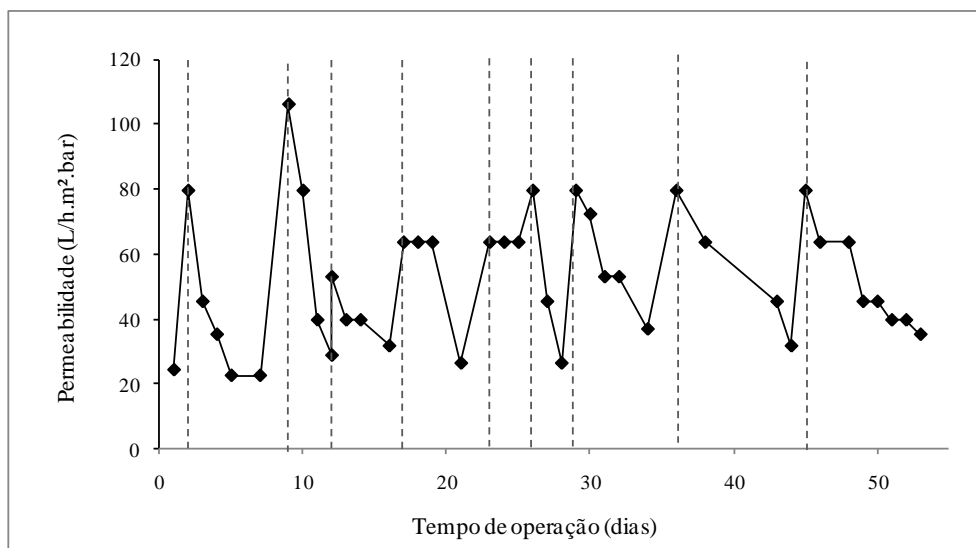
O BRM com nova configuração operou com fluxo constante de 15,9 L/h.m<sup>2</sup>. Já o BRM com configuração convencional de módulo de membranas submerso ao tanque biológico operou

inicialmente com um módulo de membranas de menor área, proporcionando um fluxo operacional de 17,1 L/h.m<sup>2</sup>. Posteriormente, esse módulo foi trocado por outro de área equivalente a do BRM com nova configuração, e o fluxo operacional foi reduzido para o mesmo valor de 15,9 L/h.m<sup>2</sup>. Observa-se essa redução no fluxo de operação, mesmo pequena, já foi suficiente para reduzir a taxa de incrustação das membranas. A taxa de variação média de pressão durante a operação com fluxo de 17,1 L/h.m<sup>2</sup> foi de 0,15 bar/dia enquanto a com fluxo de 15,9 L/h.m<sup>2</sup> foi de apenas 0,09 bar/dia.

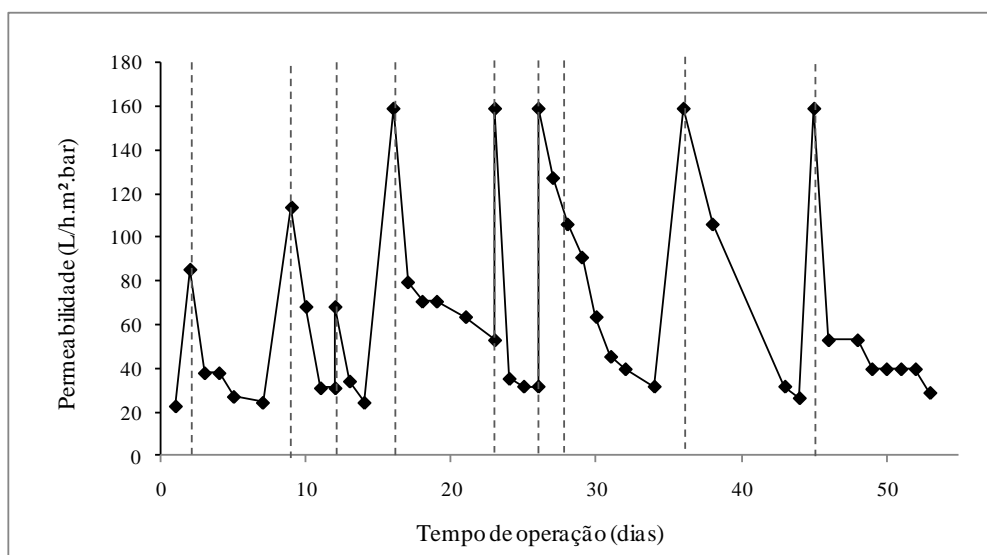
Observa-se também que as limpezas químicas foram, em geral, eficientes. As pressões médias de operação dos BRM com nova configuração e com configuração convencional após as limpezas químicas foram de 0,20 e 0,10, respectivamente. Essa diferença provavelmente está mais relacionada erro de leitura dos manômetros de cada BRM do que a reais diferenças entre as permeabilidades após as limpezas.

É possível verificar também que os dois BRMs operaram com relativa estabilidade, mostrando que no período não houve uma forte incrustação. Aumentos mais acentuados de pressão foram observados para o BRM com nova configuração apenas nos dias 21 e 28, e para o BRM convencional, apenas nos dias 14 e 24. O comportamento contrário ao observado durante a etapa de avaliação da idade de lodo, em que foi observada uma incrustação muito intensa, provavelmente se deve ao menor fluxo de operação, equivalente a 18,1 L/h.m<sup>2</sup> naquela etapa, e principalmente à aplicação novamente da aeração efetiva entre as fibras.

A Figura 5.41 apresenta os valores de permeabilidade com lodo dos BRMs com nova configuração e com configuração convencional durante o tempo de operação. As linhas pontilhadas mais uma vez indicam os dias em que foram realizadas limpezas químicas.



(a)



(b)

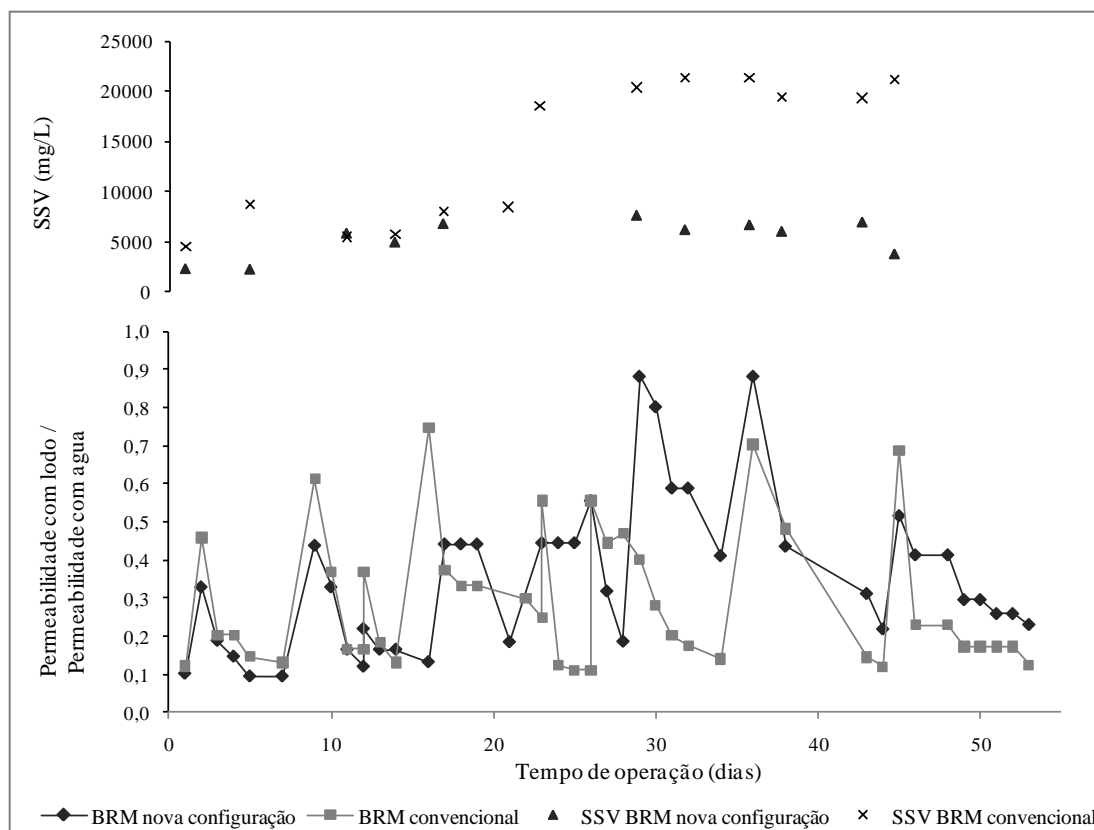
**Figura 5.42** – Permeabilidade operacional dos BRMs (a) com nova configuração e (b) com configuração convencional

O BRM com nova configuração operou com uma permeabilidade média de 52 L/h.m<sup>2</sup>.bar e o BRM convencional com permeabilidades médias de 47 e 73 L/h.m<sup>2</sup>.bar durante as operações com fluxo de permeado de 17,1 e 15,9 L/h.m<sup>2</sup>, respectivamente. Nota-se que geralmente o decaimento de permeabilidade ocorreu de maneira gradual para ambos os BRMs, indicando a ocorrência de incrustação, porém não muito intensa.

Como a permeabilidade com água das membranas utilizadas em cada BRM eram diferentes, para uma melhor comparação do desempenho de ambos é apresentada na Figura 5.43 a



relação entre permeabilidade com lodo e permeabilidade com água das membranas. Na mesma figura é mostrado também a variação da concentração de lodo dos dois reatores.



**Figura 5.43** – Permeabilidade com lodo dividida pela permeabilidade com água e concentração de lodo para os BRMs com nova configuração e com configuração convencional

Até o 8º dia de operação a relação entre permeabilidade com lodo e permeabilidade com água para o BRM convencional apresentou valores superiores aos do BRM com nova configuração, indicando uma menor incrustação neste reator. Esse resultado não era esperado, pois nesse período o BRM convencional operou com maior fluxo, e pode estar relacionado com as concentrações de sólidos nos reatores. Até o 8º dia, a concentração de lodo no BRM com nova configuração estava abaixo de 2.500 mgSSV/L, enquanto que no BRM com configuração convencional ela se encontrava entre 4.500 e 8.800 mgSSV/L. Como a concentração de lodo no BRM com nova configuração estava muito baixa, provavelmente não foi formada torta sobre a superfície da membrana, deixando-a mais propensa a incrustação por bloqueio de poros e adsorção (LEE *et al.*, 2001) e ocasionando redução da permeabilidade.

Após a redistribuição dos lodos, a concentração de biomassa nos dois reatores ficou próxima, assim como a relação entre permeabilidade com lodo e com água. Entretanto, no 16º dia de operação, o módulo de membranas do BRM com configuração convencional foi substituído por outro de maior permeabilidade hidráulica. Conforme já discutido, esse novo módulo possuía poros maiores, o que poderia facilitar a incrustação por bloqueio de poros e adsorção (LE-CLECH *et al.*, 2003 a; DREWS *et al.*, 2008). Assim, após o dia 16, foi observado que a relação entre permeabilidade com lodo e com água se tornou menor para o BRM com configuração convencional.

A biomassa do BRM convencional sofreu crescimento até o 23º dia de operação, quando se estabilizou em valores próximos a 20.000 mgSSV/L. A partir desse dia, a diferença entre as relações de permeabilidade com lodo e com água para os dois reatores se mostrou ainda maior, sendo que o BRM com nova configuração apresentou melhor desempenho. Isso provavelmente se deve a uma maior incrustação devido a formação de torta no BRM que operava com maior concentração de lodo.

Assim, conclui-se que conforme já mostrado por outros autores (LEE *et al.*, 2001), concentrações muito baixas de biomassa podem levar a uma maior incrustação uma vez que a superfície da membrana fica mais disponível a adsorção e bloqueio de poros. Entretanto, concentrações de lodo muito elevadas contribuem para a formação de uma torta mais espessa. Aparentemente, a concentração de sólidos que leva a menor incrustação tanto por bloqueio de poros e adsorção quanto por formação de torta está entre 7.000 e 18.000 mgSSV/L.

Após o 16º dia, com exceção dos dias em que era realizada limpeza química, o único período em que o desempenho do BRM com nova configuração se mostrou pior que o do BRM convencional foi entre os dias 26 e 28. Isso pode ter acontecido pelo fato de que a limpeza química realizada na membrana do novo BRM do dia 26 não foi muito efetiva, o que pode ser observado através do pequeno aumento de permeabilidade obtido após o procedimento. Com isso, a membrana do BRM com nova configuração sofreu um acúmulo de incrustação resultando em menores permeabilidades.

Os valores médios de permeabilidade com lodo em relação à permeabilidade com água para os dois BRMs foram menores que os obtidos durante a etapa de avaliação do melhor TDH, provavelmente porque nessa etapa a taxa específica de aeração, de 11,3 Nm<sup>3</sup>ar/m<sup>2</sup>, foi bastante inferior à utilizada na primeira, de 175 Nm<sup>3</sup>ar/m<sup>2</sup>. Assim, conclui-se que a taxa de

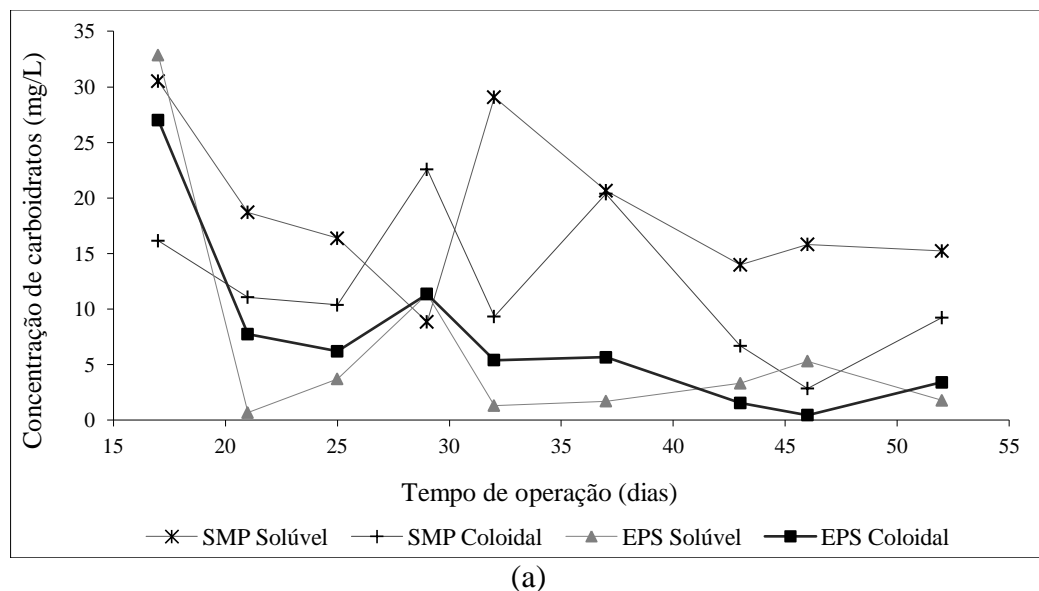
aeração ótima para o sistema em questão é superior a  $11,3 \text{ Nm}^3\text{ar/m}^2$  e sugere-se que no futuro isso seja melhor investigado.

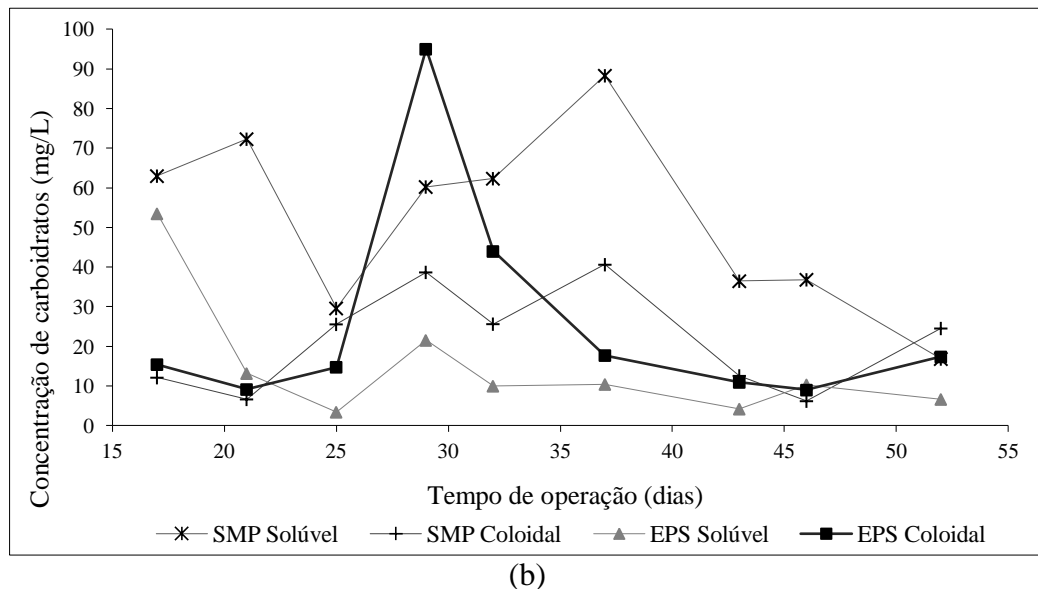
### 5.4.1 Investigação da incrustação

A incrustação nos dois sistemas avaliados foi investigada em função da produção de SMP e EPS e da evolução das resistências à filtração. Foram realizados também testes para determinação do fluxo crítico, porém, devido a problemas nas medições, acredita-se que os resultados obtidos não eram confiáveis, e optou-se por não apresentá-los.

#### 5.4.1.1 Produção de SMP E EPS

A Figura 5.44 mostra as concentrações de SMP e EPS solúveis e coloidais em termos de carboidratos para os dois BRMs avaliados.





**Figura 5.44** – Concentrações de SMP solúvel, SMP coloidal, EPS solúvel e EPS coloidal em termos de carboidratos para os BRMs (a) com nova configuração e (b) com configuração convencional

Observa-se que a concentração de SMP e EPS no reator com configuração convencional é bastante superior a do BRM com nova configuração. Isso está relacionado a maior concentração de biomassa neste BRM e conseqüente maior produção total de substâncias metabólicas.

Os SMP solúveis do BRM com nova configuração apresentaram inicialmente um perfil decrescente, devido provavelmente à aclimação da biomassa às condições do BRM. Porém, no 32º dia houve um aumento em sua concentração e posterior estabilização em valores próximos a 15 mg/L, semelhantemente ao observado durante a etapa de avaliação da idade de lodo.

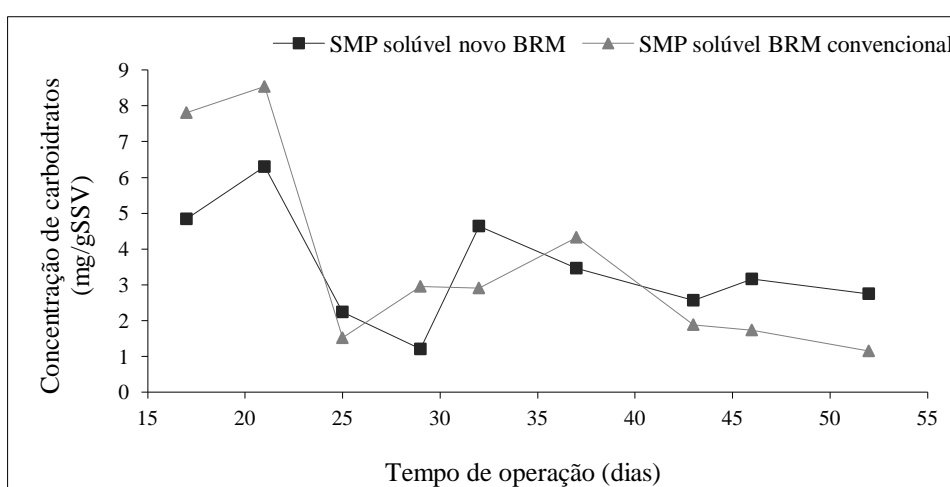
No início do período de monitoramento de SMP e EPS, a concentração de EPS total no BRM com nova configuração estava elevada. A mesma foi sofrendo uma redução ao longo do tempo e, apesar de ter apresentado um pico no dia 29, tendeu a um baixo valor médio de 5 mg/L de carboidratos no fim da operação. Esse aumento no 29º dia de operação também pôde ser observado para as EPS no BRM com configuração convencional, o que indica que ele pode ter sido causado por alguma alteração no efluente de alimentação dos reatores.

Embora esse fato não tenha levado a nenhuma elevação anormal na pressão de operação, ele pode ser relacionado com as menores permeabilidades com água das membranas medidas nesse dia. Como pode ser visto na Figura 5.40, a limpeza química das membranas no dia 29 foi menos eficiente, o que causou uma redução no valor de permeabilidade com água. Uma vez que foi sempre realizado o mesmo procedimento de limpeza, a menor recuperação de permeabilidade nesse dia mostra que havia compostos incrustantes mais aderentes na superfície e nos poros da membrana, que podem ser as EPS.

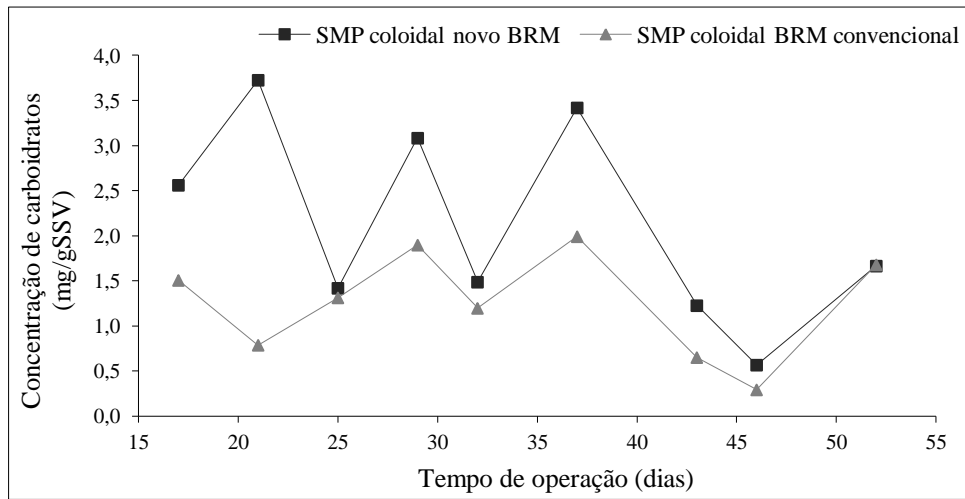
A concentração de EPS em termos de carboidratos do BRM convencional também tendeu a um valor aproximadamente constante, porém superior ao do BRM com nova concentração, de 20 mg/L de carboidratos. Tanto para o BRM com nova configuração quanto para o com configuração convencional, a concentração de SMP total em termos de carboidratos foi superior a de EPS.

Entre os dias 39 e 42 os BRMs tiveram de ser desligados por problemas técnicos. Isso deveria acarretar em lise celular para consumo do material orgânico presente dentro das células. Porém, não foram observadas elevações nas concentrações de SMP e EPS após esse período de desligamento, indicando que todo o material que houvesse sido liberado no meio foi prontamente consumido.

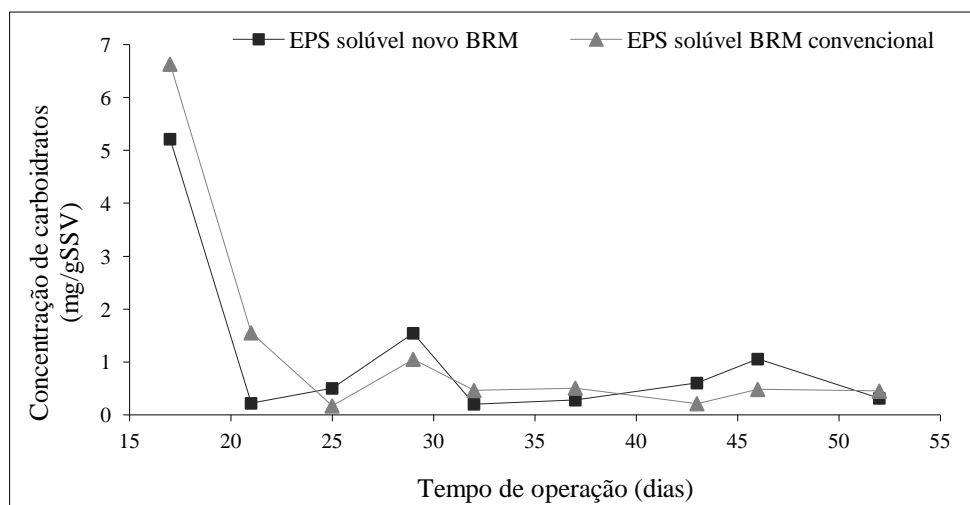
Uma vez que a concentração de biomassa nos dois BRMs era muito diferente, a comparação entre as quantidades de SMP e EPS nos dois só pode ser feita em função da concentração de lodo. Assim, são apresentados na Figura 5.45 os resultados de concentração de SMP e EPS em termos de carboidratos divididos pela concentração de biomassa no reator.



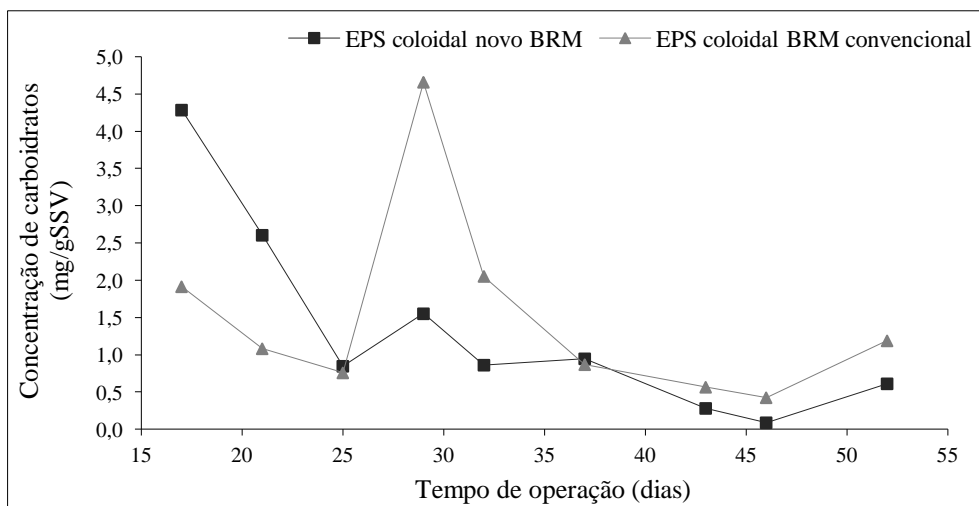
(a)



(b)



(c)



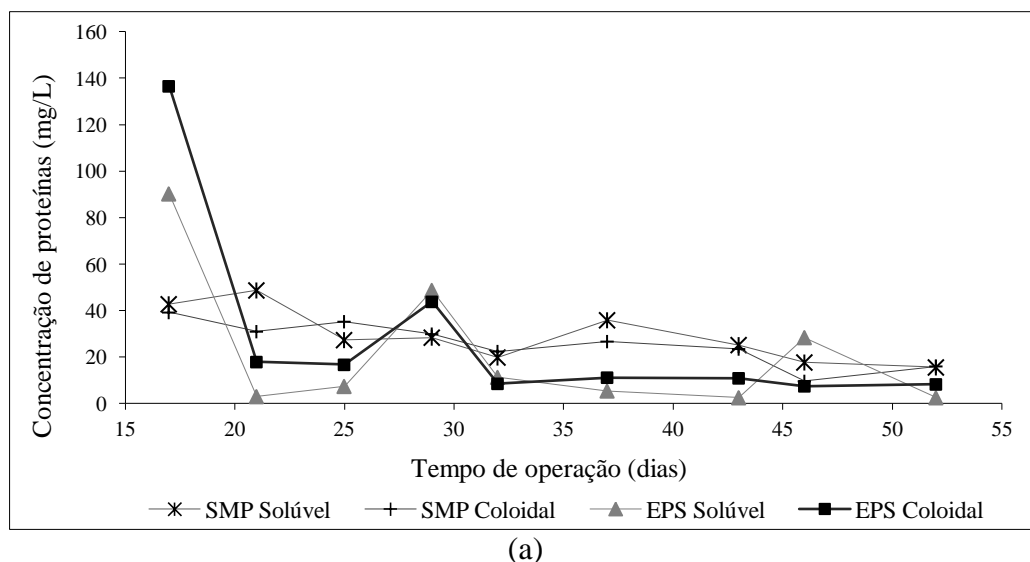
(d)

**Figura 5.45** – Concentrações no BRM com nova configuração e com configuração convencional de (a) SMP solúvel, (b) SMP coloidal, (c) EPS solúvel e (d) EPS coloidal em termos de carboidratos em relação às concentrações de biomassa

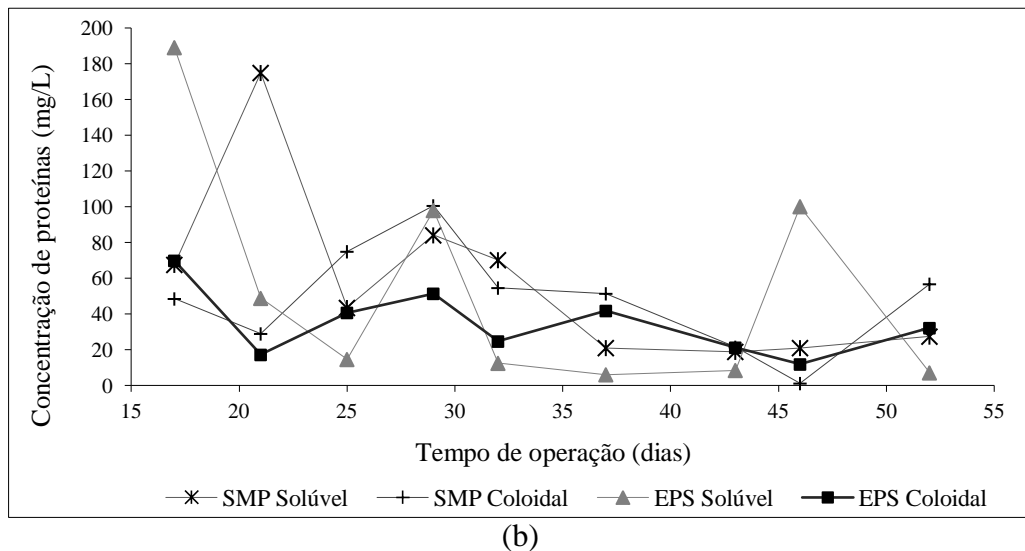
Observa-se que as variações de SMP e EPS solúveis e coloidais nos dois BRMs seguem aproximadamente o mesmo perfil. Isso pode ser um indicativo de que a maioria das oscilações estão relacionados a mudanças nas características da alimentação, e não a problemas de operação específicos de cada BRM, tais como descontrole no nível do tanque biológico ou decaimento de vazão de permeado devido ao aumento da resistência operacional.

A relação entre a concentração de SMP coloidal em termos de carboidratos e a concentração de biomassa para o BRM com nova configuração foi superior a mesma para o BRM convencional. Isso foi causado pelo cisalhamento que as bombas peristálticas de recirculação de lodo proporcionam à biomassa, podendo levar a quebra de flocos e/ou células e liberação de material polimérico (WISNIEWSKI e GRASMICK, 1998). Para os SMP solúveis, isso passou a ser verdadeiro a partir de um certo tempo de operação, o que pode indicar que um atrito continuado tem um efeito cada vez mais significativo no rompimento de flocos e células, conforme também explicitado por Wang *et al.* (2009).

A Figura 5.46 mostra as concentrações de SMP e EPS solúveis e coloidais em termos de proteínas para os dois BRMs avaliados.



(a)



**Figura 5.46** – Concentrações de SMP solúvel, SMP coloidal, EPS solúvel e EPS coloidal em termos de proteínas para os BRMs (a) com nova configuração e (b) com configuração convencional

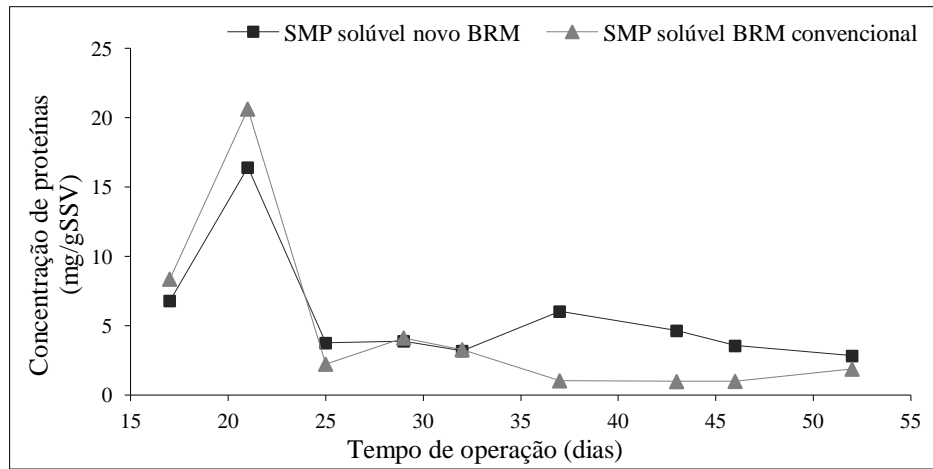
Assim como para carboidratos, observa-se que a concentração de SMP e EPS do BRM com configuração convencional é superior a do BRM com nova configuração, o que se deve as grandes diferenças na concentração de biomassa em cada reator.

Percebe-se um perfil decrescente dos SMP solúvel e coloidal no BRM com nova configuração, o que não é tão claro para o BRM convencional. Apesar de haver uma aclimatação da biomassa ao sistema e aos SMP, provavelmente a concentração de SMP no BRM convencional não apresentou esse mesmo decaimento devido à baixa relação A/M no reator, que poderia estar provocando a estabilização da biomassa e a liberação de material intracelular no meio (SHIN e KANG, 2003). Com exceção dos dias de pico, a concentração de EPS total também parece tender para um valor constante próximo a 18 e 45 mg/L nos BRM com nova configuração e com configuração convencional, respectivamente.

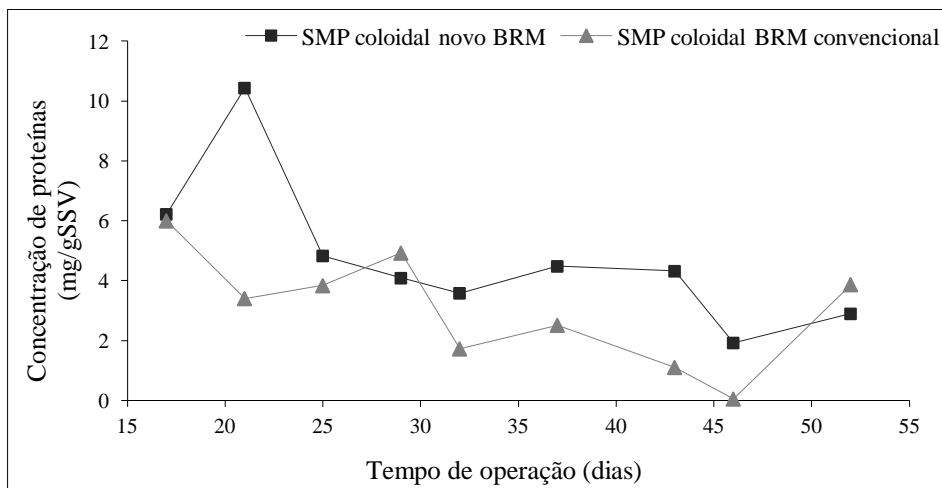
A elevação na concentração de EPS em termos de carboidratos no dia 29 também pode ser observada para EPS em termos de proteínas para ambos os BRMs. Porém, pode ser notado também um pico na concentração de EPS solúvel no dia 46, que não foi verificado para carboidratos. Nesse dia, houve um aumento na taxa de incrustação, observada como aumento na taxa de perda de permeabilidade, para o BRM com configuração convencional, embora nenhum efeito adverso tenha sido percebido para o BRM com nova configuração.



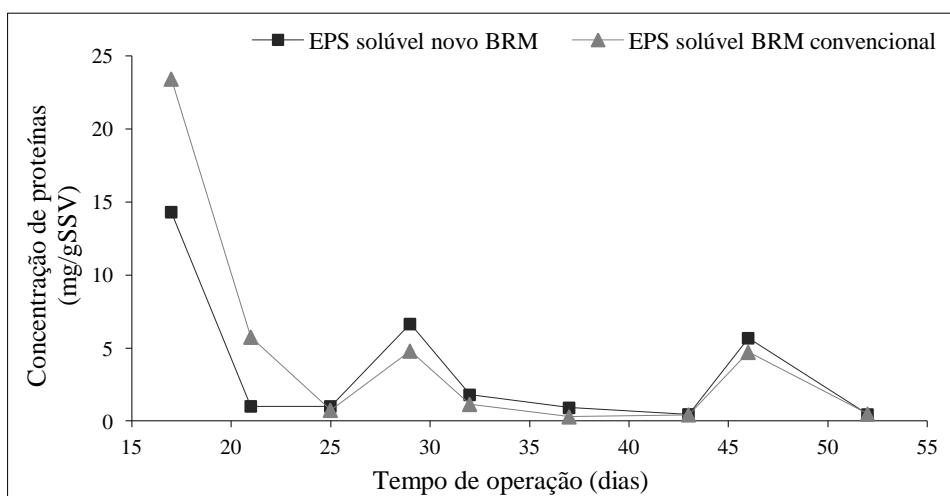
A Figura 5.47 traz os resultados de concentração de SMP e EPS em termos de proteínas divididos pela concentração de biomassa no reator.



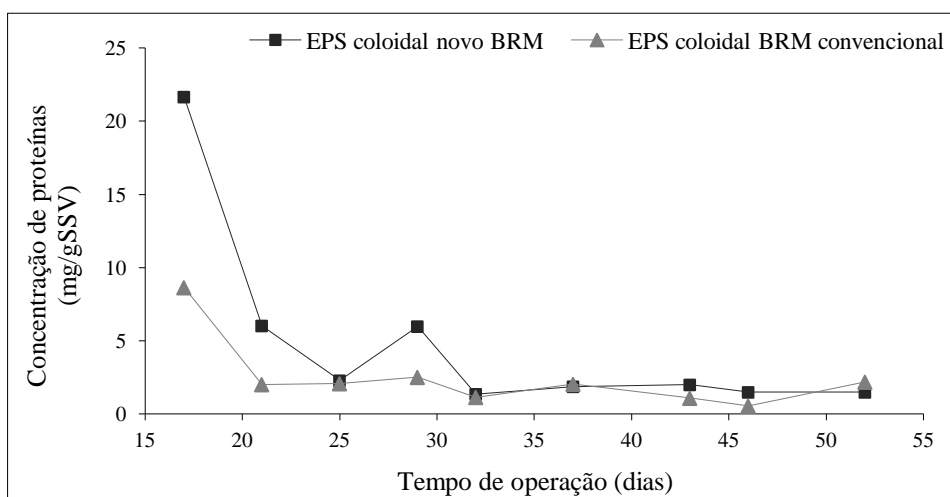
(a)



(b)



(c)



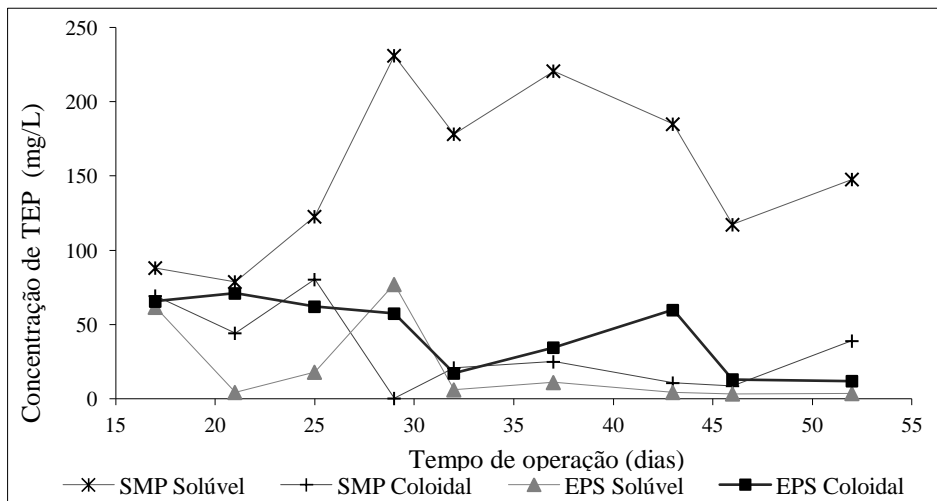
(d)

**Figura 5.47** – Concentrações no BRM com nova configuração e com configuração convencional de (a) SMP solúvel, (b) SMP coloidal, (c) EPS solúvel e (d) EPS coloidal em termos de proteínas em relação às concentrações de biomassa

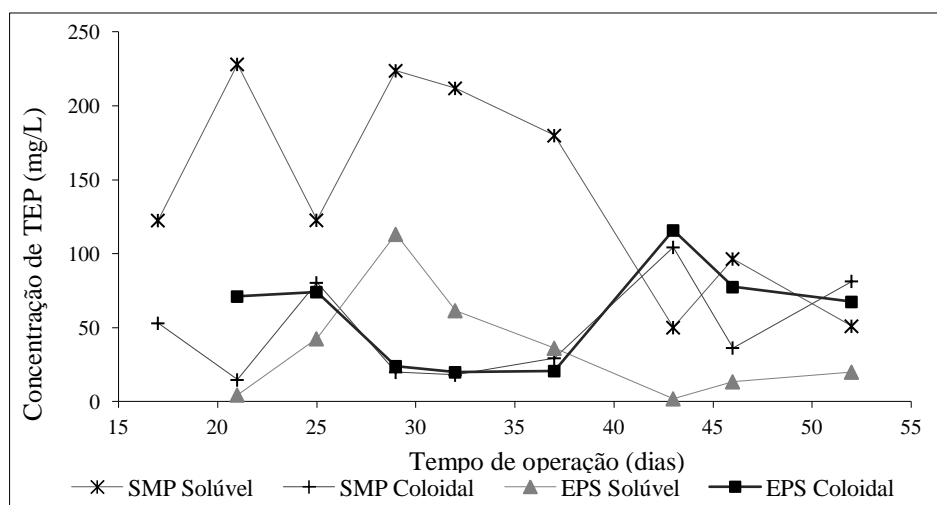
Percebe-se novamente que o cisalhamento causado pelas bombas peristálticas de recirculação tiveram um maior efeito na liberação de SMP coloidal, uma vez a relação entre essa classe de substâncias e a concentração de lodo no BRM com nova configuração ficou quase sempre superior a no BRM convencional. Também semelhantemente ao observado para carboidratos, a partir de um determinado momento a concentração de SMP solúvel dividida pela concentração de biomassa do BRM com nova configuração assume valores constantemente superiores aos do BRM convencional, mostrando que o efeito de atrito a longo prazo pode ser mais expressivo.

As variações das concentrações relativas de SMP e EPS em termos de proteínas nos dois BRMs apresentam, assim como em termos de carboidratos, aproximadamente o mesmo perfil.

A Figura 5.48 apresenta as concentrações de SMP e EPS solúveis e coloidais em termos de TEP para os dois BRMs avaliados.



(a)



(b)

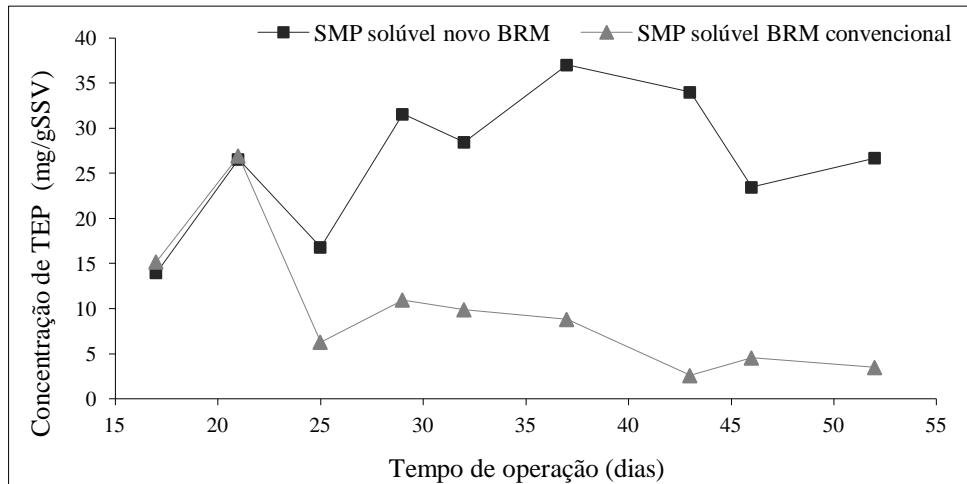
**Figura 5.48** – Concentrações de SMP solúvel, SMP coloidal, EPS solúvel e EPS coloidal em termos de TEP para os BRMs (a) com nova configuração e (b) com configuração convencional

O perfil das frações de SMP e EPS em termos de TEP é distinto do perfil em termos de carboidratos e proteínas. As concentrações de TEP do BRM convencional são da mesma ordem de grandeza do novo BRM. O pico de EPS do dia 29 só pôde ser observado para a fração solúvel, tanto no BRM convencional quanto no com nova configuração. Por outro lado, no dia 46, em que foi observado um aumento da concentração de EPS solúvel em termos de proteínas, pode ser verificada uma elevação das EPS coloidais para os dois BRMs.

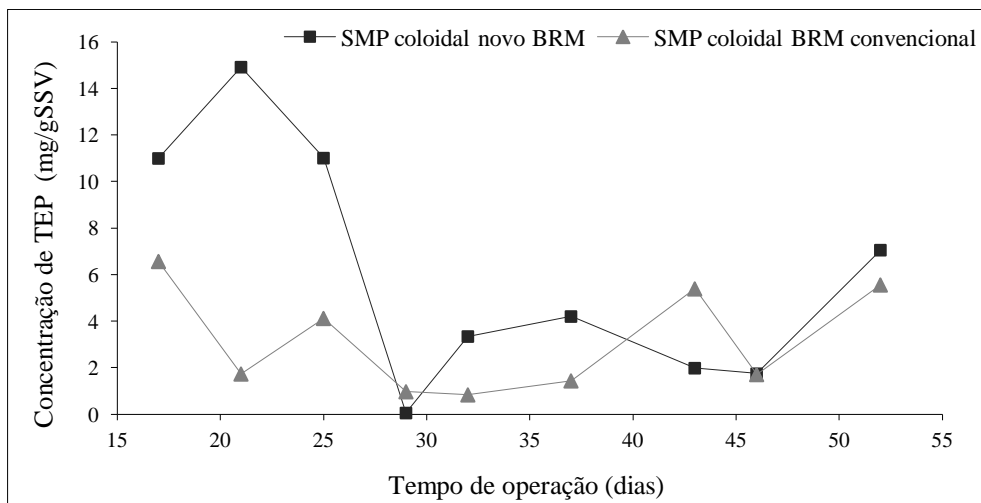
Os SMP solúveis do BRM com nova configuração parecem sofrer um aumento ao longo do tempo de operação, e os coloidais, uma redução. Já para o BRM com configuração

convencional, nota-se um decaimento da concentração de SMP solúvel a partir do 37º dia de operação.

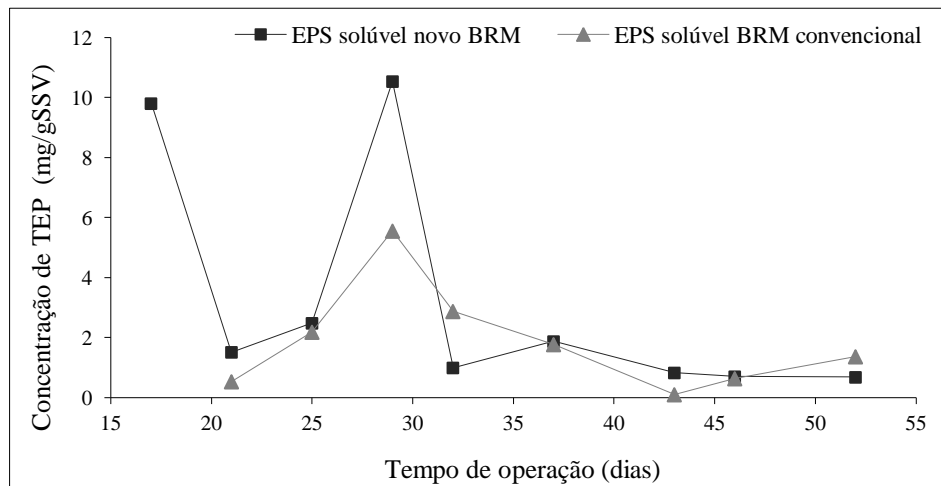
Na Figura 5.49 são mostrados os resultados de concentração relativa de SMP e EPS em termos de TEP divididos pela concentração de biomassa em cada BRM.



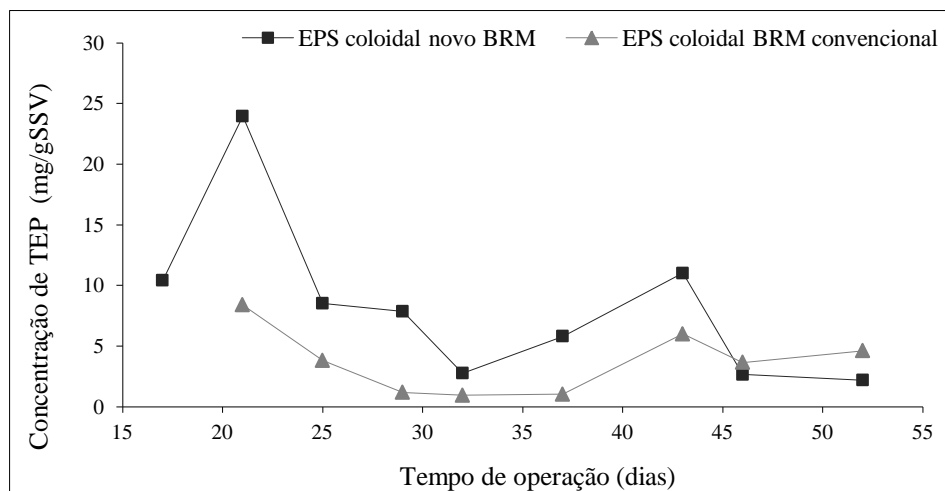
(a)



(b)



(c)



(d)

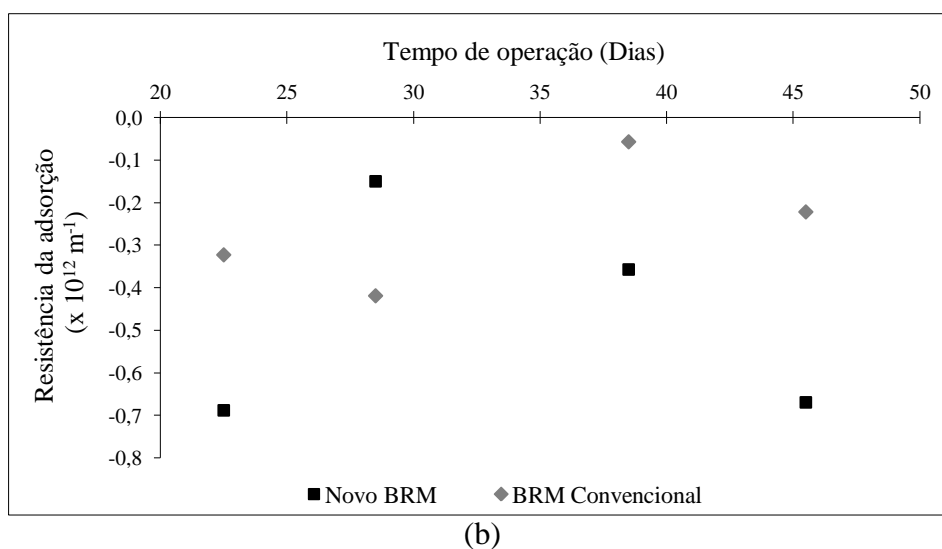
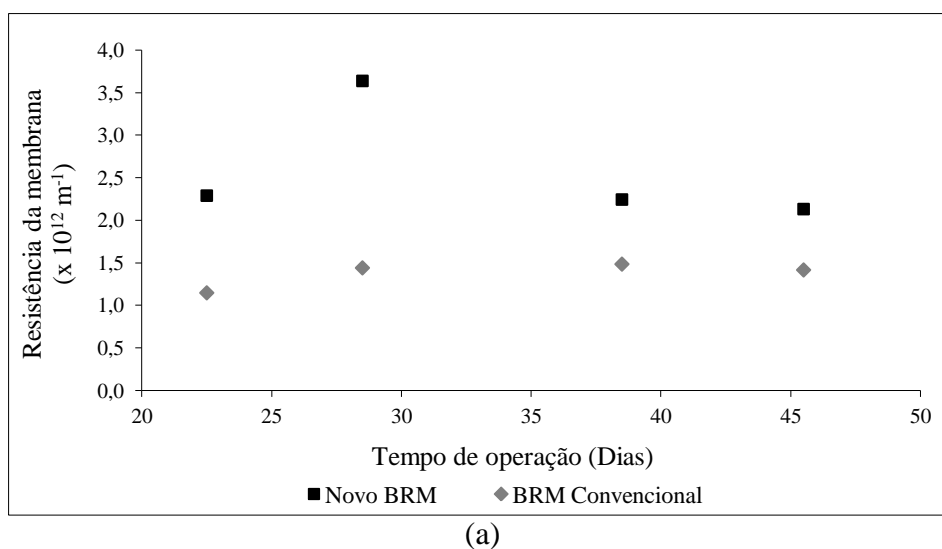
**Figura 5.49** – Concentrações no BRM com nova configuração e com configuração convencional de (a) SMP solúvel, (b) SMP coloidal, (c) EPS solúvel e (d) EPS coloidal em termos de TEP em relação às concentrações de biomassa

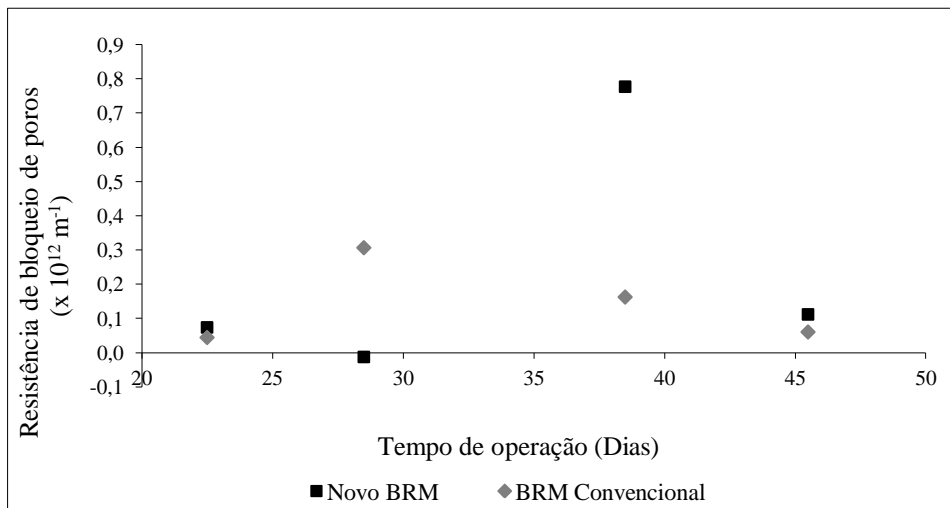
A diferença entre as concentrações relativas de SMP e EPS para os dois BRMs fica ainda mais clara quando analisada em termos de TEP. Nesse caso, as concentrações de SMP coloidal, EPS coloidal e, principalmente, SMP solúvel divididas pelas concentrações de biomassa para o BRM com nova configuração foram superiores às para o BRM convencional. A diferença entre as EPS coloidais não tinha ficado evidente quando avaliada em termos de carboidratos e proteínas, e para os SMP solúveis, só era pronunciada após algum tempo de operação. Porém, em termos TEP, a discrepância entre as concentrações relativas de SMP solúvel dos dois BRMs foi muito grande (em média, concentração relativa 2,5 vezes maior no BRM com nova configuração que no BRM convencional). Isso mostra que os TEP são importantes constituintes dos SMP e que não são detectados pelos métodos de quantificação

convencionais (carboidratos e proteínas). Da mesma forma que os SMP em termos de carboidratos estão mais relacionados à liberação de enzimas extracelulares para funções específicas e os em termos de proteínas, à lise celular, aparentemente os SMP em termos de TEP podem estar associados à substâncias liberadas devido ao estresse provocado pelo cisalhamento.

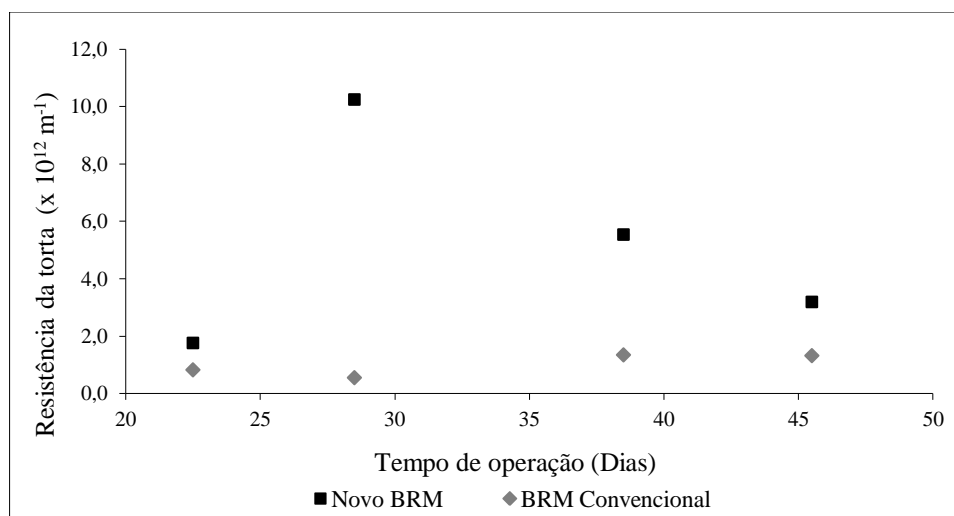
#### 5.4.1.2 Avaliação das resistências à filtração

Na Figura 5.50 estão contidos os resultados de evolução das resistências que compõe a resistência total à filtração nos dois BRMs avaliados.





(c)



(d)

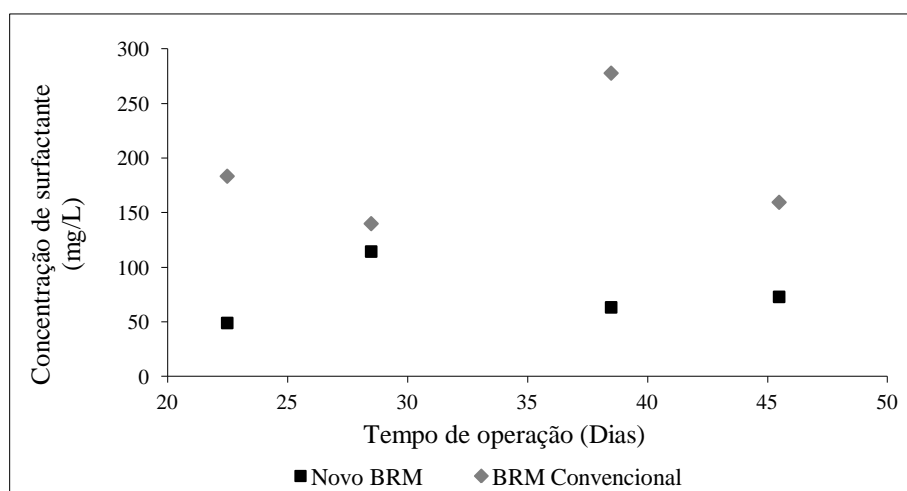
**Figura 5.50** – Resistências devido (a) à membrana, (b) à adsorção, (c) ao bloqueio de poros e (d) à torta nos BRMs com nova configuração e com configuração convencional

As diferenças relativas às resistências da membrana se devem às variações observadas para as permeabilidades com água dos dois módulos de membrana utilizados. A resistência do módulo do BRM com nova configuração era maior pois sua permeabilidade com água era menor, conforme já mostrado na Figura 5.40. O aumento das resistências dos dois módulos no dia 29 se deve à uma limpeza química ineficiente, que pode estar relacionada ao aumento da concentração de EPS no período e a aderência de compostos com alto potencial incrustante na membrana.

Ao contrário do observado durante a etapa de avaliação do melhor TDH e da melhor idade de lodo, nessa fase de operação não ficou claro o efeito do composto surfactante no aumento da

permeabilidade da membrana ao longo do tempo. Por outro lado, pode-se confirmar a presença desse composto no lodo através dos resultados negativos de resistências devido à adsorção.

Para melhor interpretar os resultados de evolução da resistência, a concentração de surfactante no lodo foi quantificada através da leitura da absorvância de amostras do lodo filtradas em um comprimento de onda específico. O valor foi comparado com uma curva de calibração construída previamente utilizando soluções com diversas concentrações do compostos surfactante encontrado no lodo como padrão. O resultados são mostrados na Figura 5.51.



**Figura 5.51** – Concentração do surfactante no lodo dos BRMs com nova configuração e com configuração convencional

Percebe-se que a concentração do composto surfactante é maior no BRM convencional que no com nova configuração. Como a concentração de lodo neste reator era superior, a maior concentração do composto provavelmente não se deve à sua menor degradação, e sim à sua maior retenção no sistema, provavelmente devido à maior concentração de sólidos suspensos e à torta mais compacta formada sobre a membrana.

Os resultados de resistência devido à adsorção não podem ser diretamente justificados pelos de concentração do composto surfactante. Mas pode-se notar que, embora a concentração de tal composto fosse mais elevada no BRM com configuração convencional, a resistência devido a adsorção nesse reator foi maior, ou seja, menos negativa, com exceção do valor medido no dia 29. Isso ocorreu porque a concentração de SMP e EPS nesse BRM era maior,



podendo então ter causado maior adsorção na membrana provocando um aumento de resistência suficiente para compensar os efeitos de adsorção do surfactante.

A resistência devido à formação de torta foi a mais expressiva entre as resistências de incrustação para os dois BRMs. A resistência devido à torta do BRM com nova configuração foi superior a do BRM com configuração convencional, assim como a resistência total. Entretanto, os resultados de permeabilidade com lodo em relação à permeabilidade com água apontam para um melhor desempenho do BRM com nova configuração. Essa aparente contradição de resultados pode ser justificada da seguinte maneira: a formação da torta nos BRMs provavelmente está relacionada a problemas hidrodinâmicos e à elevada densidade de empacotamento do módulo. Assim, a torta começava a ser formada quando um floco se prendia entre duas fibras. Isso causava a redução do espaço livre entre fibras e proporcionava um ambiente mais propício à aderência de biomassa, fazendo com que a formação da torta fosse cada vez mais rápida. Como a concentração de lodo no BRM convencional era maior, a torta formada era mais espessa e compacta, justificando a maior incrustação e menor permeabilidade do mesmo.

Contudo, o tempo do teste de resistência não era suficiente para que todo esse mecanismo de formação de torta ocorresse, dando a falsa impressão que a torta no BRM com configuração convencional era baixa. Por outro lado, uma vez que a concentração de EPS, principalmente em termos de proteínas, dividida pela concentração de lodo do BRM com nova configuração era, em geral, superior a do BRM convencional, o lodo que se aderiu à membrana durante o teste tinha propriedades mais incrustantes (MENG *et al.*, 2009), fazendo com que a resistência da torta desse BRM apresentasse valores mais elevados. Entretanto, uma vez que a concentração de sólidos suspensos era menor nesse reator, a formação de torta a longo prazo era menos intensa que no BRM com configuração convencional, e sua incrustação era de fato menor.

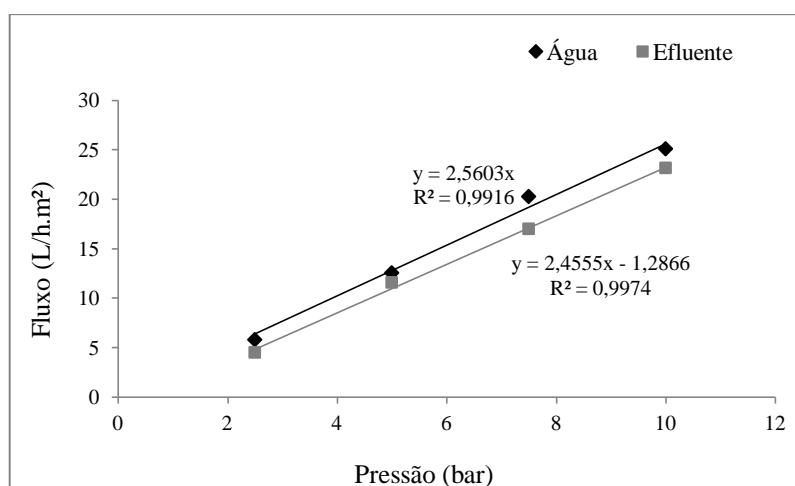
Outro fator que pode estar influenciando esse resultado aparentemente contraditório é a diferença entre as concentrações do composto surfactante em cada BRM. Como já foi mostrado, a concentração no BRM convencional era mais elevada, o que pode ser justificado pela torta mais espessa formada durante a operação por tempos mais longos. Assim, a maior concentração de surfactante no BRM com configuração convencional pode ter ocasionado a menor resistência devido à torta medida no teste.

Conclui-se por fim que a avaliação do desempenho da nova configuração de BRM em relação a configuração convencional de módulo de membranas submerso não pôde ser realizada com êxito nesse trabalho, principalmente devido ao efeito de atrito das bombas de recirculação no crescimento da biomassa. Os resultados indicam que a concentração de lodo é um parâmetro muito relevante para a incrustação, porém o mesmo não deve ser considerado apenas em termos de concentração de sólidos suspensos, uma vez que outros fatores dinâmicos, tais como liberação de SMP e EPS no meio, são dele dependentes. Os SMP parecem não ter grande impacto na incrustação das membranas para o sistema estudado, enquanto as EPS podem ter alguma influência.

### 5.5 Operação da NF

O permeado do BRM foi alimentado em um sistema de nanofiltração (NF) objetivando-se obter um efluente tratado final com qualidade para reúso. As condições ótimas de operação da NF em termos de velocidade de escoamento, pressão de operação e grau de recuperação foram avaliadas.

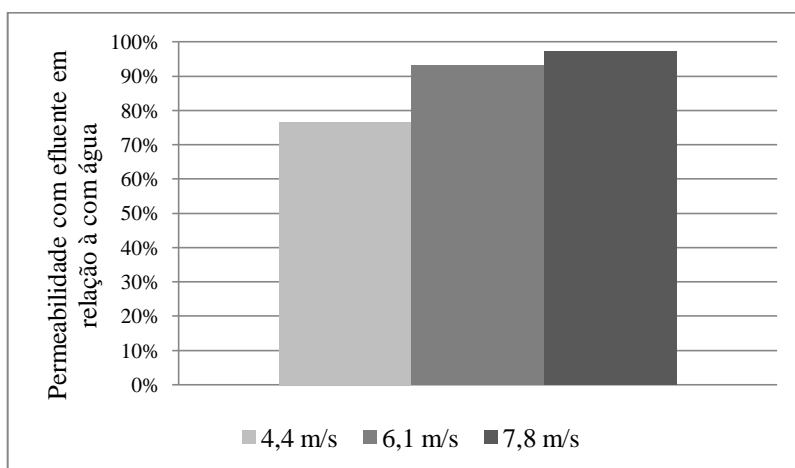
Inicialmente foi medida a permeabilidade da membrana com o efluente em três velocidades de escoamento diferentes. Porém, anteriormente a cada medida com efluente, a permeabilidade da membrana limpa com água destilada foi determinada. Os resultados de permeabilidade com efluente e com água foram comparados conforme a Figura 5.52. Nessa Figura é mostrado como exemplo a permeabilidade com água e com efluente a uma velocidade de escoamento de 7,8 m/s.



**Figura 5.52** - Permeabilidade com efluente e com água destilada para uma velocidade de escoamento de 7,8 m/s

A intercepção da curva de permeabilidade com efluente no eixo das abcissas (pressão) informa a variação da pressão osmótica entre o efluente na superfície da membrana e o permeado. Apesar de esse valor ser influenciado pelo efeito de polarização de concentração, que por sua vez depende da velocidade de escoamento da alimentação aplicada, não foram observadas diferenças relevantes entre os testes realizados com diferentes velocidades. Assim, a variação da pressão osmótica média obtida foi de 1,86 bar.

Na Figura 5.53 são apresentados os valores de permeabilidade da membrana com efluente dividida pela permeabilidade da membrana com água. Durante o período de realização dos testes, a permeabilidade com água da membrana variou entre 1,70 e 2,29 L/h.m<sup>2</sup>.bar, indicando que se tratava de uma membrana da nanofiltração com características mais próxima as de uma membrana de osmose inversa que de ultrafiltração.



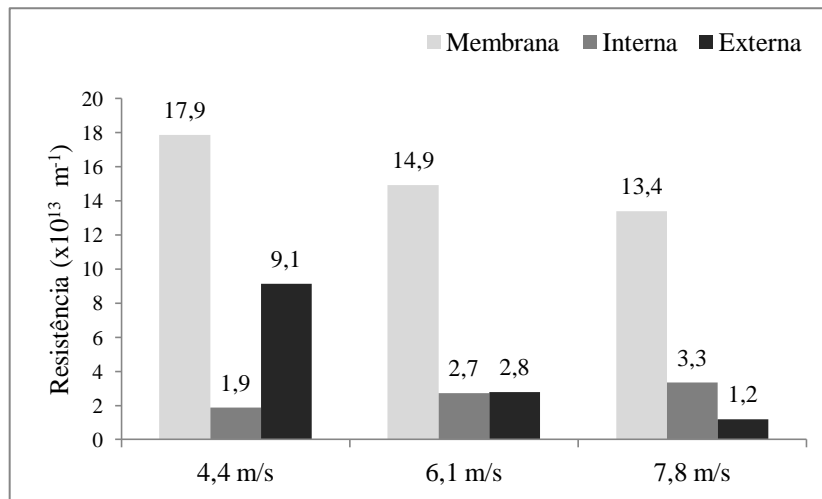
**Figura 5.53** - Permeabilidade com efluente em relação à permeabilidade com água

Observa-se que o aumento da velocidade de escoamento de 4,4 para 6,1 m/s teve um impacto positivo na permeabilidade com efluente, elevando-a em 22%. Esse aumento de velocidade foi responsável por uma melhora nas condições hidrodinâmicas do sistema, reduzindo a espessura da camada limite próxima à superfície da membrana. Isso contribuiu para uma menor concentração de polarização e formação de camada gel. Além disso, de acordo com Luo *et al.* (2010), maiores taxas de cisalhamento podem reduzir o acúmulo de solutos na superfície da membrana, minimizando a diferença de pressão osmótica através da mesma e aumenta a força motriz efetiva para a permeação, elevando assim o fluxo.

A elevação ainda maior na velocidade de escoamento, para 7,8 m/s, ainda foi capaz de aumentar a permeabilidade da membrana com efluente, porém menos significativamente, o que mostra que estão presentes tipos de incrustação que não podem ser removidas através do estabelecimento de melhores condições hidrodinâmicas. O ganho obtido nessa operação foi de 4% e a permeabilidade com efluente atingiu um valor correspondente a 97% da permeabilidade com água.

Foi realizado o teste de fluxo crítico com a velocidade de escoamento da alimentação de 4,4 m/s. Porém, até o patamar de pressão de 15 bar, não foi observado decaimento do fluxo de permeado para uma mesma pressão e a pressão não pôde ser aumentada ainda mais devido a restrições do sistema. Assim, o fluxo crítico não pôde ser determinado, sabendo-se apenas que ele se encontra em um valor superior a 25 L/h.m<sup>2</sup> e 15 bar. Como a permeabilidade com velocidades de escoamento de 6,1 e 7,8 foram superiores, o fluxo crítico para essas condições também não seria alcançado e portanto, o teste para essas outras condições não foi realizado. Dessa forma, selecionou-se a pressão de 10 bar como a pressão de trabalho para os testes futuros. Essa pressão foi escolhida pois acima desse valor o sistema apresentava grande trepidação e instabilidade.

Na Figura 5.54 são apresentadas as resistências à filtração para as três velocidades de escoamento analisadas. As resistências foram divididas em resistência da membrana, resistência externa, que inclui formação de camada gel, polarização de concentração e precipitação de sais, e resistência da incrustação interna, que consiste basicamente na adsorção e bloqueio de poros. Como a membrana utilizada nesse testes tinha características mais próximas às de uma membrana de osmose inversa, nesse caso os poros referem-se ao volume livre entre as cadeias poliméricas.



**Figura 5.54** – Resistências da membrana e devido à incrustação interna e externa para a nanofiltração do permeado do BRM

A resistência da membrana adquiriu diferentes valores nos três testes realizados, devido a variações na permeabilidade com água da mesma. A resistência da membrana de NF utilizada é da ordem de  $10^2$  vezes maior que a da membrana de microfiltração do BRM.

Para a menor velocidade de escoamento avaliada, a maior contribuição para a incrustação foi da componente de incrustação externa, que inclui a polarização de concentração, formação de camada gel e precipitação de sais. Devido à baixa velocidade de escoamento e à menor turbulência gerada, um gradiente de concentração de solutos retidos foi formado na superfície da membrana, ocasionando o transporte difusivo na direção contrária ao escoamento convectivo de permeado e o aumento da resistência à filtração. Além disso, a elevação da concentração de solutos próximo a membrana pode ter levado ao aumento da viscosidade e à formação de uma camada gel.

Quando a velocidade foi aumentada para 6,1 m/s houve uma redução de quase 70% na resistência externa. Esse resultado justifica o ganho de permeabilidade observado e está relacionado ao aumento da turbulência na região próxima à superfície da membrana. Contudo, houve uma elevação na resistência interna, mostrando que a camada gel formada apresenta uma capacidade de reter solutos e diminuir a disponibilidade da membrana à adsorção.

O posterior aumento da velocidade da alimentação para 7,8 m/s foi capaz de reduzir ainda mais a incrustação externa, porém não tão significativamente quanto a redução observada de

4,4 para 6,1 m/s. Embora tenha havido também uma elevação na resistência interna, a resistência devido a incrustação total diminui de 5,5 para  $4,5 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ .

Kaya *et al.* (2011) dividiram a resistência total de um processo de nanofiltração em resistência da camada gel, resistência interna, resistência da polarização de concentração e resistência da membrana. Para o sistema avaliado pelos autores, a resistência total variou entre 3 e  $5 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ , valores aproximadamente 5 vezes menores que os obtidos no presente estudo. Essa diferença pode estar relacionada às diferentes permeabilidades com água das membranas utilizadas e ao fato de que os autores utilizaram um efluente simulado a base de detergentes aniônicos e não-iônicos, corante e sal (NaCl) e que, portanto, tinha uma complexidade de inter-relações entre os constituintes muito menor que a do efluente real aqui estudado.

A Tabela 5.13 traz os valores dos parâmetros físico-químicos da alimentação da NF e dos permeados obtidos com velocidade de alimentação de 4,4, 6,1 e 7,8 m/s. Não foi possível quantificar a concentração de carbono total e carbono orgânico total da alimentação.

**Tabela 5.13** – Valores de parâmetros físico-químicos para a alimentação da NF e os permeados obtidos com diferentes velocidades de escoamento e suas respectivas retenções

| Parâmetro             | Alimentação | Permeado |          |         |          |         |          |
|-----------------------|-------------|----------|----------|---------|----------|---------|----------|
|                       |             | 4,4 m/s  |          | 6,1 m/s |          | 7,8 m/s |          |
|                       |             | Valor    | Retenção | Valor   | Retenção | Valor   | Retenção |
| Condutividade (mS/cm) | 2,28        | 0,316    | 86,1%    | 0,244   | 89,3%    | 0,151   | 93,4%    |
| Cor (uH)              | 36,83       | 8,95     | 75,7%    | 6,36    | 82,7%    | 3,32    | 91,0%    |
| ST (mg/L)             | 1.482       | 767      | 48,3%    | 523     | 64,8%    | 488     | 67,1%    |
| CT (mg/L)             | 231,2       | 6,7      | 97,1%    | 4,4     | 98,1%    | 4,1     | 98,2%    |
| COT (mg/L)            | 24,9        | 0,6      | 97,4%    | 0,6     | 97,4%    | 0,5     | 97,9%    |

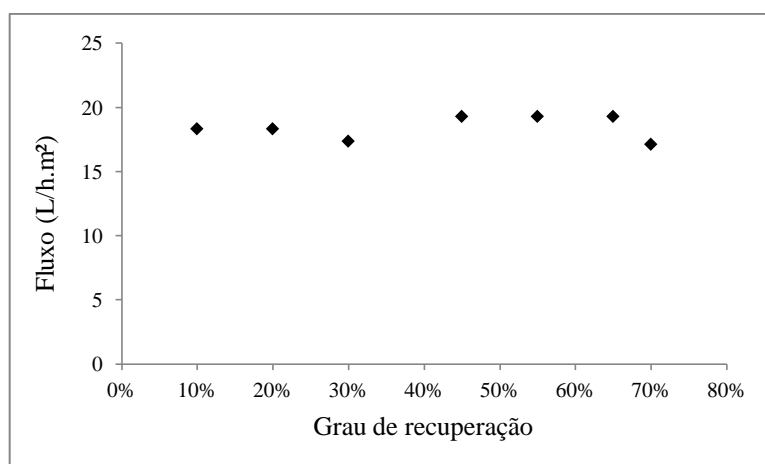
ST – sólidos totais; CT – carbono total; COT – carbono orgânico total

Observa-se que para todos os parâmetros monitorados houve uma melhora na qualidade do permeado com o aumento da velocidade de escoamento da alimentação. Uma vez que o aumento da velocidade de escoamento diminui o acúmulo de solutos retidos na superfície da membrana, ele reduz também o gradiente de concentração dos mesmos através da estrutura polimérica, diminuindo a força motriz para seu transporte. Além disso, devido à menor incrustação a altas velocidades de escoamento, a passagem de solvente é favorecida, contribuindo para uma diluição do permeado (LUO *et al.*, 2010).

A diminuição de condutividade do permeado em relação à alimentação foi superior a de sólidos totais, indicando que a maior parte dos sólidos retidos correspondem a sais bivalentes que contribuem em maior grau para a condutividade. Isso é condizente com o esperado para uma membrana de NF. Nota-se também que a concentração de COT é bastante inferior a de CT, indicando que a maior parte do carbono ainda presente no permeado não se deve a compostos orgânicos, e sim a carbonatos.

Devido a maior eficiência na retenção de solutos e a menor incrustação para a velocidade de escoamento de 7,8 m/s, esta foi selecionada como a melhor condição de operação entre as três avaliadas.

Com a velocidade de escoamento e a pressão de operação selecionadas, foi determinada a maior grau de recuperação (GR) com que o sistema poderia operar sem prejuízos ao seu desempenho. Para isso, o efluente foi nanofiltrado utilizando a pressão de 10 bar e a velocidade de escoamento de 7,8 m/s. A variação do fluxo de permeado em função da GR é mostrada na Figura 5.55. A GR foi calculada pela divisão do volume permeado recolhido pelo de efluente inicialmente alimentado e o valor máximo alcançado foi de 70%. Não foi possível atingir valores maiores pois ocorreu um grande aquecimento do concentrado por causa a elevada velocidade de escoamento.

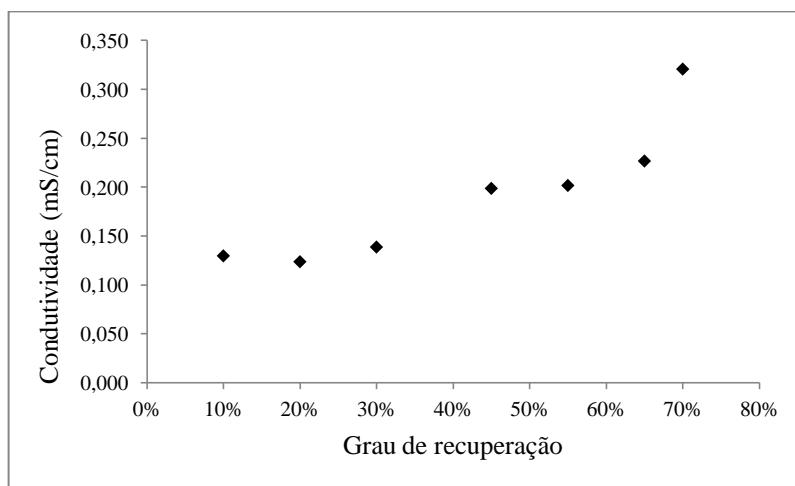


**Figura 5.55** – Variação do fluxo de permeado com o grau de recuperação para velocidade de escoamento de 7,8 m/s e pressão de 10 bar

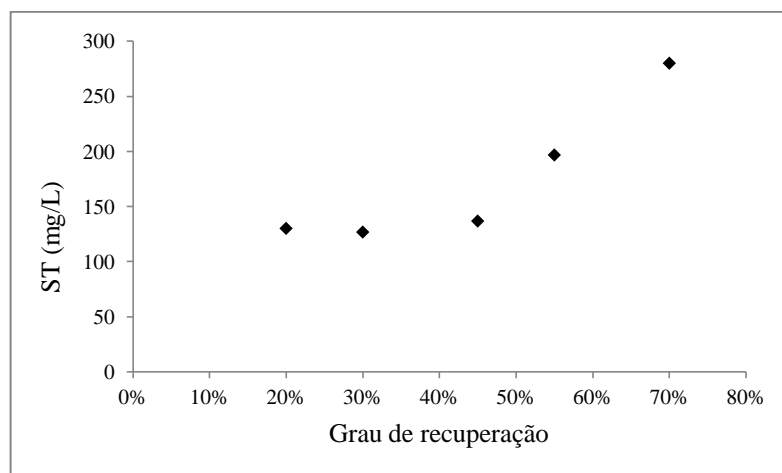
O aumento da GR pode levar à redução do fluxo de permeado devido a vários fatores: aumento da diferença de pressão osmótica entre a alimentação e o permeado devido ao

aumento da concentração de solutos retidos na superfície da membrana; espessamento da camada gel devido ao aumento da concentração de macromoléculas e colóides na superfície da membrana; aumento da viscosidade do fluido que escoar pelos poros da membrana; aumento da incrustação devido à adsorção interna e externa (GARCÍA-MARTÍN *et al.*, 2010). Entretanto, dentro do limite de sensibilidade do método de medição de vazão do permeado, não foram observadas alterações relevantes no fluxo de permeado com o aumento do grau de recuperação, o que pode estar também relacionado ao relativamente baixo GR máximo alcançado.

A Figura 5.56 traz os resultados de condutividade, sólidos totais e carbono total do permeado da NF em função do grau de recuperação aplicado.

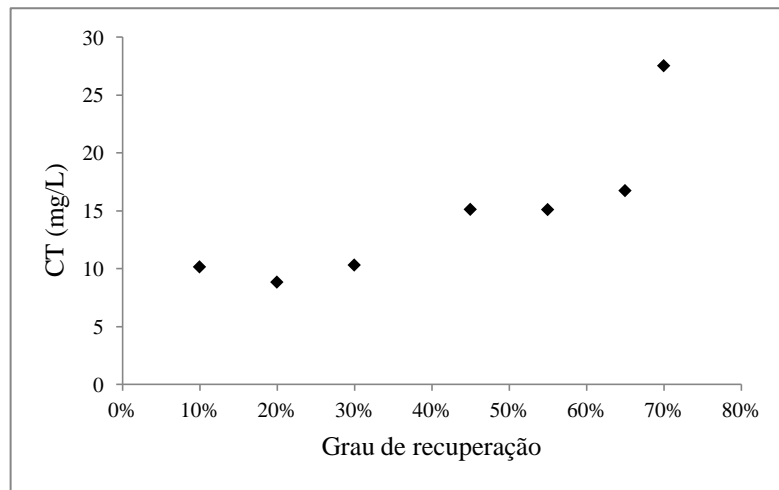


(a)



(b)





(c)

**Figura 5.56** – Resultados de (a) condutividade, (b) sólidos totais e (c) carbono total do permeado em função do grau de recuperação

Pode-se notar que antes da GR de 45% há pouca variação na qualidade do permeado. Entretanto, para GR maiores, o efeito de acúmulo de solutos retidos causa uma elevação na força motriz para a permeação dos mesmos e a condutividade e a concentração de ST e de CT do permeado passam a aumentar. Com a GR de 70%, esse efeito já é bastante expressivo e pode-se perceber uma grande queda na qualidade do permeado.

Verifica-se também que a concentração de poluentes no permeado obtido com a GR de 20% é um pouco superior ao da GR de 10%. Esse fato não esperado pode estar relacionado à formação da camada gel protetora na superfície da membrana e diminuição da passagem de solutos.

De acordo com informações da empresa fornecedora do efluente, são captados aproximadamente 1.300 m<sup>3</sup>/d de água, sendo que 520 m<sup>3</sup>/d são utilizados como água de caldeira, de reposição em torres de resfriamento e de lavagem de pisos e área externa. Dos 1.300 m<sup>3</sup>/d captados, 1.000 são transformados em efluentes e o restante é incorporado aos produtos ou perdido por evaporação.

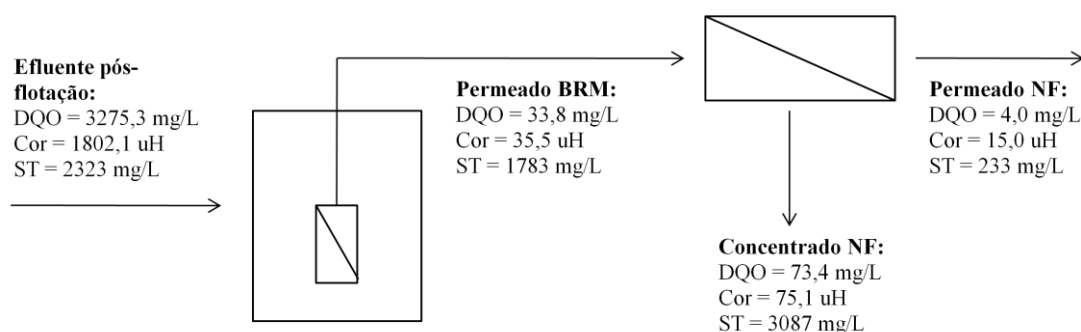
Com base nos dados de fluxo e qualidade do permeado em função do grau de recuperação e do balanço hídrico da empresa fornecedora do efluente, seleciona-se o grau de recuperação de 50% como o ótimo para o sistema em questão. Com a aplicação desse valor de GR, não há perda expressiva da qualidade do efluente tratado, além de ser possível gerar quase toda a

vazão de água requerida para operações em que não há contato com os alimentos. Embora o objetivo desse trabalho não seja a definição de uma rota para reúso exclusiva para a empresa fornecedora do efluente, acredita-se que seu balanço hídrico seja representativo do de outras indústrias do setor e que as mesmas decisões poderiam ser tomadas em cenário mais global.

## 5.6 Avaliação final da rota de tratamento proposta

### 5.6.1 Qualidade do permeado e do concentrado da NF

A Figura 5.57 apresenta o resultado final da rota de tratamento proposta.



**Figura 5.57** – Concentração de DQO, cor e sólidos totais da alimentação do BRM, permeado do BRM, concentrado da NF e permeado da NF

Verifica-se que o BRM cumpre a função de remover eficientemente a matéria orgânica e a cor contidas no efluente de alimentação, que consistiu no efluente pós-flotação da indústria de laticínios. Entretanto, a concentração de sólidos totais, predominantemente correspondentes a sólidos dissolvidos, ainda era elevada e tinha de ser removida para poder proporcionar a geração de uma água com qualidade para reúso. Isso foi obtido pela passagem do permeado do BRM em uma unidade de NF, que apresentou alta retenção de sólidos e também de DQO residual. Conforme pode ser observado na Tabela 5.14, as eficiências globais do sistema foram bastante elevadas.

**Tabela 5.14** – Eficiências de remoção do BRM, da NF e da associação dos processos

|                   | Parâmetro |       |       |
|-------------------|-----------|-------|-------|
|                   | DQO       | Cor   | ST    |
| Eficiência BRM    | 99,1%     | 98,1% | 23,2% |
| Eficiência NF     | 86,8%     | 57,1% | 86,9% |
| Eficiência global | 99,9%     | 99,2% | 90,0% |

A legislação aplicável referente ao lançamento de efluentes em corpos d'água no Estado de Minas Gerais é a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008. Os padrões de lançamento definidos por essa deliberação são apresentados na Tabela 5.15, assim como os resultados para o concentrado da NF.

**Tabela 5.15 – Padrões de lançamento de efluentes e resultados para o concentrado da NF**

| Parâmetros | Deliberação COPAM/CERH<br>01/2008            | Concentrado NF             |
|------------|--|----------------------------|
| pH         | 6-9  | 9,04                       |
| DBO        | Até 60 mg/L ou remoção<br>média anual > 85%  | Atende*                    |
| DQO        | Até 180 mg/L ou remoção<br>média anual > 75% | 73,4 mg/L<br>Remoção > 97% |

\* Estimado

Observa-se que o concentrado da NF atende aos parâmetros da legislação, podendo ser descartado nos corpos d'água. A remoção de DQO total é superior à 97% pois, para fins de cumprimento de legislação, o cálculo deveria ser realizado com base na concentração do efluente bruto, entretanto, por falta desse dado, foi considerada a concentração de DQO do efluente pós-flotação (alimentação do BRM). Apesar de não ter sido realizada análise de DBO, pode-se afirmar com segurança que a concentração não ultrapassa o limite de 60 mg/L, uma vez que a concentração de DBO da alimentação da NF (permeado do BRM) em nenhum momento apresentou valor superior a 10 mg/L.

Na Tabela 5.16 são apresentadas a listagem dos padrões de qualidade recomendados para água de resfriamento e geração de vapor e os correspondentes valores obtidos para o permeado da NF.

Observa-se que a qualidade do permeado da NF atinge os padrões de água de resfriamento e de caldeira de baixa pressão, podendo ser reutilizado para tais aplicações, assim como para água de lavagem de piso, área externa e caminhões, que requer uma qualidade inferior. Entretanto, os únicos parâmetros que não se enquadram no padrão de caldeira de média pressão são alcalinidade e cálcio. Assim, caso se tenha interesse em realizar o reúso do efluente também para caldeiras que operam com pressão superior a 10 bar, poder-se-ia avaliar opções tais como a implementação de uma unidade posterior de desgaseificação, para

remoção de CO<sub>2</sub> e redução da alcalinidade, troca da nanofiltração por osmose inversa, ou implantação de um sistema de polimento final por troca iônica.

**Tabela 5.16** – Padrões para água de resfriamento e de caldeira e valores obtidos para o permeado da NF

| Parâmetro           | Água de resfriamento | Geração de vapor         |                             |                         | Permeado NF |
|---------------------|----------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------|
|                     |                      | Baixa pressão (< 10 bar) | Média pressão (10 a 50 bar) | Alta pressão (> 50 bar) |             |
| SDT (mg/L)          | 500                  | 700                      | 500                         | 200                     | 233         |
| Alcalinidade (mg/L) | 350                  | 350                      | 100                         | 40                      | 166         |
| pH                  | 6,9 a 9,0            | 7,0 a 10,0               | 8,2 a 10,0                  | 8,2 a 9,0               | 8,99        |
| DQO (mg/L)          | 75                   | 5,0                      | 5,0                         | 1,0                     | 4,0         |
| Cálcio (mg/L)       | 50                   | +                        | 0,4                         | 0,01                    | 0,44        |
| Magnésio (mg/L)     | 0,5                  | +                        | 0,25                        | 0,01                    | 0,041       |
| Cobre (mg/L)        | -                    | 0,5                      | 0,05                        | 0,05                    | 0,04        |
| Zinco (mg/L)        | -                    | +                        | 0,01                        | 0,01                    | <0,1        |
| Ferro (mg/L)        | 0,5                  | 1                        | 0,3                         | 0,05                    | 0,05        |

SDT - Sólidos Dissolvidos Totais

+ Aceito como recebido, caso sejam atendidos outros valores limites

Fonte: Padrões de ferro: Asano *et al.* (2007)

Outros: FIESP

Ressalta-se que a literatura cita também outros parâmetros como requisitos de qualidade para água de caldeira e resfriamento, como dureza, sílica, alumínio, manganês, amônia, sulfato, cloreto, fluoreto, fosfato, oxigênio dissolvido e sulfeto de hidrogênio (FIESP; ASANO *et al.*, 2007). Entretanto, não foi possível realizar todas essas análises por falta de metodologia e equipamentos adequados às condições do laboratório usado para desenvolvimento dessa pesquisa e/ou aos limites de detecção necessários. Assim, recomenda-se que antes da implementação real do sistema de reúso proposto, essas análises e outras que possam ser consideradas pertinentes sejam realizadas. Além disso, embora a maioria dos constituintes orgânicos e inorgânicos e microrganismos sejam removidos pela NF, Asano e co-autores (2007) reforçam que a desinfecção do permeado deve ser realizada antes do reúso para garantir segurança ao sistema mesmo em caso de alguma falha ou dano às membranas.

Não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que relatasse o uso de BRM e NF para tratamento de efluente de laticínios visando o reúso. Porém, alguns autores utilizaram a NF como sistema de tratamento único para esse tipo de efluente (VOURCH *et al.*, 2005; FERNANDÉZ *et al.*, 2010; LUO *et al.*, 2010). Vourch e colaboradores (2005), por exemplo,

utilizaram NF para tratamento de um efluente sintético de laticínios, constituído por leite integral, leite desnatado e soro de leite, com concentração de DQO de 8.200 mg/L e condutividade de 700 $\mu$ S/cm. O permeado da NF possuía concentração de DQO de 87 mg/L, condutividade de 637 $\mu$ S/cm e concentração de cálcio de 3,2 mg/L. Verifica-se que as concentrações do permeado obtidas no presente estudo foram inferiores, o que provavelmente se deve ao uso de uma membrana de NF possivelmente com menor permeabilidade e à contribuição do BRM para geração de um permeado com elevada qualidade.

### 5.6.2 Análise econômica do sistema de reúso do permeado

A Tabela 5.17 apresenta os valores considerados para cada variável incluída nos cálculos do valor presente líquido (VPL), taxa interna de retorno (TIR) e tempo para *payback*. Esses valores referem-se ao ano zero e foram reajustados a uma taxa de 2% a/a nos anos seguintes.

**Tabela 5.17** – Valor dos itens considerados para cálculo da avaliação econômica

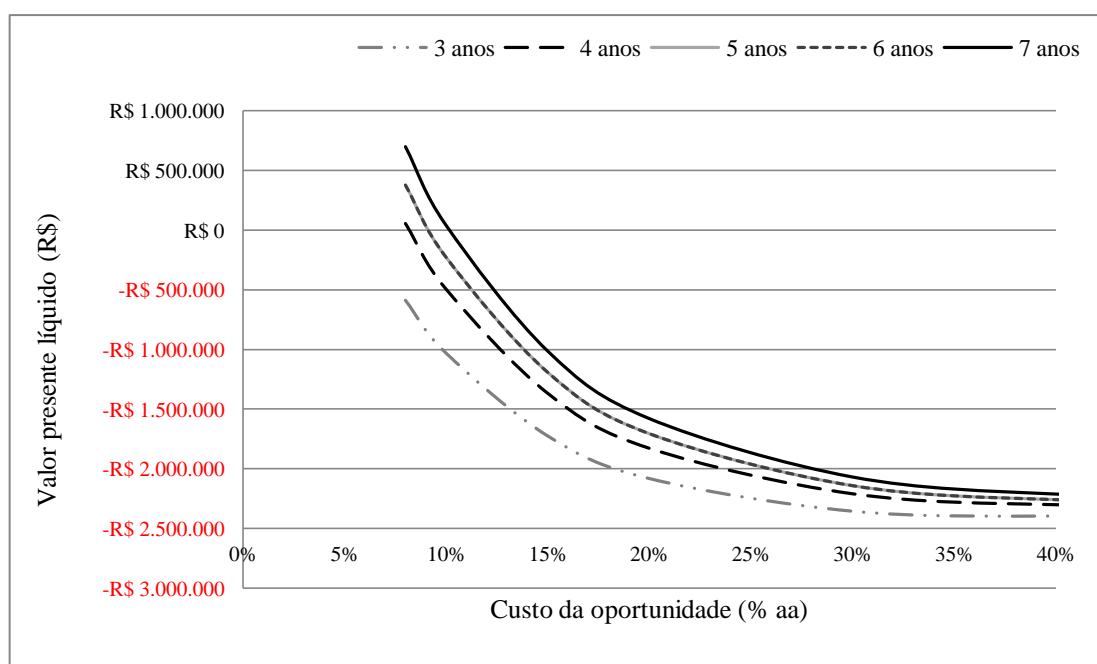
| Item  | Valor   |
|---|---|
| Custo inicial das unidades                      | R\$ 4.300.000,00                                |
| Salário mensal de um profissional de engenharia | R\$ 4.500,00                                    |
| Salário mensal de um profissional técnico       | R\$ 2.500,00                                    |
| Descarte de lodo                                | R\$ 7,43/m <sup>3</sup>                         |
| Energia (consumo de 50 cV por hora)             | R\$ 372,40/MWh                                  |
| Manutenção                                      | R\$ 172.000,00<br>(4% do investimento inicial)  |
| Produtos químicos                               | R\$ 86.000,00<br>(2% do investimento inicial)   |
| Troca de membranas                              | R\$ 645.000,00<br>(15% do investimento inicial) |
| Preço da água tratada                           | R\$ 6,099/m <sup>3</sup>                        |
| Valoração ambiental                             | R\$ 0,17/m <sup>3</sup>                         |

O consumo de energia e produtos químicos e os custos com implantação das unidades, descarte de lodo, manutenção da planta e troca de membranas foram estimados pela empresa Pam Membranas Seletivas com base em sistemas já instalados e em operação. Para o cálculo dos gastos totais com mão de obra foram considerados um profissional de engenharia e três técnicos operadores. Considerou-se o pagamento de 13 salários anuais acrescidos de 70% de impostos. O preço da água tratada foi obtido no site da Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA, 2010) para o consumo industrial de 1.000 m<sup>3</sup> de água diários.

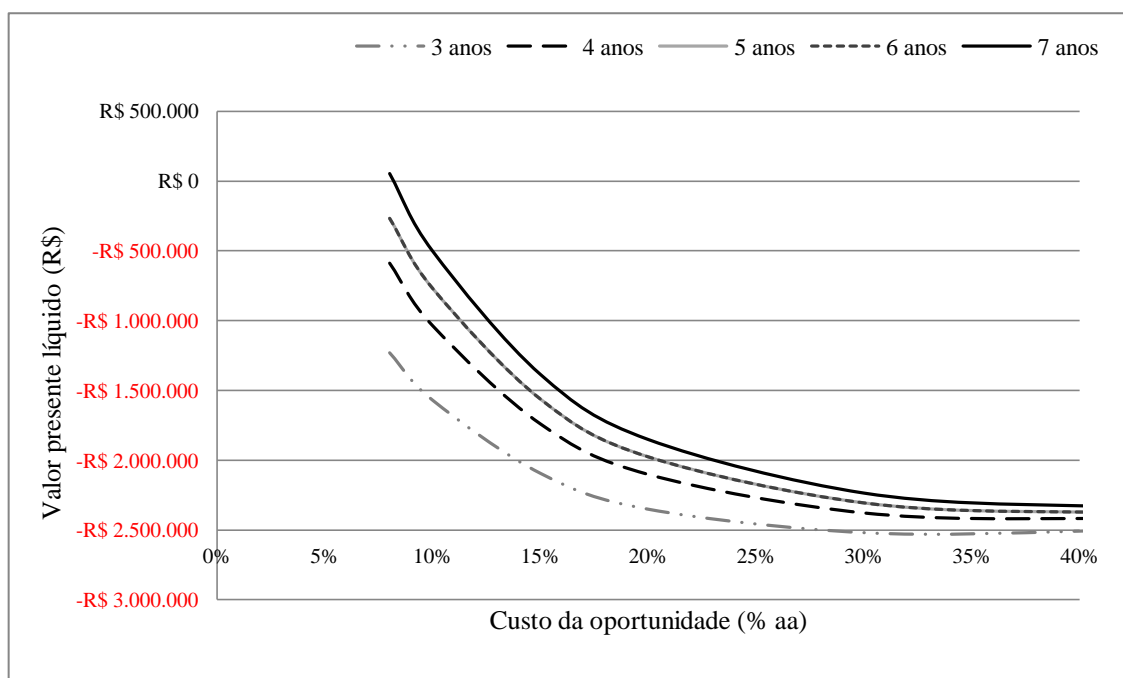
O valor considerado para a valoração ambiental foi baseado nos estudos apresentados por Molinos-Senante *et al.*, que propõe um preço de U\$ 0,207 por kg de DQO que deixa de ser lançada nos corpos d'água. Foi considerada uma cotação do euro de R\$ 2,50. Para cálculo da quantidade de DQO evitada, comparou-se a carga orgânica de uma vazão de 500 m<sup>3</sup>/d de efluente com concentração de 75 mg/L de DQO (concentrado da NF) como o lançamento correspondente à nova rota proposta, com a carga de uma vazão de 1.000 m<sup>3</sup>/d com concentração de 370 mg/L de DQO como média das condições de lançamento atuais da empresa fornecedora do efluente.

Ressalta-se que Molinos-Senante e seus colaboradores também apresentam em seu estudo sugestões de valoração para cargas evitadas de nitrogênio total, fósforo e sólidos suspensos. Entretanto, não foi possível considerá-las nesse trabalho uma vez que dados de referência da concentração desses parâmetros no efluente que atualmente é lançado pela empresa fornecedora do efluente não estavam disponíveis. Assim, é importante reforçar que caso uma análise mais completa fosse feita, a valoração ambiental proporcionaria resultados ainda superiores aos aqui apresentados.

A Figura 5.58 mostra o VPL da implantação e operação do sistema de reúso do efluente por meio de BRM e NF em função do custo da oportunidade do investidor e da vida útil dos módulos de membrana, considerando ou não a valoração ambiental.



(a)



(b)

**Figura 5.58** – VPL do sistema em função do custo da oportunidade e da vida útil dos módulos de membrana (a) considerando a valoração ambiental e (b) não considerando a valoração ambiental

Verifica-se que, considerando a valoração ambiental referente ao reúso e ao lançamento de efluentes com melhor qualidade nos corpos d'água, para um custo de oportunidade de 8%, o VPL é positivo quando a vida útil das membranas é igual ou superior a 4 anos. Nota-se que a medida que o tempo de vida útil das membranas aumenta, o VPL também aumenta consideravelmente. Para um custo de oportunidade de 8%, o VPL considerando a troca de membranas a cada 4 anos é de R\$ 56.227,94, porém quando a duração dos módulos é elevada para 7 anos, o VPL aumenta para R\$ 698.891,13.

Por outro lado, quando a valoração ambiental não é levada em conta, o VPL considerando um custo de oportunidade de 8% só não assume valores negativos e indica prejuízo quando a vida útil das membranas é de 7 anos. Isso mostra a importância de se considerar essa variável em estudos de viabilidade econômica e ambiental, uma vez que essa ferramenta permite a valoração dos recursos ambientais não captados na esfera de funcionamento do mercado. Com metodologias de valoração ambiental, é possível descobrir qual a disposição da sociedade a pagar pela preservação ou conservação de recursos e serviços ambientais, auxiliando a tomada de decisão.

A taxa interna de retorno calculada para as condições com e sem inclusão da valoração ambiental e para os tempos de vida das membranas avaliados se encontra na Tabela 5.18.

**Tabela 5.18 – Taxa interna de retorno**

| Vida útil das membranas (anos) | TIR (% a/a)   |               |
|--------------------------------|---------------|---------------|
|                                | Com valoração | Sem valoração |
| 3                              | 6,0           | 3,6           |
| 4                              | 8,2           | 6,0           |
| 5                              | 9,2           | 7,1           |
| 6                              | 9,2           | 7,1           |
| 7                              | 10,1          | 8,2           |

As taxas internas de retorno aumentam com o aumento do intervalo entre as trocas de módulos de membranas, sendo que esse aumento é mais significativo para tempos de vida útil menores, entre 3 e 4 anos. A TIR considerando uma vida útil de membrana de 7 anos e a valoração ambiental é de mais de 10%, o que pode ser considerado satisfatório dependendo do cenário econômico externo.

Mais uma vez pode-se perceber a importância de se considerar a valoração ambiental na tomada de decisão para implementação de um determinado investimento, uma vez que as TIR calculadas sem se levar em conta a valoração ambiental são bastante inferiores. Entretanto, mesmo sem essa consideração, a TIR para uma vida útil de membrana de 7 anos, de 8,2%, ainda pode ser considerada aceitável dependendo das condições do mercado financeiro.

A Tabela 5.19 mostra os tempos para o *payback* do investimento.

**Tabela 5.19 – Tempo para *payback***

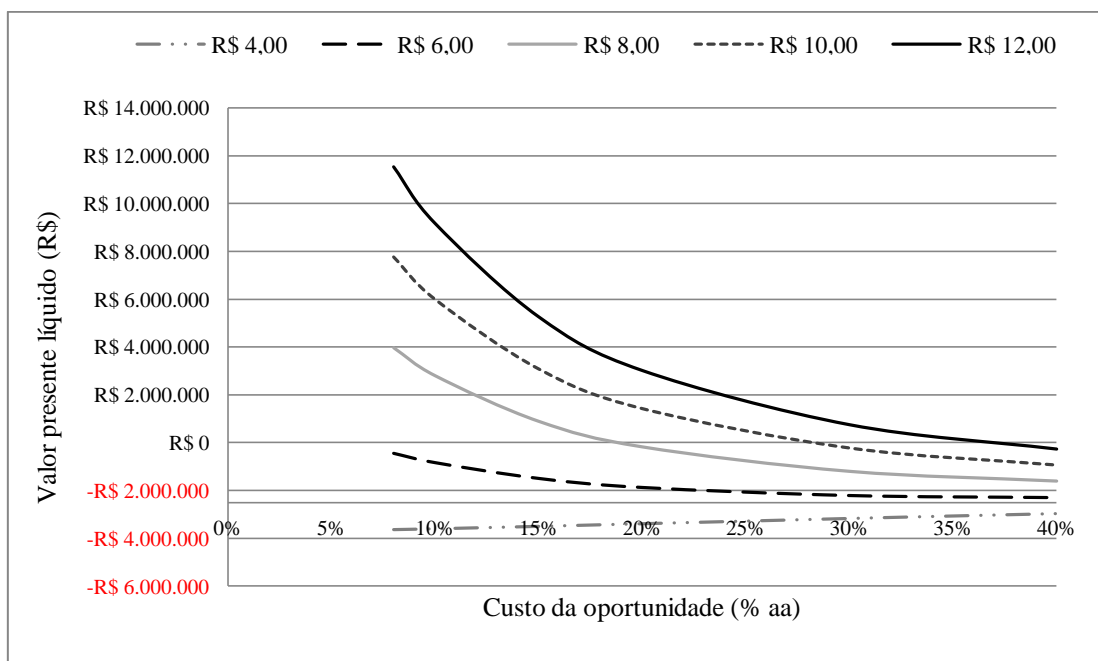
| Vida útil das membranas (anos) | <i>Payback</i> (anos) |               |
|--------------------------------|-----------------------|---------------|
|                                | Com valoração         | Sem valoração |
| 3                              | 11                    | 14            |
| 4                              | 10                    | 11            |
| 5                              | 9                     | 10            |
| 6                              | 9                     | 10            |
| 7                              | 8                     | 10            |

O tempo para o retorno do capital investido decresce com o aumento do tempo entre as trocas dos módulos de membrana, sendo que a partir de uma vida útil de 4 ou 5 anos, esse fator



perde importância. Embora o *payback* do investimento realizado demande inviáveis 14 anos no caso de vida útil de membranas de 3 anos e sem consideração da valoração ambiental, ele pode ser de 8 anos caso se considere um cenário mais favorável.

Uma vez que o lucro da implantação do sistema de reúso proposto advém da economia com compra de água tratada da concessionária local, a variável “custo da água” apresentará uma grande influência sobre o resultado econômico final. Dessa forma, para verificar as alterações que o preço da água tratada acarretariam na avaliação econômica do sistema, foi realizada uma análise de sensibilidade para essa variável. Para isso, foram consideradas taxas de R\$4,00, R\$6,00, R\$8,00, R\$10,00 e R\$12,00 por m<sup>3</sup> de água para uma vida útil de membranas fixa de 5 anos. Esses valores condizem com as tarifas normalmente aplicadas pelas concessionárias de água no Brasil. Os VPL calculados em função dessas diferentes taxas e de diferentes custos de oportunidade são apresentados na Figura 5.59.



**Figura 5.59** – VPL do sistema em função do custo da oportunidade e do custo da água tratada, considerando-se a valoração ambiental e uma vida útil de membrana de 5 anos

Pode-se notar com clareza a grande influência da variável avaliada no resultado econômico obtido. Para o menor preço considerado (R\$4,00/m<sup>3</sup>), os valores negativos do VPL mostram que o investimento não é adequado, levando a prejuízos mesmo quando o custo da oportunidade é de 8%. Por outro lado, se o preço da água é de R\$12,00/m<sup>3</sup>, o VPL a um custo

de oportunidade de 8% é de R\$11.543.442,39, indicando que se trata de um investimento altamente atrativo. Ressalta-se que essa tarifa de água é similar à praticada pela SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo). Na maioria dos municípios da região metropolitana de São Paulo, indústrias que consomem mais de 50 m<sup>3</sup>/mês devem pagar R\$11,82 por m<sup>3</sup> de água (SABESP, 2011).

A taxa interna de retorno calculada para cada tarifa de água avaliada, considerando uma vida útil de membrana de 5 anos, se encontra na Tabela 5.20.

**Tabela 5.20 – Taxa interna de retorno para diferentes tarifas de água tratada.**

| Tarifa (R\$/m <sup>3</sup> ) | TIR  |
|------------------------------|------|
| 4,00                         | -    |
| 6,00                         | 6,2  |
| 8,00                         | 18,9 |
| 10,00                        | 28,0 |
| 12,00                        | 36,6 |

A observação da tabela mostra mais uma vez as grandes alterações que a variável considerada pode trazer ao resultado da análise econômica. Verifica-se que a implantação do sistema de reúso proposto já se mostra um investimento interessante para as localidades em que o custo da água se situa entre R\$6,00 e R\$8,00/m<sup>3</sup>. Para consumidores que pagam tarifas maiores que R\$10,00/m<sup>3</sup>, o investimento é extremamente atrativo, uma vez que resulta em taxas internas de retorno superiores a 28%, dificilmente obtidas em outros negócios de baixo risco.

Dessa forma, a viabilidade econômica do reúso do efluente de laticínios tratado com BRM e NF pôde ser confirmada, principalmente para os casos em que os custos com compra de água tratada da concessionária são elevados. Pelas análises do VPL, da TIR e do *payback* percebe-se a importância de uma manutenção adequada dos módulos de membrana visando a extensão de sua vida útil. A avaliação da valoração ambiental obtida com a implementação de tal sistema também é de suma importância para uma permitir uma melhor tomada de decisão. Ressalta-se que os resultados podem ser ainda mais positivos se os custos de operação de um sistema de tratamento já existente, para empreendimentos já instalados, ou de implantação e operação de sistemas convencionais, para o caso de novos empreendimentos, forem também levados em consideração, uma vez que estes devem existir para no mínimo enquadrar o efluente aos padrões de lançamento estipulados pela legislação ambiental.

## 6 CONCLUSÕES

Tendo em vista os resultados obtidos nesse trabalho, conclui-se que a rota proposta para o tratamento de efluentes de indústria de laticínios apresenta benefícios do ponto de vista técnico, econômico, ambiental e social.

A caracterização convencional dos efluentes bruto e pós-flotação indicou uma elevada concentração de matéria orgânica para ambos. A relação entre matéria orgânica e nutrientes (BDO/N/P) dos efluentes é adequada aos sistemas de tratamento biológico, assim como a baixa fração de COT inerte a processos biológicos aeróbios encontrada. Os resultados de distribuição de massa molar mostraram uma predominância de compostos de baixa massa molar que, de acordo com a literatura, são mais rapidamente biodegradados, e uma elevada concentração de proteínas e carboidratos, que indicam perda de matéria prima e produtos nos efluentes. A biodegradabilidade do efluente pós-flotação foi superior à do efluente bruto, devido provavelmente à menor concentração de gorduras. Com base nesses resultados e no teste preliminar de filtrabilidade, que resultou em um valor de fluxo crítico similar para os lodos que receberam o efluente bruto e o pós-flotação, selecionou-se o efluente pós-flotação como a alimentação para o biorreator com membranas (BRM).

O BRM operou com dois tempos de detenção (5,6 e 7,6 horas) e três idades de lodo (80, 60 e 25 dias) diferentes, tendo sido obtidas eficiências de remoção de matéria orgânica, cor e nutrientes bastante elevadas para todas as condições. As remoções médias de DQO e cor foram superiores a 98%, mesmo a carga orgânica recebida pelo BRM e a relação A/M tendo sofrido fortes flutuações, mostrando a robustez desses sistemas. A elevada remoção de fósforo foi atribuída à assimilação pela biomassa e retenção dessa pela membrana e à precipitação com sódio ou cálcio, enquanto a remoção de nitrogênio pode estar ligada a formação de zona anóxicas no interior dos flocos.

Em função das eficiências de remoção semelhantes para os dois tempos de detenção avaliados, selecionou-se 5,6 horas como o melhor, uma vez que menores tempo de detenção permitem a construção de reatores de menor volume. Para as diversas idades de lodo avaliadas, as eficiências de remoção também foram similares, entretanto observou-se uma menor produção de EPS e uma menor incrustação para a operação com 60 dias, que foi assim escolhida como a ótima.

A aeração efetiva entre as fibras de membrana se mostrou uma estratégia essencial para o controle da incrustação. Nesse estudo, a aeração não foi realizada apenas pelo posicionamento de aeradores sob o módulo de membrana, como é normalmente procedido. O módulo de membranas foi de fato construído com furos para aeração distribuídos homogeneamente pela sua base para permitir um melhor contato entre as bolhas de ar e todo o comprimento das fibras. Quando uma vazão de ar entre as fibras de 3,5 Nm<sup>3</sup>/h foi aplicada, o sistema foi capaz de operar com fluxos de permeado de 27,5 e 37,5 L/h.m<sup>2</sup> e concentrações de lodo próximas a 21.000 mgSSV/L sem a ocorrência expressiva de incrustação. Entretanto, quando a aeração foi desligada, a taxa de incrustação sofreu um crescimento significativo, mesmo para um fluxo reduzido de 18,2 L/h.m<sup>2</sup>.

O acompanhamento das concentrações de SMP mostrou que a biomassa pode de se aclimatar a essas substâncias, adquirindo a capacidade degradá-las. Essa aclimação demanda um tempo maior que o de aclimação inicial dos microrganismos às condições do efluente de alimentação e às condições intrínsecas do sistema. Ao contrário do reportado por diversos autores, nesse trabalho nenhuma relação entre SMP e incrustação pôde ser observada.

As EPS se mostram mais sensíveis a problemas operacionais e alterações nas características da alimentação que os SMP, e apresentaram maior oscilação de concentração ao longo da operação. Aparentemente, apenas a fração coloidal das EPS têm alguma influência na incrustação das membranas, apesar de esse não ser o único fator determinante.

O comportamento dos SMP e das EPS quantificados em termos de TEP foi distinto do encontrado para essas substâncias quantificadas em termos de carboidratos e proteínas. Embora a literatura mostrasse um grande potencial para um maior entendimento da relação entre incrustação e SMP e EPS em termos de TEP, não foi possível correlacioná-los.

Por outro lado, pôde ser mostrado claramente a importância do fluxo crítico para a incrustação. Quando o fluxo operacional era menor que o crítico, o sistema operava de maneira estável sem grandes aumentos de pressão, porém, quando a magnitude dos fluxos se alternava, a incrustação era intensa e a operação, insustentável.

A análise da distribuição de massa molar da alimentação, do permeado e do líquido reacional foi uma importante ferramenta para entendimento dos mecanismos de remoção de poluentes pelo BRM. Foi mostrado que a fração de menor massa molar (< 10 kDa) é melhor

biodegradada e que a fração > 100 kDa corresponde em grande parte aos SMP gerados pela própria biomassa. Assim, após a aclimação do lodo a esses compostos, a biodegradação de compostos > 100 kDa também foi melhorada. A presença da membrana no sistema foi essencial para a geração de um permeado com elevada qualidade. Além de reter completamente os sólidos suspensos, a membrana dinâmica ou o biofilme formados sobre a membrana polimérica também foram capazes de reter compostos dissolvidos não biodegradados, contribuindo expressivamente para as elevadas eficiências do BRM.

Devido a baixa sedimentabilidade do lodo, o tanque de membranas do novo BRM funcionou como um tanque externo convencional, não propiciando a esperada diminuição da concentração de sólidos suspensos próximo à membrana. A comparação entre a nova configuração e a configuração convencional de biorreator com membrana submersa ao tanque biológico convencional também foi dificultada pelo crescimento diferenciado da biomassa em cada sistema. O atrito causado pelas bombas de recirculação teve um efeito no lodo maior que o esperado, fazendo com que a concentração de microrganismos no novo BRM fosse bastante inferior a do BRM convencional.

As permeabilidades obtidas para o BRM com nova configuração foram superiores às para o BRM com configuração convencional, provavelmente devido à menor concentração de lodo e conseqüente menor formação de torta no primeiro. Embora as concentrações relativas de EPS (EPS/gSSV) tenham sido semelhantes nos dois BRMs, o atrito causado pelas bombas de recirculação conduziu a uma maior concentração de SMP por grama de SSV no BRM com nova configuração, principalmente quando quantificados em termos de TEP. Isso pode indicar que assim como os carboidratos estão normalmente mais relacionados à liberação de enzimas extracelulares para funções específicas e as proteínas, à lise celular, aparentemente os TEP podem estar associados à substâncias liberadas devido ao estresse provocado pelo cisalhamento. Como para o sistema avaliado os SMP não apresentaram relação com a incrustação, essa maior concentração relativa de SMP no novo BRM não provocou queda de permeabilidade.

Em relação à nanofiltração (NF) do permeado do BRM, o aumento da velocidade de escoamento da alimentação foi capaz de proporcionar redução do acúmulo de solutos retidos na superfície da membrana, levando a uma diminuição da incrustação devido à polarização de concentração e à formação de camada gel e a um aumentando da permeabilidade da

membrana com efluente. Isso também reduziu a força motriz para o transporte de solutos e melhorou a qualidade do permeado. Assim, a maior velocidade de escoamento avaliada, de 7,8 m/s, foi selecionada como a ótima.

Com o aumento do grau de recuperação na NF, tem-se um aumento da concentração de solutos retidos na corrente de alimentação. Porém, mostrou-se que esse efeito só traz prejuízos a qualidade do permeado para taxas de recuperação acima de 45%. Dessa forma, baseando-se também no balanço hídrico da empresa fornecedora do efluente, optou-se por determinar o grau de recuperação de 50% como o mais adequado para o sistema em questão.

O objetivo final da rota de tratamento avaliada, gerar água de reúso a partir do efluente de uma indústria de laticínios, pôde ser alcançado. Mostrou-se que o permeado da NF tem qualidade suficiente para ser utilizado como água para geração de vapor em caldeiras, água para reposição em torres de resfriamento e água para boas práticas de fabricação, tais como lavagem de pisos e área externa. Ademais, o concentrado da NF se enquadra nos parâmetros da legislação referente ao lançamento de efluente em corpos d'água.

Através de uma análise econômica preliminar, mostrou-se também a viabilidade econômica do sistema proposto. A importância da manutenção adequada dos módulos de membrana visando a extensão de sua vida útil e da inclusão da avaliação da valoração ambiental obtida com a implementação de tal sistema foi mostrada. A grande influência da variável “custo da água tratada” no resultado final também foi ressaltada, tendo sido mostrado que a implantação do sistema de reúso proposto é bastante atrativo quando as tarifas são superiores a R\$10,00/m<sup>3</sup>.

Dessa forma, pode-se provar a viabilidade técnica, econômica e ambiental da nova rota para tratamento de efluentes de indústria de laticínios proposta. Do ponto de vista técnico, foi mostrado que o sistema constituído pela associação de BRM e NF pode ser usado para gerar duas correntes de efluente tratado: uma com qualidade para reúso na própria indústria e outra que pode ser lançada nos corpos d'água atendendo aos parâmetros da legislação. A incrustação, a maior desvantagem dos sistemas de separação por membranas, pôde ser controlada através da promoção de maior turbulência na região próxima à membrana, seja através da aplicação de aeração entre as fibras ou através do aumento da velocidade de escoamento da alimentação. O reúso do efluente tratado aumenta os lucros da empresa, na medida que reduz os custos com compra e a dependência de água tratada da empresa de

saneamento local e melhora a percepção ambiental da população sobre a indústria. A viabilidade ambiental do sistema está relacionada às vantagens proporcionadas pela disposição de um efluente com melhor qualidade, que acarreta menor degradação dos corpos hídricos, e pela redução da captação de água devido ao reúso do efluente tratado, disponibilizando o volume economizado para fins mais nobres, como o abastecimento público. Todos esses pontos se refletem como melhora da qualidade de vida para a população.

## 7 RECOMENDAÇÕES

Sugere-se a realização de trabalho futuros visando um melhor entendimento dos seguintes pontos:

- Avaliação o desempenho de um BRM recebendo o efluente bruto de indústria de laticínios como alimentação em termos de remoção de poluentes e incrustação das membranas e comparação com os dados obtidos nesse trabalho;
- Investigação da possibilidade de redução ainda maior no tempo de detenção hidráulica do BRM;
- Comparação do desempenho da nova configuração de BRM em relação à configuração convencional de biorreator com membranas submersas a um tanque externo com configuração convencional, utilizando também um lodo que possua melhores características de sedimentabilidade;
- Avaliação do desempenho da nanofiltração do permeado do BRM a longo prazo, em termos de queda do fluxo e possível perda da qualidade do permeado;
- Avaliação econômica mais detalhada do sistema proposto, incluindo comparação com os custos de implantação e operação de unidades de tratamento de efluentes convencionais.



## REFERÊNCIAS

- ACERO, J. L.; BENITEZ, F. J.; LEAL, A. I.; REAL, F. J.; TEVA, F. Membrane filtration technologies applied to municipal secondary effluents for potential reuse. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, n. 1-3, p. 390-398, 2010.
- AGENSON, K. O.; URASE, T. Change in membrane performance due to organic fouling in nanofiltration (NF)/reverse osmosis (RO) applications. *Separation and Purification Technology*, v. 55, p. 147-156, 2007.
- AHMED, Z.; CHO, J.; LIM, B. R.; SONG, K. G.; AHN, K. H. Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, v. 287, p. 211-218, 2007.
- AKRAM, A.; STUCKEY, D.C. Flux and performance improvement in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) using powdered activated carbon (PAC). *Process Biochemistry*, v. 43, p. 93-102, 2008.
- AL-HALBOUNI, D.; DOTT, W.; HOLLENDER, J. Occurrence and composition of extracellular lipids and polysaccharides in a full-scale membrane bioreactor. *Water Research*, n. 43, p. 97-106, 2009.
- 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.; FERREIRA, C. F. A.; LANGE, L. C.; AQUINO, S. F. Characterization of landfill leachates by molecular size distribution, biodegradability, and inert chemical oxygen demand. *Water Environment Research*, v. 81, n. 5, p. 499-505, 2009.
- APHA; AWWA; WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21. ed.. Washington: APHA, 2005.
- AQUINO, S.F.; HU, A.Y.; AKRAM, A.; STUCKEY, D.C. Characterization of dissolved compounds in submerged anaerobic membrane bioreactors (SAMBRs). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 81, p. 1894-1904, 2006.
- ARÉVALO, J.; MORENO, B.; PÉREZ, J.; GÓMEZ, M. A. Applicability of the Sludge Biotic Index (SBI) for MBR activated sludge control. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, p. 784-789, 2009.
- ARTIGA, P.; OYANEDEL, V.; GARRILDO, J. M; MÉNDEZ, R. An innovative biofilm-suspended biomass hybrid membrane bioreactor for wastewater treatment. *Desalination*, v. 179, p. 171-179, 2005.
- ASANO, T.; BURTON, F. L.; LEVERENZ, H. L.; TSUCHIHASHI, R.; TCHOBANOGLIOUS, G. *Water reuse: Issues, Technologies and Applications*. 1. ed. McGraw-Hills, 2007, 1570 p.

- AYALAA, D. F.; FERREA, V.; JUDD, S. J. Membrane life estimation in full-scale immersed membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, v. 378, p. 95–100, 2011.
- BABUNA, F. G.; ÇEKYAY, E.; EREMEKTAR, G.; ORHON, D. Pollution loads and inert COD in the laying chicken industry. *Water Science and Technology*, v. 40, n. 1, p. 207-213, 1999.
- BACCHIN, P., AIMARA, P., FIELD, R.W. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. *Journal of Membrane Science*, v. 15, p. 42-69, 2006.
- BADANI, Z.; AIT-AMAR, H.; SI-SALAH, A.; BRIK, M.; FUCHS, W. Treatment of textile waste water by membrane bioreactor and reuse. *Desalination*, v. 185, p. 411-417, 2005.
- BAKER, R.W. *Membrane technology and applications*, 2. Ed. John Wiley & Sons Ltd, England, 2004.
- BARKER, D. J.; STUCKEY, D. C. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. *Water Research*, v. 33, n. 14, p. 3063–3082, 1999.
- BALANNEC, B.; VOURCH, M; RABILLER-BAUDRY, M.; CHAUFER, B. Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration. *Separation and Purification Technology*, v. 42, p. 195-200, 2005.
- BERNHARD, M.; MÜLLER, J.; KNEPPER, T. P. Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment. *Water research*, v. 40, p. 3419-3428, 2006.
- BICK, A.; PLAZAS T. J. G.; YANG, F.; RAVEH, A.; HAGIN, J.; ORON, G. Immersed Membrane BioReactor (IMBR) for treatment of combined domestic and dairy wastewater in an isolated farm: An exploratory case study implementing the Facet Analysis (FA). *Desalination*, v. 249, p. 1217–1222, 2009.
- 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, p. 315-322, 1998.
- BOUHABILA, E. H.; AIM, R. B.; BUISSON, H. Fouling characteristics in membrane bioreactors. *Separation and Purification Technology*, v. 22-23, p. 123-132, 2001.
- BRAILE, P. M. e CAVALCANTI, J. E. W. A. *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. São Paulo: CETESB, 1993, 764 p.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Agência Nacional de Águas – ANA. Atlas Brasil: Abastecimento Urbano de Água. 2010.
- BRIÃO, V. B; TAVARES, C. R. G. Ultrafiltração como processo de tratamento para o reúso de efluentes de laticínios. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12, n. 2, p. 134-138, 2007.
- BRITZ, T. J.; LAMPRECHT, C.; SIGGE, G. O. Dealing with environmental issues. In: BRITZ, T. J.; ROBINSON, R. .K. (coord). *Advanced dairy science and technology*. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2008, cap. 2, p. 35-75.

- BRITZ, T. J.; VAN SCHALKWYK, C.; HUNG, Y.T. *Treatment of dairy Processing Wastewater*. 2006.
- BROOKES, A.; JUDD, S.; REID, E.; GERMAIN, E.; SMITH, S.; ALVAREZ, H.; LE CLECH, P.; STEPHENSON, T.; TURRA, E.; JEFFERSON, B. Characterization and impact of biomass foulants in membrane bioreactors. Prec. 5th IMSTEC International Membrane Science and Technology Conference, UNSW, Sydney, Australia, 10-14 November, 2003.
- BURA, R.; CHEUNG, M.; LIAO, B.; FINLAYSON, J.; LEE, B. C.; DROPPA, I. G.; LEPPARD, G. G.; LISS, S. N. Composition of extracellular polymeric substances in the activated sludge floc matrix. *Water Science and Technology*, v. 37, n. 4–5, p. 325–333, 1998.
- CAMMAROTA, M. C.; FREIRE, D. M. G. A review on hydrolytic enzymes in the treatment of wastewater with high oil and grease content. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 17, p. 2195-2210, 2006.
- CAMMAROTA, M. C.; TEIXEIRA, G. A., FREIRE, D. M. G. Enzymatic pre-hydrolysis and anaerobic degradation of wastewaters with high oil contents. *Biotechnology Letters*, v. 23, p. 1591-1595, 2001.
- CARAWAN, R. E.; JONES, V. A.; HANSEN, A. P. Water use in a multiproduct dairy. *Journal of Dairy Science*, v. 62, n. 8, p. 1238-1242, 1979 a.
- CARAWAN, R. E.; JONES, V. A.; HANSEN, A. P. Wastewater characterization in a multiproduct dairy. *Journal of Dairy Science*, v. 62, n. 8, p. 1243-1251, 1979 b.
- CARTA-ESCOBAR, F.; PEREDA-MARÍN, J.; ÁLVAREZ-MATEOS, P.; ROMERO-GUZMÁN, R.; DURÁN-BARRANTES, M. M.; BARRIGA-MATEOS, F. Aerobic purification of dairy wastewater in continuous regime Part I: Analysis of the biodegradation process in two reactor configurations. *Biochemical Engineering Journal*, v. 21, p. 183–191, 2004.
- CASTILLO, S.; ZAPICO, A.; DOUBROVINE, N.; LAFFORGUE, C.; FONADE C. Study of a compact bioreactor for the in-line treatment of dairy wastewaters: case of effluents produced on breeding farms. *Desalination*, v. 214, p. 49–61, 2007.
- CICEK, N.; MACOMBER, J.; DAVEL, J.; SUIDAN, M. T.; AUDIC, J.; GENESTET, P. Effect of solids retention time on the performance and biological characteristics of a membrane bioreactor. *Water Science & Technology*, v. 43, n. 11, p. 43–50, 2001.
- CHAIGNON, V.; LARTIGES, B. S.; EL SAMRANI, A.; MUSTIN, C. Evolution of size distribution and transfer of mineral particles between flocs in activated sludges: an insight into floc exchange dynamics. *Water Research*, v. 36, n. 3, p. 676-684, 2002.
- CHANG, I-S.; LEE, C-H. Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system — the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling. *Desalination*, v. 120, n. 3, p. 221-233, 1998.
- CHIPASA, K. B.; MECHZYKA, K. Behavior of lipids in biological wastewater treatment processes. *Industrial Microbiology Biotechnology*, v. 33, p. 635–645, 2006.

- CHO, B. D.; FANE, A. G. Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, v. 209, p. 391–403, 2002.
- CHOI, J. H.; NG, H. Y. Effect of membrane type and material on performance of a submerged membrane bioreactor. *Chemosphere*, v. 71, n. 5, p. 853-859, 2008.
- CHOLLANGI, A.; HOSSAIN, M. M. Separation of proteins and lactose from dairy wastewater. *Chemical Engineering and Processing*, v. 46, p. 398–404, 2007.
- CHOO, K. H.; LEE, C. H. Hydrodynamic behavior of anaerobic biosolids during crossflow filtration in the membrane anaerobic bioreactor. *Water Research*, v. 32, p. 3387-3397, 1998.
- COPASA.  
<http://www.copasa.com.br/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=1804&sid=51&tpl=section>  
(Acesso em 07/09/2011)
- CORNEL, P.; KRAUSE, S. Membrane bioreactors for wastewater treatment. In: LI, N. N.; FANE, A. G.; HO, W. S. W.; MATSUURA, T. (coord.) *Advanced membrane technology and applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008, cap. 9, p. 217-239.
- DANALEWICH, J. R.; PAPAGIANNIS, T. G.; BELYEA, R. L.; TUMBLESÓN, M. E., RASKIN, L. Characterization of dairy waste streams, current treatment practices and potential for biological nutrient removal. *Water Research*, v. 32, p. 3555–3568, 1998.
- DAUFIN, G.; ESCUDIER, J. P.; CARRERE, H.; BEROT, S.; FILLAUDEAU, L.; DECLOUX, M. Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry. *Food and Bioproducts Processing*: v. 79, n. 2, p. 89-102, 2001.
- DEFRANCE, L.; JAFFRIN, M. Y.; GUPTA, B.; PAULLIER, P.; GEAUGEY, V. Contribution of various constituents of activated sludge to membrane bioreactor fouling. *Bioresource Technology*, v. 73, p. 105-112, 2000.
- DE LA TORRE, T.; LESJEAN, B.; DREWS, A.; KRAUME, M. Monitoring of transparent exopolymer particles (TEP) in a membrane bioreactor (MBR) and correlation with other fouling indicators. *Water Science and Technology*, v. 58, n. 10, p. 1903-1909, 2008
- DEMIREL, B.; YENIGUN, O.; ONAY, T. T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 2583–2595, 2005.
- DOMÍNGUEZ, L.; RODRÍGUEZ, M.; PRATS, D. Effect of different extraction methods on bound EPS from MBR sludges. Part I: Influence of extraction methods over three-dimensional EEM fluorescence. *Desalination*, v. 261, p. 19–26, 2010 a.
- DOMÍNGUEZ, L.; RODRÍGUEZ, M.; PRATS, D. Effect of different extraction methods on bound EPS from MBR sludges. Part II: Influence of extraction methods over molecular weight distribution. *Desalination*, v. 262, p. 106–109, 2010 b.
- DREWS, A.; MANTE, J.; IVERSEN, V.; VOCKS, M.; LESJEAN, B.; KRAUME, M. Impact of ambient conditions on SMP elimination and rejection in MBRs. *Water Research*, n. 41, p. 3850 – 3858, 2007.

DREWS, A.; VOCKS, M.; BRACKLOW, U.; IVERSEN, V.; KRAUME, M. Does fouling in MBRs depend on SMP? *Desalination*, n. 231, p. 141–149, 2008.

DRUNKLER, D. A. Produção de requeijão cremoso simbiótico. 2009. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, P. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.

DUGBA, P. N.; ZHANG, R. Treatment of dairy wastewater with two-stage anaerobic sequencing batch reactor systems - thermophilic versus mesophilic operations. *Bioresource Technology*, v. 68, p. 225-233, 1999.

EMBRAPA. Agência de informação Embrapa: Agronegócio do leite. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia8/AG01/Abertura.html>>. Acesso em 07 nov. 2010.

EPA, Process Design Manual for Phosphorus Removal, EPA/625/1-87/001, Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 1987.

EREMEKTAR, G.; BABUNA, F. G.; ORHON, D. Inert COD fractions in two-stage treatment of a pulp and paper mill effluent. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 72, p. 7-14, 1998.

ESPINASSE, B.; BACCHIN, P.; AIMAR, P. On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration. *Desalination*, v. 146, p. 91–96, 2002.

FALLAH, N.; BONAKDARPOUR, B.; NASERNEJAD, B.; ALAVI MOGHADAM, M. R. 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, p. 718-724, 2010.

FAN, B.; HUANG, X. Characteristics of a self-forming dynamic membrane coupled with a bioreactor for municipal wastewater treatment. *Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 5245-5251, 2002.

FAN, F.; ZHOU, H.; HUSAIN, H. Identification of wastewater sludge characteristics to predict critical flux for membrane bioreactor processes. *Water Research*, v. 40, p. 205 – 212, 2006.

FARIZOGLU, B.; KESKINLER, B.; YILDIZ, E.; NUHOGLU, A. Cheese whey treatment performance of an aerobic jet loop membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, v. 39, p. 2283–2291, 2004.

FARIZOGLU, B.; KESKINLER, B. Sludge characteristics and effect of crossflow membrane filtration on membrane fouling in a jet loop membrane bioreactor (JLMBR). *Journal of Membrane Science*, v. 279, p. 578–587, 2006.

FARIZOGLU, B.; KESKINLER, B.; YILDIZ, E.; NUHOGLU, A. Simultaneous removal of C, N, P from cheese whey by jet loop membrane bioreactor (JLMBR). *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 399–407, 2007.

FATIBELLO, S. H. S. A.; VIEIRA, A. A. H.; FATIBELLO-FILHO, O. A rapid spectrophotometric method for the determination of transparent exopolymer particles (TEP) in freshwater. *Talanta*, v. 62, p. 81–85, 2004.

FERNÁNDEZ, P.; RIERA, F. A.; ÁLVAREZ, R.; ÁLVAREZ, S. Nanofiltration regeneration of contaminated single-phase detergents used in the dairy industry. *Journal of Food Engineering*, v. 97, p. 319–328, 2010.

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

FIELD, R. W.; PEARCE, G. K. Critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 164, n. 1-2, p. 38–44, 2011.

FIESP. *Conservação e Reúso de Água: Manual Orientações para o Setor Industrial*. Volume 1.

FURTADO, M. R. Reuso de Água - Tarifas em alta incentivam os primeiros projetos na indústria. *Revista Química e Derivados*, n. 444, 2005. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/revista/qd444/reuso1.html>>. Acesso em 09 nov. 2010.

GARCÍA-MARTÍN, N.; PEREZ-MAGARIÑO, S.; ORTEGA-HERAS, M.; GONZÁLEZ-HUERTA, C.; MIHNEA, M.; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, M. L.; PALACIO, L.; PRÁDANOS, P.; HERNÁNDEZ, A. Sugar reduction in musts with nanofiltration membranes to obtain low alcohol-content wines. *Separation and Purification Technology*, v. 76, p. 158–170, 2010.

GERMILI, E.; ORHON, D.; ARTAN, N. Assessment of the initial inert soluble COD in industrial wastewaters. *Water Science and Technology*, v. 23, p. 1077–1086, 1991.

GÖBLÖS, S.; PORTÖRÖ, P.; BORDÁS, D.; KÁLMÁN, M.; KISS, I. Comparison of the effectivities of two-phase and single-phase anaerobic sequencing batch reactors during dairy wastewater treatment. *Renewable Energy*, v. 33, p. 960–965, 2008.

GOULAS, A.; GRANDISON, A. S. Applications of membrane separation. In: BRITZ, T. J.; ROBINSON, R. .K. (coord). *Advanced dairy science and technology*. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2008, cap. 2, p. 35–75.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Escola Piloto em Engenharia Química: *Processos de separação com membranas*. Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.

HANSEN, A. P.; SAAD, S.; JONES, V. A.; CARAWAN, R. E. Analysis of lipids in dairy wastewaters. *Journal of Dairy Science*, v. 59, n. 7, p. 1222–1225, 1977.

HESPANHOL, I.; MIERZWA, J. C.; RODRIGUES, L. D. B.; DA SILVA, M. C. C. *Manual de Conservação e Reúso de água na Indústria*. Rio de Janeiro, 2006.

HIROOKA, K.; ASANO, R.; YOKOYAMA, A.; OKAZAKI, M.; SAKAMOTO, A.; NAKAI, Y. Reduction in excess sludge production in a dairy wastewater treatment plant via nozzle-cavitation treatment: Case study of an on-farm wastewater treatment plant. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 12, p. 3161-3166, 2009.

HUANG, X.; LIU, R.; QIAN, Y. Behaviour of soluble microbial products in a membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, v. 36, p. 401–406, 2000.

HWANG, B.K., LEE, W.N., PARK, P.K., LEE, C.H., CHANG, I.S. Effect of membrane fouling reducer on cake structure and membrane permeability in membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, v.288, p.149–156, 2007.

INCE, O. Performance of a two-phase anaerobic digestion system when treating dairy wastewater. *Water Research*, v. 32, n. 9, p. 2707-2713, 1998.

IVNITSKY, H.; KATZ, I.; MINZ, D.; VOLVOVIC, G.; SHIMONI, E.; KESSELMAN, E.; SEMIAT, R.; DOSORETZ, C. G. Bacterial community composition and structure of biofilms developing on nanofiltration membranes applied to wastewater treatment. *Water Research*, v. 41, p. 3924 – 3935, 2007.

JANCZUKOWICZ, W.; ZIELIŃSKI, M.; DĘBOWSKI, M. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 4199–4205, 2008.

JANG, N.; REN, X.; KIM, G.; AHN, C.; CHO, J.; KIM, I. S. Characteristics of soluble microbial products and extracellular polymeric substances in the membrane bioreactor for water reuse. *Desalination*, n. 202, p. 90–98, 2007.

JEONG, T. Y.; CHA, G. C.; YOO, I. K.; KIM, D. J. Characteristics of bio-fouling in a submerged MBR. *Desalination*, v. 207, p. 107–113, 2007.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. *Tratamento de esgotos domésticos*. 4 ed. Rio de Janeiro: Segrac, 2005. 932 p.

JUNG, F.; CAMMAROTA, M. C.; FREIRE, D. M. G. Impact of enzymatic pré-hydrolysis on batch activated sludge systems dealing with oily wastewaters. *Biotechnology Letters*, v. 24, p. 1797-1802, 2002.

JUDD, S. *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*. 1 ed. Oxford: Elsevier Ltd., 2006, 342 p.

JARUSUTTHIRAK, C.; AMY, G. Role of soluble microbial products (SMP) in membrane fouling and flux decline. *Environmental Science and Technology*, v. 40, p. 969-974, 2006.

KANG, S.; LEE, W.; CHAEC, S.; SHIN, H. Positive roles of biofilm during the operation of membrane bioreactor for water reuse. *Desalination*, v. 202, p. 129–134, 2007.

KAYA, Y.; BARLAS, H.; ARAYICI, S. Evaluation of fouling mechanisms in the nanofiltration of solutions with high anionic and nonionic surfactant contents using a resistance-in-series model. *Journal of Membrane Science*, v. 367, p. 45–54, 2011.

KIELING, D. D.; Estudo da remoção biológica de nitrogênio a partir de lodo nitrificante cultivado em meio autotrófico sob condições anóxicas. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

KIM, J. Y.; CHANG, I. S.; PARK, H. H.; KIM, C. Y.; KIM, J. B.; OH, J. H. New configuration of a membrane bioreactor for effective control of membrane fouling and nutrients removal in wastewater treatment. *Desalination*, v. 230, n. 1-3, p. 153-161, 2008.

KIMURA, K.; NARUSEA, T.; WATANABE, Y. Changes in characteristics of soluble microbial products in membrane bioreactors associated with different solid retention times: Relation to membrane fouling. *Water Research*, v. 43, n. 4, p. 1033-1039, 2009.

KHAN, S. J.; ILYAS, S.; JAVID, S.; VISVANATHAN, C.; JEGATHEESAN, V. Performance of suspended and attached growth MBR systems in treating high strength synthetic wastewater. *Bioresource Technology*, v.109, p. 5331-5336, 2010.

KOSSEVA, M. R.; KENT, C. A.; LLOYD, D. R. Thermophilic bioremediation strategies for a dairy waste. *Biochemical Engineering Journal*, v. 15, n. 2, p. 125-130, 2003.

KOYUNCU, I.; TURAN, M.; TOPACIK, D.; ATES, A. Application of low pressure nanofiltration membranes for the recovery and reuse of dairy industry effluents. *Water Science and Technology*, v. 41, n. 1, p. 213-221, 2000.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Treatment of dairy wastewater by inorganic coagulants: Parametric and disposal studies. *Water Research*, 2010 (DOI).

LAERA, G.; POLLICE, A.; SATURNO, D.; GIORDANO, C.; SANDULLI R. Influence of sludge retention time on biomass characteristics and cleaning requirements in a membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. *Desalination*, n. 236, p. 104–110, 2009.

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

LÁSZLÓ, Z.; KERTÉSZ, S.; BESZÉDES, S.; HOVORKA-HORVÉTH, Z.; SZABÓ, G.; HODÚR, C. Effect of preozonation on the filterability of model dairy waste water in nanofiltration. *Desalination*, v. 240, p. 170-177, 2009.

LEAL, M. C. M. R.; CAMMAROTA, M. C.; FREIRE, D. M. G., SANT'ANNA JR., G.L. Hydrolytic enzymes as coadjuvants in the anaerobic treatment of dairy wastewaters. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 19, p. 175-180, 2002.

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, p. 117–129, 2003 a.

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



- LE-CLECH, P.; JEFFERSON, B.; JUDD, S. J. A comparison of submerged and sidestream tubular membrane bioreactor configurations. *Desalination*, v. 173, 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, n. 1-2, 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, n. 10, p. 2435–2445, 2001.
- LEE, W.N., CHANG, I.S., HWANG, B.K., PARK, P.K., LEE, C.H., HUANG, X. Changes in biofilm architecture with addition of membrane fouling reducer in a membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, v. 42, p. 655–661, 2007.
- LESJEAN, B.; GNIRSSB, R.; ADAM, C. Process configurations adapted to membrane bioreactors for enhanced biological phosphorous and nitrogen removal. *Desalination*, v. 149, p. 217-224, 2002.
- LEWIS, M. J. Pressure-activated membrane processes. In: GRANDISON, A.S. AND LEWIS, M.J. (coord.) *Separation Processes in the Food and Biotechnology Industries*, Woodhead Publishing, Cambridge, 1996, cap. 3, p. 65–97.
- LIANG, S.; LIU, C.; SONG, L. Soluble microbial products in membrane bioreactor operation: behaviors, characteristics and fouling potential. *Water Research*, v. 41, p. 95-101, 2007.
- LIIKANEN, R.; KIURU, H.; PEURAVUORI, J.; NYSTRÖM, M. Nanofiltration flux, fouling and retention in filtering dilute model waters. *Desalination*, v. 175, p. 97-109, 2005.
- LIM, B. S.; CHOI, B. C.; YU, S. W.; LEE, C. G. Effects of operational parameters on aeration on/off time in an intermittent aeration membrane bioreactor. *Desalination*, v. 202, p. 77–82, 2006.
- LISTIARINI, K.; CHUN, W.; SUN, D. D.; LECKIE, J. O. Fouling mechanism and resistance analyses of systems containing sodium alginate, calcium, alum and their combination in dead-end fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 344, p. 244–251, 2009.
- LIU Y.; FANG H. H. P. Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on flocculation, settling, and dewatering of activated sludge. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, n. 33, v. 3, p. 237-273, 2003.
- LOUSADA-FERREIRA, M.; GEILVOET, S.; MOREAU, A.; ATASOY, E.; KRZEMINSKI, P. MLSS concentration: Still a poorly understood parameter in MBR filterability. *Desalination*, v. 250, p. 618-622, 2010.
- LUO, J.; DINGA, L; WAN, Y.; PAULLIER, P; JAFFRIN, M. Y. Application of NF-RDM (nanofiltration rotating disk membrane) module under extreme hydraulic conditions for the treatment of dairy wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 163, p. 307–316, 2010.

- LOWRY, O. H.; ROSENBROUGH, N. J.; FARR, R. L.; RANDALL, R. J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, v. 193, p. 265–275, 1951.
- MAARTENS, A.; SWART, P.; JACOBS, E. P. Enzymatic cleaning of ultrafiltration membranes fouled in wool-scouring effluent. *Water SA*, v. 24, n. 1, 1998.
- MACHADO, R. M. G.; FREIRE, V. H.; SILVA, P. C.; FIGUERÊDO, D. V.; FERREIRA, P. E. *Controle ambiental nas pequenas e médias indústrias de laticínios*. 1 ed. Belo Horizonte: Segrac, 2002, 223 p.
- MAGANHA, M.F.B. *Guia técnico ambiental da indústria de produtos lácteos*. São Paulo: CETESB, 2006. 95 p.
- MAJALI, F.; ETTOUNEY, H.; ABDEL-JABBAR, N.; QIBLAWEY, H. Design and operating characteristics of pilot scale reverse osmosis plants. *Desalination*, v. 222, p. 441–450, 2008.
- MALAMIS, S.; ANDREADAKIS, A. Fractionation of proteins and carbohydrates of extracellular polymeric substances in a membrane bioreactor system. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 3350–3357, 2009.
- MAXIMOUS, N.; ARABI, S.; KIM, M. G.; NAKHLA, G. Comparison of biofoulants in BNR-MBR and conventional MBR (C-MBR) systems. Source: Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC, 2008.
- McINERNEY, M. J. Anaerobic hydrolysis and fermentation of fats and proteins. In: BZEHNDER, A. J. (coord.). *Biology of anaerobic microorganisms*, New York: Wiley, 1988. p. 373–416.
- MENDES, A. A; PEREIRA, E. B.; CASTRO, H. F. Effect of the enzymatic hydrolysis pretreatment of lipids-rich wastewater on the anaerobic biodigestion. *Biochemical Engineering Journal*, v. 32, p. 185-190, 2006.
- MENG, F.; YANG, F.; XIAO, J.; ZHANG, H.; GONG Z. A new insight into membrane fouling mechanism during membrane filtration of bulking and normal sludge suspension. *Journal of Membrane Science*, v. 285, p. 159–165, 2006 a.
- MENG, F.; ZHANG, H.; YANG, F.; LI, Y.; XIAO, J.; ZHANG, X. Effect of filamentous bacteria on membrane fouling in submerged membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, v. 272, p. 161–168, 2006 b.
- MENG, F., ZHANG, H, YANG, F., LIU, L. Characterization of Cake Layer in Submerged Membrane Bioreactor. *Environmental Science Technology*, v. 41, p. 4065-4070, 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, p. 1489–1512, 2009.
- MESQUITA, P. L.; AQUINO, S. F.; XAVIER, A. L. P.; CARDOSO DA SILVA, J. C.; AFONSO, R. C. F.; QUEIROZ SILVA, S. Soluble microbial product (SMP) characterization

in bench-scale aerobic and anaerobic CSTRs under different operational conditions. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 27, n. 1, p. 101 - 111, 2010.

MOLINOS-SENANTE, M.; HERNÁNDEZ-SANCHO, F.; SALA-GARRIDO, R. Feasibility studies for water reuse projects: economic valuation of environmental benefits.

MONCLÚS, H.; SIPMA, J.; FERRERO, G.; COMAS, J.; RODRIGUEZ-RODA, I. Optimization of biological nutrient removal in a pilot plant UCT-MBR treating municipal wastewater during start-up. *Desalination*, v. 250, p. 592–597, 2010.

MORAIS, J.L. Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. 2005. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MORGAN, J. W.; FORSTER, C. F.; EVISON, L. A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges. *Water Research*, v. 24, p. 743–750, 1990.

NEVES, M. F. *Mapeamento do Sistema Agroindustrial do leite*. Projeto da Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo, Câmara Setorial de Leite e Derivados, 2005.

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

NG, K-K.; LIN, C.-F.; PANCHANGAM, S. C.; HONG, P-K. A.; YANG, P. Y. Reduced membrane fouling in a novel bio-entrapped membrane reactor for treatment of food and beverage processing wastewater. *Water Research*, v. 45, p. 4269-4278, 2011.

OECD. Detailed review paper on biodegradability testing environment monograph, n. 98, 1995.

OGNIER,S.; WISNIEWSKI, C.; GRASMICK, A. Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: a local critical flux concept. *Journal of Membrane Science*, v. 229, p. 171–177, 2004.

OMIL, F.; GARRIDO, J. M.; ARROJO, B.; MÉNDEZ, R. Anaerobic filter reactor performance for the treatment of complex dairy wastewater at industrial scale. *Water Research*, v. 37, n. 17, p. 4099-4108, 2003.

ORANTES, J.; WISNIEWSKI, C.; HERAN, M.; GRASMICK, A. The influence of operating conditions on permeability changes in a submerged membrane bioreactor. *Separation and Purification Technology*, v. 52, p. 60–66, 2006.

ORHON, D.; GÖRGÜN, E.; GERMIRLI, F.; ARTAN, N. Biological treatability of dairy wastewaters. *Water Research*, v. 27, n. 4, p. 625- 633, 1992.

PEIRANO, M. M. F. Tratamento de efluentes em laticínios. *Revista Leite e Derivados*, n. 21, 1995.

PEREIRA, E. B.; CASTRO, H. F.; FURIGO JR, A. Hidrolise enzimática do efluente proveniente de frigorífico avícola utilizando lipase de *Candida rugosa*. XIV Simpósio Nacional De Fermentações, 2003, Florianópolis, In: Anais do congresso, Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

PERLE, M.; KIMCHIE, S.; SHELEF, G. Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater. *Water Research*, v. 29, n. 6, p. 1549-1554, 1995.

POLLICE, A.; BROOKES, A.; JEFFERSON, B.; JUDD, S. Sub-critical flux fouling in membrane bioreactors: a review of recent literature. *Desalination*, v. 174, p. 221-230, 2005.

POSTMA, T.; STROES, J. A. P. Lipid screening in clinical chemistry. *Clinica Chimica. Acta*, v. 22, p. 569-578, 1968.

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

REID, E.; LIU, X.; JUDD, S. J. Sludge characteristics and membrane fouling in full-scale submerged membrane bioreactors. *Desalination*, v. 219, p. 240-249, 2008.

REMY, M.; POTIER, V.; TEMMINK, H.; RULKENS, W. Why low powdered activated carbon addition reduces membrane fouling in MBRs. *Water Research*, n. 44, p. 861- 867, 2010.

RICE, G.S.; KENTISH, S.E.; O'CONNOR, A.J.; BARBER, A.R.; PIHLAJAMAKI, A.; NYSTROM, M.; STEVENS, G. W. Analysis of separation and fouling behaviour during nanofiltration of dairy ultrafiltration permeates. *Desalination*, v. 236, p. 23-29, 2009.

RODAS, M. A. B.; RODRIGUES, R. M. M. S.; SAKUMA, H.; TAVARES, L. Z.; SGARBI, C. R.; LOPES, W. C. C. Caracterização físico-química, histológica e viabilidade de bactérias lácticas em iogurtes com frutas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 21, n. 3, p. 304-309, 2001.

SABESP. Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Disponível em: <[http://site.sabesp.com.br/uploads/file/clientes\\_servicos/comunicado\\_07\\_2011.pdf](http://site.sabesp.com.br/uploads/file/clientes_servicos/comunicado_07_2011.pdf)>. Acesso em 15 set. 2011.

SANG-HYOUN; K.; HANG-SIK, S. Enhanced lipid degradation in an upflow anaerobic sludge blanket reactor by integration with an acidogenic reactor. *Water Environment Research*, v. 82, n. 3, p. 267-272, 2010.

SHIN, H. S.; KANG, S. T. Characteristics and fates of soluble microbial products in ceramic membrane bioreactor at various sludge retention times. *Water Research*, v. 37, p. 121-127, 2003.

SHU, L.; WAITE, T. D.; BLISS, P. J.; FANE, A.; JEGATHEESAN, V. Nanofiltration for the possible reuse of water and recovery of sodium chloride salt from textile effluent. *Desalination*, v. 172, n. 3, p. 235-243, 2005.

SIEMBIDA, B.; CORNEL, P.; KRAUSE, S.; ZIMMERMANN, B. Effect of mechanical cleaning with granular material on the permeability of submerged membranes in the MBR process. *Water Research*, v. 44, p. 4037 - 4046, 2010.

SONNENBERG, L. B.; WIMER, P.; ARD, T. A. Transformations of wastewater during biological treatment. In: INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1995, Tappi. *Anais...* Atlanta: Tappi Press, 1995, p. 219-231.

SPONZA, D.T. Investigation of extracellular polymer substances (EPS) and physicochemical properties of different activated sludge flocs under steady-state conditions. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 32, p. 375–385, 2003.

STRYDOM, J. P.; Britz, T. J.; Mostert, J. F. Two-phase anaerobic digestion of three different dairy effluents using a hybrid bioreactor. *Water SA*, v. 23, n. 2, p. 151-155, 1997.

SUN, F.-Y.; WANG, X.-M.; LI, X.-Y. Effect of biopolymer clusters on the fouling property of sludge from a membrane bioreactor (MBR) and its control by ozonation. *Process Biochemistry*, v. 46, p. 162–167, 2011.

TCHAMANGO, S.; NANSEU-NJIKI, C. P.; HADJIEV, E. N. D.; DARCHEN, A. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. *Science of the Total Environment*, v. 408, p. 947–952, 2010.

TIRANUNTAKUL, M.; SCHNEIDERB, P. A.; JEGATHEESAN, V. Assessments of critical flux in a pilot-scale membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 9, p. 5370-5374, 2011.

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, p. 947 – 958, 2007.

TURAN, M. Influence of filtration conditions on the performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in dairy wastewater treatment. *Desalination*, v. 170, p. 83-90, 2004.

UEDA, T.; HATA, K.; KIKUOKA, Y.; SEINO, O. Effects of aeration on suction pressure in a Submerged membrane bioreactor. *Water Research*, v. 31, n. 3, p. 489-494, 1997.

URBAIN, V.; MOBARRY, B.; DE SILVA, V.; STAHL, D. A.; RITTMANN, B. E.; MANEM, J. Integration of performance, molecular biology and modeling to describe the activated sludge process. *Water Science and Technology*, v. 37, n. 4-5, p. 223-229, 1998.

URIBE, B. C.; MIRANDA, M. I. A.; COSTA, E. S.; ROCA, J. A M.; CLAR, M. I. I.; GARCÍA, J. L. A study of the separation of lactose from whey ultrafiltration permeate using nanofiltration. *Desalination*, v. 241, p. 244-255, 2009.

VAN DER MAREL, P.; ZWIJNENBURG, A.; KEMPERMAN, A.; WESSLING, M.; TEMMINK, H.; VAN DER MEER, W. An improved flux-step method to determine the critical flux and the critical flux for irreversibility in a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, v. 332, n. 1-2, p. 24-29, 2009.

VAN KAAM, R.; ANNE-ARCHARD, D.; ALLIET, M.; LOPEZ, S.; ALBASI, C. Aeration mode, shear stress and sludge rheology in a submerged membrane bioreactor: some keys of energy saving. *Desalination*, v. 199, p. 482–484, 2006.

VIDAL, G.; CARVALHO, A.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. Influence of the content of fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewater. *Bioresource Technology*, v. 74, p. 231-239, 2000.

VOGELPOHL, A. Wastewater treatment by the HCR-process. *Acta Biotechnology*, v. 20, n. 2, p. 119, 2000.

VON SPERLING, M. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Lodos ativados*. 2. ed. ampliada. Belo Horizonte: Segrac, 2005, 428 p. Volume 4.

VOURCH, M.; BALANNEC, B.; CHAUFER, B.; DORANGE, G. Nanofiltration and reverse osmosis of model process waters from the dairy industry to produce water for reuse. *Desalination*, v. 172, p. 245-256, 2005.

VOURCH, M.; BALANNEC, B.; CHAUFER, B.; DORANGE, G. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. *Desalination*, v. 219, p. 190–202, 2008.

WANG, X. M.; LI X. Y. Accumulation of biopolymer clusters in a submerged membrane bioreactor and its effect on membrane fouling. *Water Research*, v. 42, p. 855–862, 2008.

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

WANG, Z.; ZHAO, Y. Y.; WANG, J. X.; WANG, S. C. Studies on nanofiltration membrane fouling in the treatment of water solutions containing humic acids. *Desalination*, v. 178, p. 171–178, 2005.

WEHRLE ENVIRONMENTAL, [http://www.wehrle-env.co.uk/resource\\_centre.html](http://www.wehrle-env.co.uk/resource_centre.html), acesso em 25/08/2011.

WISNIEWSKI, C.; GRASMICK, A. Floc size distribution in a membrane bioreactor and consequences for membrane fouling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 138 p. 403–411, 1998.

WU, B.; YI, S.; FANE, A. G. Microbial behaviors involved in cake fouling in membrane bioreactors under different solids retention times. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 2511–2516, 2011.

YIGIT, N.O.; HARMAN, I.; CIVELEKOGLU, G.; KOSEOGLU, H.; CICEK, N.; KITIS, M. Membrane fouling in a pilot-scale submerged membrane bioreactor operated under various conditions. *Desalination*, v. 231, p. 124–132, 2008.

YILMAZ, G.; LEMAIRE, R.; KELLER, J.; YUAN, Z. Effectiveness of an alternating aerobic, anoxic/anaerobic strategy for maintaining biomass activity of BNR sludge during long-term starvation. *Water research*, v. 41, p. 2590 – 2598, 2007.

YING, W.; YANG, F.; BICK, A.; ORON, G.; HERZBERG, M. Extracellular polymeric substances (EPS) in a hybrid growth membrane bioreactor (HG-MBR): Viscoelastic and adherence characteristics. *Environmental Science and Technology*, v. 44, p. 8636–8643, 2010.

- YING, Z.; PING, G. Effect of powdered activated carbon dosage on retarding membrane fouling in MBR. *Separation and Purification Technology*, v. 52, p. 154–160, 2006.
- YIP, V.; ARNTFIELD, S. D.; HYDAMAKA, A. W. Potential for stainless steel microfiltration processing to reduce effluent from a fluid milk and ice cream processing plant. *Journal of Dairy Science*, v. 79, n. 4, p. 710-716, 1996.
- YOON, S. H.; COLLINS, J. H.; MUSALE, D.; SUNDARARAJAN, S.; TSAI, S. P.; HALLSBY, G. A. Effects of flux enhancing polymer on the characteristics of sludge in membrane bioreactor process. *Water Science Technology*, v. 51, n. 6/7, p. 151–157, 2005.
- YOON, S.-H., COLLINS, J.H. A novel flux enhancing method for membrane bioreactor (MBR) process using polymer. *Desalination*, v. 191, p. 52–61, 2006.
- XIUFEN, L.; GAO, F.; HUA, Z.; DU, G.; CHEN, J. Treatment of synthetic wastewater by a novel MBR with granular sludge developed for controlling membrane fouling. *Separation and Purification Technology*, v. 46, p. 19-25, 2005.
- ZHANG, J.; CHUA, H. C.; ZHOU, J.; FANE, A.G. Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, v. 284, p. 54–66, 2006.
- ZHANG, J. S.; ZHOU, J. T.; SU, Y.-C.; FANE, A. G. Transient performance of MBR with flux enhancing polymer addition. *Separation Science and Technology*, v. 45, p. 982–992, 2010.
- ZHANG, J.; CAO, Z. Effect of filamentous bacteria on the operation of membrane bioreactor (MBR). 2nd Conference on Environmental Science and Information Application Technology, 2010.
- ZHANG, L.; WANG, L.; ZHANG, G.; WANG, X. Fouling of nanofiltration membrane by effluent organic matter: Characterization using different organic fractions in wastewater. *Journal of Environmental Sciences*, v. 21, p. 49–53, 2009.