# UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

Marina Victoretti Silva

REMOÇÃO DE NITROGÊNIO VIA NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEA (NDS) EM BIORREATORES COM MEMBRANAS SUBMERSAS (BRMS)

#### Marina Victoretti Silva

# REMOÇÃO DE NITROGÊNIO VIA NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEA (NDS) EM BIORREATORES COM MEMBRANAS SUBMERSAS (BRMS)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal do ABC, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental com ênfase em Tecnologias Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lucas Subtil

Coorientadora: Profa. Dra. Mércia Regina

**Domingues Moretto** 

# Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC

Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Silva, Marina Victoretti

REMOÇÃO DE NITROGÊNIO VIA NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEA (NDS) EM BIORREATORES COM MEMBRANAS SUBMERSAS (BRMS) / Marina Victoretti Silva. — 2016.

90 fls.: il.

Orientador: Eduardo Lucas Subtil

Coorientadora: Mercia Regina Domingues Moretto

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Santo André, 2016.

1. Biorreator de membrana submersa. 2. fouling. 3. Remoção de nitrogênio. 4. Nitrificação e desnitrificação simultânea. 5. Tratamento de esgoto. I. Subtil, Eduardo Lucas. II. Moretto, Mercia Regina Domingues. III. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, 2016. IV. Título.



# MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO Fundação Universidade Federal do ABC

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

Avenida dos Estados, 5001 - Bairro Santa Terczinha - Santo André - SP CEP 09210-580 - Fone: (11) 4996-0017 pgcta@ufabc.edu.br

#### FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Marina Victoretti Silva, realizada em 20 de outubro de 2016:

Prof.(a) Dr.(a) Eduardo Lucas Subtil (UFABC) — Presidente

Prof.(a) Dr.(a) Tatiane Araujo de Jesus (UFABC) — Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) Roque Passos Piveli (USP) — Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) Roseli Frederigi Benassi (UFABC) — Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) Rodrigo de Freitas Bueno (USP) — Membro Suplente



Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 16 de janeiro de 2017.

Assinatura do orientador:

#### **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Lucas Subtil, pela oportunidade de desenvolver essa pesquisa, pela confiança, orientação, dedicação, ensinamentos, paciência, pelo apoio incondicional e por ser um profissional admirável;

À minha coorientadora Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Mércia Regina Domingues Moretto, pela orientação, disponibilidade e dedicação nas análises microscópicas, por sempre acreditar em mim e me motivar com suas palavras doces;

Ao Centro Internacional de Referência em Reúso de Água — CIRRA-USP, nas pessoas do Prof. Dr. Ivanildo Hespanhol e Prof. Dr. José Carlos Mierzwa pelo uso do espaço para instalação da unidade piloto e execução de análises, pela cordialidade no compartilhamento de conhecimento e agradável convivência;

Ao departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – PHA-EPUSP, pela utilização do Laboratório de saneamento Prof. Dr. Lucas Nogueira Garcez para execução de análises;

Aos técnicos do laboratório de saneamento, Fábio e Laerte que sempre estiveram dispostos a esclarecer dúvidas e auxiliar nas análises;

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Dolores Ursula Mehnert do Departamento de Microbiologia do Instituto de Ciências Biológicas da USP, por autorizar o uso do microscópio;

À Michele Lima por toda a paciência e disponibilidade para ensinar a operação do cromatógrafo de íons do Laboratório de Química Tecnológica e Ciência dos Materiais da UFABC:

À UFABC e a CAPES pelo auxílio financeiro da bolsa de mestrado;

Ao Prof. Dr. Roque Passos Piveli e à Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Tatiane Araújo de Jesus pelas valiosas contribuições na qualificação e versão final;

Aos incríveis estagiários que tive o prazer de trabalhar: Danilo Andrade, Bruna Lotto, Marjorie Justino e Cíntia Assis, por toda a dedicação com o trabalho, pela amizade, companheirismo e boas risadas;

Às companheiras de mestrado Tatiane do Nascimento Lopes e Viviane Alves Damião por todo apoio, companhia, ajuda, carinho e compartilharem os bons momentos e os apertos;

Aos amigos do CIRRA-USP: Izabela Major, Ana Carolina Morihama, Rafael Rodrigues, Alexandra Hespanhol, Gracyelly Leocádio, Luana Di Beo, Maurício Cabral, Andrea Afonso e Mario Foco pela divertidíssima convivência diária e pelos ensinamentos técnicos e da vida;

Aos meus pais, Wilson e Elaci, que nunca mediram esforços para proporcionarem a mim tudo o que tenho e sou hoje. Agradeço a compreensão, apoio, incentivo e força sempre me dados com muito amor e carinho:

Aos meus amigos que ajudaram de forma direta ou indireta para a realização desse trabalho, sempre compreensivos com minhas incontáveis ausências, pelo apoio e palavras de motivação, por acreditarem em mim até mais do que eu e torcerem para que essa etapa fosse executada com sucesso;

E finalmente à vida por colocar no meu caminho oportunidades como essa.

Gratidão.



#### **RESUMO**

Biorreatores com Membranas Submersas (BRMS) são, atualmente, reconhecidos como opção viável para o tratamento de esgotos sanitários e o reúso de águas. Apesar disso, a tecnologia é geralmente vista como de alto investimento quando comparado a sistemas convencionais de tratamento de esgoto, sobretudo pelo maior gasto energético com aeração do sistema. Porém, BRMS quando operados sob condições específicas para nitrificação e desnitrificação simultâneas (NDS), é possível obter um efluente de elevada qualidade com menor custo, devido a menor necessidade de aeração. Nesse sentido, a operação do sistema de BRMS com o processo de NDS pode aumentar a utilização desta tecnologia no tratamento de esgoto sanitário. Neste contexto, este trabalho teve por objetivo principal avaliar a remoção de nitrogênio via NDS em diferentes concentrações de oxigênio dissolvido (OD) em uma unidade piloto de um Biorreator de Membranas Submersas tratando esgoto sanitário. Para isso, o experimento foi dividido em três Fases de acordo com a concentração de oxigênio dissolvido no licor misto: Fase I (2,3 mgO<sub>2</sub>/L), Fase II (0,8 mgO<sub>2</sub>/L e Fase III (0,3 mgO<sub>2</sub>/L). Foram alcançadas elevadas eficiências de remoção de material orgânico, independente das variações na concentração de OD, DBO<sub>5</sub> com valores médios de 98%, 97% e 98% e DQO de 95%, 96% e 95% para as Fases I, II e III, respectivamente. A remoção média de nitrogênio total obtida foi 33% na Fase I, 60% na Fase II e 50% na Fase III. Onde a remoção via NDS foi responsável por 60%, 78% e 74% do total removido para as Fases I, II e III, respectivamente. A remoção de nitrogênio amoniacal não foi limitada devido as baixas concentrações de OD e houve acúmulo de NO<sub>2</sub>. O sistema operou sob baixos valores de pressão transmembrana durante todo o período, porém foi encontrada diferença significativa nos valores da Fase III em relação às Fases I e II. Houve uma redução significativa na permeabilidade da membrana quando a concentração de OD no licor misto foi reduzida para 0,3 mg/L, porém sem efeito significativo quando a concentração de OD foi de 0,8 mg/L. Foram observados maiores valores de SPE ligado na Fase III em relação às demais, principalmente na fração de carboidratos que pode estar diretamente ligada a taxa de fouling. Foi possível alcançar remoção de NT em OD de 0,8 mg/L (Fase II) sem causar um impacto negativo no desempenho das membranas, sendo esta fase a mais adequada para a ocorrência do processo de NDS em BRMS.

PALAVRAS-CHAVE: Biorreator de membrana submersa, *fouling*, nitrificação e desnitrificação simultâneas, tratamento de esgoto.

#### Abstract

Submerged Membrane Bioreactors (SMBR) are actually, recognized as viable option for wastewater treatment and reuse. Nevertheless, this technology is generally viewed as a high investment compared to conventional sewage treatment systems, especially for greater energy requirement for aeration system. However, SMBR when operated under specific conditions for simultaneous nitrification and denitrification (SND) it is possible to obtain a high quality effluent with lower compared to the conventional configuration because of less need for aeration. Therefore, the operation of the system SMBR with the NDS process can increase the utilization of this technology in the wastewater treatment. In this context, this study aimed to evaluate the removal of nitrogen via SND under different dissolved oxygen concentrations (DO) in a pilot of a SMBR treating wastewater. For this, the experiment was divided into three phases according to the concentration of dissolved oxygen in the mixed liquor: Phase I (2,3 mgO<sub>2</sub>/L), Phase II (0,8 mgO<sub>2</sub>/L and Phase III (0,3 mgO<sub>2</sub>/L). Were achieved high organic matter removal efficiencies regardless of fluctuations in DO concentration in terms of BOD<sub>5</sub> average values of 98%, 97% and 98% and COD average values of 95%, 96% and 95% for Phases I, II and III respectively. The average total nitrogen removal was 33% in Phase I, 60% in Phase II and Phase III 50%. Where the removal means SND is responsible for 60%, 78% and 74% of the total removed for Phases I, II and III respectively. The removal of ammoniacal nitrogen is not limited by the low DO concentrations and there was accumulation of NO<sub>2</sub> in Phase III. The system operated under low transmembrane pressure values throughout the period, but significant difference was found in the values of Phase III in relation to phases I and II. There was a significant reduction in membrane permeability when the DO concentration in the mixed liquor was reduced to 0.3 mg/L, but without significant effect when the DO concentration was 0.8 mg/L. It was observed highest bound EPS values in Phase III in relation to the others, mainly in the fraction of carbohydrates that can be directly linked to fouling rate. Satisfactory NT removal was achieved when concentration DO was 0.8 mg/L (Phase II) without causing a negative impact on the performance of membranes, being this phase the most suitable for the occurrence of the SND process in SMBR.

KEYWORDS: Submerged Membrane Bioreactors; Wastewater Treatment; Simultaneous Nitrification and Denitrification; Fouling.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismos <i>de fouling</i> . (a) bloqueio do poro; (b) constrição do poro; (c) bloqueiral; (d) camada de partículas (torta).	
Figura 2 - Diagrama do floco de lodo ativado mostrando as zonas aeróbia e anóxica	36
Figura 3 - Estrutura geral da pesquisa e condições operacionais.	41
Figura 4 - Fluxograma da unidade piloto, onde: S1 - sensor de nível; S2 - sensor de vazão permeado; S3 - sensor de pressão; S4 - sensor de temperatura; S5 - sonda oxigênio dissolvido; S6 - sensor de pH e; S7 - sensor de potencial Redox	a de
Figura 5 - a) visão geral dos equipamentos de monitoramento e controle; b) controlados pH; c) painel elétrico; d) Biorreator de Membranas Submersas	
Figura 6 - Tratamento Preliminar.	44
Figura 7- Sistema de membrana utilizado, onde: a) cassete de membranas; b) placa membrana.	
Figura 8 - Método experimental para determinação da propensão relativa ao <i>fouling</i> para frações de licor misto. Onde: $R_{sob}$ é a resistência atribuída ao sobrenadante, $R_{sob}$ resistência atribuída aos compostos solúveis, $R_{col}$ é a resistência atribuída coloides, $R_{ss}$ é a resistência atribuída aos sólidos em suspensão e $R_{la}$ é a resistência atribuída ao lodo ativado e a soma de todas as anteriores	ı é a aos ncia
Figura 9 - Sistema de filtração utilizado para avaliar a propensão ao <i>fouling</i> , onde: filtrado; 2 - sistema de filtração; 3 - pressão; 4 - válvula seletora; 5 - entrada; saída; 7 - líquido de alimentação; 8 - reservatório	6 –
Figura 10 - Método de extração SPE <sub>sol</sub> e SPE <sub>lig.</sub>	49
Figura 11 - Intervalos de frequência utilizados na análise quantitativa dos protozoários micrometazoários presentes nas amostras do licor misto do BRMS	
Figura 12- Série temporal da concentração de sólidos suspensos no licor misto durant período de operação.	
Figura 13 - Formação de escuma no reator.	55
Figura 14 - Grânulos aeróbios retirados do licor misto. a) grânulos sedimentados em c Inhoff; b) grânulos após separação do licor misto; c) grânulo desidratado visto MEV	por
Figura 15 – (a) Ameba com teca semelhante à <i>Arcella</i> sp.; (b) Ciliado móvel de fu semelhante à <i>Aspidisca</i> sp.; (c) Ciliado livre semelhante à <i>Paramecium</i> sp.; Colônia de ciliados sésseis semelhantes à <i>Vorticella</i> sp.; (e) Colônia de cilia sésseis semelhantes à <i>Opercularia</i> sp.; (f) Rotífero.; (g) Tardígrado.; Nematoide.	(d) ados (h)
Figura 16 - Série temporal das médias diárias de concentração de oxigênio dissolvido no l misto para as fases I, II e III.	

Figura 17 - Série temporal das médias diárias dos valores de Potencial de oxirredução nas Fases I, II e III
Figura 18 - Série temporal dos valores médios diários de pH nas Fases I, II e III61
Figura 19 - Série temporal dos valores médios diários de temperatura no licor misto nas Fases I, II e III
Figura 20 - Série temporal de DBO <sub>5</sub> na entrada e no permeado do BRMS e a eficiência de remoção durante todo o período de operação
Figura 21 - Série temporal de DQO na entrada e no permeado do BRMS e a eficiência de remoção durante todo o período de operação
Figura 22 - Série temporal de turbidez na entrada e saída do BRMS e a eficiência de remoção no período de operação
Figura 23 - Eficiência de remoção de Nitrogênio Total e Amoniacal nas Fases I, II e III66
Figura 24 – Box-plot dos valores obtidos de eficiência de remoção de N-Total nas Fases I, II e III
Figura 25 - Série temporal da concentração de Nitrogênio total no permeado e suas respectivas frações nas Fases I, II e III
Figura 26 - Porcentagem das vias de remoção de nitrogênio para as Fases I, II e III70
Figura 27 - Valores obtidos de Fósforo total na entrada e permeado e eficiência de remoção nas Fases I, II e III
Figura 28 - Bactérias filamentosas observadas na Fase I
Figura 29 – Box-plot dos valores de PTM para as Fases I, II e III
Figura 30 – Box-plot dos valores de permeabilidade a 20°C nas Fases I, II e III74
Figura 31 - Série temporal das médias diárias de PTM e Fluxo a 20°C nas Fases I, II e III75
Figura 32 – Box-plot dos valores de tempo de filtração em segundos e índice de tempo de filtração por grama de sólidos suspensos totais no licor misto para as fases I, II e III.
Figura 33 - Série temporal dos testes de tempo de filtração normalizados
Figura 34 - Valores médios de resistência atribuída ao licor misto e suas frações
Figura 35 - Valores médios de SPE solúvel e ligado para as Fases I, II e III79
Figura 36 – Box-plot da concentração de SPE ligado nas Fases I, II e III79
Figura 37 - Valores médios de Carboidratos em SPE solúvel e ligado80
Figura 38 – Box-plot da concentração de carboidrato em SPE ligado nas Fases I, II e III81
Figura 39 - Valores médios de proteínas em SPE solúvel e ligado
Figura 40 – Box-plot da concentração de proteína em SPE solúvel nas Fases I, II e III83

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reações bioquímicas e valores de Potencial Redox correspondentes38
Tabela 2 - Características do esgoto sanitário afluente
Tabela 3 - Programa de monitoramento do reator
Tabela 4- Valores obtidos de concentração de sólidos em suspensão no licor misto58
Tabela 5 - Valores das concentrações de OD no licor misto nas Fases I, II e III
Tabela 6 - Valores do potencial oxirredução no licor misto nas fases I, II e III60
Tabela 7 - Valores de pH no licor misto, nas Fases I, II e III
Tabela 8 - Valores de temperatura do licor misto nas Fases I, II e III
Tabela 9 - Valores obtidos de DBO e DQO no permeado do BRMS nas Fases I, II e III63
Tabela 10 - Eficiência de remoção de material orgânico nas Fases I, II e III64
Tabela 11 - Valores de turbidez na entrada e no permeado do BRMS e sua eficiência de remoção
Tabela 12 - Concentrações de nitrogênio no permeado nas Fases I, II e III66
Tabela 13 - Eficiências obtidas de remoção de N-Total e N-Amoniacal
Tabela 14 - Concentração obtida de nitrato, nitrito e nitrogênio total no permeado do BRMS nas Fases I, II e III
Tabela 15- Valores obtidos de Alcalinidade na Entrada e no Permeado e o consumo médio para as Fases I, II e III
Tabela 16 - Valores obtidos de Fósforo total na entrada e permeado e eficiência de remoção nas Fases I, II e III
Tabela 17 - Composição e frequência de bactérias filamentosas, protozoários e micrometazoários presentes no licor misto nas Fases I, II e III
Tabela 18 - Valores obtidos de desempenho do sistema de membranas para as Fases I, II e III.
Tabela 19 - Valores de tempo de filtração para as Fases I, II e III
Tabela 20 - Valores médios de SPE solúvel e ligado para as Fases I, II e III78
Tabela 21 - Valores obtidos de Carboidrato solúvel e ligado em SPE80
Tabela 22 - Valores obtidos de Proteína solúvel e ligada em SPE

# LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

A/M: Relação alimento/microrganismo

Am: Área de membrana

ANOVA: Análise de variância

BOA: Bactérias oxidadoras de amônia

BON: Bactérias oxidadoras de nitrito

BRM: Biorreator de membrana

BRMS: Biorreator de membrana submersa

C/N: Relação carbono/nitrogênio

CIRRA: Centro Internacional de Referência em Reúso de Água

CMBR: Conventional Membrane Bioreactor

CO<sub>2</sub>: Dióxido de carbono

COT: Carbono orgânico total

g: NTK na biomassa por massa de SSV no licor misto

DBO<sub>5</sub>: Demanda biológica de oxigênio

DO: Dissolved Oxygen

DQO: Demanda química de oxigênio

e-: Elétron

ETE: Estação de tratamento de efluentes

EUA: Estados unidos da América

H<sup>+</sup>: Íon hidrogênio

H<sub>2</sub>O: Água

J: Fluxo de permeado

J': Fluxo líquido

 $J_{20^{\circ}}$ : Fluxo normalizado a  $20^{\circ}C$ 

J<sub>T</sub>: Fluxo na temperatura do processo

LAC: Lodos ativados convencional

LCT: Laboratório de Caracterização Tecnológica

mA: Miliampere

MBBR: Moving Bed Biofilm Reactor

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MF: Microfiltração

mV: Milivolts

N<sub>2</sub>: Gás Nitrogênio

NaOH: Hidróxido de sódio

NDS: Nitrificação e desnitrificação simultânea

NH<sub>3</sub>: Amônia

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: Íon amônio

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>: Nitrito

NO<sub>3</sub>: Nitrato

NT: Nitrogênio total

NTK: Nitrogênio total Kjeldahl

O<sub>2</sub>: Gás oxigênio

OD: Oxigênio Dissolvido

P: Fósforo

 $P_{20^{\circ}}\!\!:$  Permeabilidade normalizada a  $20^{\circ}C$ 

PAST: Paleontological Statistics

pH: Potencial hidrogeniônico

PMS: Produtos microbianos solúveis

PTM: Pressão transmembrana

PVDF: Fluoreto de polivinilideno

Q<sub>p</sub>: Vazão de permeado

R<sub>COL</sub>: Resistência hidráulica atribuída aos coloides

RDR: Reator de disco rotativo

Redox: Potencial de óxido-redução

R<sub>LA</sub>: Resistência hidráulica atribuída ao lodo ativado

RMSP: Região metropolitana de São Paulo

R<sub>SOB</sub>: Resistência hidráulica atribuída ao sobrenadante

R<sub>SOL</sub>: Resistência hidráulica atribuída aos solúveis

R<sub>SS</sub>: Resistência hidráulica atribuída aos sólidos em suspensão

SMBR: Submerged Membrane Bioreactor

SMP: Soluble Microbial Products

SND: Simultaneous Nitrification and Denitrification

SPE: Substância polimérica extracelular

SPE<sub>lig</sub>: Substância polimérica extracelular ligada

SPE<sub>sol</sub>: Substância polimérica extracelular solúvel

SST: Sólidos suspensos totais

SSV: Sólidos suspensos voláteis

T: Temperatura

TDH: Tempo de detenção hidráulico

t<sub>off</sub>: Tempo de relaxamento

t<sub>on</sub>: Tempo de sucção de permeado

TRS: Tempo de retenção de sólidos

UC: Unidade de cor

UF: Ultrafiltração

UNT: Unidade nefelométrica de turbidez

USP: Universidade de São Paulo

Y<sub>obs</sub>: Y observado

Δalc: Variação de alcalinidade

ΔDQO: Carga de DQO removida

# Sumário

1.	IN	ΓRO	DUÇÃO	19
2.	OB	JETI	VOS	23
3.	RE	VISÂ	ÃO BIBLIOGRÁFICA	24
	3.1.	Bio	rreatores de membranas	24
	3.2.	Foi	ıling em BRM	28
	3.2	.1.	Tipos de fouling	29
	3.2	.2.	Substâncias associadas ao fouling em BRM	30
	3.2	.3.	Fluxo Crítico e Fluxo Sustentável em BRM	32
	3.2	.4.	Caracterização de fouling	34
	3.3.	Rer	noção biológica de nitrogênio: nitrificação e desnitrificação	34
	3.3	.1.	Nitrificação	35
	3.3	.2.	Desnitrificação	35
	3.3	.3.	Nitrificação e Desnitrificação Simultânea	36
	3.3	.4.	Remoção de nitrogênio em BRM	39
4.	MA	ATEF	RIAL E MÉTODOS	41
	4.1.	Est	rutura Geral da Pesquisa	41
	4.2.	Uni	dade Piloto de BRMS	42
	4.3.	Efl	uente Utilizado	44
	4.4.	Mó	dulo de Membranas	45
	4.5.	Lin	npeza Química das Membranas	46
	4.5	.1.	Limpeza Química de Recuperação	46
	4.5	.2.	Limpeza Química de Manutenção em Linha	46
	4.6.	Par	tida e Aclimatação	46
	4.7.	Des	sempenho das membranas	46
	4.8.	Ana	álise de Fouling	47
	4.8	.1.	Contribuição das frações do licor misto para o fouling	47
	4.8	.2.	Análise de Substâncias Políméricas Extracelulares (SPE)	49
	4.9.	Bal	anço de Material Nitrogenado	50
	4.10.	C	Caracterização e Monitoramento da Microfauna do Licor Misto do BRMS	50
	4.11.	N	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
	4.11.	N	Monitoramento do Sistema	52
	4.14.	A	análise Estatística	53
5.	RE	SHE	TADOS E DISCUSSÃO	54

5.	1. Peri	íodo de aclimatação54	4
5.	5.2. Condição de operação do BRMS		
	5.2.1.	Sólidos em suspensão no licor misto	8
	5.2.2.	Variáveis de controle do monitoramento online	8
5.	.3. Qua	alidade do Permeado 6.	3
	5.3.1.	Remoção de MO	3
	5.3.2.	Remoção de turbidez	5
	5.3.3.	Remoção de Nitrogênio 60	5
	5.3.4.	Fósforo Total	1
5.	4. Car	acterização e monitoramento microbiológico	1
5.	5. Des	sempenho das membranas	3
5.	6. Pro	pensão ao Fouling75	5
	5.6.1.	Tempo de filtração do licor misto	5
	5.6.2.	Resistência em série	7
	5.6.3.	Substâncias Poliméricas Extracelulares (SPE)	8
6.	CONCL	CONCLUSÕES84	
7.	RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES À FUTUROS TRABALHOS85		
REF	FERÊNC	IAS86	5

# 1. INTRODUÇÃO

Os grandes centros urbanos têm enfrentado uma realidade de escassez hídrica devido à crescente demanda por água acompanhada da poluição dos mananciais de abastecimento. A região metropolitana de São Paulo (RMSP), desde 2014, vem enfrentando a maior crise hídrica da história e, de acordo com Tundisi (2014), essa situação não é uma crise ocasional e sim um desafio quase que permanente pelos próximos anos. A disponibilidade dos recursos hídricos para usos múltiplos com qualidade adequada está diretamente ligada ao desenvolvimento socioeconômico e segurança coletiva da população relacionada à segurança para a produção de alimentos e o abastecimento público com água potável, segurança com a preservação da qualidade das fontes de água que estão relacionadas à saúde pública (ANA, 2009).

Os responsáveis pela gestão do abastecimento de água da RMSP têm priorizado a importação de águas de outras bacias para atender a demanda crescente ao invés de incentivar e implantar medidas de conservação e uso de fontes alternativas. Em decorrência da importação de grandes volumes de águas de outras bacias, há o aumento na produção e consequente descarte de esgoto bruto, tratado ou parcialmente tratado, nos corpos d'água, o que representa grande preocupação, principalmente por ser o efluente produzido em maior volume, e os rios que recebem diariamente o esgoto são mananciais de abastecimento para cidades localizadas a jusante dos pontos de lançamento. Além de conter carga orgânica, o esgoto possui diversas substâncias poluentes, entre elas os nutrientes e micro-organismos patogênicos, que podem causar danos ao ambiente, à saúde do ser humano e de outros animais (YOON et al., 2006a; BRICIU et al., 2009).

O nitrogênio é um nutriente que está presente em elevadas concentrações no esgoto e isto é preocupante, pois exige tratamento avançado quando se tem lançamento em situações mais restritivas (BUENO, 2011). O nitrogênio chega ao ambiente sob diferentes formas: amônio, nitrito, nitrato e exerce grande impacto quando lançado em corpos d'água, desde o comprometimento do ecossistema podendo ser tóxico à fauna e flora aquática, promover a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido do meio e eutrofização, até a saúde da população como a metahemoglobina, conhecida como síndrome do bebê azul, que ocorre quando da ingestão de águas com elevadas concentrações de nitrato quando se reduz a nitrito. Por estes motivos se faz necessária a incorporação de processos de remoção de nitrogênio nos sistemas de tratamento de águas residuárias.

Tradicionalmente a remoção de nitrogênio no tratamento biológico de esgotos sanitários por lodos ativados baseia-se no processo de nitrificação e desnitrificação onde em um compartimento aeróbio ocorre a oxidação de amônia para nitrito (NO<sub>2</sub>-), realizado pelas bactérias quimioautotróficas pertencentes ao gênero *Nitrosomonas* e oxidação adicional para nitrato (NO<sub>3</sub>-), processo chamado de nitrificação, realizado pelas bactérias quimioautotróficas pertencentes ao gênero *Nitrobacter*, seguida, em um compartimento anóxico, pelo processo de desnitrificação para nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>) por bactérias heterotróficas. Desta forma, para que haja a remoção de nitrogênio total nos sistemas convencionais, devem existir dois ambientes separados um aeróbio e outro anóxico para ocorrência da nitrificação e desnitrificação, respectivamente.

Nas últimas duas décadas vários estudos demonstraram que os dois processos de remoção de nitrogênio (nitrificação e desnitrificação) podem ocorrer simultaneamente no mesmo reator (MÜNCH *et al.*, 1996; HELMER; HAO, 1998; MENOUD *et al.*, 1999; WANG *et al.*, 2005; BUENO, 2011), sendo denominado de Nitrificação e Desnitrificação Simultâneas (NDS). A principal hipótese para a ocorrência de NDS é que o floco de lodo ativado pode conter ambas as zonas aeróbicas e anóxicas de modo que ambos os processos de nitrificação e desnitrificação possam ser sustentados nos biorreatores.

Neste contexto, comparado com o processo convencional de remoção de nitrogênio, a NDS apresenta vantagens por uma série de razões, entre elas: I) elimina a necessidade de operar o sistema com dois tanques em série para obter condições ambientais diferentes, reduzindo o tamanho da estação; II) utiliza menos fonte de carbono (22 - 40%); III) consome menos energia devido a redução da necessidade de aeração (HOCAOGLU *et al.*, 2011).

Embora a NDS seja possível, tem sido relatado que o processo não pode ser continuamente sustentado no sistema de lodos ativados convencional, cuja necessidade de operação do sistema com baixas concentrações de oxigênio dissolvido e elevada idade do lodo favorecem o desenvolvimento de organismos filamentosos, que são responsáveis pela deterioração das propriedades de sedimentabilidade do lodo e estabilidade do sistema (MARTINS *et al.*, 2003; TIAN *et al.*, 2011). Nesse sentido, os Biorreatores com Membranas Submersas (BRMS), do inglês *Submerged Membrane Bioreactor* (*SMBR*), possuem grande potencial de serem configurados com NDS, haja vista que as propriedades de sedimentabilidade do lodo não interferem na qualidade final do efluente do sistema.

Biorreatores com Membranas Submersas são, atualmente, reconhecidos como opção viável para melhorar o tratamento de esgotos sanitários e implementar o reúso de águas

residuárias (MELINA *et al.*, 2006; SANTOS *et al.*, 2011). A tecnologia refere-se à combinação de um processo biológico, geralmente um sistema de lodos ativados, e outro físico de separação por membranas. Diante do fato que o sistema pode ser operado com elevadas concentrações de biomassa e idade do lodo, é possível obter um consórcio microbiano altamente diversificado resultando em um efluente de elevada qualidade (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001; ROEST *et al.*, 2006; WEN *et al.*, 2010; JUDD, 2011).

Apesar do processo NDS não ser uma descoberta recente, sua aplicação em conjunto com o sistema de BRMS é ainda pouco documentada, pois este sistema é considerado uma tecnologia emergente de tratamento de esgotos sanitários. Contudo, as características dos BRMS são particularmente adequadas para aplicação do processo de Nitrificação e Desnitrificação Simultâneas devido à sua capacidade de reter os microrganismos de crescimento lento, como as bactérias nitrificantes, e a baixa eficiência de transferência de oxigênio como consequência da elevada concentração de biomassa.

Alguns estudos têm demonstrado que os BRMS são capazes de remover com sucesso nitrogênio via NDS. Porém, o efeito da NDS no processo de separação por membranas em biorreatores tratando esgoto sanitário precisa ainda ser avaliado para que a operação do sistema nesta condição não tenha impactos negativos no desempenho global da tecnologia de BRMS (ARABI; NAKHLA, 2009).

O maior desafio operacional dos BRMS é evitar ou reduzir a ocorrência do *fouling*, que é a perda do desempenho das membranas que pode ser causado por diversos fatores. Atualmente, as substâncias poliméricas extracelulares (SPE) têm sido apontadas como a principal causa de *fouling* em BRMS (DREWS *et al.*, 2008). Entre os principais fatores que contribuem para a formação e desenvolvimento de SPE estão as mudanças no fornecimento de oxigênio dissolvido, principalmente quando em baixas concentrações (YOON *et al.*, 2006; YUN *et al.*, 2006; DREWS *et al.*, 2008). A limitação no fornecimento de oxigênio dissolvido é um fator chave para a ocorrência do processo de NDS e por este motivo são necessárias investigações dos efeitos do processo de NDS no desempenho operacional das membranas em BRMS.

A lacuna entre os dados obtidos por meio das pesquisas acadêmicas e as práticas industriais têm aumentado, uma vez que muitos aspectos importantes desenvolvidos por meio da experiência industrial não são assuntos de discussão aberta e, como resultado, têm influência limitada nas investigações acadêmicas. Devido a esses interesses divergentes a

tecnologia BRM não está totalmente descrita na literatura científica tradicional (YOON, 2016).

Neste contexto, este trabalho teve o intuito de investigar experimentalmente, em escala piloto, a nitrificação e desnitrificação simultâneas para contribuir na construção do conhecimento de processos de remoção de nutrientes, especificamente remoção de nitrogênio em Biorreatores de Membranas Submersas no tratamento de esgoto sanitário.

#### 2. OBJETIVOS

Esse trabalho teve por objetivo principal avaliar a influência do processo de remoção de nitrogênio via Nitrificação e Desnitrificação Simultâneas (NDS) em diferentes concentrações de oxigênio dissolvido em uma unidade piloto de um Biorreator de Membranas Submersas (BRMS) tratando esgoto sanitário. Os objetivos específicos foram:

- Avaliar a influência da concentração de oxigênio dissolvido no processo de NDS, na remoção de matéria orgânica, nitrogênio total e na perda de fluxo do sistema de membranas;
- Caracterizar e identificar os principais compostos associados ao *fouling* do sistema de membranas para cada condição de operação;
- Quantificar a remoção de nitrogênio total via Nitrificação e Desnitrificação
   Simultâneas.

# 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Biorreatores de membranas

Biorreatores de membranas são tecnologias baseadas na combinação do processo biológico de tratamento de águas residuárias e separação por membranas, gerando potencial de reúso de água e recuperação de recursos desses efluentes. A combinação da separação por membranas com a conversão bioquímica conduziu a uma variedade de biotecnologias ambientais inovadoras, tais como: biorreatores de membranas de separação de biomassa, difusão de gás, extração, biocatálise, entre outros (FAISAL *et al.*, 2014).

Entre os biorreatores de membranas, os de separação de biomassa são os mais estudados e encontrados em aplicações em grande escala em diversos países. Nesses biorreatores, as membranas separam a biomassa e outros materiais em suspensão desenvolvidos no processo biológico produzindo um efluente clarificado e livre de uma série de patógenos (JUDD, 2011; FAISAL *et al.*, 2014).

Biorreatores de membranas têm sido propostos como uma alternativa ao tratamento avançado convencional quando há necessidade de produção de um efluente de elevada qualidade e há restrição de área para implantação do sistema de tratamento. O cassete de membranas substitui o decantador secundário para a separação sólido-líquido entre lodo e efluente tratado. Essa separação por membranas em biorreatores combina os processos de clarificação do tratamento por lodos ativados convencional (LAC) e filtração para polimento do efluente em um processo simplificado, de uma só vez.

Membranas são raramente usadas como única etapa de tratamento de águas residuárias, uma vez que o processo de *fouling* inicia rapidamente e a recuperação de água é muito baixa (FUCHS *et al.*, 2005; SCHRADER *et al.*, 2005). Contudo, quando utilizada em conjunto a processos biológicos, o material orgânico dissolvido é, em parte, convertido em biomassa suspensa, reduzindo o *fouling* da membrana, permitindo um aumento na recuperação da água (GALLUCCI *et al.*, 2011). Desse modo, o processo de separação por membranas introduzido em biorreatores não somente substitui o decantador, mas também forma uma barreira absoluta para sólidos em suspensão e bactérias retidos no reator, dando origem a diversas vantagens em relação ao processo de LAC (FAISAL *et al.*, 2014).

Algumas destas vantagens são: reatores mais compactos, cerca de 50% da área utilizada por um sistema LAC em função da possibilidade de operar o sistema com altas concentrações de biomassa e eliminação do decantador secundário, sendo que isso é

particularmente interessante para o processo de nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS) devido à sua capacidade de retenção de organismos de crescimento lento; menor produção de lodo, operação sem a preocupação em manter as características de sedimentabilidade do lodo, obtenção de um efluente de alta qualidade e adequado para reúso, boa capacidade de desinfecção além de menor dosagem de desinfetantes devido à baixa turbidez do efluente, maiores cargas volumétricas e menor produção de lodo. Entre as desvantagens estão o aumento no consumo energético, a substituição periódica das membranas e a necessidade de realização de operações de limpezas químicas para o controle de *fouling* nas membranas (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001; ROEST *et al.*, 2006; WEN *et al.*, 2010; JUDD, 2011; METCALF; EDDY, 2016).

Nos biorreatores com membranas, o tempo de detenção hidráulico é independente do tempo de retenção de sólidos (idade do lodo) e a biomassa pode ser selecionada de modo a aumentar a eficiência de biodegradação. O excesso de lodo produzido é menor e o desenvolvimento de bactérias nitrificantes é favorecido devido a retenção absoluta de microorganismos, maiores concentrações de sólidos em suspensão no reator e elevada idade do lodo, aumentando a remoção de nitrogênio (WEN *et al.*, 2010).

Biorreatores de Membrana Submersas são capazes de remover material orgânico com eficiência média entre 89 e 98% em termos de DQO e acima de 97% para DBO. Efluentes com turbidez menor que 1 UNT são bastante comuns, uma vez que a membrana forma uma barreira bastante efetiva na separação sólido-líquido, concentração de DQO entre 10 e 30 mg/L, DBO inferior a 5mg/L e COT entre 5 e 10 mg/L (MELINA *et al.*, 2006).

O sistema de aeração é uma peculiaridade nos BRM aeróbios, o qual fornece oxigênio, promove mistura e auxilia a limpeza da superfície das membranas de modo a prevenir o *fouling* (WEN *et al.*, 2010).

Os BRM têm sido comercializados há 30 anos e a aplicação em tratamento de esgotos apresentou um crescimento nas últimas décadas (SUBTIL *et al.*, 2014). Nos últimos anos, o mercado de BRM tem experimentado um crescimento sem precedentes. O valor de mercado de BRM dobrou em cinco anos, entre 2000 e 2005, atingindo U\$217 milhões de dólares. Em 2011 foi avaliado em U\$ 838,2 milhões de dólares com crescimento anual de 22,4% (FAISAL *et al.*, 2013). Esse número continua em crescimento, e Frost & Sullivan (2013) estimam um crescimento anual em torno de 15,2% até 2018. Esse aumento do mercado global de BRM pode ser explicado devido às normas mais restritivas para lançamentos de efluentes, escassez crescente de água e ênfase em práticas de reúso e conservação de água. De acordo com

levantamento realizado por Yang *et al.* (2006), existiam 225 instalações de BRM ao redor do mundo em 2005. Wang *et al.* (2008) relataram que, apenas na China, em 2008, já haviam 254 plantas de BRM para tratamento de esgoto doméstico e industrial, as quais estavam distribuídas principalmente ao norte do país e com finalidade de reúso de água.

A aplicação mais frequente dos sistemas de BRM tem sido para o tratamento de efluentes domésticos e reúso de água, com capacidades variadas, desde unidades de pequeno porte para utilização em residências ou prédios até estações de tratamento de grande porte centralizadas. Os sistemas de BRM também têm sido utilizados para o tratamento de efluentes de indústrias de processamento de alimentos e bebidas, indústrias químicas, automobilísticas, refinarias de petróleo, farmacêuticas e lixiviado de aterros, bem como em processos aneróbios de tratamento (YANG *et al.*, 2006).

A Europa e a América do Norte são os principais mercados de BRM aplicados ao tratamento de efluentes industriais, enquanto a Ásia tem os municípios como principais compradores, para o tratamento de esgoto doméstico (FROST e SULLIVAN, 2013).

Lawrence (2015) demonstrou em uma experiência operacional que o custo da tecnologia BRM pode ser menor do que um processo de tratamento biológico convencional, apesar da maior demanda energética. Foi realizada uma comparação entre um reator de bateladas sequenciais e um biorreator de membranas submersas, tratando vazões e cargas orgânicas bastante semelhantes. O BRM apresentou custo 19% menor em relação ao reator de bateladas sequenciais, devido à menor produção de sólidos excedentes e otimização operacional das membranas, além da reutilização da água na própria planta, o que diminuiu os gastos com água potável em 95%.

Embora a tecnologia seja muito promissora, apresenta como maior desafio, evitar ou reduzir a perda de desempenho das membranas, causada por um fenômeno complexo denominado *fouling*.

A primeira patente para um processo que integrava lodos ativados de mistura completa e a tecnologia de separação por membranas foi publicada em 1969. Dorr Oliver demostrou pela primeira vez em 1974 a utilização de membranas para a extração de água de lodo ativado no reator biológico que não se mostrou economicamente viável para a aplicação comercial, até que os materiais e técnicas de produção de membranas fossem aprimorados (METCALF; EDDY, 2016; FAISAL *et al.*, 2014). Além disso, os projetos iniciais empregavam membranas operando em fluxo tangencial, instaladas em vasos de pressão fora dos tanques de aeração, as

quais apresentavam elevado consumo de energia para bombeamento do licor misto através dos módulos de membrana. No final da década de 80 com a instalação da unidade de separação por membranas no interior do reator biológico e a utilização de bolhas grossas para a aeração, resultou na redução do consumo de energia e viabilizou a aplicação do processo biológico com membranas submersas (YAMAMOTO *et al.*, 1989). Os sistemas BRMS com menor consumo de energia, utilizando membranas planas foram inicialmente comercializados para o tratamento de efluentes no Japão, pela empresa Kubota, em 1990. Três anos depois, a empresa Zenon desenvolveu um sistema BRMS utilizando membranas de fibra oca, o sistema ZeeWeed®, que foi instalado em Ontário no Canadá. A primeira unidade BRMS utilizada para o tratamento biológico de efluentes foi instalada nos EUA em 1998 na ETE de Lone Tree Creek, no Colorado. A utilização de membranas de microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF) em sistemas BRMS para o tratamento de efluentes passou a ser bem aceita no final da década de 1990 e início de 2000 (METCALF e EDDY, 2016).

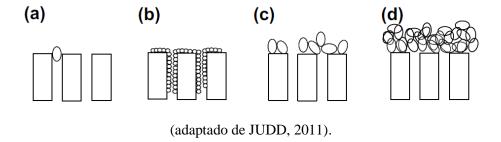
Em BRM, a separação sólido-líquido é realizada via filtração ou retenção. A água a ser separada é extraída por meio de uma membrana sintética muito fina, que exclui os sólidos em suspensão e os coloides em função do tamanho da partícula em relação ao poro da membrana. As membranas são colocadas imersas no licor misto do reator biológico com um sistema de fornecimento de oxigênio para proporcionar um escoamento tangencial à superfície das membranas e evitar a formação de *fouling* pelo acúmulo de partículas contidas no licor misto.

Os principais parâmetros de projeto e operação em sistemas BRM aeróbios são: intensidade de aeração, razão entre tempo de sucção e não sucção (filtração intermitente), concentração de oxigênio dissolvido, tempo de retenção de sólidos e tempo de detenção hidráulica, concentração da biomassa, temperatura, fluxo e perda de carga através das membranas (WEN et al., 2010; JUDD, 2011). O fluxo é a relação entre a vazão de permeado e a área da membrana. Quanto maior o fluxo permitido, menor será a área de membrana para uma dada vazão de projeto. A permeabilidade é a relação entre o fluxo e a pressão transmembrana. A redução da permeabilidade da membrana está associada, geralmente, à formação de depósitos, ou seja, ocorrência do fouling. Metcalf e Eddy (2016) apontam que os parâmetros chave para o projeto de BRM são: a taxa e aplicação de líquido por unidade de área de membrana (fluxo), a pressão trasmembrana (PTM) para a perda de carga aceitável e os aspectos relacionados à ocorrência do fouling.

## 3.2. Fouling em BRM

O *fouling* da membrana é um dos principais problemas dos BRM, que se tornou o maior obstáculo para sua aplicação (LE-CLECH *et al.*, 2006). O *fouling* é um fenômeno complexo que resulta na redução de fluxo de permeado, sob condições constantes de pressão transmembrana, e é atribuído à constrição do poro da membrana, ao bloqueio do poro e à formação de uma camada de partículas, coloides e solutos na superfície da membrana (WEN *et al.*, 2010), como demostrado na Figura 1. Alguns materiais formadores de *fouling* podem degradar a membrana e reduzir sua vida útil (JUDD, 2011), por isso esse fenômeno tem sido alvo da maioria das pesquisas sobre BRM em todo o mundo (SANTOS *et al.*, 2011). Ainda não há um termo padrão na língua portuguesa para designar *fouling*. Alguns pesquisadores tem se referido ao fenômeno com termos traduzidos como incrustação ou depósitos. Neste trabalho optou-se por utilizar o termo original: *fouling*.

**Figura 1** - Mecanismos *de fouling*. (a) bloqueio do poro; (b) constrição do poro; (c) bloqueio parcial; (d) camada de partículas (torta).



Em sistemas que combinam tecnologia de separação por membranas e tratamentos biológicos, a maior preocupação é evitar o *fouling*, uma vez que as membranas encontram-se em contato direto com elevada concentração de microrganismos, os quais se aderem às membranas e formam biofilme. O *fouling* pode ocorrer por mecanismos físicos, químicos e/ou biológicos. Alguns agentes responsáveis pela ocorrência de *fouling* estão presentes no efluente a ser tratado, como cabelo e materiais fibrosos, alcalinidade elevada, ferro solúvel, óleos e graxas, entre outros.

O efeito da ocorrência do *fouling* é verificado com o aumento da PTM ou com a redução da permeabilidade para um fluxo de permeado fixo. A PTM é um parâmetro de monitoramento muito importante para a indicação de quando o *fouling* excede um nível operacional aceitável, indicando a necessidade de utilização de um processo especial de limpeza química para restaurar o desempenho das membranas. Os valores da PTM podem

permanecer estáveis, aumentando lentamente com o tempo, mas, ao atingir um ponto crítico, podem aumentar bruscamente (GULGLIELMI *et al.*, 2007).

#### 3.2.1. Tipos de fouling

Operacionalmente, o *fouling* da membrana é classificado como hidraulicamente reversível e irreversível (TIAN *et al.*, 2013). O *fouling* reversível é ligado à membrana de forma 'fraca' e pode ser eliminado por meio de contra lavagem, pode levar à redução da produtividade da membrana e ao aumento dos custos operacionais (HUANG *et al.*, 2007; PEIRIS *et al.*, 2011). O *fouling* hidraulicamente irreversível é fortemente ligado à membrana e só pode ser removido por limpeza química. Isso pode não somente resultar em um aumento da complexibilidade operacional, como também na redução do tempo de vida da membrana (PELDSZUZ *et al.*, 2011; RAFFIN *et al.*, 2011). Meng *et al.* (2009) ainda colocam uma terceira classificação como *fouling* irreversível permanente que não pode ser removido e é atribuído ao bloqueio dos poros.

O *fouling* pode ser caracterizado também de acordo com a natureza dos constituintes responsáveis (particulado, orgânico, inorgânico e microrganismos); o mecanismo pelo qual ocorre (deposição de sólidos, adsorção de compostos dissolvidos e formação de biofilme) ou pela estratégia adotada no seu controle (contra lavagem, arraste com ar, lavagem química e limpeza física).

A formação de *fouling* em BRM é influenciada por fatores como: características da membrana utilizada, composição da biomassa, características da corrente de alimentação e condições operacionais. Os mecanismos de formação de *fouling* em membranas de BRM de acordo com Wen *et al.* (2010) são:

- Adsorção de solutos ou colóides na estrutura das membranas;
- Depósito de flocos de lodo sobre a superfície da membrana;
- Formação de uma camada ou torta na superfície da membrana;
- Desprendimento de parcelas de *fouling* atribuído ao cisalhamento;
- Mudanças espaciais e temporais na composição do fouling durante longo período de operação.

Drews *et al.* (2006) destacam que, apesar de haver um grande número de estudos e publicações em relação às causas de *fouling*, ainda não foi reportada uma explicação universal e os resultados são, muitas vezes, contraditórios. Isto pode ser atribuído, em parte, à grande variedade de configurações das instalações, condições operacionais (do processo de modo

geral como tempo de retenção de sólidos (TRS) e relação alimento/micro-organismo (A/M), e da membrana como fluxo e intervalo de limpeza), efluente e material da membrana.

#### 3.2.2. Substâncias associadas ao fouling em BRM

Para um melhor entendimento do comportamento do *fouling* da membrana e o desenvolvimento de estratégias adequadas de controle de *fouling* torna-se essencial a determinação de quais componentes presentes no licor misto mais contribuem para este fenômeno. Enquanto os dados da literatura são conflitantes em relação ao efeito dos diferentes componentes à ocorrência de depósitos, o material orgânico seja ele natural (no caso de águas de rios e lagos), ou aqueles presentes em águas residuárias, é considerado o maior responsável pelo *fouling* em processos de ultrafiltração (UF) (TIAN *et al.*, 2011).

Zularisam *et al.* (2006) consideram a fração de substâncias húmicas, presente no material orgânico, como a 'foulant' mais severa, porque é a maior fração constituinte do material orgânico. No estudo realizado por Tian *et al.* (2013) a correlação entre a fração de material orgânico correspondente a substâncias húmicas e o fouling da membrana de UF foi bastante baixa, ainda assim não se pode excluir a contribuição de substâncias húmicas para o fouling, então pode-se dizer que essa fração assume um papel menor para o fouling, uma vez que na sua maior dimensão apresentam cerca de 110 nm (OSTERBERG *et al.*, 1993) e somente 3,8% dessas substâncias são rejeitadas por UF (TIAN *et al.*, 2013).

O material particulado também tem sido apontado como uma substância relevante para o *fouling*. Embora essas partículas sozinhas não sejam responsáveis por contribuir severamente, elas interagem com outras substâncias orgânicas como os biopolímeros e as substâncias húmicas, causando um efeito sinérgico bastante significativo (CONTRERASA *et al.*, 2009; JERMANN *et al.*, 2008; LI; ELIMELECH, 2006). Recentemente a fração de biopolímeros coloidais foi identificada como a principal substância causadora de *fouling*, embora a concentração encontrada destes tenha sido menor que a encontrada para substâncias húmicas (ZHENG *et al.*, 2009). A correlação existente entre os biopolímeros e o *fouling* reversível e irreversível em UF é uma afirmação estabelecida. (FAISAL *et al.*, 2014; COSTA *et al.*, 2006; JERMANN *et al.*, 2007).

Biopolímeros são macromoléculas de subprodutos solúveis resultantes do crescimento e decaimento microbiano, denominadas Substâncias Poliméricas Extracelulares (SPE) compostas por proteínas e polissacarídeos dos quais fazem parte detritos celulares de

dimensões coloidais com tamanho de partícula estimado de 10-100 nm (LEE et al., 2006; TIAN et al., 2013).

Filloux et al. (2012) e Henderson et al. (2011) descobriram que substâncias do tipo proteínas estão altamente relacionadas com o fouling total de membranas de UF. Isto se confirma considerando que estas substâncias, especialmente aquelas com elevado peso molecular, são constituintes importantes de biopolímeros em lodos ativados. Halle et al. (2009) sugerem que a caracterização e quantificação de biopolímeros é mais importante para o fouling irreversível e Tian et al. (2013) afirmam que pode-se assumir que a quantidade de biopolímeros determina o fouling irreversível mas ainda assim são necessários mais estudos para esclarecer essa hipótese.

Substâncias Poliméricas Extracelulares podem alterar as propriedades da superfície do floco e acredita-se que afetam a deposição na superfície da membrana. Fatores como o tipo de efluente, idade do lodo, concentração de sólidos suspensos no licor misto, estresse mecânico causado pela turbulência da aeração no reator, fase de crescimento microbiano influenciam a concentração de SPE (FAISAL *et al.*, 2014; CHANG *et al.*, 2002; CHANG e LEE, 1998).

A forma solúvel de SPE é chamada de produto microbiano solúvel, SMP do inglês *Soluble Microbial Product*. Essa forma é considerada, de acordo com Drews *et al.* (2006), a principal causa de *fouling* em BRM. Os mesmos autores ressaltam que, além da ocorrência de produtos microbianos solúveis (PMS), dois aspectos precisam ser considerados: a concentração e suas propriedades como peso molecular e o potencial de *fouling*.

Há divergências em relação à nomenclatura de SPE e PMS. A correta distinção entre as frações, SPE e PMS, vai depender do método de extração e caracterização das mesmas (LE-CLECH *et al.*, 2006). Nesse trabalho, considerou-se como PMS o material solúvel ou disperso no líquido, nomeado como SPE solúvel (SPE<sub>sol</sub>) e como SPE ligado (SPE<sub>lig</sub>) o material associado aos flocos biológicos, conforme definição empregada por Aquino *et al.* (2006), a soma das duas frações SPE<sub>sol</sub> e SPE<sub>lig</sub> é referida apenas como SPE, de forma geral.

De acordo com Fenu *et al.* (2010), os principais processos que contribuem para a formação de SPE<sub>sol</sub> vão desde a utilização do substrato, deterioração da biomassa até a hidrólise de SPE<sub>lig</sub>. Drews *et al.* (2008) destacam que a fração de carboidratos em SPE<sub>sol</sub> é, na maioria dos casos, considerado o principal componente responsável pelo *fouling*. Grelier *et al.* (2006) e Judd (2004) encontraram correlações entre a concentração de carboidratos no SPE<sub>sol</sub> e a taxa de *fouling*.

Condições instáveis de operação como descarte irregular de lodo ou mudanças no fornecimento de oxigênio têm sido identificados como fatores que contribuem para a formação de SPE<sub>sol</sub> além de influenciarem na mudança da característica desse para a propensão ao *fouling* (YUN *et al.*, 2006; DREWS *et al.*, 2008; DREWS *et al.*, 2006; YOON *et al.*, 2006b).

Avaliando o efeito da concentração de oxigênio dissolvido Xue et al. (2009) demonstraram que a concentração de DQO solúvel, como indicador de concentração de SPE<sub>sol</sub> e principal composto responsável pelo fouling, diminuiu de 37 mg/L, quando a concentração de Oxigênio Dissolvido (OD) era de 3,4 mg O<sub>2</sub>/L, para 27 mg/L quando a concentração de OD foi reduzida para 0,9 mg O<sub>2</sub>/L. Por outro lado, outras pesquisas têm demonstrado um aumento de SPE com a redução da concentração de oxigênio dissolvido. Paetkau e Cicek (2011) fizeram um estudo comparativo entre um BRM convencional e outro operando sob condições de baixas concentrações de OD e NDS. Ambos alimentados com a mesma água residuária, sob as mesmas condições, com exceção da concentração de OD dissolvido, 4 mg/L em operação convencional e 0,7 mg/L para NDS. O BRM que operou sob baixa concentração de OD impactou negativamente no desempenho da membrana. Neste foram encontradas maiores concentrações de SPE, elevados valores de PTM e significativa correlação positiva entre a PTM e os valores de SPE. Arabi e Nakhla (2009) realizaram também um estudo comparativo entre um BRM convencional e outro com NDS. Os autores relataram que o fouling da membrana foi significativamente mais severo sob condições de baixa concentração de OD, a concentração de SPE foi 20% maior que no BRM convencional e a fração solúvel de carboidratos foi a maior responsável pelo aumento da resistência à filtração.

#### 3.2.3. Fluxo Crítico e Fluxo Sustentável em BRM

Para minimizar os problemas de *fouling* em processos de UF, uma variedade de tecnologias de pré-tratamento têm sido propostas e investigadas (TIAN *et al.*, 2013), entre elas: coagulação, adsorção, pré-oxidação e pré-filtração (HUANG *et al.*, 2009; GAO *et al.*, 2011). Alterações nas propriedades físicas, químicas e biológicas do afluente melhoram o desempenho de processos BRM (WEN *et al.*, 2010; BIELEFELDT, 2009). A adição de coagulantes no pré-tratamento pode aumentar o tamanho das partículas e evitar a constrição dos poros da membrana. A separação de óleos e graxas no afluente tem sido apontada como uma boa estratégia de minimização de *fouling* (WEN *et al.*, 2010).

Outro método de minimização consiste em adotar o fluxo de operação menor ou igual ao fluxo crítico. O fluxo é influenciado pelos seguintes parâmetros: resistência da membrana;

força motriz operacional por unidade de área de membrana; condições hidrodinâmicas na interface liquido-membrana; *fouling* e limpeza da superfície da membrana.

De acordo com Yoon (2016), a definição original de fluxo crítico é o máximo fluxo alcançável sem que ocorra o depósito de "foulants" na superfície da membrana. Quando um sistema é operado com fluxo igual ou inferior ao crítico, a permeabilidade permanece muito próxima a da membrana limpa. No entanto, verifica-se que essa condição não existe na prática, onde o líquido a ser filtrado tem diversas substâncias de diversas propriedades. Devido a inexistência do fluxo crítico na prática, este foi dividido em duas categorias, nomeadas forma forte e forma fraca (FIELD et al., 1995). A definição da forma forte é a mesma da definição original de fluxo crítico, e a forma fraca é definida como o máximo fluxo alcançável com a adsorção inicial de macromoléculas ou coloides. Na verdade, as partículas/macromoléculas adsorvem na superfície da membrana assim que esta entra em contato com o líquido, devido às interações eletrostática e de van der Waals (LE-CLECH et al., 2006). Uma vez que a camada de adsorção foi formada na superfície da membrana, a adsorção não continua a ocorrer desde que o fluxo operacional seja igual ou menor que o nível crítico. Sob estas condições, a permeabilidade da membrana seria quase estável, mas um pouco menor que a da membrana limpa, devido à fina camada de adsorção formada.

Em BRM, até mesmo a forma fraca do fluxo crítico tornou-se inexistente (YOON, 2016). O licor misto do BRM contém várias macromoléculas com distintas cargas, grupos funcionais, tamanhos, etc. Alguns desses componentes podem interagir com a superfície da membrana assim que esta entrar em contato com o licor misto. Além disso, algumas macromoléculas com velocidades muito baixas vão continuar a se depositar em qualquer condição de fluxo (ZHANG *et al.*, 2006) e também interagir com a camada inicialmente formada. Como consequência, o *fouling* da membrana pode ocorrer gradualmente mesmo em fluxos extremamente baixos, ou seja, nem mesmo a forma fraca do fluxo crítico pode ser estabelecida em BRM. (YOON, 2016).

Sendo assim, o termo "fluxo sustentável", em BRM, é mais adequado para indicar o fluxo que resultará em um período de tempo considerável sem causar um *fouling* significativo da membrana (FANE *et al.*, 2002). A definição de fluxo sustentável é confusa porque não existe um protocolo padrão e nem um consenso sobre a duração mínima do fluxo sustentável. Porém, pode-se considerar que o fluxo sustentável é o fluxo máximo alcançável sem que haja a necessidade de limpeza frequente da membrana que pode interromper a operação eficiente do sistema sob determinadas condições. Por este critério, o fluxo máximo sustentável durante

um mês ou mais sem limpeza química pode ser considerado o fluxo sustentável em BRM. A duração mínima do fluxo sustentável pode ser mais curta para outros processos de membrana desde que a limpeza da membrana de forma mais frequente seja aceitável (YOON, 2016).

Independente do fluxo, em prática, na condição de filtração em BRM ocorre a deposição contínua de partículas e macromoléculas na superfície da membrana. Judd (2011) apontou que sistemas BRM geralmente operam com fluxo entre 10 e 150 LHM.

## 3.2.4. Caracterização de fouling

O modelo de resistência em série é uma ferramenta útil para determinar a principal causa do *fouling* da membrana. Alta resistência atribuída ao *fouling* pode sugerir uma forte interação entre a superfície da membrana e as substâncias '*foulants*' contidas no esgoto de alimentação; ou os poros da membrana são maiores que essas substâncias e não a rejeitam (ou ambos). No entanto os componentes de resistência são sensíveis à condição e procedimento experimental utilizado para medi-los, principalmente quando as membranas são utilizadas para filtrar lodos ativados (CHANG *et al.*, 2009). A resistência da membrana de fibra oca não pode ser diretamente comparada à de placa plana (YOON, 2016).

#### 3.3. Remoção biológica de nitrogênio: nitrificação e desnitrificação

O nitrogênio aderido em moléculas complexas presentes nas águas residuárias deve ser submetido aos seguintes processos se tiver de ser removido das águas residuárias: (a) hidrólise em moléculas simples como amônia (NH<sub>3</sub>) (b) oxidação (nitritação) para nitrito (NO<sub>2</sub>-), geralmente, pelas bactérias oxidadoras de amônia (BOA), quimioautotróficas dos gêneros *Nitrosomonas* e *Nitrosospira*, sendo o primeiro predominante (GEETS *et al.*, 2006) (c) oxidação adicional (nitratação) para NO<sub>3</sub>- por bactérias oxidadoras de nitrito (BON), quimioautotróficas dos gêneros *Nitrobacter* e *Nitrospira* (d) desnitrificação para N<sub>2</sub> por bactérias heterotróficas em condições de anoxia. Assim, ambos os ambientes aeróbios e anóxicos devem existir para que haja remoção de nitrogênio. Uma vez que a desnitrificação é realizada por bactérias heterotróficas, é necessário que haja material orgânico como doador de elétrons durante este processo. Assim, a desnitrificação também irá reduzir a demanda global de oxigênio necessária para a remoção de substratos orgânicos.

A fim de otimizar este processo, o compartimento de desnitrificação é colocado antes do compartimento de nitrificação, de modo que o substrato orgânico que entra no tratamento biológico seja primeiro utilizado para desnitrificação (HAMMER, 1986). Além disso, a desnitrificação é um processo que produz alcalinidade (por meio do consumo de íons H+)

enquanto que a nitrificação é um processo consumidor de alcalinidade. Assim, desnitrificação seguida pela nitrificação manterá um pH mais estável durante todo o sistema de tratamento. Contudo, é preciso haver a recirculação de biomassa para que a desnitrificação ocorra.

#### 3.3.1. Nitrificação

Processo de conversão no nitrogênio amoniacal para nitrato, realizado por bactérias nitrificantes autotróficas quimiossintetizantes que obtém energia por meio da oxidação de um substrato inorgânico como amônia e formas mineralizadas. O gás carbônico (CO<sub>2</sub>) é a principal fonte de carbono. Esse processo ocorre em duas etapas: nitritação e nitratação (AHMED, 2012).

Na etapa de nitritação o íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) é oxidado a nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) através das bactérias do gênero *Nitrosomonas* e *Nitrosospira*, descrita na equação 1. Nesse caso, o nitrogênio amoniacal está representado como íon amônio devido à predominância da forma ionizada em valores de pH próximos a neutro.

$$NH_4^+ + 1.50_2 \rightarrow NO_2^- + 2H^+ + H_2O$$
 (1)

Após a nitritação as bactérias dos gêneros *Nitrobacter* e *Nitrospira* oxidam nitrito a nitrato sendo esta a etapa de nitratação expressa na equação 2:

$$NO_2^- + \frac{1}{2}O_2 \to NO_3^-$$
 (2)

A equação global da oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrato está representada na equação 3:

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$$
 (3)

De acordo com Von Sperling (1996), a partir das equações descritas pode-se destacar que ocorre o consumo de oxigênio livre, sendo este referido a demanda nitrogenada e ocorre a liberação de  $H^+$ , consumindo a alcalinidade do meio e, possivelmente, reduzindo o pH.

A nitrificação é, geralmente, uma etapa limitante no processo da remoção biológica de nitrogênio. Portanto, é necessário manter os níveis adequados de bactérias nitrificantes no reator (HE *et al.*, 2009).

#### 3.3.2. Desnitrificação

Para que ocorra a remoção biológica de nitrogênio se faz necessária a etapa de desnitrificação após a nitrificação. Sob condições anóxicas, ausência de oxigênio e presença de nitratos, estes são reduzidos a nitrogênio na forma molecular gasosa  $(N_2)$  por bactérias

heterotróficas facultativas desnitrificantes dos gêneros *Pseudomonas* e *Microconus* (VON SPERLING, 2002) que necessitam de material orgânico para oxidação e o nitrato seja utilizado como aceptor de elétrons, de acordo com Ahmed (2012) o processo de desnitrificação pode ser representado pela equação 4:

$$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \to N_2 + 6H_2O \tag{4}$$

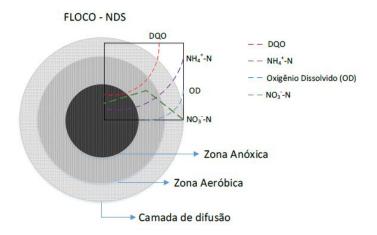
Neste processo destacam-se a economia no fornecimento de oxigênio para o meio aquoso e o consumo de íons  $H^+$  implicando no aumento da capacidade tampão do meio. A eficiência de desnitrificação depende muito da disponibilidade de material orgânico e da temperatura que influencia na velocidade da reação (VAN HAANDEL *et al.*, 2009).

#### 3.3.3. Nitrificação e Desnitrificação Simultânea

Recentemente o fenômeno de Nitrificação e Desnitrificação Simultânea (NDS) tem sido descrito na literatura para vários sistemas. NDS é um processo onde a nitrificação e a desnitrificação ocorrem em um único tanque, ao mesmo tempo, sem regiões distintas e permanentes de nitrificação e desnitrificação.

Esse processo requer um efetivo controle de oxigênio dissolvido (OD) no licor misto do reator a fim de assegurar condições para que ambas as etapas ocorram, uma vez que é necessária a operação do sistema com baixa concentração de OD, de maneira que o floco de lodo ativado possua, simultaneamente, regiões aeróbias e anóxicas como ilustrado na Figura 2 (METCALF; EDDY, 2016).

Figura 2 - Diagrama do floco de lodo ativado mostrando as zonas aeróbia e anóxica.



(Adaptado de SUBTIL, 2014 e METCALF e EDDY, 2016).

A principal explicação é que a NDS ocorre no interior dos flocos microbianos como resultado dos gradientes de concentração de OD decorrente das limitações difusionais. O OD e os substratos dissolvidos no licor misto difundem para o interior da zona aeróbia, e dependendo das concentrações de oxigênio, amônia e material orgânico disponíveis, o oxigênio pode ser consumido por completo nas camadas mais externas do floco e com a formação de zonas anóxicas em seu interior. Nitrito e nitrato formados por meio da nitrificação na zona aeróbia podem difundir à zona anóxica juntamente do substrato, possibilitando a ocorrência do processo de desnitrificação no interior do floco. De acordo com Metcalf e Eddy (2016), a principal via para a remoção de nitrogênio via NDS é de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> para NO<sub>2</sub><sup>-</sup> para N<sub>2</sub> ao invés da via NO<sub>3</sub><sup>-</sup> para N<sub>2</sub>, como indicado pelas observações feitas em sistemas BRM com limitação de oxigênio (GIRALDO *et al.*, 2011a , 2011b) e em reatores de bancada para o tratamento de efluentes domésticos (PENG *et al.*, 2008).

As velocidades de nitrificação e desnitrificação estão em níveis abaixo dos ideais nos processos de NDS, pois somente uma parcela da biomassa é utilizada para estas reações (METCALF e EDDY, 2016). Baixas concentrações de OD resultam em menores taxas de nitrificação. Como o floco de lodo ativado é apenas parcialmente aeróbio, somente uma parte das bactérias nitrificantes contidos no floco estará ativa. Além disso, a desnitrificação ocorre nas zonas anóxicas estabelecidas dentro dos flocos ou em áreas com baixa oxigenação no interior do reator (dependendo das condições de mistura e distância do ponto de aeração). O efeito das zonas anóxicas na diminuição das taxas de nitrificação não está somente relacionado à concentração de OD, mas também à quantidade de material orgânico presente no ambiente (METCALF e EDDY, 2016; VAN HAANDEL *et al.*, 2009). Porém, mediante a limitação da atividade das bactérias oxidadoras de nitrito em baixas concentrações de OD, a nitrificação parcial permite diminuir o requerimento de oxigênio para a nitrificação (25%) e de matéria orgânica para a desnitrificação (40%) (POCHANA e KELLER, 1999).

O impacto das regiões anóxicas, no interior do floco, sobre a redução na velocidade de nitrificação foi observada por Stenstrom e Song (1991), os quais relataram que a velocidade de nitrificação não estava relacionada apenas à concentração de oxigênio na fase líquida, mas também à quantidade de DBO<sub>5</sub> presente. No caso de concentrações de DBO<sub>5</sub> mais elevadas, o consumo de oxigênio foi maior, e menores velocidades de nitrificação foram observadas nos casos onde a concentração de OD na fase líquida era a mesma, possivelmente pelo fato da região aeróbia do floco de lodo ativado ter sido reduzida.

O suprimento de material orgânico como fonte de carbono é um fator importante para a NDS (HE *et al.*, 2009). As bactérias heterotróficas aeróbias e as desnitrificantes da zona anóxica competem pela mesma fonte de alimento. A parte externa do floco é ocupada pelas bactérias aeróbias por isso é mais fácil para estas utilizar o material orgânico presente no licor misto do que para as desnitrificantes que estão no interior da zona anóxica. Desta forma, a disponibilidade de alimento para as bactérias, chamada de relação alimento/microrganismo (A/M), precisa ser suficiente para atender à demanda dos dois grupos e não ser limitante ao processo de desnitrificação.

As taxas de nitrificação e desnitrificação dependem da cinética das reações, do tamanho, densidade e estrutura do floco, da carga de DQO e da concentração de OD na fase líquida (POCHANA; KELLER, 1999). Devido a fatores físicos complexos as taxas de nitrificação e desnitrificação não podem ser previstas com precisão com a utilização de modelos usuais (METCALF; EDDY, 2016).

Os sistemas NDS são operados, normalmente, com tempo de detenção hidráulico e a idade do lodo relativamente longo, sendo este último em torno de 20 a 30 dias, de maneira que a capacidade de nitrificação completa com baixa concentração de oxigênio seja efetiva (POCHANA; KELLER, 1999).

Além da concentração de oxigênio dissolvido, o Potencial de Óxido-Redução (Redox) é um parâmetro que permite caracterizar ambientes em relação à presença ou ausência de oxigênio. O Potencial redox, medido em milivolts (mV), é a medida da capacidade das águas residuárias em permitir a ocorrência de reações biológicas específicas (oxidação e redução) (GERARDI, 2007). Na escala de potencial redox a presença de um agente oxidante como o oxigênio aumenta o valor de potencial redox, enquanto que a presença de um agente redutor como o material orgânico, diminui este valor. Ao monitorá-lo em águas residuárias, é possível inferir qual reação biológica está ocorrendo e se as condições operacionais devem ser alteradas para promover ou inibir tal reação. Na Tabela 1 são apresentadas faixas de valores de potencial redox e as reações que geralmente podem ocorrer em cada uma delas.

**Tabela 1 -** Reações bioquímicas e valores de Potencial Redox correspondentes.

Reação Bioquímica	Potencial Redox (mV)
Nitrificação	100 a 350
Degradação de DBO carbonácea	50 a 250
Remoção biológica de fósforo	25 a 250
Desnitrificação	50 a -50

(Adaptado de Gerardi, 2007).

O processo de NDS oferece algumas vantagens em relação ao processo usual de remoção de nitrogênio, em ambientes distintos: pode produzir um efluente com baixa concentração de nitrogênio amoniacal; redução significativa no consumo de energia, e redução de gastos por não precisar de fonte externa de carbono; pode ser incorporado em unidades já existentes sem a necessidade de realização de obras; produção de alcalinidade na desnitrificação em contrapartida à alcalinidade consumida na nitrificação; quase metade da alcalinidade utilizada para a nitrificação pode ser fornecida pelos processos NDS; a recuperação de alcalinidade é muito importante para o tratamento de efluentes com alcalinidade muito baixa. E as principais limitações estão relacionadas à necessidade de um reator de grande volume e equipe de operação com maior capacitação, além de um sistema preciso de controle de processo (METCALF e EDDY, 2016).

De acordo com Van Haandel *et al.* (2009), as condições nas quais o processo NDS ocorre de forma eficiente ainda não estão totalmente esclarecidas. Para obter uma NDS completa, a taxa de oxidação de amônio deve ser preferencialmente igual à taxa de desnitrificação. Como a nitrificação autotrófica é geralmente mais lenta em comparação com a desnitrificação, é necessário que haja um substrato orgânico lentamente degradável; este substrato orgânico pode se encontrar intrinsicamente no efluente.

O fenômeno NDS tem se tornado uma tecnologia atrativa para a remoção de nitrogênio. Apesar disso, há estudos muito limitados sobre a viabilidade de NDS em BRM continuamente aerados (YANG *et al.*, 2009).

#### 3.3.4. Remoção de nitrogênio em BRM

Yang *et al.* (2009) operaram dois reatores pilotos em paralelo: um BRM de biomassa suspensa (CMBR) e outro com biomassa suspensa e aderida (MBBR) alimentados com esgoto sintético e variação na relação carbono nitrogênio (C/N). Ambos operaram com idade do lodo de 60 dias, 12h de tempo de detenção hidráulico. Os dois sistemas apresentaram maiores eficiências de remoção de nitrogênio total e amoniacal com relação C/N de 8,9, quando a relação foi aumentada, houve competição por oxigênio dissolvido entre as bactérias heterotróficas e as nitrificantes, o que diminuiu a remoção de amônia e nitrogênio total em ambos os sistemas, porém o CMBR apresentou maior sensibilidade à mudança. O módulo de membranas foi de ultrafiltração (UF) e fibra oca que operou com fluxo de 6,25 e 4,17 L/m².h, no CMBR e MBBR, respectivamente. Foi observado *fouling* mais severo no MBBR devido à formação de uma camada espessa na superfície da membrana, provavelmente causada por bactérias filamentosas.

Arabi e Nakhla (2009) realizaram uma investigação experimental em dois BRMS em escala laboratorial no tratamento de esgoto sintético. Um reator em condições convencionais de oxigênio dissolvido (3-4 mg/L) e outro em condições para NDS (1-2 mg/L), operados com idade do lodo de 25 dias e tempo de detenção hidráulica de 4,5 horas. Esses autores observaram maior ocorrência de *fouling* no reator com menor concentração de OD e a fração de carboidratos solúveis foi apontada como a principal substância contribuinte para o *fouling*. Esses autores ressaltaram que o rígido controle de OD é o principal responsável pelo bom desempenho do processo de NDS.

Paetkau e Cicek (2011) realizaram um trabalho bastante similar ao de Arabi e Nakhla (2009), operando dois BRMS, um sob condições de concentração de OD de 4,0 mg/L e o outro 0,71 mg/L, com idade do lodo de 25 dias e tempo de detenção hidráulica de 12 horas. O reator em condições convencionais removeu, em média, 31% de nitrogênio total, enquanto que o em condições para ocorrência de NDS removeu, em média, 80%, sendo 48% via NDS e 32% via assimilação biológica.

Zoppas (2012), operou um BRM de fluxo contínuo sob aeração constante e um reator de disco rotativo (RDR) operado em bateladas sequenciais com aeração intermitente, ambos alimentados com efluente sintético a fim de promover a remoção conjunta de nitrogênio e material orgânico. O efluente sintético continha 150 mg/L de nitrogênio amoniacal e 300 mg/L de DQO. Para o BRM foi obtida eficiência média de nitrificação de 95,1% independente das variações na concentração de OD. Houve acúmulo de nitratos e nitritos durante toda a operação, indicando que o processo de desnitrificação não havia se estabilizado. A remoção de DQO foi de 100%. Para o RDR a eficiência média de remoção de amônia foi de 56,5% e a remoção global de nitrogênio de 60,5% com remoção via NDS na ordem de 96,6%. O BRM se mostrou mais robusto na oxidação de amônio enquanto que o RDR apresentou maior eficiência de remoção de nitrogênio total.

# 4. MATERIAL E MÉTODOS

## 4.1. Estrutura Geral da Pesquisa

A fim de avaliar a influência da concentração de oxigênio dissolvido para ocorrência do processo de nitrificação e desnitrificação simultânea no desempenho das membranas, o experimento foi dividido em três fases, sendo elas: BRMS operação convencional (Fase I), e BRMS com nitrificação e desnitrificação simultâneas com duas faixas de concentração de OD distintas (Fases II e III), conforme demostrado na Figura 3. A concentração de oxigênio dissolvido estabelecida para a Fase I é característica de lodos ativados convencional com nitrificação e para as Fases II e III foram estabelecidos valores utilizados em outros estudos que obtiveram efetiva NDS na faixa de concentração de OD no licor misto de 0,3 a 0,8 mg/L (BUENO, 2011; ZHANG; ZHOU, 2007).

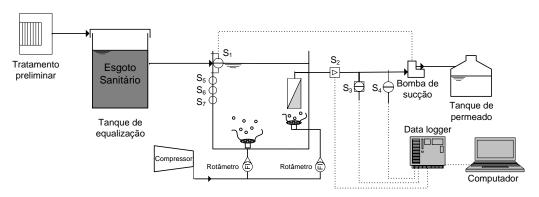
Figura 3 - Estrutura geral da pesquisa e condições operacionais.

	Propósito	Descrição	Condições Operacionais
Fase I	Obtenção de dados de monitoramento para referencial comparativo	Operação com características de sistemas de lodos ativados convencional, por 69 dias.	OD: 2,3 (mg/L) Q: 23 (L/h) SST: 8722 (mg/L) TRS: 72 (d) TDH: 6,8 (h) A/M: 0,20 (KgDBO/KgSSV.d) C/N: 11:1
<b>Fase II</b>	Caracterização dos efeitos do processo NDS nas membranas	Operação com baixa concentração de oxigênio dissolvido para ocorrência de NDS, por 32 dias.	OD: 0,8 (mg/L) Q: 24 (L/h) SST: 9252 (mg/L) TRS: 44 (d) TDH: 6,5 (h) A/M: 0,17 (KgDBO/KgSSV.d) C/N: 11:1
Fase III	Caracterização dos efeitos do processo NDS nas membranas.	Operação com concentração de oxigênio dissolvido ainda menor para ocorrência de NDS, por 27 dias.	OD: 0,3 (mg/L) Q: 23 (L/h) SST: 9549 (mg/L) TRS: 31 (d) TDH: 6,8 (h) A/M: 0,17 (KgDBO/KgSSV.d) C/N: 11:1

#### 4.2. Unidade Piloto de BRMS

Este trabalho utilizou uma planta piloto de um Biorreator de Membranas Submersas instalada no Centro Internacional de Referência em Reuso de Água da Universidade de São Paulo – CIRRA-USP. Durante todo o experimento o sistema foi alimentado com esgoto sanitário em fluxo contínuo. A Figura 4 mostra o fluxograma da unidade piloto utilizada nesse estudo.

**Figura 4 -** Fluxograma da unidade piloto, onde: S1 – sensor de nível; S2 – sensor de vazão de permeado; S3 – sensor de pressão; S4 – sensor de temperatura; S5 – sonda de oxigênio dissolvido; S6 – sensor de pH e; S7 - sensor de potencial Redox.



O reator utilizado foi construído em acrílico, com volume útil de 156 L mantido em temperatura ambiente durante o período do estudo. O pH do lodo foi controlado e mantido entre 6,7 e 7,3 com solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,5mol/L.

A aeração foi feita por ar difuso, em duas linhas, uma para o licor misto e outra para a superfície das membranas. Para garantir o suprimento de oxigênio, manter a biomassa em suspensão e auxiliar a não acumular sólidos na superfície das membranas, foram utilizados difusores de bolhas finas. A vazão de ar foi monitorada através de rotâmetros instalados nas linhas de ar do lodo e da membrana sendo estas 10 L/min e 25 L/min, respectivamente. Para manter a faixa de concentração de oxigênio dissolvido estabelecida para cada fase, foi usado um controlador de oxigênio dissolvido em meio aquoso com sensor de luminescência (DS-NET, Policontrol). Este controlador estava ligado à uma válvula solenoide que abria e fechava a aeração do licor misto de acordo com os limites inferiores e superiores estabelecidos para cada fase.

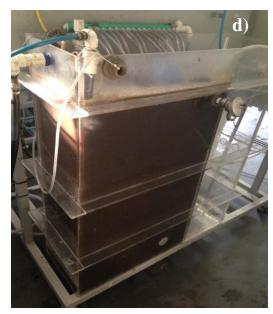
Os valores de pH (Dosatronic pH 1200, marca Provitec), temperatura (termopar, NAKA 4-20 mA), Potencial Redox (Thermo Scientific – AquaSensors AnalogPlus) foram medidos e monitorados durante todo o período experimental por meio de sensores. A sucção do efluente tratado, ou seja, o permeado, foi feita por uma bomba peristáltica (O-P 5000 TX-

D, marca Provitec), operando com ciclos de 9 minutos de filtração e 2 minutos de relaxamento, conectada ao *manifold* do cassete de membranas. Na linha de sucção foram instalados um sensor de vazão do tipo turbina com transmissor (Signet 2000) e um transmissor de pressão de -1 a 1 bar (Gulton – GTP 1000) ambos com sinal de saída de 4-20 mA. Todos esses instrumentos estavam conectados ao painel onde havia instalado um *data logger* (Field Logger, NOVUS) que registrava e armazenava esses dados com intervalo de 20 segundos e que posteriormente eram transferidos para o computador em arquivos formato Microsoft Excel<sup>®</sup>. Na Figura 5 estão apresentadas as imagens da piloto BRMS e os equipamentos de monitoramento e controle.

**Figura 5 -** a) visão geral dos equipamentos de monitoramento e controle; b) controlador de pH; c) painel elétrico; d) Biorreator de Membranas Submersas.







#### 4.3. Efluente Utilizado

O esgoto utilizado para alimentar a unidade piloto foi oriundo da moradia estudantil e do restaurante universitário do campus São Paulo da USP. Por meio de uma estação elevatória, o esgoto era encaminhado à entrada do tratamento preliminar composto por uma grade mecanizada (*step-screen*) e caixa de areia (Figura 6), de onde era bombeado para um tanque de armazenamento com capacidade de 1000L e transferido por gravidade à unidade piloto.

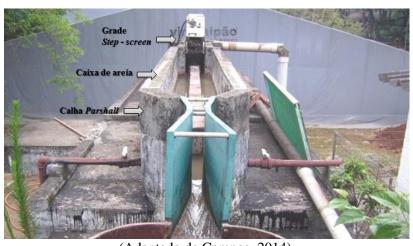


Figura 6 - Tratamento Preliminar.

(Adaptado de Campos, 2014).

Tabela 2 - Características do esgoto sanitário afluente.

Variáveis	Valores Obtidos	Referência	
DQO total (mg/L)	747±561 (30)	1016*/508**	
DQO solúvel (mg/L)	302±195 (20)	-	
$DBO_{5,20}$ (mg/L)	452±103 (19)	400*	
NTK (mg/L)	66±19 (48)	69*	
$NH_4$ - $N (mg/L)$	46±10 (48)	41*	
P total (mg/L)	5,2±1,0 (49)	11*/5,6**	
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	234±56 (53)	-	
pH	7,0±0,3 (52)	-	
Cor (UC)	657±558 (34)	-	
Turbidez (UNT)	304±168 (43)	-	

<sup>\*</sup> Valores de referência para esgoto sanitário forte, de acordo com a classificação de Metcalf e Eddy, 2016.

Na Tabela 2 são apresentadas as características do esgoto nas três fases de operação. Como o esgoto gerado no restaurante universitário apresentava altas concentrações de

<sup>\*\*</sup> Valores de referência para esgoto sanitário médio, de acordo com a classificação de Metcalf e Eddy, 2016.

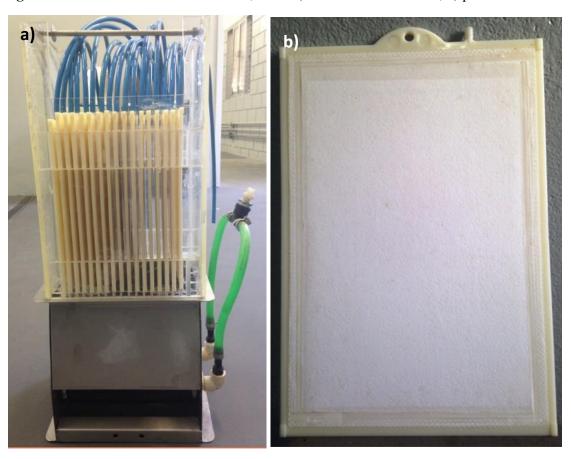
gorduras, foi necessário adotar uma estratégia de coleta a fim de minimizar a quantidade de gordura encaminhada ao sistema piloto. O esgoto era bombeado para a caixa de armazenamento em horários de menor probabilidade de lançamento de efluente do restaurante universitário do preparo das refeições e lavagem da louça, sendo estes às 7h, 16h e 23h.

#### 4.4. Módulo de Membranas

O módulo de membranas utilizado foi do tipo placa-plana com membranas poliméricas de ultrafiltração (UF) de 0,1  $\mu$ m, sintetizadas em Fluoreto de Vinilideno (PVDF) da marca SINAP®. De acordo com o manual do fabricante, cada placa tem 0,1 m² de área efetiva de membrana e as seguintes dimensões 22 x 32 x 0,6 cm (largura x comprimento x espessura) e produzem de 40 a 60 L/peça/dia.

A estrutura física do cassete de membranas foi feita em aço inox com dois difusores na base para distribuição uniforme do ar na superfície das membranas (SUBTIL *et al.*, 2012), conforme Figura 7. O cassete possuía 17 placas de membranas resultando em 1,7 m<sup>2</sup> de área útil de membrana.

Figura 7- Sistema de membrana utilizado, onde: a) cassete de membranas; b) placa de membrana.



# 4.5. Limpeza Química das Membranas

A limpeza química para controle do *fouling* foi realizada conforme recomendações do manual do fabricante SINAP<sup>®</sup>, sendo feita durante o experimento limpeza química de manutenção e de recuperação de fluxo.

### 4.5.1. Limpeza Química de Recuperação

Realizada com a retirada do lodo do reator, o cassete de membranas permaneceu imerso em uma solução de hipoclorito de sódio a 200 mg/L e hidróxido de sódio a 400 mg/L por 12 horas. Após esse período foi feito o enxágue completo do reator, recolocado o lodo e retomada a operação da unidade piloto.

#### 4.5.2. Limpeza Química de Manutenção em Linha

Para a realização dessa limpeza não foi necessária a retirada do lodo do reator. Na linha de sucção de permeado havia uma conexão para a introdução da solução de limpeza nas membranas. Com a bomba de sucção de permeado desligada, era aberta a conexão e colocada a solução alcalina para limpeza. Foram utilizados 3,4 L de solução respeitando o volume de 0,2 L por placa de membrana conforme orientação do manual do fabricante. A concentração da solução foi 3000 mg/L de hipoclorito de sódio e 1000 mg/L de hidróxido de sódio. Essa solução permaneceu na linha de sucção por 2 horas e após esse período a operação foi retomada com o acionamento da bomba de sucção de permeado.

### 4.6. Partida e Aclimatação

A partida do sistema ocorreu em 19 de março de 2015. Foi utilizado lodo coletado de um sistema de lodos ativados convencional, alimentado com esgoto sanitário. Após um período de alimentação em batelada em outro reservatório, o lodo foi transferido para o reator em concentração de 4300 mg/L, sob operação de fluxo contínuo. O parâmetro estabelecido para caracterizar o final da fase de aclimatação foi a concentração de sólidos suspensos totais, cujo valor de referência estabelecido foi de 10 g SST/L.

## 4.7. Desempenho das membranas

O fluxo de permeado foi calculado por meio da vazão de permeado filtrado por unidade de área de membrana por unidade de tempo de acordo com a equação 5.

$$J = \frac{Qp}{Am} \tag{5}$$

Onde J é o fluxo de permeado (L/m².h), Qp é a vazão (L/h), Am é a área de membrana (m²).

Para calcular o valor de fluxo real, chamado fluxo líquido, foi usada a equação 6 que desconta o tempo de pausa da sucção de permeado (KOCH, 2008).

$$J' = \frac{J.t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \tag{6}$$

Onde J' é o fluxo líquido (l/m².h), J é o fluxo de permeado (L/m².h),  $t_{on}$  é o tempo de sucção de permeado (s) e  $t_{off}$  é o tempo de relaxamento (s).

Para padronização dos valores, o fluxo foi corrigido em função da temperatura a 20° C conforme equação 7 (JUDD, 2011).

$$J_{20^{\circ}} = \frac{J_T}{1.025^{T-20}} \tag{7}$$

Onde  $J_{20^{\circ}}$  é o fluxo normalizado para a temperatura de 20°C (L/m².h),  $J_T$  é o fluxo na temperatura do processo (L/m².h) e T é a temperatura do processo (°C).

Foi calculada também a permeabilidade, que é uma medida usual do desempenho das membranas em situações em que podem ocorrer variações nos valores de fluxo. A permeabilidade foi calculada com a equação 8 e a normalização para 20° C de acordo com a equação 9 (KOCH, 2008).

$$P = \frac{J'}{PTM} \tag{8}$$

$$P_{20^{\circ}} = P. e^{(-0.0267.(T-20^{\circ}C))}$$
(9)

Onde P é a permeabilidade na temperatura do processo (L/m².h/bar), J' é o fluxo líquido (L/m².h), PTM é a pressão transmembrana (bar),  $P_{20^{\circ}}$  é a permeabilidade normalizada para a temperatura de  $20^{\circ}$  C (L/m².h/bar) e T é a temperatura do processo (°C).

### 4.8. Análise de Fouling

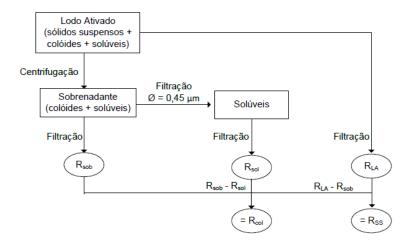
### 4.8.1. Contribuição das frações do licor misto para o fouling

A propensão ao *fouling* devido à composição do licor misto, o qual possui substâncias solúveis, coloidais e sólidos em suspensão, foi determinada de acordo com a metodologia descrita por Judd (2011) sendo representado pela Equação 10 e Figura 8.

$$R_{IA} = R_{SS} + R_{col} + R_{Sol} \tag{10}$$

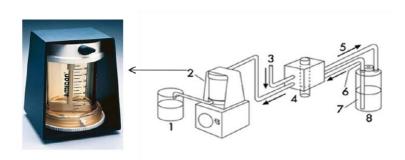
Onde  $R_{LA}$ é a resistência hidráulica atribuída ao lodo ativado,  $R_{SS}$  é a resistência hidráulica devido aos sólidos em suspensão,  $R_{col}$  é a resistência ocasionada pelos coloides e  $R_{sol}$  é a resistência atribuída aos solúveis.

**Figura 8** - Método experimental para determinação da propensão relativa ao *fouling* para três frações de licor misto. Onde:  $R_{sob}$  é a resistência atribuída ao sobrenadante,  $R_{sol}$  é a resistência atribuída aos compostos solúveis,  $R_{col}$  é a resistência atribuída aos coloides,  $R_{ss}$  é a resistência atribuída aos sólidos em suspensão e  $R_{la}$  é a resistência atribuída ao lodo ativado e a soma de todas as anteriores



A resistência hidráulica para cada fração do lodo foi realizada através de uma célula agitada de filtração (*dead-end*) da marca Millipore (modelo Amicon 8400) (Figura 9) onde o efeito de formação da camada de gel na superfície da membrana foi minimizado. O fluxo de permeado foi quantificado usando uma balança eletrônica e anotado a cada 30 segundos. A filtração foi feita em condições de pressão constantes (0,3 bar) e a temperatura ambiente. Para cada teste foi utilizada uma membrana nova, feita de PVDF que, antes do início da filtração da fração de interesse, foi realizada a filtração de 100 mL de água ultrapura para remoção de eventuais resíduos, fixação da membrana na célula teste e início da compactação.

**Figura 9** - Sistema de filtração utilizado para avaliar a propensão ao *fouling*, onde: 1 – filtrado; 2 – sistema de filtração; 3 – pressão; 4 – válvula seletora; 5 – entrada; 6 – saída; 7 – líquido de alimentação; 8 – reservatório.



Para cada dia de teste da amostra de lodo foram realizadas três filtrações: filtração do licor misto para obtenção da resistência total do licor, causada pelo efeito sinérgico entre a matriz orgânica e o material particulado presente na amostra; filtração do sobrenadante do licor misto, após centrifugação, e filtração do sobrenadante solúvel (submetido à filtração prévia a vácuo em membrana de 0,45 µm para remoção do material particulado) para obtenção da resistência atribuída ao material solúvel presente na amostra do licor misto.

Para obter a resistência intrínseca da membrana foram realizados três testes de trinta minutos cada com pressão constante (0,3 bar) e filtragem de 200 mL de água ultrapura. A média dos três testes resultou no valor de resistência intrínseca da membrana e foi descontado de todos os testes realizados.

### 4.8.2. Análise de Substâncias Políméricas Extracelulares (SPE)

Conforme demonstrado por diversas pesquisas o fenômeno de *fouling* em BRM tem sido amplamente atribuído a substâncias poliméricas extracelulares (SPE) (WANG *et al.*, 2009; 2012; SWEITY *et al.*, 2011), que representa o material para formação dos agregados microbianos como biofilmes, flocos e o licor misto do sistema de lodos ativados. Nesse estudo foram determinadas as quantidades de SPE solúvel (SPE<sub>sol</sub>) e ligado as células (SPE<sub>lig</sub>). A metodologia de extração utilizada foi adaptada de Morgan *et al.* (1990) conforme descrito em Judd (2011) e apresentada na Figura 10. Após a extração a amostra foi analisada para determinação de Carbono Orgânico Total (COT) e caracterizada em relação à concentração de proteínas e carboidratos.

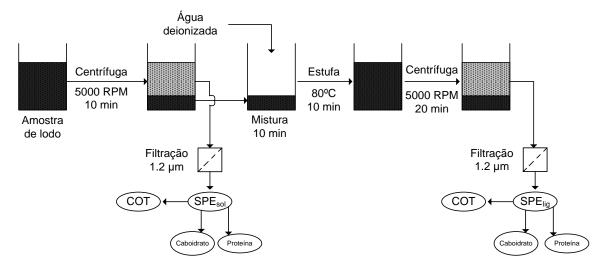


Figura 10 - Método de extração SPE<sub>sol</sub> e SPE<sub>lig.</sub>

A concentração de proteínas foi determinada pelo método "Folin Reaction" descrito por Lowry et al. (1951) e carboidratos pelo método fenol-sulfúrico descrito por Dubois et al. (1956), realizados em duplicata.

## 4.9. Balanço de Material Nitrogenado

O balanço de nitrogênio foi realizado de acordo com a metodologia usada por Yang et al. (2009). A remoção de nitrogênio via assimilação foi calculada usando a medida de NTK na biomassa por massa de SSV no licor misto (g), Y observado (Y<sub>obs</sub>) e média de carga de DQO removida ( $\Delta$ DQO). Abaixo são apresentadas as equações 11, 12 e 13 utilizadas para calcular as eficiências de remoção de nitrogênio ( $\eta$ ), onde o Nitrogênio Total da entrada foi quantificado em NTK e na saída representa a soma das frações  $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$  e  $NO_3^-$ .

$$\eta_{global} = \left(\frac{NTentrada - NT saída}{NT entrada}\right). 100\% \tag{11}$$

$$\eta_{assimilação} = \left(\frac{Y_{obs}.\Delta DQO.g}{NTentrada-NTsaída}\right). 100\%$$
 (12)

$$\eta_{NDS} = \left(\frac{NTentrada - NTsaída - Y_{obs} \cdot \Delta DQO \cdot g}{NTentrada - NTsaída}\right) \cdot 100\% \tag{13}$$

Para obter a concentração de NTK por massa de SSV no licor misto (g) foi utilizada a metodologia proposta por Melcer (2003) que determina a concentração de NTK na amostra de lodo total e solúvel, e calculada a partir da equação 14, o resultado é expresso em mgNTK/mgSSV.

$$\delta = \frac{NTK_{lodo\ total} - NTK_{lodo\ filtrado}}{[SSV]} \tag{14}$$

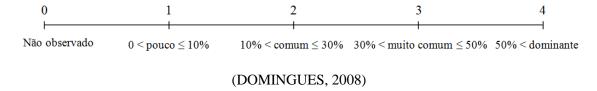
## 4.10. Caracterização e Monitoramento da Microfauna do Licor Misto do BRMS

Foram realizados exames microscópicos com o intuito de caracterizar e monitorar a presença de bactérias filamentosas, protozoários e micrometazoários durante a operação do reator na fase de aclimatação e Fases I, II e III. Estes exames foram registrados conforme os intervalos de freqüência estabelecidos na Figura 11.

Alíquotas de 1 mL das amostras foram analisadas em lâminas de vidro cobertas posteriormente com lamínulas. As amostras de licor misto foram examinadas por microscopia óptica em um Microscópio Invertido Digital EVOS®FL para aplicações com fluorescência e

luz transmitida, com o *software Advanced Microscopy Group* (AMG) para captura de imagens.

**Figura 11** - Intervalos de frequência utilizados na análise quantitativa dos protozoários e micrometazoários presentes nas amostras do licor misto do BRMS.



### 4.11. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Amostras do licor misto e de grânulos formados (conforme Item 5.1.) foram submetidos à análise de microscopia eletrônica de varredura a fim de verificar a distribuição espacial das morfologias, no interior e ao longo das paredes (no caso dos grânulos) e na superfície para o licor misto.

As amostras de licor misto foram filtradas em membrana de 0,1 µm para formação de uma camada na superfície da mesma. Após a filtração receberam um banho de etanol e seguiram para secagem em estufa a 25 °C por 3 horas.

As amostras de licor misto contendo grânulos foram lavadas a fim de retirar sólidos finos dispersos e separar os grânulos. Em seguida, os grânulos foram desidratados de forma gradativa com soluções de etanol a 50%, 70%, 80%, 90%, 95% e 100%, mantendo-se os grânulos imersos em cada solução por 10 minutos, repetindo o último passo (etanol 100%) por três vezes. Após a desidratação os grânulos foram secos em estufa a 25 °C por 3 horas. Esse procedimento foi modificado de Araújo (1995).

As análises foram realizadas em microscópio Quanta 600 FEG, marca FEI, equipado com espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) Quantax 400 (tecnologia SDD – SiliconDrift Detector) e *software Sprit*, marca Bruker, no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

A rotina de trabalho estipulada compreendeu a coleta de imagens de elétrons secundários e voltagem de aceleração (HV) de 10 kV. Todas as amostras foram revestidas com um sistema de revestimento modular de alto vácuo (BAL-TEC MED 020), resultando numa camada de platina com cerca de 10 nm, após 120-160 s de deposição em 43 mA de

corrente. As amostras foram distribuídas em fita dupla face de carbono e fixadas em suporte próprio para MEV.

### 4.11. Monitoramento do Sistema

Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros monitorados e a frequência de análise. Com exceção dos parâmetros monitorados por sensores, aqueles relacionados com o *fouling* e as análises de microscopia, os métodos analíticos utilizados estão descritos no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 21<sup>th</sup> Edition (APHA, 2005).

**Tabela 3** - Programa de monitoramento do reator.

Variáveis	Unidade	Afluente	Lodo	Efluente	Método
Temperatura	°C	-	Online	-	-
OD	mg/L	-	Online	-	-
Redox	mV	-	Online	-	-
pН	-	2x semana	Online	2x semana	2320 - B
Turbidez	UNT	2x semana	-	2x semana	2130
$DBO_5$	mg/L	1x semana	-	1x semana	5210 - D
DQO total	mg/L	2x semana	-	2x semana	5220 – D
DQO solúvel	mg/L	2x semana	1x semana	2x semana	5220 - D
Série de sólidos	mg/L	-	2x semana	-	2540
N-NTK	mgN/L	2x semana	-	2x semana	4500 – B
N-NH <sub>3</sub>	mgN/L	2x semana	-	2x semana	4500 - B/C
N-NO <sub>2</sub>	mgN/L	2x semana	-	2x semana	4110 – B
N-NO <sub>3</sub>	mgN/L	2x semana	-	2x semana	4110 - B
P-PO <sub>4</sub> total	mgP/L	2x semana	-	2x semana	4500-P
Alcalinidade	mgCaCO <sub>3</sub> /L	2x semana	-	2x semana	2320 - B
SPE <sub>sol</sub> e SPE <sub>lig</sub>	mg C/gSSV	-	1x semana	-	
Propensão ao fouling	-	-	1x semana	-	
Tempo de filtração	S	-	1x semana	-	2710 - H
Microscopia	-	-	1x semana	-	-

### 4.14. Análise Estatística

Os resultados foram compilados em médias das determinações para cada fase e foram submetidos à estatística descritiva básica (desvio padrão, amplitude e coeficiente de variação), análise de variância (ANOVA) e teste Tukey. A estatística descritiva básica foi realizada no Microsoft Excel e a ANOVA, teste Tukey e boxplot no software *Paleontological Statistics* (PAST) versão 3.14 desenvolvido por Hammer *et al.* (2001).

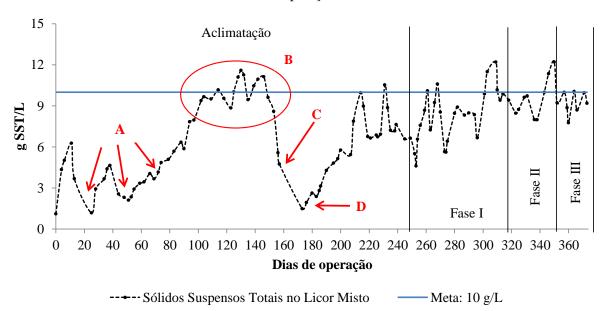
# 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico são apresentados os dados obtidos durante a operação do sistema piloto BRMS. Estão presentes os resultados de desempenho do sistema referentes à eficiência de remoção de material orgânico, nitrogênio e clarificação do efluente, quantificação e caracterização das substâncias relacionadas ao *fouling* e dados de produção de permeado, desempenho das membranas e das condições ambientais no reator para as fases I, II e III.

### 5.1. Período de aclimatação

O período de aclimatação foi iniciado em 19 de março de 2015. Conforme mencionado na metodologia, a fase de aclimatação é considerada finalizada quando a concentração de sólidos suspensos atinge 10 g SST/L. Houveram diversos problemas operacionais, que podem ser identificados na Figura 12, que apresenta a série temporal da concentração de sólidos suspensos no reator durante o período de aclimatação. Foram necessários oito meses até o início da coleta de dados, quando a concentração de sólidos era de 7g SST/L, devido à dificuldade em alcançar a concentração inicialmente pretendida.

**Figura 12**- Série temporal da concentração de sólidos suspensos no licor misto durante o período de operação.



O maior problema enfrentado durante este período foram as constantes quedas de vazão, causadas pela falta de esgoto para alimentação do reator (A). Essas quedas proporcionaram perda em quantidade de biomassa, além de deteriorar sua qualidade – constantemente era possível observar a formação de escuma, como mostrado na Figura 13.

Era necessário retirar a escuma formada diariamente, o que colaborou ainda mais para a dificuldade em estabelecer a concentração de sólidos pretendida.



Figura 13 - Formação de escuma no reator.

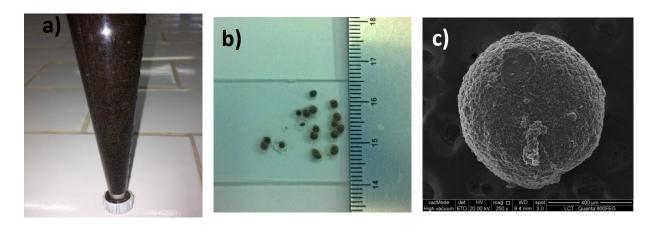
Nota-se na Figura 12 que houve um período de estabilidade na concentração de sólidos (B), porém o sensor de OD estava em manutenção e não foi possível garantir as condições ambientais no reator na ausência do sensor, sendo assim, não foi feita coleta de dados nesse intervalo (B). No dia 157 da operação identificado em (C) na Figura 12, o compressor de ar que fornecia oxigênio para o sistema queimou e todo o lodo teve que ser descartado por não haver condições de mantê-lo sem o fornecimento de ar. Com a normalização do processo, a operação foi retomada com um novo inóculo de lodo (dia 173 de operação) (D), proveniente de um sistema de BRMS alimentado com a mesma água residuária, porém em condições operacionais distintas às utilizadas nesse trabalho. O inóculo apresentava 1,5 g/L de sólidos suspensos totais. A partir disso a biomassa apresentou crescimento estável e aos poucos foi sendo restabelecida.

Devido à baixa qualidade da biomassa causada pelas eventuais faltas de esgoto no reator, a permeabilidade da membrana foi prejudicada e foram realizadas quatro limpezas químicas de recuperação no período de aclimatação.

No dia 67 da operação, foram identificados grânulos no licor misto, produto de granulação aeróbia. Supõe-se como causa dessa formação eventual o descarte regular de lodo superficial em forma de escuma, o que proporcionou uma seleção dos melhores flocos que,

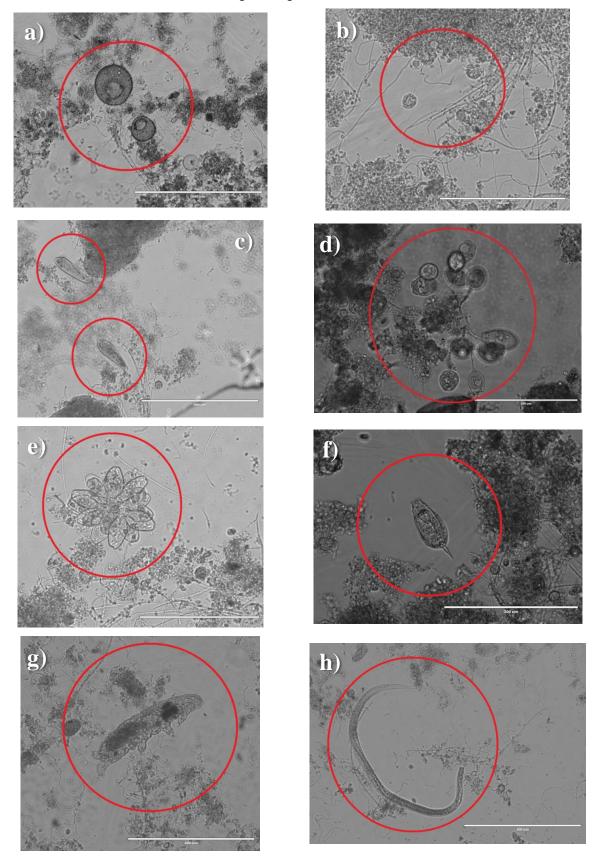
com a força de cisalhamento ascendente imposta pelas bolhas de ar e as constantes quedas de vazão (fase de fome ou '*starvation phase*' apontada por Li *et al.* (2006) como fator contribuinte para a formação de grânulos aeróbios), deram origem aos grânulos mostrados na Figura 14.

**Figura 14** - Grânulos aeróbios retirados do licor misto. a) grânulos sedimentados em cone Inhoff; b) grânulos após separação do licor misto; c) grânulo desidratado visto por MEV.



Desde a partida do reator até o dia 160 de operação foi realizada a caracterização e o monitoramento microbiológico do licor misto a fim de acompanhar o desenvolvimento da biomassa. Neste intervalo, antes da perda da biomassa causada pela falha do compressor de ar, o lodo apresentou diversidade de protozoários como tecamebas semelhantes ao gênero *Arcella* (Figura 15a); ciliados móveis de fundo semelhantes à *Aspidisca* sp. (Figura 15b), ciliados livres natantes semelhantes à *Paramecium* sp. (Figura 15c); ciliados sésseis semelhantes à *Vorticella* sp. (Figura 15d) e *Opercularia* sp. (Figura 15e); além de micrometazoários pertencentes aos grupos de rotíferos (Figura 15f), tardígrados (Figura 15g) e nematoides (Figura 15h), indicando que o sistema apresentava condições estáveis de operação, elevada concentração de oxigênio no licor misto, boa eficiência de nitrificação e boa qualidade do permeado (DOMINGUES, 2008). Após a retomada da operação com novo inóculo não foi realizado o monitoramento microscópico, sendo este retomado no início da Fase I.

**Figura 15** – (a) Ameba com teca semelhante à *Arcella* sp.; (b) Ciliado móvel de fundo semelhante à *Aspidisca* sp.; (c) Ciliado livre semelhante à *Paramecium* sp.; (d) Colônia de ciliados sésseis semelhantes à *Vorticella* sp.; (e) Colônia de ciliados sésseis semelhantes à *Opercularia* sp.; (f) Rotífero.; (g) Tardígrado.; (h) Nematoide.



## 5.2. Condição de operação do BRMS

## 5.2.1. Sólidos em suspensão no licor misto

Na Tabela 4 são apresentados os valores obtidos da concentração de sólidos suspensos no licor misto. Os valores para SST nas Fases I, II e III estiveram sempre acima de 4,6 g/L, 7,9 g/L e 7,7 g/L, e os valores médios foram 8,3 g/L, 9,2 g/L e 9,5 g/L, respectivamente. A relação alimento/microorganismo (A/M) foi de 0,20 kgDBO/kgSSV.dia (Fase I) e 0,17 kgDBO/kgSSV.dia (Fases II e III).

	Sólidos Suspensos no Licor Misto (mg/L)									
		Fase I			Fase I			Fase II	I	
	Totais	Fixos	Voláteis	Totais	Fixos	Voláteis	Totais	Fixos	Voláteis	
Média	8272	977	7138	9252	1652	7600	9549	1583	7966	
D. P.	1945	327	1561	1083	995	654	1242	1075	1674	
C.V.	24%	33%	22%	12%	60%	9%	13%	68%	21%	
Máx	12200	1710	9780	11350	4250	8500	12210	4390	10670	
Mín.	4600	490	4110	7990	1020	6860	7760	860	4480	
n		26			9			9		

Tabela 4- Valores obtidos de concentração de sólidos em suspensão no licor misto.

A relação SSV/SST para as Fases I, II e III foram 0,85, 0,83 e 0,83, respectivamente. O teste estatístico ANOVA não apontou diferença significativa entre os valores de concentração de SST no licor misto sendo valor de p = 0,098, portanto o reator operou em condições bastante semelhantes em relação à concentração de sólidos em suspensão no licor misto durante todo o período experimental.

## 5.2.2. Variáveis de controle do monitoramento online

Os valores apresentados são as médias diárias dos parâmetros que correspondem às medições realizadas e registradas automaticamente via *Data Logger* a cada 20 segundos durante todo o período experimental.

## Oxigênio dissolvido

Na Tabela 5 são apresentados os valores das concentrações de oxigênio dissolvido no licor misto obtidos por meio do monitoramento online no reator, durante as Fases I, II e III. Na Figura 16 é apresentada a série temporal da concentração de oxigênio dissolvido no licor misto no período do experimento. Esses são os valores médios correspondentes de cada dia.

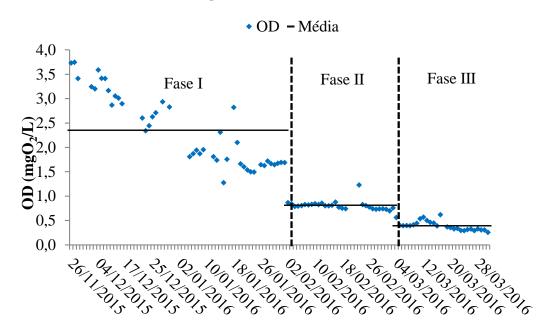
De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5 e Figura 16 nota-se que o reator operou em três concentrações distintas de oxigênio dissolvido, conforme estabelecido para o período de estudo.

Variável		OD (mg/L)	
variavei	Fase I	Fase II	Fase III
Média	2,35	0,81	0,39
D.P.	0,73	0,09	0,10
Máximo	3,74	1,23	0,62
Mínimo	1,27	0,70	0,26
C.V.	31%	12%	24%
n	45	29	27

**Tabela 5** - Valores das concentrações de OD no licor misto nas Fases I, II e III.

Na Fase I é notável a variação decrescente na concentração de OD mesmo com o ajuste automatizado para controle de aeração. Essa variação ocorreu devido à formação de bolhas que paravam no sensor OD que fazia uma leitura equivocada na concentração de oxigênio dissolvido no licor misto, na Fase I. Assim que o problema foi identificado, o sensor foi instalado em um lugar mais adequado no reator e então a leitura de OD foi feita de maneira correta que pode ser notada na Figura 16. As Fases II e III tiveram valores de OD bastante estáveis conforme observado no gráfico da Figura 16 e nos valores do coeficiente de variação, sendo de 12% e 24% para as Fases II e III, respectivamente.

**Figura 16** - Série temporal das médias diárias de concentração de oxigênio dissolvido no licor misto para as fases I, II e III.



Os dados de OD demonstram que foi possível operar o BRMS em condições de baixa concentração de oxigênio dissolvido no licor misto de maneira efetiva, indicando que o controle automatizado da aeração tornou possível a criação de condições para a ocorrência do processo de NDS.

#### Potencial de Oxirredução (Redox)

Na Tabela 6 estão apresentados os valores do potencial de oxirredução obtidos através do monitoramento online durante as Fases I, II e III. Na Figura 17 é apresentada a série temporal das médias diárias dos valores registrados de Redox. Os resultados da Tabela 6 demonstram que na Fase I o valor medido esteve sempre acima de 61,49 mV e a média foi de 236,5 mV. Esses valores estão dentro das faixas adequadas para a ocorrência das reações de nitrificação (de 100 a 350 mV) e degradação de DBO carbonácea (de 50 a 250 mV) de acordo com os valores apresentados por Gerardi (2007).

		Redox (mV)	
Variável	Fase I	Fase II	Fase III
Média	236,50	118,19	26,20
D.P.	72,98	36,05	54,75
Máximo	363,41	177,09	141,73
Mínimo	61,49	56,32	-86,96
C.V.	31%	30%	209%
n	43	28	28

Tabela 6 - Valores do potencial oxirredução no licor misto nas fases I, II e III.

Na Fase II, o valor medido esteve sempre acima de 56,32 mV com valor médio de 118,19 mV sendo estes, assim como na Fase I, valores que indicam condições adequadas para a ocorrência do processo de nitrificação e remoção de DBO carbonácea. Valores semelhantes foram observados por Bueno (2011) que operou um sistema de lodos ativados de aeração prolongada com NDS sendo estes: 128, 116 e 102 mV. Por outro lado, na Fase III os valores medidos chegaram ao mínimo de -86,96 mV, com máximo de 141,73 mV e média de 26,20 mV. O valor médio encontra-se na faixa adequada para a ocorrência do processo de desnitrificação (de 50 a -50 mV) de acordo com Gerardi (2007). Com base nos valores de Redox da Fase III, pode-se afirmar que, a *priori*, houveram condições apropriadas para a ocorrência dos processos simultâneos de nitrificação e remoção de DBO carbonácea em conjunto a desnitrificação.

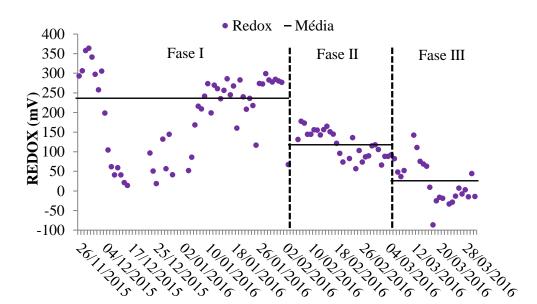


Figura 17 - Série temporal das médias diárias dos valores de Potencial de oxirredução nas Fases I, II e

## • pH do licor misto

Na Tabela 7 são apresentados os valores de pH obtidos através do monitoramento online durante as Fases I, II e III. Na Figura 18 é apresentada a série temporal das médias diárias dos valores registrados. Ao observar a Tabela 7 e a Figura 18, nota-se que os valores de pH estiveram sempre próximos à neutralidade, com apenas alguns valores pontuais de pH ligeiramente acima ou abaixo da faixa neutra. Os valores médios para as Fases I, II e III foram de 7,09, 6,94 e 6,83, respectivamente. O pH esteve sempre cima de 6,27 durante todo o período experimental.

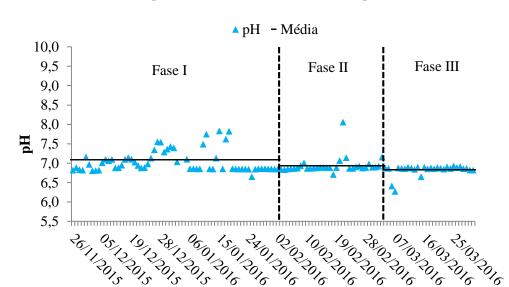


Figura 18 - Série temporal dos valores médios diários de pH nas Fases I, II e III.

Variável	рН							
v arraver	Fase I	Fase II	Fase III					
Média	7,09	6,94	6,83					
D.P.	0,40	0,22	0,15					
Máximo	8,92	8,06	6,93					
Mínimo	6,65	6,71	6,27					
C.V.	6%	3%	2%					
n	64	32	28					

**Tabela 7** - Valores de pH no licor misto, nas Fases I, II e III.

## Temperatura do licor misto

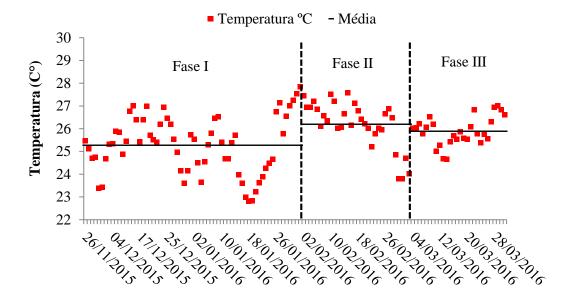
n

Na Tabela 8 são apresentados os valores de temperatura no licor misto registrados durante todo o período experimental. Analisando os dados da Tabela 8 e da Figura 19, nota-se que os valores estiveram entre 22 e 27°C para a Fase I, 23 e 27°C para a Fase II e 24 e 27°C para a Fase III, sendo que a temperatura média durante todo o período foi superior a 25°C.

Temperatura (°C) Variável Fase III Fase I Fase II Média 25,28 26,19 25,89 D.P. 1,25 1,03 0,63 Máximo 27,84 27,57 27,01 22,81 23,79 24,64 Mínimo C.V. 5% 2% 4% 64 32 28

Tabela 8 - Valores de temperatura do licor misto nas Fases I, II e III.

Figura 19 - Série temporal dos valores médios diários de temperatura no licor misto nas Fases I, II e III.



## 5.3. Qualidade do Permeado

### 5.3.1. Remoção de MO

Na Tabela 9 são apresentados os valores médios de concentrações de DBO<sub>5</sub> e DQO no permeado e na Tabela 10 são apresentados os valores de eficiência de remoção médios para as três fases. É possível notar que os valores das concentrações após o tratamento são relativamente baixos tanto para DBO<sub>5</sub> quanto para DQO em todas as fases independente das variações de concentração de oxigênio dissolvido, confirmado por teste estatístico. Em relação à eficiência de remoção, para DBO<sub>5</sub> esteve sempre acima de 95% em todo o intervalo de operação e para DQO eficiência média entre 95% e 96% para todas as fases. Paetkau e Cicek (2011) obtiveram resultados semelhantes em sistema operando com concentração de oxigênio dissolvido de 4 e 0,71 mg/L, em ambas as condições a remoção de DQO esteve sempre acima de 95%. He et al. (2009) obtiveram eficiência de remoção de DQO de 92% com 1,5 e 0,8 mg/L de OD. Arabi & Nakhla (2009) encontraram eficiência média de remoção de DQO de 96% em um sistema BRM-NDS similar. Bueno (2011) encontrou eficiência de remoção de DQO sempre acima de 90% operando um sistema de lodos ativados de aeração prolongada com NDS e Yang et al. (2009) alcançou eficiência de remoção de DQO sempre acima de 96,2% com OD entre 3 e 4 mg/L. Esses resultados demonstram que a capacidade de remoção de material orgânico não foi influenciada negativamente com a diminuição da concentração de OD no licor misto. As Figuras 20 e 21 apresentam as séries temporais dos comportamentos de DBO5 e DQO afluentes e efluentes, respectivamente. Ao analisar as figuras é notável que independente da variação nas concentrações de entrada no reator, os valores de concentração no efluente e as eficiências de remoção mantiveram-se constantes. Além disso, os resultados das análises estatísticas indicam que não houve diferença significativa na remoção de DBO<sub>5</sub> e DQO entre as fases, sendo os valores de p=0,114 e p=0,975, respectivamente.

**Tabela 9** - Valores obtidos de DBO e DQO no permeado do BRMS nas Fases I, II e III.

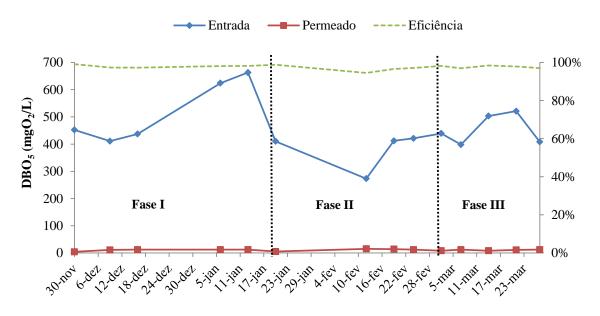
Variável	DBO <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /L)			DQO (mgO <sub>2</sub> /L)		
Fase	I	II	III	I	II	III
Média	9	12	11	20	11	22
D. P.	4	3	2	9	8	8
C.V.	40%	25%	18%	46%	72%	37%
Máx	12	15	12	47	24	34
Mín.	4	8	8	12	1	11
n	6	4	4	11	6	8

Variável		DBO <sub>5</sub>			DQO	
Fase	I	II	III	I	II	III
Média	98%	97%	98%	95%	96%	95%
D. P.	1%	2%	1%	5%	5%	4%
C.V.	1%	2%	1%	5%	5%	4%
Máx	99%	98%	98%	99%	100%	98%
Mín.	97%	95%	97%	82%	89%	87%

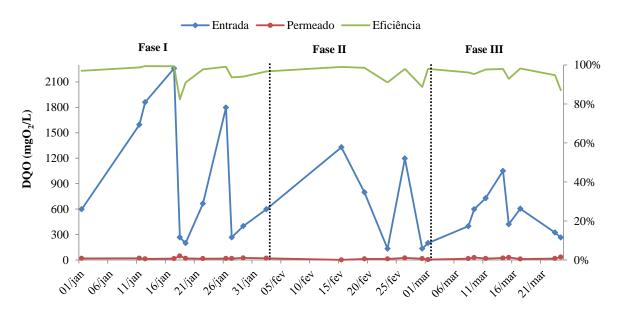
**Tabela 10** - Eficiência de remoção de material orgânico nas Fases I, II e III.

**Figura 20** - Série temporal de DBO<sub>5</sub> na entrada e no permeado do BRMS e a eficiência de remoção durante todo o período de operação.

11



**Figura 21** - Série temporal de DQO na entrada e no permeado do BRMS e a eficiência de remoção durante todo o período de operação.



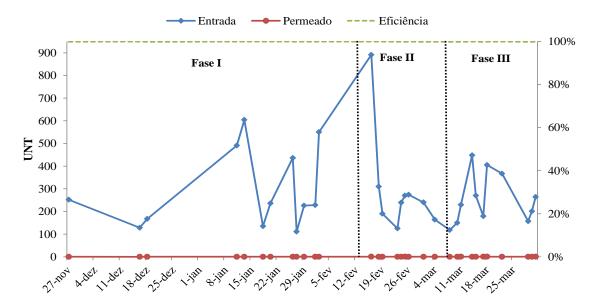
## 5.3.2. Remoção de turbidez

Na Tabela 11 são apresentados os resultados de turbidez no esgoto bruto e no permeado após o tratamento. Pode-se observar que os valores de turbidez no permeado são extremamente baixos, sempre menores que 0,51 UNT durante todo o período do experimento e com valores médios obtidos de 0,20, 0,26 e 0,32 para as Fases I, II e III respectivamente. Estes resultados eram esperados, uma vez que as membranas formam uma barreira absoluta de retenção de sólidos em BRMS. Melina *et al.* (2006) destacam que valores menores que 1 UNT são bastante comuns em efluentes de BRMS. Os valores obtidos nesse estudo estão dentro desta expectativa e demonstram também que as membranas estiveram íntegras e efetivas durante todo o período de operação. Em caso de rompimento de uma ou mais membranas, seriam registrados maiores valores de turbidez ainda que de maneira pontual, permitindo identificar a ocorrência de problemas dessa natureza. Observando a Figura 22 nota-se que, independente das variações de turbidez na entrada do tratamento, a clarificação do efluente foi constante e efetiva durante todo o período.

Tabela 11 - Valores de turbidez na entrada e no permeado do BRMS e sua eficiência de remoção.

Turbidez	Entrada (UNT)			Per	Permeado (UNT)			Eficiência (%)		
Fase	I	II	III	I	II	III	I	II	III	
Média	316	300	253	0,20	0,26	0,32	99,9	99,9	99,9	
D. P.	181	229	110	0,08	0,15	0,10	-	-	-	
C.V.	57%	76%	43%	39%	55%	31%	-	-	-	
Máx	604	891	448	0,30	0,51	0,50	99,9	99,9	99,9	
Mín.	111	125	118	0,10	0,12	0,18	99,9	99,9	99,9	
n	13	9	11	13	9	11	13	9	11	

**Figura 22** - Série temporal de turbidez na entrada e saída do BRMS e a eficiência de remoção no período de operação.



## 5.3.3. Remoção de Nitrogênio

Na Tabela 12 são apresentados os resultados obtidos referentes à concentração do material nitrogenado no permeado do BRMS nas Fases I, II e III. Ao analisar os valores apresentados, pode-se notar que as concentrações de nitrogênio amoniacal e orgânico, ou seja, NTK, no permeado foram consideravelmente baixas até mesmo nas Fases II e III onde a concentração de OD foi de 0,8 e 0,3 mg/L, respectivamente.

Permeado (mg/L) Fase Ι II Ш NTK NTK N.org. NH<sub>3</sub> N.org NH<sub>3</sub> NTK N.org.  $NH_3$ 9,8 Média 4,6 5,2 6.0 4,7 1,3 3,4 1.9 1.5 9,3 1,0 2,5 D.P. 13,6 5,0 3,4 3,7 2,1 0,8 8,4 Máx 44,8 16,8 28,0 12,9 12,3 3,9 8,4 2,8 0,0 0,0 1,7 0,6 Mín 1,1 0,6 0,0 1,1 0,0 179 129 81 139 78 C.V.(%) 111 57 62 55 15 12 13 n

Tabela 12 - Concentrações de nitrogênio no permeado nas Fases I, II e III.

Na Figura 23 e Tabela 13 estão apresentados os resultados de eficiência de remoção de nitrogênio total e remoção de nitrogênio amoniacal. Ao observar a Figura 23 nota-se uma estabilidade na remoção de nitrogênio amoniacal, indicando que esse processo não foi limitado pela baixa concentração de OD. He *et al.* (2009) obtiveram eficiência de 92 a 94% de remoção de nitrogênio amoniacal, valores próximos aos reportados por Zhang e Zhou (2007), cuja eficiência foi de 93%. Em ambos os estudos não houve limitação de remoção de nitrogênio amoniacal devido à baixa concentração de OD. Tal limitação seria esperada, uma vez que em condições de NDS as taxas de nitrificação são reduzidas devido à atividade aeróbia parcial (METCALF; EDDY, 2016), porém não foi observada redução neste trabalho e nem nos citados acima.

Tabela 13 - Eficiências obtidas de remoção de N-Total e N-Amoniacal.

	Remo	ção de N-Tot	al (%)	Remoção de N-Amoniacal (%)		
Fase	I	II	III	I	II	III
Média	33%	60%	50%	88%	97%	96%
D. P.	19%	15%	10%	21%	2%	6%
C.V.	59%	25%	20%	24%	2%	6%
Máx	75%	81%	71%	99%	99%	99%
Mín.	5%	35%	36%	37%	91%	81%
n	15	12	13	15	12	13

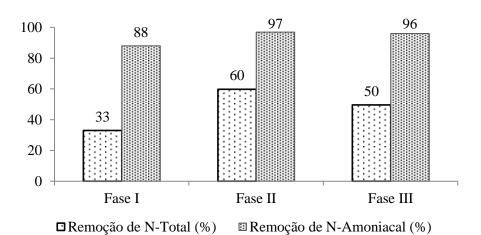


Figura 23 - Eficiência de remoção de Nitrogênio Total e Amoniacal nas Fases I, II e III.

Ainda na Figura 32, nota-se que a remoção de nitrogênio amoniacal foi ligeiramente menor na Fase I do que nas Fases II e III. Entretanto, de acordo com o teste estatístico, não há diferença significativa para as três fases, com p=0,227.

Em relação à eficiência de remoção de nitrogênio total, os resultados apresentados na Tabela 13 e Figura 23 mostram que houve um aumento do valor médio na remoção nas Fases II e III em relação à Fase I. O teste estatístico apontou diferença significativa dos valores obtidos (p=0,0006) que pode ser notada graficamente no blox-plot da Figura 24. Além disso, a remoção foi mais estável nas Fases II e III indicada pelos valores de coeficiente de variação na Tabela 13, sendo de 59% para a Fase I e 20% e 25% para as Fases II e III, respectivamente e na Fase II foi observado maior valor média de remoção, o que indica que a concentração de OD de 0,8 mg/L foi a condição mais adequada para remoção de nitrogênio total neste estudo.

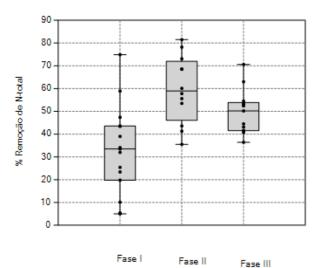


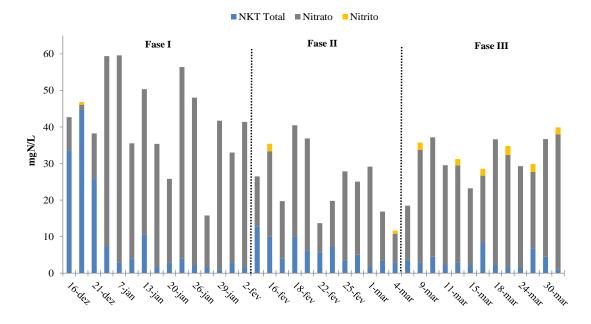
Figura 24 – Box-plot dos valores obtidos de eficiência de remoção de N-Total nas Fases I, II e III.

Além disso, para corroborar com estes dados, conforme apresentado na Tabela 14 e Figura 25, houve acúmulo de nitrito nas Fases II e III, o que é esperado quando existem baixas concentrações de OD no licor misto, uma vez que uma das formas de remoção de nitrogênio total é via nitrito, que utiliza menos material orgânico e energia para a conversão em  $N_2$  quando comparado com a via de remoção por nitrato.

**Tabela 14** - Concentração obtida de nitrato, nitrito e nitrogênio total no permeado do BRMS nas Fases I, II e III.

Fase		I			II			III	
Variável	$NO_3^-$	$NO_2^-$	NT	$NO_3^-$	$NO_2^-$	NT	$NO_3^-$	$NO_2^-$	NT
Média	32,2	0,7	42,0	19,0	1,4	25,3	27,3	2,0	31,6
D.P.	17,1	-	12,2	8,2	0,8	9,3	6,6	0,3	6,1
Máx	56,8	-	59,6	30,7	2,0	40,5	36,9	2,4	39,9
Mín	1,3	-	15,8	8,0	0,8	11,6	15,1	1,7	18,5
C.V.	53%	-	29	43%	58%	37	24%	12%	19
n	17	1	15	12	2	12	13	6	13

**Figura 25** - Série temporal da concentração de Nitrogênio total no permeado e suas respectivas frações nas Fases I, II e III.



O acúmulo de nitrito na Fase III pode ser explicado pelo fato de que em baixas concentrações de OD (menores que 0,5 mg/L) ou em temperaturas acima de 28 °C, a cinética dos grupos de Bactérias Oxidadoras de Amônia (BOA) e Bactérias Oxidadoras de Nitrito (BON) é alterada, sendo a primeira favorecida em relação a segunda, promovendo um aumento na concentração de nitrito (METCALF; EDDY 2016). Baixas concentrações de OD inibem a oxidação de NO<sub>2</sub> por BON. Elevadas concentrações de NO<sub>2</sub> podem ser encontradas

quando as concentrações de OD são reduzidas (PENG;ZHU, 2006; GARRIDO *et al.*, 1997; PICIOREANU *et al.*, 1997).

Comparando as eficiências médias alcançadas para as Fases I, II e III com outros estudos, pode-se observar que esses valores estão abaixo dos encontrados por He *et al.* (2009) que alcançaram remoção de nitrogênio total na ordem de 86,5% com concentração de OD de 0,8 mg/L e 77,5% para OD em 1,5mg/L. Além disso, esses mesmos autores avaliaram o efeito da relação A/M na remoção de nitrogênio total e, conforme a relação aumentava, era observado ganho significativo na remoção de NT. Porém, destacam que é preciso considerar um aumento sustentável dessa relação de forma que não haja competição entre as bactérias nitrificadoras e as heterotróficas por oxigênio dissolvido, mesmo que isso não tenha sido notado no estudo.

Em contrapartida, as eficiências médias obtidas nesse estudo foram maiores que as encontradas por Arabi e Nakhla (2009) que compararam dois BRMS, um em condições operacionais convencionais e outro com condições para o desenvolvimento de NDS. Em seu estudo obtiveram eficiência média de remoção de nitrogênio total de 28% em condições convencionais e 45% em operação NDS.

O valor de remoção médio obtido na Fase I (33%) é esperado em sistemas que não apresentam condições para a ocorrência de desnitrificação, conforme apresentado no estudo de Paetkau e Cicek (2011), que atingiu remoção de 31% para nitrogênio total operando em condições convencionais de OD e fluxo contínuo. Uma possível causa da menor taxa de desnitrificação nas Fases II e III, quando comparado com outros trabalhos que removeram nitrogênio via NDS, é que o material orgânico não foi suficiente para difundir até a zona anóxica, uma vez que as bactérias heterotróficas aeróbias ficam localizadas na zona aeróbia do floco e tem o material orgânico rapidamente biodegradável mais facilmente disponível.

Os mecanismos responsáveis pela remoção de nitrogênio nas Fases I, II e III (assimilação e desnitrificação) foram identificados à partir do balanço de massa do material nitrogenado. Na Figura 26 são apresentados os valores para cada via de remoção de nitrogênio. Nota-se que para a Fase I, dos 33% removidos, 40% foram assimilados pela biomassa e 60% removidos via desnitrificação. Na Fase II, dos 60% removidos, 22% foram incorporados à biomassa e 78% foram removidos via NDS. Na Fase III, dos 50% removidos, 74% foram pelo mecanismo de NDS e 26% assimilados pela biomassa. Ainda que o processo de desnitrificação não tenha sido realizado de forma completa, à partir desses dados nota-se a tendência esperada do aumento da remoção via NDS em menores concentrações de OD no

reator. Essa tendência pode ser confirmada por meio dos valores obtidos de variação de alcalinidade (Δalc) no processo, apresentados na Tabela 15, já que a Δalc foi menor nas Fases II e III onde foram obtidas as maiores remoções de nitrogênio via NDS. Nota-se que o valor de variação da alcalinidade foi menor na Fase II do que na Fase III, isso pode ser explicado por maior ocorrência de desnitrificação (conforme valor médio de remoção de NT de 60%, desses 78% via NDS) que tem por característica recuperar parte da alcalinidade ao meio aquoso.

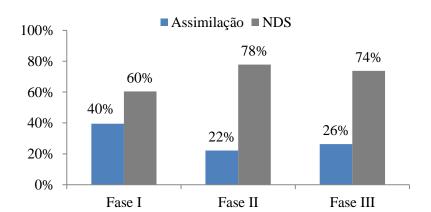


Figura 26 - Porcentagem das vias de remoção de nitrogênio para as Fases I, II e III.

**Tabela 15-** Valores obtidos de Alcalinidade na Entrada e no Permeado e o consumo médio para as Fases I, II e III.

Variável	Entrac	la (mg CaC	CO <sub>3</sub> /L)	Permea	ido (mg Ca	Δ real alcalinidade			
Fase	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Média	280	172	220	121	106	126	159	66	102
D. P.	55	25	33	52	26	14	70	28	23
C.V.	20%	15%	15%	43%	24%	12%	44%	42%	22%
Máx	371	218	270	246	145	160	272	100	141
Mín.	200	125	133	30	56	109	20	4	65
n	18	11	15	18	12	14	18	11	15

Resultados semelhantes foram obtidos por Yang *et al.* (2009) que, operando um BRMS sob condições parecidas, obtiveram para a etapa correspondente à Fase I desse estudo 31,7% de remoção via assimilação e 68,3% via NDS, enquanto que na etapa correspondente à Fase III obtiveram 83,4% de remoção via NDS e 16,6% via assimilação. Arabi e Nakhla (2009) obtiveram 46% de remoção de NT via assimilação e 54% via NDS em condições semelhantes à Fase I e, em condições semelhantes à Fase I e, em condições semelhantes às Fases II e III, obtiveram 26% de remoção via assimilação e 74% dia NDS.

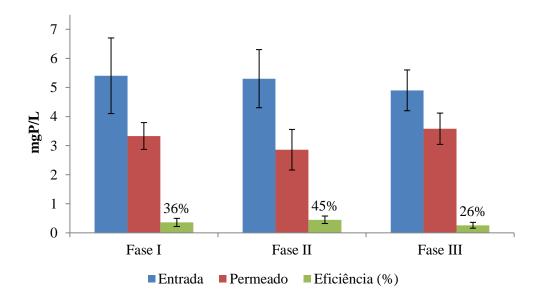
#### 5.3.4. Fósforo Total

Conforme apresentado na Tabela 26 e Figura 27, as remoções de fósforo foram em média de 25%. Essa remoção pode ser assumida devido à assimilação pela biomassa, que utiliza esse nutriente para suas atividades metabólicas. Esses valores eram esperados para sistemas não configurados para remoção de fósforo.

**Tabela 16** - Valores obtidos de Fósforo total na entrada e permeado e eficiência de remoção nas Fases I, II e III.

Fósforo Total (mgP/L)												
Fase		Entrada		]	Permeado	)	Eficiência (%)					
Variável	I	II	III	I	II	III	I	II	III			
Média	5,4	5,3	4,9	3,3	2,9	3,6	36	45	26			
D.P.	1,3	1,0	0,7	0,5	0,7	0,5	14	13	10			
Máx	8,0	7,1	6,1	4,7	3,7	4,3	58	75	49			
Mín	3,9	4,3	3,9	2,7	1,1	2,6	17	31	11			
C.V.	24%	19%	13%	14%	24%	15%	38	28	38			
n	17	11	14	17	11	14	17	11	14			

**Figura 27** - Valores obtidos de Fósforo total na entrada e permeado e eficiência de remoção nas Fases I, II e III.



# 5.4. Caracterização e monitoramento microbiológico

Nas Fases I, II e III não foram observados os protozoários e micrometazoários na mesma diversidade encontrada no período de aclimatação até o dia 170, conforme explicado no item 5.1. As três Fases apresentaram predomínio de bactérias filamentosas (Figura 28) e bactérias livres, os protozoários e micrometazoários foram raramente observados, como consta na Tabela 17.

Tabela 17 - Composição e frequência de bactérias filamentosas, protozoários e micrometazoários
presentes no licor misto nas Fases I, II e III.

Período operacional			Fase I					Fase II				Fase III	
Dias			60	70	83	91	104	112	123	126	140	150	
Bactérias	Filamentosa n.i.*	3	3	2	2	0	0	0	0	3	0	0	
	Livre n.i.*	4	4	4	3	4	4	4	4	1	4	4	
	Flagelado n.i.*	0	0	1	0	1	1	1	3	0	1	3	
Protozoários	Ciliado Aspidisca sp.	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	
	<b>Ameba</b> Arcella sp.	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	
Micrometazoários	Tardígrado n.i.*	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	

<sup>\*</sup>n.i. – gênero não identificado

Figura 28 - Bactérias filamentosas observadas na Fase I.

Yang *et al.* (2009) operaram um BRMS em condições ambientais semelhantes a esse trabalho, com relação C/N de 8,9 e 14,7, e 10 g/L de concentração de sólidos suspensos totais no licor misto. Nessas condições observaram diversidade de protozoários e micrometazoários, e os ciliados foram encontrados em abundância, assim como rotíferos.

Pelo fato de não terem sidos realizados exames microscópicos na aclimatação após o reinício da operação, não é possível afirmar que os microrganismos observados na primeira

metade da aclimatação estivessem presentes no novo lodo e por isso, mesmo em condições ambientais favoráveis para o crescimento de protozoários e micrometazoários no reator, possivelmente essa microbiota não estava presente no lodo após a nova inoculação, uma vez que no trabalho de Yang *et al.* (2009) foi observada diversidade na microbiota em condições de operação semelhantes as Fases I, II e III desse trabalho e por este motivo se faz necessária uma investigação detalhada acerca da microbiota em lodo de BRMS.

### 5.5. Desempenho das membranas

Na Tabela 18 são apresentados os valores médios de PTM, vazão, fluxo e permeabilidade a 20°C durante a operação do BRMS. Esses resultados demonstram o desempenho em relação à produção de permeado do sistema de membranas. Esses resultados mostram que o sistema operou sob valores de PTM relativamente pequenos, sempre abaixo de 0,095 bar, com valores médios de 0,027, 0,015 e 0,043 bar nas Fases I, II e III, respectivamente. O teste ANOVA apontou diferença estatisticamente significativa em relação aos valores obtidos de PTM, com valor de p=0,00000015. O teste TUKEY apontou diferença entre as Fases I e II com p=0,0063, I e III com p=0,0010 e II e III com p=0,00002.

 Tabela 18 - Valores obtidos de desempenho do sistema de membranas para as Fases I, II e III.

 ariável
 PTM (bar)
 Vazão (L/h)
 Fluxo a 20°C
 Permeabilidade a 20°C

Variável	PTM (bar)			Vazão (L/h)		Fluxo a 20°C			Permeabilidade a 20°C			
							$(L/h.m^2)$			(L/m².h.bar)		
Fase	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Média	0,027	0,015	0,043	23,2	24,1	23,1	12,9	11,5	11,1	704,7	982,4	268,2
D. P.	0,022	0,008	0,013	2,0	0,4	1,5	1,1	0,2	0,7	637,0	641,1	157,9
C.V.	82%	57%	31%	9%	2%	7%	9%	2%	6%	90%	65%	59%
Máx	0,095	0,044	0,065	25,7	25,2	25,2	14,2	14,0	12,3	4190,8	3512,0	998,2
Mín.	0,002	0,004	0,021	15,3	23,3	19,8	8,5	13,0	9,5	105,6	221,5	144,7
n	67	32	27	67	32	27	67	32	27	63	32	27

Na Figura 29, pode-se observar que a PTM na Fase III tem valores mais elevados que as demais e, quando analisados os valores de fluxo normalizado a 20°C, esses foram constantes nas três fases e não apresentaram diferença significativa (p=0,19), indicando que o sistema operou em fluxo constante e os maiores valores de pressão resultaram em perda de permeabilidade na Fase III.

O teste estatístico apontou diferença significativa nos valores de permeabilidade normalizada a 20°C para a Fase III (p=0,00002), enquanto que entre as Fases I e II os valores apresentaram comportamento semelhante, notável na Figura 30. Esses dados demonstram que as condições de OD na Fase III foram prejudiciais para o desempenho da membrana em

termos de permeabilidade e que na Fase II foi possível operar o sistema em baixas concentrações de OD sem prejudicar o desempenho das membranas.

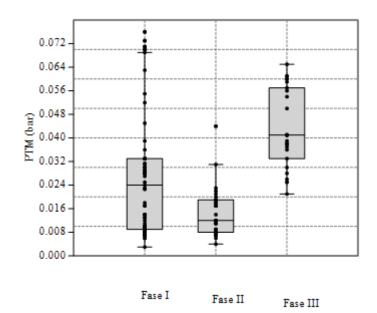
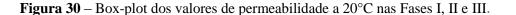
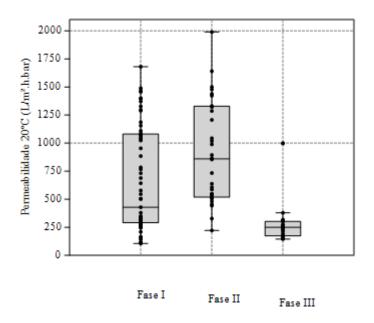


Figura 29 – Box-plot dos valores de PTM para as Fases I, II e III.





A Figura 31 31 apresenta a série temporal do comportamento da PTM e do fluxo durante todo o período experimental. Foram realizadas três limpezas químicas de manutenção em linha (sem a retirada do lodo do reator), sendo uma na Fase I e duas na Fase III, onde a

perda da permeabilidade foi mais frequente devido às condições operacionais do reator sob baixa concentração de OD, enquanto que na Fase II não foi necessária a realização de limpeza química.

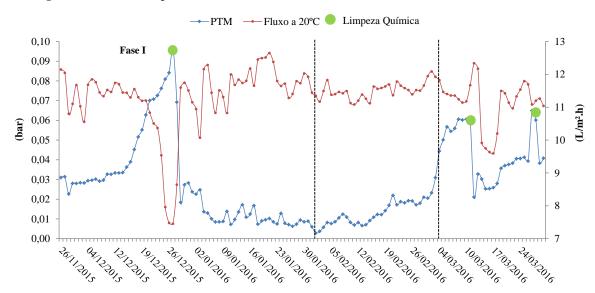


Figura 31 - Série temporal das médias diárias de PTM e Fluxo a 20°C nas Fases I, II e III.

#### 5.6. Propensão ao Fouling

Neste item são apresentados os resultados obtidos à partir dos testes de propensão ao *fouling*. Tempo de filtração do licor misto, resistência em série em filtração '*dead-end*', SPE solúvel e SPE ligado e suas respectivas frações em termos de carboidratos e proteínas.

### 5.6.1. Tempo de filtração do licor misto

Na Tabela 19 são apresentados os valores obtidos do teste de tempo de filtração de duas formas: em segundos e normalizados em função da concentração de sólidos suspensos totais. Os resultados indicam uma piora significativa nas características de filtrabilidade do lodo, sobretudo na Fase III, cujo valor médio do tempo de filtração foi de 81 s/g SST, sendo este valor quase sete vezes maior do que o da Fase I (12 s/g SST) e três vezes maior do que o da Fase II (27 s/g SST). Além disso, o teste estatístico apontou diferença significativa dos valores da Fase III em relação às demais. Na Figura 32 é apresentado o box-plot dos valores de tempo em segundos (p=0,000019) e dos valores normalizados (p=0,000011). Na Figura 33 é apresentada a série temporal dos dados e observa-se o comportamento instável durante a Fase III.

Fase		I		II	III		
Variável	Tempo	Índice	Tempo	Índice	Tempo	Índice	
	(s)	(s/g SST)	(s)	(s/g SST)	(s)	(s/g SST)	
Média	112	12	236	27	780	81	
D.P.	35	4	137	18	349	32	
Máx	154	16	534	67	1191	120	
Mín	48	5	92	9	345	38	
C.V.	31%	30%	58%	65%	45%	40%	
n	7	7	8	8	8	8	

Tabela 19 - Valores de tempo de filtração para as Fases I, II e III.

**Figura 32** – Box-plot dos valores de tempo de filtração em segundos e índice de tempo de filtração por grama de sólidos suspensos totais no licor misto para as fases I, II e III.

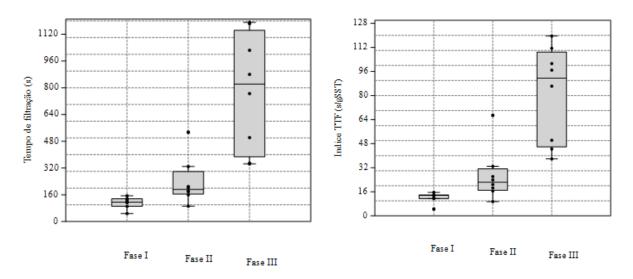
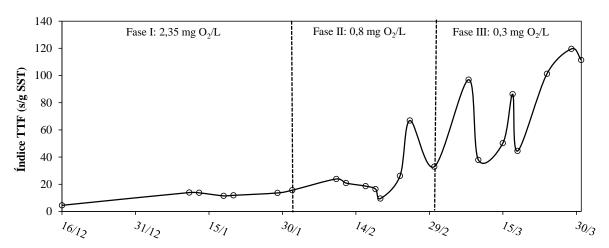


Figura 33 - Série temporal dos testes de tempo de filtração normalizados.



#### 5.6.2. Resistência em série

Na Figura 34 são apresentados os valores de resistência à filtração atribuídos ao licor misto e suas frações. Os valores estão normalizados em função da média de concentração de sólidos em suspensão do licor misto de cada fase e descontado o valor atribuído à resistência intrínseca da membrana, que foi de 2,18x10<sup>-11</sup> m<sup>-1</sup>. Não foram realizados testes estatísticos nesse caso, por não haver número amostral suficiente.

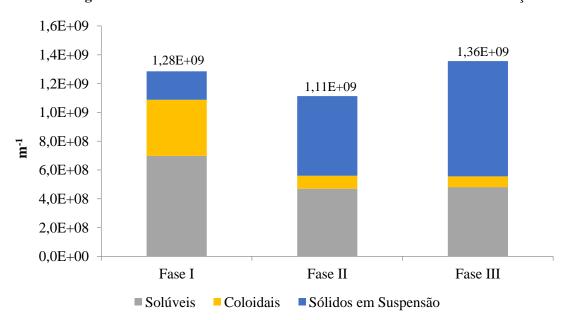


Figura 34 - Valores médios de resistência atribuída ao licor misto e suas frações.

Ao analisar a Figura 34, nota-se que a resistência total atribuída ao licor misto não variou de maneira considerável entre as fases. No entanto, a resistência atribuída aos sólidos em suspensão aumentou nas Fases II e III. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato de que os sólidos em suspensão são constituídos de material particulado, que têm sido apontados por alguns pesquisadores como uma substância relevante para o *fouling* (CONTRERASA *et al.*, 2009; JERMANN *et al.*, 2008; LI; ELIMELECH, 2006). Embora essas partículas sozinhas não sejam responsáveis por contribuir severamente para o *fouling*, elas interagem com outras substâncias orgânicas, como os biopolímeros e as substâncias húmicas, causando um efeito sinérgico bastante significativo, possivelmente foi o que ocorreu. Os valores de resistência total não foram alterados, porém a característica de composição do licor misto foi alterada.

Lee e Kim (2013) avaliaram o efeito da concentração de sólidos em suspensão no licor misto de um BRMS tratando efluente sintético, sob condições de concentração de OD no licor misto convencionais. Para a concentração de 5000 mgSST/L a resistência total à filtração

encontrada foi de 0,9x10<sup>-11</sup> m<sup>-1</sup>, e, quando a concentração de sólidos foi aumentada para 10000 mgSST/L, a resistência aumentou para 1,9x10<sup>-11</sup> m<sup>-1</sup>. Esses valores estão abaixo dos encontrados neste trabalho, provavelmente porque o licor misto não apresenta as mesmas características, devido às condições de concentração de OD.

### **5.6.3.** Substâncias Poliméricas Extracelulares (SPE)

Neste tópico são apresentados os resultados referentes à caracterização dos principais compostos associados ao *fouling* do sistema de membranas para cada condição de operação, sendo as Substâncias Poliméricas Extracelulares solúveis no licor misto e ligadas às células da biomassa, e suas respectivas frações de carboidratos e proteínas.

### • SPE solúvel e ligado

Os resultados das SPE solúveis e ligadas são apresentados na Tabela 20 e Figura 35. Pode-se observar que houve um aumento significativo na concentração de SPE ligado à medida que a concentração de oxigênio dissolvido foi reduzida, uma vez que os valores médios foram de 6,5 mgC/L, 12,5 mgC/L e 15,9 mgC/L para as Fases I, II e III respectivamente. Por outro lado, não houve uma correlação significativa entre os dados dos resultados de SPE solúvel com a concentração de OD, visto que o valor médio da Fase II foi menor do que o da Fase I e, embora o valor da Fase III tenha sido maior, os valores médios estiveram muito próximos (Fase I – 11,1 ± 4,2 mg C/L e Fase II 12,8 ± 2,8 mg C/L). Não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas nos valores de SPE solúvel nas três Fases (p=0,28) porém houve diferença entre os dados de SPE ligado (p=0,01) e a maior diferença foi apontada entre as Fases I e III (p=0,013), mostrado na Figura 36. Esse resultado vai contra a afirmação de que a concentração de SPE solúvel aumenta conforme a diminuição da concentração de OD (LEE *et al.*, 2005) e também que pode diminuir com menores concentrações de OD (JI *et al.*, 2006).

**Tabela 20** - Valores médios de SPE solúvel e ligado para as Fases I, II e III.

Fase	I		I	I	III		
Variável	SPE	SPE	SPE	SPE	SPE	SPE	
(mg C/L)	solúvel	ligado	solúvel	ligado	solúvel	ligado	
Média	11,1	6,5	9,2	12,5	12,8	15,9	
D.P.	4,2	4,3	6,1	6,9	2,8	5,2	
Máx	18,0	17,5	16,3	24,3	16,9	22,0	
Mín	6,8	3,2	0,7	4,1	9,0	11,5	
C.V.	38%	65%	67%	55%	22%	33%	
n	9	9	8	6	9	4	

Yamato *et al.* (2006) reportaram que concentrações maiores que 10 mg C/L de SPE ligado podem ter um efeito significativo na taxa de *fouling* e o SPE ligado se adere de maneira mais forte à superfície da membrana do que a SPE solúveis, exercendo papel mais relevante na taxa de *fouling* (WANG *et al.*, 2009; NAGAOKA; AKOH, 2008; DREWS *et al.*, 2006).

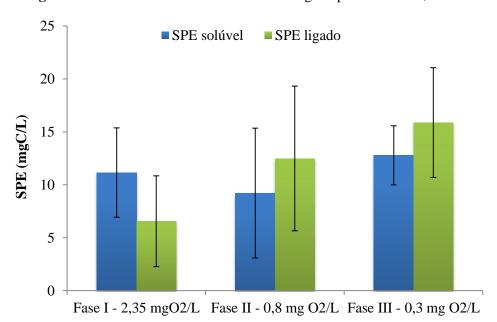
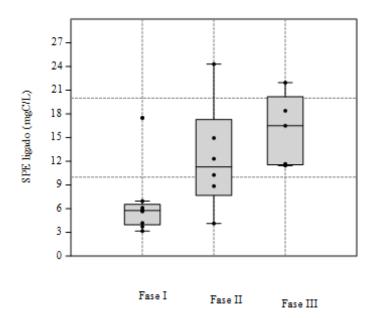


Figura 35 - Valores médios de SPE solúvel e ligado para as Fases I, II e III.





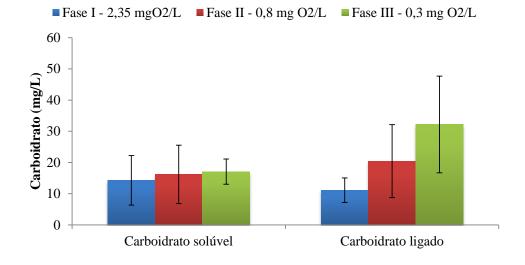
## • Carboidratos em SPE solúvel e ligado

Os resultados da fração de carboidratos em SPE solúvel e ligado são apresentados na Tabela 21 e Figura 37. Observa-se que houve um aumento significativo na concentração de carboidrato ligado à medida que a concentração de oxigênio dissolvido foi reduzida, uma vez que os valores médios foram de 11,1 mg/L (1,33 mg/gSST), 20,4 mg /L (2,21 mg/gSST) e 32,2 mg /L (3,38mg/gSST) para as Fases I, II e III respectivamente. Entretanto, não houve aumento significativo nos resultados de carboidrato solúvel com a concentração de OD, visto que os valores obtidos foram muito próximos, notável nos valores normalizados (mg/gSST), sendo: 14,3 mg C/L (1,72mg/gSST), 16,2 mg /L (1,76mg/gSST) e 17,1 mg /L (1,80mg/gSST) nas Fases I, II e III respectivamente. Não foi encontrada diferença estatisticamente significativa para os valores obtidos de carboidratos em SPE solúvel entre as três fases (p=0,76), enquanto que para a fração de carboidratos em SPE ligado foi apontada diferença significativa, com valor de p=0,006 sendo que nas Fases I e II os dados apresentam comportamento semelhante e a maior diferença foi constatada entre as Fases I e III (p=0,003), notável no box-plot da Figura 38.

Ш Fase II Variável Carboidrato Carboidrato Carboidrato Carboidrato Carboidrato Carboidrato (mg/L)solúvel ligado solúvel ligado solúvel ligado Média 14,3 11,1 20,4 17,1 32.2 16,2 D.P. 7,9 3.9 9.3 11,7 4.0 15,5 28,2 34,1 21,3 59,1 Máx 19,4 47,1 Mín 6,5 8,8 4,7 8,8 9,2 12,1 C.V. 55% 36% 58% 57% 24% 48% 9 10 9 7 8 n

**Tabela 21** - Valores obtidos de Carboidrato solúvel e ligado em SPE.

Figura 37 - Valores médios de Carboidratos em SPE solúvel e ligado.



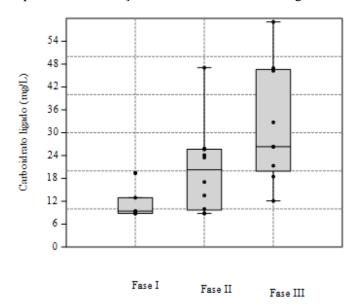


Figura 38 – Box-plot da concentração de carboidrato em SPE ligado nas Fases I, II e III.

O aumento na concentração de carboidratos em SPE ligado quando em menores concentrações de OD pode ser atribuído ao decaimento endógeno em BRM (JUDD, 2011; ZHANG et al., 2006). Esses resultados levam a inferir que a fração de carboidratos ligados exerce um papel maior no fouling da membrana que o carboidrato solúvel. Okamura et al. (2009) reportaram correlação linear da concentração de carboidratos em SPE ligado com a resistência à filtração, onde maiores valores de resistência estiveram associados à maiores concentrações de carboidratos em SPE ligado.

Esse comportamento não foi observado por Lesjean *et al.* (2005) e Drews *et al.* (2008) que relataram relação direta entre a concentração de carboidrato solúvel e a taxa de *fouling*, apontando que essa fração seria o maior indicador de *fouling* em BRM. Em contrapartida, Drews *et al.* (2006) relataram que carboidratos em SPE solúvel influencia o *fouling* somente em configurações específicas como tamanho dos poros, onde as membranas de microfiltração estão mais suscetíveis devido aos poros maiores que possibilitam a penetração e bloqueio por macromoléculas. Os valores encontrados tanto para carboidratos ligados quanto solúveis foram bem menores que os encontrados em outros estudos. Valores entre 6 e 15 mg/g SST (BROOKES *et al.* 2006) e 17 mg/g SST (LE-CLECH *et al.* 2003) foram reportados para carboidratos ligados. Brookes *et al.* (2006) não detectaram carboidratos solúveis e Rosenberger *et al.* (2006) reportaram valores entre 3 e 14 mg/g SST.

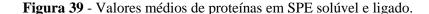
## Proteínas em SPE solúvel e ligado

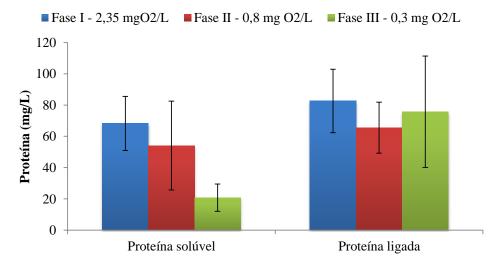
Na Tabela 22 e Figura 39 são apresentados os resultados obtidos em relação à fração de proteínas em SPE solúvel e ligado. Observa-se que os valores de proteína em SPE

ligado mantiveram-se bastante próximos, com valores médios de 82,6 mg/L (9,95 mg/gSST), 65,5 mg/L (7,11 mg/gSST) e 75,7 mg/L (7,96 mg/gSST), comportamento confirmado por teste estatístico que não indicou diferença significativa com p=0,41. No entanto, observa-se que houve um decréscimo significativo na concentração de proteínas em SPE solúvel à medida que a concentração de oxigênio dissolvido foi reduzida, com valores médios de 68,3 mg/L (8,22 mg/gSST), 54,1 mg/L (5,88 mg/gSST) e 20,7 mg/L (2,17 mg/gSST). Essa diferença significativa foi confirmada por meio do teste estatístico (p=0,0007), mostrando que as Fases I e II tiveram valores semelhantes enquanto que a Fase III foi diferente, conforme mostrado no box-plot da Figura 40.

II Ш Fase Variável Proteína Proteína Proteína Proteína Proteína Proteína solúvel solúvel (mg/L)solúvel ligada ligada ligada Média 82,6 54.1 65,5 20.7 75.3 68,3 17,3 35,6 D.P. 20,3 28,4 16,3 8,7 Máx 95,0 113,8 99,5 90,0 30,3 136,3 Mín 47,4 33,3 9,1 24,2 52,1 18,2 47% C.V. 25% 24% 53% 25% 42% 7 8 9 9 8 5 n

Tabela 22 - Valores obtidos de Proteína solúvel e ligada em SPE.





Okamura *et al.* (2009) apontaram que não foi encontrada relação entre a concentração de proteínas em SPE ligado com a resistência à filtração e Sweity *et al.* (2011) não reportaram menores valores de permeabilidade associados a maiores concentrações de proteínas em SPE ligado.

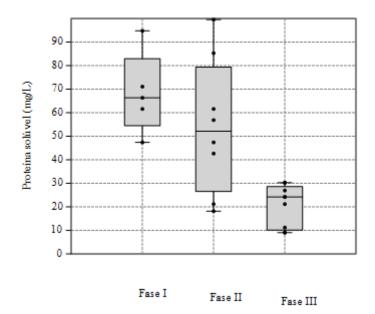


Figura 40 – Box-plot da concentração de proteína em SPE solúvel nas Fases I, II e III.

Alguns pesquisadores têm apontado uma enorme dificuldade na comparação de resultados de Substâncias Poliméricas Extracelulares e suas frações de carboidratos e proteínas, já que muitos grupos de pesquisa têm investigado esse assunto e, como não foram estabelecidos métodos padronizados de extração e análise desses compostos, os resultados muitas vezes são contraditórios, até mesmo dentro de um mesmo trabalho (JUDD, 2011; LE-CLECH *et al.*, 2006; FAISAL *et al.*, 2013).

## 6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

A remoção de material orgânico não foi afetada negativamente pelas condições operacionais estabelecidas e a diminuição da concentração de OD no licor misto, o BRMS apresentou desempenho satisfatório com remoção média de 98% para DBO<sub>5</sub> e 95% para DOO;

As membranas estiveram íntegras e efetivas durante todo o período de estudo demostrado a partir dos valores obtidos de turbidez no permeado sempre menores que 0,51 UNT;

O processo de remoção de nitrogênio amoniacal apresentou comportamento estável durante todo o período de operação, isto é, a ocorrência do processo não foi limitada mesmo em baixas concentrações de OD no licor misto;

Foi possível criar condições operacionais, a partir do rígido controle de OD no licor misto, para a ocorrência do processo NDS;

As Fases II e III apresentaram maior estabilidade na remoção de nitrogênio total e houve acúmulo de nitrito:

A remoção de nitrogênio via NDS foi aumentada em menores concentrações de OD;

A Fase II teve maior valor médio de remoção de nitrogênio total e amoniacal;

O processo de NDS não se estabeleceu por completo, possivelmente por não haver material orgânico disponível em quantidade suficiente nas zonas anóxicas;

A diminuição na concentração de OD impactou negativamente na filtrabilidade do lodo, devido ao aumento da resistência atribuída aos sólidos em suspensão, possivelmente causada pelas interações do material particulado com o SPE<sub>lig</sub>;

Houve uma redução significativa na permeabilidade da membrana quando a concentração de OD no licor misto foi reduzida para 0,3 mg/L, porém sem efeito significativo quando a concentração de OD foi de 0,8 mg/L;

Com a diminuição da concentração de OD no licor misto para 0,3 mg/L houve um aumento significativo na concentração de SPE ligado, principalmente em relação à fração de carboidratos, que pode estar diretamente ligada à instabilidade e piora da filtrabilidade do lodo e a taxa de *fouling* nas condições operacionais mantidas nesse trabalho;

Os resultados indicam que com a operação do sistema em concentração de OD de 0,8 mg/L (Fase II) foi possível alcançar valores de remoção de nitrogênio total satisfatórios sem apresentar um impacto negativo no desempenho das membranas, sendo esta concentração apontada como a mais adequada para a ocorrência do processo de nitrificação e desnitrificação simultâneas em biorreatores de membranas submersas.

# 7. RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES À FUTUROS TRABALHOS

- Operar o BRMS sob concentração de OD de 0,8 mg/L por maior período que o desse trabalho;
- Variar as relações A/M e C/N com a concentração de OD em 0,8 mg/L;
- Aplicar coagulantes no licor misto para a prevenção do fouling.

# REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS ANA. Conjuntura. **Recursos Hídricos no Brasil**. 202 pp. 2009.
- AHMED, Z. Microbial communities in nutriente-removing membrane bioreactors: A review. *Journal of environmental Science and Technology*, 5(1), 16-28. 2012.
- APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21<sup>st</sup> ed. American Public Health Association, 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.
- ARABI, S.; NAKHLA. G. Characterization of foulants in conventional and simultaneous nitrification and denitrification membrane bioreactors. *Separation and Purification Technology*. 69, p. 153–160, 2009.
- ARAÚJO, J. C. Caracterização e evolução do biofilme em reator anaeróbio de leito fluidificado alimentado com esgoto sanitário sintético. Dissertação (mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos Universidade de São Paulo, 258p., São Carlos, SP, 1995.
- BIELEFELDT, A. R. Water Treatment, Industrial. In: Schaechter, M. (Eds.), *Encyclopedia* 1760 of *Microbiology*, Third edition. Amsterdam, Netherlands: Elsevier/Academic, pp. 569–1761 586, 2009.
- BRICIU, R. D.; KOT-WASIK, A.; NAMIESNIK, J. Analytical challenges and recent advances in the determination of estrogens in water environments. *Journal of Chromatographic Science*, v. 47, p. 127-139, 2009.
- BROOKES, A., JUDD, S., JEFFERSON, B., GUGLIELMI, G. Sustainable flux fouling in a membrane bioreactor: impact of flux and MLSS. *Separation Science and Technology*, 41, 1279-1291, 2006.
- BUENO, R. F. Nitrificação e desnitrificação simultânea em reator com biomassa em suspensão e fluxo contínuo de esgoto. Dissertação de Mestrado da Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, 2011.
- CAMPOS, F. Influência do recebimento de lixiviado de aterro sanitário sobre o tratamento de esgoto em processo de lodo ativado e reator integrado de lodo ativado com biofilme em leito móvel. Tese de Doutorado da Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2014.
- CHANG, I. S., LE-CLECH, P., JEFFERSON, B., JUDD, S. Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment. *Environmental Engineering Science*, 128 (11), 1018-1029, 2002.
- CHANG, I.S., FIELD, R., CUI, Z. Limitations of resistance-in-model for fouling analysis in membrane bioreactors: A cautionary note. *Desalination*. 8(1-3), 31-36, 2009.
- 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*, 120, 221-233, 1998.

- CONTRERASA, A. E., KIMB, A., LI, Q.L., Combined fouling of nanofiltration membranes: mechanisms and effect of organic matter. *Journal of Membrane Science* 327 (1-2), 87-95, 2009.
- COSTA, A.R., NORBERTA DE PINHO, M., ELIMELECH, M. Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* 281 (1-2), 716-725, 2006.
- DOMINGUES, M. R. Alternativas tecnológicas para o tratamento de lixiviado. Relatório técnico. Universidade de Brasília, 2008.
- DREWS, A., VOCKS, M., IVERSEN, V., LESJEAN, B., KRAUME, M. Influence of unsteady membrane bioreactor operation on EPS formation and filtration resistance. *Desalination*, 192, 1-9, 2006.
- DREWS, A.; VOCKS, M.; BRACKLOW, U.; IVERSEN, V.; KRAUME, M. Does fouling in MBRs depend on SMP? *Desalination*, v. 231, p. 141-149, 2008.
- FAISAL, I. H., YAMAMOTO, K., LEE, C. H. **Membrane Biological Reactors**. IWA Publishing, 447p., 2014.
- FANE, A.G., CHANG, S., CHARDON, E. Submerged hollow fibre membrane module-Design options and operational considerations. *Desalination*, 2002. 146 (1-3), 231-236.
- FENU, A.; GUGLIELMI, G.; JIMENEZ, J.; SPÈRANDIO, M.; SAROJ, D.; LESJEAN, B.; BREPOLS, C.; THOEYE, C.; NOPENS, I. Activated sludge model (ASM) based modelling of membrane bioreactor (MBR) processes: A critical review with special regard to MBR specificities. *Water Research*, v. 44, p. 4272-4294, 2010.
- FIELD, R.W., WU, D., HOWELL, J.A., GUPTA, B.B. Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science*, 1995. 100. P 259-272.
- FILLOUX, E., LABANOWSKI, J., CROUÉ, J.P. Understanding the fouling of UF/MF hollow fibers of biologically treated wastewaters using advanced EfOM characterization and statistical tools. *Bioresourse Technology* 118, 460-468, 2012.
- FUCHS, W., BRAUN, R., THEISS, M. Influence of various wastewater parameters on the fouling capacity during membrane filtration. In: **Proceedings of the Internacional Congresso n Membranes and Membrane Processes**. Seoul, Korea, 2005.
- GALUCCI, F., BASILE, A., HAI, F. I. Introduction a review of membrane reactors. In: *Membrane for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection*. p. 1-61, 2011.
- GAO, W., LIANG, H., MA, J., HAN, M., CHEN, Z.L., HAN, Z.S., LI, G.B. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: a review. *Desalination* 272 (1-3), 1-8, 2011.
- GARRIDO, J.M., VAN BENTHUM, W.A.J., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., HEIJNEN, J.J. Influence of Dissolved Oxygen Concentration on Nitrite Accumulation in a Biofilm Airlift Suspension Reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 53 (2), 168-178, 1997.
- GEETS, J., BOON, N. & VERSTRAETE, W. Strategies of aerobic ammonia-oxidizing bacteria for coping with nutrient and oxygen fluctuations. *FEMS Microbiology Ecology* 58, 1-13 2006.
- GERARDI, M. H. *ORP Management in wastewater as an indicator of process efficiency.* Interstate Water Report, 2007. Disponível em:

- <a href="https://www.ysi.com/File%20Library/Documents/Application%20Notes/A567-ORP-Management-in-Wastewater-as-an-Indicator-of-Process-Efficiency.pdf">https://www.ysi.com/File%20Library/Documents/Application%20Notes/A567-ORP-Management-in-Wastewater-as-an-Indicator-of-Process-Efficiency.pdf</a> Acesso em: 14 de setembro de 2015
- GIRALDO, E.P., JJEMBA, Y., LIU E S. MUTHUKRISHNAN. *Presence and Significance of Anammox species and Ammonia Oxidizing Archaea, AOA, in Full Scale Membrane Bioreactors for Total Nitrogen Removal*. Proceedings of the IWA and WEF Nutrient Recovery and Management Conference, Miami, FL, 2011a.
- GIRALDO, E.P., JJEMBA, Y., LIU E S. MUTHUKRISHNAN. Ammonia oxidizing Archea, AOA, Populations and Kinetic changes in a Full scale simultaneous nitrogen and phosphorus removal MBR. Proceedings of WEF 84<sup>th</sup> ACE. Los Angeles, CA, 2011b.
- GULGLIELMI, G., SAROJ, D.P., CHIARANI, D., ANDREOTTOLA, G. Sub-critical fouling in membrane bioreactor for municipal wastewater treatment: Experimental investigation and mathematical modelling. **Water Research**, 41 (17), p. 3903-3914, 2007.
- HALLE C., HUCK P.M., PELDSZUS, S., HABERKAMP, J., JEKEL, M. Assessing the performance of biological filtration as pretreatment to low pressure membranes for drinking water. *Environmental Science and Technology*, 43(10), 3878-3884, 2009.
- HAMMER, H.J. Water and Wastewater Technology. John Wiley & Sons, New York, 1986.
- HAMMER, Ø., HARPER, D.A.T., RYAN, P.D. PAST: Paleontological Statistics software package education and data analysis. *Paleontologia Electronica* 4(1):9pp, 2001.
- HAO, X.; MARTINEZ, J. Removing nitrate and ammonium from drainage water by simulation of natural biological processes. *Water Research*; 32(3):936-943, 1998.
- HE, S.; XUE, G.; WANG, B. Factors affecting simultaneous nitrification and de-nitrification (SND) and its kinetics model in membrane bioreactor. *Journal of hazardous materials*, v. 168, n. 2-3, p. 704–10, 2009.
- HELMER, C.; KUNST, S. Simultaneous nitrification/denitrification in an aerobic biofilm system. *Science Technology*, 37(4-5):183-187, 1998.
- HENDERSON, R.K., SUBHI, N., ANTONY, A., KHAN, S.J., MURPHY, K.R., LESLIE, G.L., CHEN, V., STUETZ, R.M., LE-CLECH, P. Evaluation of effluent organic matter fouling in ultrafiltration treatment using advanced organic characterization techniques. *Journal of Membrane Science*, 382 (1-2), 50-59, 2011.
- HOCAOGLU, M.S.; INSEL, G.; COKGOR, E.U.; ORHON, D. Effect of low dissolved oxygen on simultaneous nitrification and denitrification in a membrane bioreactor treating black water. *Bioresource Technology*, 102, p. 4333–4340, 2011.
- HUANG, H., LEE, N., YOUNG, T., GARY, A., LOZIER, J.C., JACANGELO, J.G., Natural organic matter fouling of low-pressure, hollow fiber membranes: effects of NOM source and hydrodynamic conditions. *Water Research*, 41 (17), 3823-3832, 2007.
- HUANG, H., SCHWAB, K., JACANGELO, J.G. Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: a review. *Environmental Science and Technology*, 43 (9), 3011-3019. 2009.
- JERMANN, D., PRONK, W., MEYLAN, S., BOLLER, M. Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production. *Water Research*, 41 (8), 1713-1722, 2007.

- JERMANN, D., PRONK, WM, BOLLER, M., Mutual influences between natural organic matter and inorganic particles and their combined effect on ultrafiltration membrane fouling. *Environmental Science and Technology*, 42 (24), 9129-9136, 2008.
- JI, L., ZHOW, J. Influence of aeration on microbial polymers and membrane fouling in submerged membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, 276, 168-177, 2006.
- JUDD, S. A review of fouling of membrane bioreactors in sewage treatment. Water Science and Technology, 49(2), 229-235, 2004.
- JUDD, S.**The MBR Book**. 2<sup>a</sup> ed. Oxford. UK: Elsevier, 526 p., 2011.
- KOCH Membrane Systems. *Puron*®*Hollow Fiber Submerged Membrane Module for MBR Applications*. PSH31\_Single Row Product Manual. 32p. 2008.
- LAWRENCE, S. *How much does na MBR cost? The relative cost of na MBR vs SBR*. Public Works Department. 2015. Disponível em: < http://www.thembrsite.com/features/how-much-does-an-mbr-cost-the-relative-cost-of-an-mbr-vs-an-sbr/> Acesso em: 07 de setembro de 2015.
- LE-CLECH, P., CHEN, V., FANE, T.A.G. Fouling in membrane bioreactors in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 2006. 284, p.17-53.
- LEE, N.H., AMY, G., CROUÉ, J.P. Low-pressure membrane (MF/UF) fouling associated with allochthonous versus autochthonous natural organic matter. *Water Research*, 40 (12), 2357-2368, 2006.
- LEE, S.; KIM, M. H. Fouling characteristics in pure oxygen MBR process according to MLSS concentrations and COD loadings. *Journal of Membrane Science*, v. 428, p. 323-330, 2013.
- LEE, W., JEON, J.H., CHO, Y., CHUNG, B.R. *Behaviour of TMP according to membrane pore size*, In: Proceedings of the Internacional Congress Membranes and Membrane Processes (ICOM), Seoul, Korea, 2005.
- LESJEAN, B., ROSENBERGER, S., LAABS, C., JEKEL, M., GNIRSS, R., AMY, G. Correlation between membrane fouling and soluble/colloidal organic substances in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 51, 1-8, 2005.
- LI, Q.L., ELIMELECH, M., Synergistic effects in combined fouling of a loose nanofiltration membrane by colloidal materials and natural organic matter. *Journal of Membrane Science*, 278 (1-2), 72-82, 2006.
- LI, Z.H., KUBA, T., KUSUDA, T. The influence of starvation phase on the properties and the development of aerobic granules. *Enzyme and Microbial Technology*, 38, 670-674, 2006.
- DUBOIS, M., GILLES, K.A., HAMILTON, J.K., REBERS, P.A., SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances, *Analytical Chemistry*, 28, 350–356, 1956.
- MARTINS, A.M.P.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; HEIJNEN, J.J. Effect of dissolved oxygen concentration on the sludge settle ability. *Applied Microbiology Biotechnology*, 62, p. 586–593, 2003.
- MELCER, H. Methods for wastewater characterization in activated sludge modeling. Water Environmental Research Foundation. IWA publishing, London, 2003.

- MELINA, T.; JEFFERSONB, B.; BIXIOC, D.; THOEYEC, C.; DE WILDEC, W.; DE KONINGD, J.; VAN DER GRAAF, J. AND WINTGENSA, T. Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. *Desalination*, 187, p. 271–282, 2006.
- MENG, F.; CHAE, S. R.; DREWS, A.; KRAUME, M.; SHIN, H. S. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Research*, v. 43, p. 489-512, 2009.
- MENOUD, P.; WONG, C. H.; ROBINSON, H. A.; FARQUHAR, A.; BARFORD, J. P.; BARTON, G. W. Simultaneous nitrification and denitrification using Siporax TM packing. *Water Science and Technology*, 40(4-5):153-160, 1999.
- METCALF & EDDY, Inc. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. McGraw-Hill International Education, 5ª ed., Porto Alegre, 2008p., 2016.
- MORGAN, J.W.; FORSTER, C.F.; EVISON, L.M. A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges. *Water Research*. 6, p. 743–750, 1990.
- MÜNCH, E.V.; LANT, P.A.; KELLER, J. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale 369 sequencing batch reactors. *Water Science and Technology*, 30(2):277-284, 1996.
- NAGAOKA, H., AKOH, H. Decomposition of EPS on the membrane surface and its influence on the fouling mechanism in MBRs. *Desalination*, 231, 150-155, 2008.
- LOWRY, O., ROSEBROUGH, N., FARR, A., RANDALL, R. Protein measurement with the folin phenol reagent. J. *Biology Chemistry*, 193, 265–275, 1951.
- OKAMURA, D.; MORI, Y.; HASHIMOTO, T.; HORI, K. Identification of biofoulant of membrane bioreactors in soluble microbial products. *Water Research*, v. 43, p. 4356-4362, 2009.
- OSTERBERG, R., LINDOVIST, I., MORTENSEN, K.. Particle Size of Humic Acid. *Soil Science Society of America Journal*, v. 57, p. 283-285, 1993.
- GRELIER, P., ROSENBERGER, S., TAZI-PAIN, A. Influence of sludge retention time on membrane bioreactor hydraulic performance, *Desalination*, 192, 10–17, 2006.
- PAETKAU, M., CICEK, N. Comparison of nitrogen removal and sludge characteristics between a conventional and a simultaneous nitrification-denitrification membrane bioreactor. *Desalination*, v. 283, p. 165-168, 2011.
- PEIRIS, R.H., BUDMAN, H., MORESOLI, C., LEGGE, R.L. Development of a species specific fouling index using principal component analysis of fluorescence excitation emission matrices for the ultrafiltration of natural water and drinking water production. *Journal of Membrane Science* 378 (1-2), 257-264, 2011.
- PELDSZUZ, S., HALLÉ, C., PEIRIS, R.H., HAMOUDA, M., JIN, X.H., LEGGE, R.L., BUDMAN, H., MORESOLI, C., HUCK, P.M. Reversible and irreversible low-pressure membrane foulants in drinking water treatment: identification by principal component analysis of fluorescence EEM and mitigation by biofiltration pretreatment. *Water Research* 45 (16), 5161-5170, 2011.
- PENG, Y., J. GUO, H. HORN, X. YANG, E S. WANG. Achieving Nitrite Accumulation in a Continuous System Treating Low-Strength Domestic Wastewater: Switchover from Batch

- Start-Up to Continuous Operation with Process Control. *Applied Microbiology Biotechnology*, 94, 2, 517-526, 2008.
- PENG, Y., ZHU, G. Biological Nitrogen Removal with Nitrification and Denitrification via Nitrite Pathway. *Applied Microbiology Biotechnology*, 73 (1), 15-26, 2006
- PICIOREANU, C., VANLOOSDRECHT, HEIJNEN, J.J. Modelling the effect of Oxygen Concentration on Nitrite Accumulation in a Biofilm Airlift Suspension Reactor. *Water Science and Technology*, 36 (1), 147-156, 1997
- POCHANA, K. AND J. KELLER, Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND). *Water Science and Technology*, 39(6): p. 61-68, 1999.
- RAFFIN, M., GERMAIN, E., JUDD, S., Optimisation of MF membrane cleaning protocol in an Indirect Potable Reuse (IPR) scheme. *Separation and Purification Technology* 80 (3), 452-458, 2011.
- ROEST, H. F.; LAWRENCE, D. P.; BENTEM, A. G. N. *Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater Treatment*. London, UK: IWA Publishing, 141 p., 2006.
- ROSENBERGER, S., LAABS, C., LESJEAN, B., GNIRSS, R., AMY, G., JEKEL, M., SCHROTTER, J.C. Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Water Research*, 40, 710-720, 2006.
- SANTOS, A.; MA, W.; JUDD, S. J. Membrane bioreactors: Two decades of research and implementation. *Desalination*, v. 273, p. 148-154, 2011.
- SCHNEIDER, R. P. e TSUTIYA, M. T. **Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reúso**. 1ª Ed, Editora ABES, São Paulo, SP, 2001.
- SCHRADER, G. A., ZWIJNENBURG, A., WESSLING, M. The effect of WWTP efluente zeta-potential on direct nanofiltration performance. *Journal of Membrane Science*, v.266, p. 80-93, 2005.
- SINAP Shangai Membrane Technology Co. Ltd. SINAP® Flat Sheet Membrane Instruction Manual. 59p. 2012.
- STENSTROM, M.K., SONG, S.S. Effects of oxygen transport limitations on nitrification in the activated sludge process. *Research Journal of WPCF*, 63(3), 208-219, 1991.
- SUBTIL, E.L. Projeto de Pesquisa: Remoção simultânea de nitrogênio e matéria orgânica em Biorreatores com Membranas Submersas (BRMs) de único estágio: aplicação do processo de Nitrificação e Desnitrificação Simultânea (NDS) no tratamento de esgotos sanitários. São Paulo, 2014. 24p. Trabalho não publicado.
- SUBTIL, E.L.; MIERZWA, J.C.; SILVA, M.C.C.; HESPANHOL, I. Assessment Performance of Conventional Membrane Bioreactor (C-MBR) and Biofilm Membrane Bioreactor (BF-MBR) Fed With Domestic Wastewater Reference. In: *IWA* 3<sup>rd</sup> *Regional Conference on Membrane Technology*, Argentina, 2012.
- SWEITY, A.; YING, W.; ALI-SHTAYEH, M. S.; YANG, F.; BICK, A.; ORON, G.; HERZBERG, M. Relation between EPS adherence, viscoelastic properties, and MBR operation: Biofouling study with QCM-D. *Water Research*, v. 45, p. 6430-6440, 2011.
- TIAN, J., ERNST, M., CUI, F., JEKEL, M. Correlations of relevant membrane foulants with UF membrane fouling in different waters. *Water Research* 47, 1218-1228, 2013.

- TIAN, W.; LI, W.; ZHANG, H.; KANG, X.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. Limited filamentous bulking in order to enhance integrated nutrient removal and effluent quality. *Water Research*, 45, p. 4877 4884, 2011.
- TUNDISI, J.G. (coordenador). Recursos hídricos no Brasil: problemas, desafios e estratégias para o futuro. Academia Brasileira de Ciências, Rio de Janeiro, 76p., 2014.
- VAN HAANDEL, A., KATO, M., VON SPERLING, M., Remoção Biológica de Nitrogênio: Aplicações para o Sistema de Lodo Ativado. In: MOTA, F. S. B., VON SPERLING, M. Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção. PROSAB Programa de Pesquisa em Saneamento Básico Edital 5 Livro 2, Rio de Janeiro. Editora: ABES, 428p., 2009.
- VON SPERLING, M. Princípios da remoção biológica de nutrientes. In **Lodos Ativados**. 2ª edição, v4. Belo Horizonte. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2002.
- VON SPERLING, Marcos. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.
- WANG, B.Z.; HE, S.B.; WANG, L.; LIU, S. Simultaneous nitrification and de-nitrification in MBR. *Water Science and Technology*, 52(10-11): 435-442, 2005.
- WANG, Z.; MEI, X.; WU, Z.; YE, S.; YANG, D. Effects of biopolymer discharge from MBR mixture on sludge characteristics and membrane fouling. *Chemical Engineering Journal*, 2012.
- WANG, Z.; WU, Z.; TANG, S. Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor. *Water Research*, 43, 2504 2512, 2009.
- WEN, G.; MA, J.; Zhang, L.; YU, G.; KEY, S.; Water, U. 4.07 Membrane Bioreactor. *Water Treatment*, p. 195–209, 2010.
- XUE, Y; YANG, F.; LIU, S; FU, Z.The influence of controlling factors on the start-up and operation for partial nitrification in membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, 100, 1055-1060, 2009.
- YAMAMOTO, K., HIASA, M., MAHMOOD T., MATSUO T. Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in na activated sludge aeration tank. *Water Science and Technology*, 12, 43-54, 1989.
- YANG, S., YANG, F., FU, Z., LEI, R. Comparison between a moving bed membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor on organic carbon and nitrogen removal. *Bioresource Technology* 100, 2639-2374, 2009.
- YANG, W.; CICEK, N. ILG, J. State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial application in North America. *Journal of Membrane Science*, v. 270, p. 201-211, 2006.
- YOON, K.H., YEON, K.M., LEE, C.H., LEE, S.H., SWAMINATHAN, T. Biofilm structure and extracellular polymeric substances in low and high dissolved oxygen membrane bioreactors. *Separation Science and Technology*, 41 (7), 1213-1230, 2006b.
- YOON, S.H. *Membrane Bioreactor Processes: principles and applications*. Taylor & Francis Group, New York, .413 p., 2016.

- YOON, Y., WESTERHOFF, P., SNYDER, S.A., WERT, E.C. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. *Journal of Membrane Science*, v. 270, p. 88-100, 2006a.
- YUN, M.A., YEON, J.S., LEE, C.H., CHUN, J.S., LIM, D.J. Characterization of biofilm structure and its effect on membrane permeability in MBR for dye wastewater treatment. *Water Research*, 40 (1), 45-52, 2006
- ZHANG, P.; ZHOU Q. Simultaneous nitrification and denitrification in activated sludge system under low oxygen concentration. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*. 1(1), 49-52, 2007.
- ZHANG, Y.P., FANE, A.G., LAW, A.W.K. Critical flux and particle deposition of bidisperse suspensions during crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 282 (1-2), 189-197, 2006.
- ZHENG, X., ERNST, M., JEKEL, M., Identification and quantification of major organic foulants in treated domestic wastewater affecting filterability in dead-end ultrafiltration. *Water Research* 43 (1), 238-244, 2009.
- ZOPPAS, F.M. Estudo da remoção de nitrogênio em efluentes por nitrificação e desnitrificação simultânea. Dissertação de Mestrado da Escola de Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.
- ZULARISAM, A.W., ISMAIL, A.F., SALIM, R., Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment a review. *Desalination* 194 (1-3), 211-231, 2006.