

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo de Processos Alternativos no
Pré-tratamento de Efluentes Provenientes da
Produção de Isolados Protéicos**

TESE DE DOUTORADO

Aline Schilling Cassini

Porto Alegre

2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo de Processos Alternativos no
Pré-tratamento de Efluentes Provenientes da
Produção de Isolados Protéicos**

Aline Schilling Cassini

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Engenharia

Área de concentração: Processos de Separação aplicados ao Tratamento de Efluentes

Orientador:

Prof^ª. Dr^ª. Isabel Cristina Tessaro

Co-orientador:

Prof^ª. Dr^ª. Lígia Damasceno Ferreira Marczak

Porto Alegre

2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese *Estudo de Processos Alternativos no Pré-tratamento de Efluentes Provenientes da Produção de Isolados Protéicos*, elaborada por Aline Schilling Cassini, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Hugo Moreira Soares

Prof^a. Dr^a. Liliana Amaral Féris

Prof. Dr^a. Mara Zeni Andrade

O sucesso não é a chave para a felicidade; a
felicidade é a chave para o sucesso. Se você
ama o que faz, você será bem sucedido.
(Albert Schweitzer)

AGRADECIMENTOS

Mahatma Gandhi certo dia afirmou que “não existe um caminho para a felicidade; a felicidade é o caminho”. Concordo plenamente com ele, pois a cada dia destes últimos seis anos (mestrado e doutorado) percorri um pedacinho de caminho repleto de felicidade. Foram, provavelmente, os anos mais felizes da minha vida até aqui; muitas pessoas caminharam ao meu lado e são responsáveis por isso.

Agradeço a minha mãe, pelo carinho, dedicação, exemplo e oportunidades. Estejas certa que não precisas provar mais nada á ninguém, tu venceste, eu venci.

Agradeço ao meu amor, a pessoa mais especial do mundo, obrigada por todo amor, carinho, companheirismo, incentivo, paciência; por existires, por estares ao meu lado, por confiares mais em mim do que eu mesma e por sempre me lembrares de que sou capaz e de que tudo vai dar certo; muito obrigada por cuidar de mim e me fazer a pessoa mais feliz do mundo. Te amo!

Agradeço as minhas orientadoras, e grandes amigas, Isabel e Lígia. Vocês me abriram as portas, caminharam todo tempo ao meu lado, me empurraram nas árduas subidas que me faziam desanimar, me ergueram quando tropecei; festejaram comigo cada passo à frente e me mostraram como é lindo e gratificante o mundo do ensino e da pesquisa. Poucos são capazes de se doar tão intensamente aos seus alunos como vocês. Vocês são uns amores e eu devo muito a vocês!

Agradeço aos meus grandes amigos do DEQUI, tanto da turma de cima – Gabi, Patrice, Dedé, Escobar, Paulinha, Farenz... – quanto da turma de baixo – Maurício, Daí, Carol... Vocês são todos muito especiais, cada um do seu jeito, e não tem noção de como foram e são importantes para mim! Adoro vocês!

Agradeço às bolsistas de IC (e também nossas amigas), Carine, Taci, Lisi e Pâmela, pela grande ajuda e por tornarem nossos dias nos laboratórios tão mais divertidos e emocionantes! HAHHAHAHA!

Agradeço ao departamento de Engenharia Química da UFRGS que me acolheu tão bem e ajudou tanto em minha formação; aos professores, ao Patrício, à Sirley, ao Fernando, ao seu Zé, ao Igor, à Clédia, à Soninha... Vocês todos fazem deste departamento um lugar melhor.

Agradeço ao Vicente e ao Maurício pela oportunidade, dedicação, acompanhamento técnico e atenção durante toda a realização do trabalho; à Fernanda e aos guris da Estação de Tratamento de Efluentes por me aceitarem em seu meio, me ajudarem e sempre me proporcionarem ótimas condições de trabalho.

Por fim, preciso agradecer a Deus, pela saúde, pela proteção, pela vida; por ter posto ao meu lado cada uma destas pessoas acima que tornam este meu caminho tão repleto de felicidade e sucesso.

RESUMO

O efluente gerado na produção de isolados protéicos a base de soja é um efluente de altíssima carga orgânica, composto, basicamente, por proteínas e carboidratos solúveis em meio aquoso; exige, portanto, um sistema de tratamento bastante qualificado, o qual requer um espaço físico elevado e a adição de grandes volumes de reagentes químicos. O objetivo deste trabalho consiste em avaliar a aplicação de dois processos alternativos para o pré-tratamento deste efluente bruto e o comportamento do sistema primário de tratamento existente atualmente (composto por dois reatores anaeróbios acidogênicos, um reator tubular e um sedimentador circular) ao receber os efluentes gerados nestes processos de pré-tratamento. Um sistema de membranas de ultrafiltração (três membranas cerâmicas tubulares de 5, 20 e 50 kDa) e um novo agente químico a base de sílica que atua na etapa de coagulação/floculação foram os processos de pré-tratamento estudados a fim de reduzir a carga orgânica do efluente bruto. A membrana de 20 kDa apresentou o menor fluxo permeado em função dos fenômenos de compactação, polarização por concentração e *fouling*; a membrana de 50 kDa proporcionou os menores percentuais de retenção. A membrana de 5 kDa obteve os melhores resultados (menor diminuição do fluxo permeado em função do tempo, menor percentual de *fouling* e maiores percentuais de retenção). O pré-tratamento com o agente químico a base de sílica não gerou resultados satisfatórios em relação à remoção da DQO do efluente e à estabilidade dos flocos formados durante o processo e foi, portanto, considerado inviável. Resultados muito satisfatórios foram obtidos a partir do desenvolvimento de um sistema primário de bancada (comportamento semelhante ao sistema primário industrial, com remoções de 24% de DQO, 49% de proteína e 76% de SST); quando este sistema tratou o permeado da membrana de UF, remoções inferiores foram obtidas (4% de ST, 41% de SST, 12% de DQO e 21% de proteína). Os resultados comprovaram, que a implementação do pré-tratamento com membranas de UF seria de grande valia para o sistema de tratamento de efluentes atual. Em função da elevada remoção de sólidos e nutrientes obtida durante os processos conjuntos de pré-tratamento e posterior tratamento primário do permeado, sugere-se a manutenção do sistema primário atual.

Palavras-Chave: tratamento de efluentes, reator anaeróbio acidogênico, proteína de soja, ultrafiltração, *fouling*.

ABSTRACT

The isolated soy protein (ISP) production generates a very high organic load wastewater, composed by soluble proteins and carbohydrates; very efficient wastewater treatment systems are required, which demand a significant physical space. The objective of this study is the evaluation of two alternative processes application on the ISP production effluent pre-treatment and of the current primary system behavior (involving an anaerobic acidogenic reactor, a tubular reactor and a sedimentation tank) when treating the “new” effluents obtained with the studied pre-treatment. The introduction of an ultrafiltration membrane system (three tubular ceramic membranes with 5, 20 e 50 kDa) and the use of a new chemical agent which acts at the coagulation/flocculation steps were studied to reduce the raw wastewater organic load. The 20 kDa membrane showed the smaller permeate flux as a consequence of the compactness, concentration polarization and fouling phenomena; with the 50 kDa membrane the lowest retention were obtained. The 5 kDa membrane presented the best results: an elevated retention (34% of COD, 52% of protein, 21% of TS and 86% of TSS) and the less *fouling* tendency. The pre-treatment with the new chemical agent did not generate satisfactory results relating to wastewater COD removal and to the stability of the formed flocks. This process was, therefore, rejected. A bench scale primary treatment system was developed; very satisfactory results were obtained when treating the raw wastewater (it presented a behavior very similar to the industrial primary system, with removal of 24% COD, 49% protein and 76% TSS). When treating the membrane system permeate, however, this system removed only 4% TS, 41% TSS, 12% COD and 21% protein. The results confirmed that the membrane pre-treatment implementation would be very useful to the current wastewater treatment system. Due to the great solids and nutrient removal during the membrane pre-treatment followed by the primary treatment of the permeate, it is suggested the maintenance of the current primary treatment system, even if the membrane pre-treatment is used.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS E BIOLÓGICAS DOS EFLUENTES	6
2.1.1 <i>Temperatura</i>	6
2.1.2 <i>pH</i>	7
2.1.3 <i>Teor de sólidos</i>	7
2.1.4 <i>Odor</i>	8
2.1.5 <i>Matéria orgânica</i>	8
2.1.6 <i>Demanda biológica de oxigênio (DBO)</i>	10
2.1.7 <i>Demanda química de oxigênio (DQO)</i>	10
2.1.8 <i>Carbono orgânico total (COT)</i>	11
2.1.9 <i>Nitrogênio (N)</i>	11
2.1.10 <i>Acidez e alcalinidade</i>	12
2.1.11 <i>Íons de metais pesados</i>	12
2.2 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	13
2.3 TRATAMENTO PRELIMINAR E PRIMÁRIO DE EFLUENTES	14
2.3.1 <i>Gradeamento</i>	14
2.3.2 <i>Equalização</i>	15
2.3.3 <i>Coagulação e floculação</i>	15
2.3.3.1 <i>Coagulação</i>	16
2.3.3.2 <i>Floculação</i>	17
2.3.3.3 <i>Agentes químicos utilizados nos processos de coagulação e floculação</i>	17
2.3.4 <i>Separação sólido / líquido</i>	20
2.3.5 <i>Flotação</i>	20
2.3.6 <i>Sedimentação</i>	22
2.4 TRATAMENTO SECUNDÁRIO DE EFLUENTES	25
2.4.1 <i>Bioquímica e microbiologia dos processos anaeróbios</i>	27
2.4.1.1 <i>Hidrólise</i>	29
2.4.1.2 <i>Acidogênese</i>	30
2.4.1.3 <i>Acetogênese</i>	30
2.4.1.4 <i>Metanogênese</i>	31
2.4.2 <i>Parâmetros de controle da digestão anaeróbia</i>	33
2.4.2.1 <i>Temperatura</i>	33
2.4.2.2 <i>pH</i>	34
2.4.2.3 <i>Alcalinidade</i>	34
2.4.2.4 <i>Ácidos orgânicos voláteis (AOV)</i>	34
2.4.2.5 <i>Produção e composição dos gases</i>	35
2.4.2.6 <i>Remoção da matéria orgânica</i>	36
2.4.2.7 <i>Sólidos Suspensos totais (SST) e voláteis (SSV)</i>	36
2.4.2.8 <i>Nutrientes</i>	36
2.4.2.9 <i>Oxigênio</i>	37
2.4.3 <i>Distúrbios operacionais nos processos anaeróbios</i>	38
2.4.4 <i>Sistemas anaeróbios de tratamento de efluentes</i>	39
2.4.4.1 <i>Biodigestão convencional</i>	40

2.4.4.2 Biodigestão de contato.....	40
2.4.4.3 Reator anaeróbio de leito de lodo com fluxo ascendente (UASB).....	40
2.4.4.4 Reator anaeróbio de recirculação interna (IC).....	42
2.4.4.5 Sistema combinado.....	42
2.5 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	44
2.5.1 Fluxo permeado e permeabilidade.....	47
2.5.2 Seletividade.....	49
2.5.3 Configurações de escoamento.....	50
2.5.4 Ultrafiltração (UF).....	50
2.5.5 Problemas inerentes aos PSM: polarização por concentração e fouling.....	54
2.5.5.1 Modelo de Hermia.....	56
2.5.5.2 “Testes” de Fouling através da permeabilidade da membrana à água destilada.....	59
2.5.6 Ferramentas para a minimização dos efeitos do Fouling.....	60
2.5.6.1 Pré-tratamento da solução de alimentação.....	60
2.5.6.2 Propriedades da membrana.....	61
2.5.6.3 Módulo e condições de processo.....	61
2.5.6.4 Limpeza.....	61
2.6 PROTEÍNA ISOLADA DE SOJA.....	62
2.6.1 características dos principais constituintes da farinha desengordurada de soja.....	63
2.6.2 Processo de produção da proteína isolada de soja.....	64
2.6.3 Sistema industrial de tratamento do efluente proveniente da produção de isolados protéicos.....	67
MATERIAIS E MÉTODOS.....	70
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE INDUSTRIAL.....	70
3.2 DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA PRIMÁRIO INDUSTRIAL EM ESCALA DE BANCADA...71	
3.2.1 Descrição do sistema.....	72
3.2.2 Inoculação.....	72
3.2.3 Operação e controle.....	72
3.2.4 Controle da geração dos gases durante digestão anaeróbia.....	73
3.3 PRÉ-TRATAMENTO DO EFLUENTE COM MEMBRANAS DE UF.....	74
3.3.1 Membranas de UF.....	74
3.3.2 Sistema de membranas.....	74
3.3.3 Testes realizados.....	76
3.3.3.1 Experimentos de caracterização em relação ao fluxo permeado de água.....	76
3.3.3.2 Experimentos com o efluente bruto.....	76
3.3.3.3 Experimentos de compactação das membranas.....	77
3.3.3.4 Experimentos de determinação do fator de concentração.....	77
3.3.3.5 Experimentos para determinar a tendência de fouling das membranas.....	77
3.3.4 Limpeza das membranas.....	78
3.4 PRÉ-TRATAMENTO DO EFLUENTE BRUTO COM AGENTE QUÍMICO A BASE DE SÍLICA ...78	
3.5 ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS REALIZADAS.....	80
3.5.1 pH.....	80
3.5.2 DQO.....	80
3.5.3 Teor protéico.....	81
3.5.4 SST e SSV.....	82
3.5.5 Análise de alcalinidade e produção de AOV.....	83
3.6 AJUSTE DE DADOS.....	83

RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	84
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	85
4.2 APLICAÇÃO DE PSM NO TRATAMENTO DO EFLUENTE BRUTO.....	88
4.2.1 Determinação do fluxo permeado de cada membrana	88
4.2.2 Testes de compactação	90
4.2.3 Determinação do Fator de Concentração	91
4.2.4 Comportamento do fluxo permeado em função do tempo	94
4.2.5 Testes de “fouling” em função da permeabilidade das membranas	95
4.2.6 Caracterização dos mecanismos de fouling utilizando o Modelo de Hermia.....	96
4.2.6.1 Ajuste dos dados experimentais às equações linearizadas	97
4.2.6.2 Ajuste dos dados experimentais ao modelo geral de Hermia	101
4.2.7 Determinação da capacidade seletiva de cada membrana.....	107
4.2.8 Possibilidade de utilização do permeado e do concentrado proveniente do pré- tratamento com a membrana de UF.....	109
4.3 PRÉ-TRATAMENTO DO EFLUENTE BRUTO COM AGENTE QUÍMICO A BASE DE SÍLICA .	109
4.3.1 Análise econômica da utilização do novo agente químico a base de sílica no pré- tratamento do efluente bruto em estudo	114
4.4 DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA PRIMÁRIO INDUSTRIAL EM ESCALA DE BANCADA (TRATANDO EFLUENTE BRUTO)	116
4.5 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO SISTEMA PRIMÁRIO DE BANCADA AO TRATAR O PERMEADO DO SISTEMA DE MEMBRANAS	124
CONCLUSÕES	138
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	141
BIBLIOGRAFIA	142
ANEXO A	148
ANEXO B	149
APÊNDICE A	150
APÊNDICE B	151
APÊNDICE C	152
APÊNDICE D	154
APÊNDICE E	157
APÊNDICE F	158
APÊNDICE G	163
APÊNDICE H	164
APÊNDICE I	165
APÊNDICE J	167
APÊNDICE K	173

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura física do microgel de sílica	19
Figura 2.2: Desenho esquemático de um sedimentador de fundo cônico.....	24
Figura 2.3: Desenho esquemático de um sedimentador do tipo lamelar	24
Figura 2.4: Natureza multifásica da digestão anaeróbia	28
Figura 2.5: Desenho esquemático de um reator UASB	41
Figura 2.6: Representação esquemática das configurações de escoamento dos PSM.....	50
Figura 2.7: Fluxograma esquemático da produção de proteína isolada de soja.....	65
Figura 2.8: Sistema primário industrial de tratamento do efluente proveniente da produção de isolados protéicos.	68
Figura 3.1: Sistema primário de bancada utilizado na reprodução do sistema industrial.....	72
Figura 3.2: Fluxograma esquemático do sistema de membrana	75
Figura 3.3: Fotografia do sistema de membranas	75
Figura 3.4: Fotografia dos Testes de Jarros realizados a fim de avaliar as concentrações de agente químico e polímeros no pré-tratamento do efluente bruto	80
Figura 4.1: Resultado das análises de DQO total e solúvel realizadas durante a etapa de caracterização do efluente bruto.....	85
Figura 4.2: Resultado médio das análises de SST e SSV realizadas durante a etapa de caracterização do efluente bruto.....	86
Figura 4.3: Resultado médio das análises de teor protéico realizadas durante a etapa de caracterização do efluente bruto.....	87
Figura 4.4: Fluxo permeado de água destilada e efluente através das membranas de 5, 20 e 50 kDa em função da variação da pressão transmembrana.....	88
Figura 4.5: Análise da compactação na membrana de 20 kDa, através do fluxo permeado de água destilada em função da variação de ΔP	90
Figura 4.6: Análise da compactação na membrana de 5 kDa, através do fluxo permeado de água destilada em função da variação de ΔP	90
Figura 4.7: Fluxo permeado de efluente em função do fator de concentração da solução para as membranas de 5, 20 e 50 kDa	92
Figura 4.8: Análise do fluxo permeado de efluente em função do tempo de experimento, em triplicata, para as membranas de 5, 20 e 50 kDa.....	94
Figura 4.9: Fluxo permeado de água versus pressão transmembrana antes (JI) e após (JF) os experimentos com efluente para as membranas de 5, 20 e 50 kDa	96
Figura 4.10: Dados experimentais do logaritmo natural do fluxo em função do tempo ajustados à Equação 2.6 ($n = 2$) para as membranas de 5, 20 e 50 kDa ...	97

Figura 4.11: Dados experimentais do logaritmo natural do fluxo em função do tempo ajustados à Equação 2.7 ($n = 1,5$) para as membranas de 5, 20 e 50 kDa.....	98
Figura 4.12: Dados experimentais do logaritmo natural do fluxo em função do tempo ajustados à Equação 2.8 ($n = 1$) para as membranas de 5, 20 e 50 kDa....	98
Figura 4.13: Dados experimentais do logaritmo natural do fluxo em função do tempo ajustados à Equação 2.9 ($n = 0$) para as membranas de 5, 20 e 50 kDa....	99
Figura 4.14: Ajuste dos dados experimentais de tempo versus volume permeado para a membrana de 5 kDa a um polinômio de grau três.....	102
Figura 4.15: Ajuste dos dados experimentais de tempo versus volume permeado para a membrana de 20 kDa a um polinômio de grau três.....	102
Figura 4.16: Ajuste dos dados experimentais de tempo versus volume permeado para a membrana de 50 kDa a um polinômio de grau três.....	103
Figura 4.17: Retenções médias obtidas para as membranas de 5, 20 e 50 kDa.....	107
Figura 4.18: Efeito da concentração de agente químico (50, 150 e 250 ppm) nas remoções médias (%) de DQO, SST e PROT.....	112
Figura 4.19: Efeito da concentração de polímero catiônico (0, 5 e 10 ppm) nas remoções médias (%) de DQO, SST e PROT.....	112
Figura 4.20: Efeito do pH inicial do efluente bruto (3,50, 4,25 e 5,00) nas remoções médias (%) de DQO, SST e proteína.	113
Figura 4.21: Variação de pH no efluente bruto (P1) e após passagem pelo reator anaeróbio de bancada (P2f(B)).....	116
Figura 4.22: Variação do pH do efluente ao longo do tempo de residência no reator anaeróbio de bancada.	117
Figura 4.23: Relação entre a variação de pH e a formação de ácidos orgânicos voláteis em função do tempo de residência no reator anaeróbio de bancada.....	118
Figura 4.24: Volume de gás total gerado durante a digestão anaeróbia de bancada em função do tempo de residência.	119
Figura 4.25: Valores iniciais, intermediários e finais de DQO para os experimentos de bancada.....	120
Figura 4.26: Valores iniciais, intermediários e finais de DQO solúvel obtidos para os experimentos de bancada.	121
Figura 4.27: Valores de SSV (em mg.L^{-1}) estimados para os experimentos de bancada.....	122
Figura 4.28: Teor protéico apresentada pelo efluente bruto, após passagem pelo reator anaeróbio e após sedimentação dos sólidos, nos experimentos de bancada.....	123
Figura 4.29: Teores de sólidos das amostras de efluente bruto (P1), permeado (P), início (P2i(B)) e fim (P2f(B)) da digestão anaeróbia de bancada e efluente clarificado (P3(B)).	125

Figura 4.30: Teores de DQO, carboidrato e proteína das amostras de efluente bruto (P1), permeado (P), início (P2i(B)) e fim (P2f(B)) da digestão anaeróbia de bancada e efluente clarificado (P3(B)).....	126
Figura 4.31: Volume de gás total gerado durante a digestão anaeróbia de bancada do efluente bruto (7E, 8E e 9E) e do permeado (7P, 8P e 9P).....	128
Figura 4.32: Comportamento do pH do sistema durante a digestão anaeróbia de bancada do efluente bruto (7E, 8E e 9E) e do permeado (7P, 8P e 9P).....	129
Figura 4.33: Produção de AOV (em mgHAc.L ⁻¹) durante a digestão anaeróbia de bancada do efluente bruto (7E, 8E e 9E) e do permeado (7P, 8P e 9P).....	130
Figura 4.34: Teores de sólidos das amostras de efluente bruto (P1), do permeado (P) e do resultado dos dois ciclos de experimentos de bancada: tratando o efluente bruto (P2i(B)E, P2f(B)E e P3(B)E) e tratando o efluente pré-tratado (P2i(B)P, P2f(B)P e P3(B)P).	132
Figura 4.35: Teores de DQO, carboidrato e proteína das amostras de efluente bruto (P1), do permeado (P) e do resultado dos dois ciclos de experimentos de bancada: tratando o efluente bruto (P2i(B)E, P2f(B)E e P3(B)E) e tratando o permeado (P2i(B)P, P2f(B)P e P3(B)P).....	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Divisão dos microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia.....	28
Tabela 2.2: Variação da carga orgânica da corrente de alimentação e consequente variação da produção gasosa nos sistemas R1 e R2.....	44
Tabela 2.3: Mecanismos de <i>fouling</i> considerados pelo Modelo de Hermia.....	58
Tabela 2.4: Frações protéicas presentes na farinha desengordurada de soja.	64
Tabela 3.1: Concentrações das soluções de agente químico (AQ), polímero catiônico (PC) e polímero aniônico (PA) avaliadas nos Testes de Jarros.	79
Tabela 4.1: Resultado do balanço de massa em relação à massa de proteína presente na corrente de alimentação do sistema de membranas de UF.....	93
Tabela 4.2: Valores médios de R^2 e EMR(%) gerados no ajuste dos dados experimentais às equações linearizadas do Modelo de Hermia.....	99
Tabela 4.3: Valores de fluxo inicial (experimental ($J_0 exp$) e predito (J_0)) e das constantes preditas pelo ajuste dos dados experimentais às equações linearizadas do Modelo de Hermia.	101
Tabela 4.4: Valores de n estimados para cada seção das curvas de (d^2t / dV^2) em função de (dt / dV) através do ajuste dos dados experimentais à Equação 2.5 para a membrana de 5 kDa.....	104
Tabela 4.5: Valores de n estimados para cada seção das curvas de (d^2t / dV^2) em função de (dt / dV) através do ajuste dos dados experimentais à Equação 2.5 (membrana de 20 kDa).....	105
Tabela 4.6: Valores de n estimados para cada seção das curvas de (d^2t / dV^2) em função de (dt / dV) através do ajuste dos dados experimentais à Equação 2.5 (membrana de 50 kDa).....	105
Tabela 4.8: Balanço de massa em relação aos teores de sólidos e nutrientes removidos durante o pré-tratamento com membrana de UF (P1 para P) e durante o tratamento primário do efluente bruto (P1 para P3(B)E) e do permeado (P para P3(B)P).	136

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Δp	Pressão transmembrana (em bar)
AOV	Ácidos orgânicos voláteis (em mgHAc.L ⁻¹)
AQ	Agente químico a base de sílica
b.s.	Base seca
CARB	Teor de carboidrato (em mg.L ⁻¹)
c_f	Concentração de soluto na solução de alimentação
c_p	Concentração de soluto no permeado
D	Diálise
DBO	Demanda biológica de oxigênio (em mg.L ⁻¹)
DQO	Demanda química de oxigênio (em mg.L ⁻¹)
DQO sol	Demanda química de oxigênio solúvel (em mg.L ⁻¹)
$DWPa$	Permeabilidade à água após o experimento (em L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)
$DWPb$	Permeabilidade à água antes do experimento (em L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)
ED	Eletrodiálise
EMR	Erro médio relativo
FC	Fator de concentração
FI	Índice de <i>fouling</i>
J	Fluxo permeado (em L.m ⁻² .h ⁻¹)
J_0	Fluxo permeado em $t = 0$ (em L.m ⁻² .h ⁻¹)
k	Constante do modelo de Hermia (Equação 2.6)
K_c	Constante do modelo de Hermia (Equação 2.7)
K_i	Constante do modelo de Hermia (Equação 2.9)
K_p	Constante do modelo de Hermia (Equação 2.8)
K_t	Constante do modelo de Hermia (Equação 2.10)
μ_P	velocidade específica de formação de produto (em d ⁻¹)
MF	Microfiltração
MMC	Massa molar de corte (em kDa)
n	Constante do modelo de Hermia (Equação 2.6)
N	Número de experimentos
OI	Osmose inversa
P	Permeado do sistema de membranas
P1	Ponto de coleta: efluente bruto
P2(I)	Ponto de coleta: saída do RAA industrial
P2f(B)	Ponto de coleta: saída do RAA de bancada
P2f(B)E	Ponto de coleta: saída do RAA de bancada (tratando efluente bruto)
P2f(B)P	Ponto de coleta: saída do RAA de bancada (tratando permeado)

P2i(B)	Ponto de coleta: entrada do RAA de bancada
P2i(B)E	Ponto de coleta: entrada do RAA de bancada (tratando efluente bruto)
P2i(B)P	Ponto de coleta: entrada do RAA de bancada (tratando permeado)
P3(B)	Ponto de coleta: clarificado proveniente do sistema primário de bancada
P3(B)E	Ponto de coleta: clarificado do sistema primário de bancada (tratando efluente bruto)
P3(B)P	Ponto de coleta: clarificado do sistema primário de bancada (tratando permeado)
P3(I)	Ponto de coleta: clarificado proveniente do sedimentador industrial
PA	Polímero aniônico
PC	Polímero catiônico
PCS	Proteína concentrada de soja
PG	Permeação gasosa
PIS	Proteína isolada de soja
PROT	Teor protéico (em mg.L ⁻¹)
PROT sol	Teor de proteína solúvel (em mg.L ⁻¹)
PSM	Processos de separação por membranas
PTS	Proteína texturizada de soja
R	Retenção da membrana (em %)
RAA	Reator anaeróbico acidogênico
SSF	Sólidos suspensos fixos
SST	Sólidos suspensos totais (em mg.L ⁻¹)
SSV	Sólidos suspensos voláteis (em mg.L ⁻¹)
ST	Sólidos totais (em mg.L ⁻¹)
SV	Sólidos voláteis (em mg.L ⁻¹)
T	Temperatura (em °C ou K)
t	Tempo de filtração (em s ou h)
TRH	Tempo de retenção hidráulica (em h)
UF	Ultrafiltração
v	Velocidade de alimentação (em m.s ⁻¹)
V	Volume (em L ou m ³)
V ₀	Volume inicial da solução de alimentação (em L)
V _{CALC}	Dados estimados pelo modelo
V _{EXP}	Dados experimentais
V _F	Volume de permeado produzido (em L)

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A preocupação com a preservação do meio ambiente vem se tornando uma constante mundialmente: já é consenso que para se manter um bom nível de qualidade de vida é necessário, antes de tudo, cuidar e preservar o meio em que se vive.

Com o avanço da tecnologia e o crescente desenvolvimento industrial, as indústrias tornaram-se as grandes responsáveis por parte dos danos causados ao ambiente, devido à produção de elevados índices de carga orgânica e inorgânica que são despejados nos corpos receptores e à emissão diária de altos níveis de substâncias e gases tóxicos provenientes de seus processos de fabricação. Este desenvolvimento não pode ser evitado; o que deve ser feito, portanto, é um controle rigoroso do material sólido, líquido ou gasoso gerado nos processos industriais e a minimização destes, em termos de volume e concentração, nas próprias empresas.

Indispensável, um sistema de tratamento de efluentes é capaz de reduzir, drasticamente, os danos causados pelos despejos provenientes de processos industriais. Em alguns casos, o sistema é tão eficiente que o efluente, anteriormente descartado no ambiente, passa a ser a fonte de água para estes próprios processos.

O projeto de um sistema de tratamento de efluentes industriais depende de vários fatores, tais como as características do efluente a ser tratado, a qualidade final requerida para este efluente, a disponibilidade ou não de espaço físico e as opções para a disposição final do lodo. Além disso, os custos operacionais, a estabilidade, a confiabilidade e a flexibilidade do sistema são considerações importantes para a escolha de determinados processos.

Uma planta padrão de tratamento de efluentes de alta carga orgânica geralmente envolve um sistema primário e um sistema secundário de tratamento.

No sistema primário, uma parte dos sólidos suspensos e da matéria orgânica é removida do efluente. Esta remoção ocorre, na maioria das vezes, através da utilização de métodos físicos e químicos. O efluente proveniente do tratamento primário ainda contém uma concentração considerável de matéria orgânica e uma demanda química de oxigênio (DQO) relativamente alta. A função do tratamento primário consiste, portanto, em preparar o efluente para o tratamento secundário, não devendo ser utilizado como única fonte de remoção de contaminantes, exceto em casos extremos.

O tratamento secundário atua diretamente na remoção de compostos orgânicos biodegradáveis e sólidos suspensos. É definido como a combinação de processos comumente usados para a remoção destes constituintes e inclui o tratamento biológico aeróbio e anaeróbio. Nestes processos, os microrganismos têm papel fundamental, sendo os grandes responsáveis pelo tratamento do despejo. Eles são usados para converter a matéria orgânica em diversos gases e tecido celular.

Os sistemas convencionais de tratamento de efluentes são utilizados, com sucesso, no tratamento da maioria dos efluentes industriais e domésticos. Estes métodos, entretanto, requerem um espaço físico bastante elevado, devido ao tamanho dos reatores envolvidos, além da adição, na maioria dos casos, de elevados volumes de reagentes químicos.

O desafio dos pesquisadores está, portanto, em encontrar melhores condições de operação para os sistemas convencionais ou, ainda, métodos limpos mais econômicos – mas igualmente eficientes – para a remoção do material orgânico ou, ao menos, para a diminuição da concentração de material poluente no efluente a fim de que este possa ser tratado, com sucesso, por sistemas de tratamento convencionais ou por novas alternativas.

Com o objetivo de atender esta demanda, diversas tecnologias avançadas de tratamento têm sido propostas, testadas e aplicadas. Entre elas, os processos de separação por membranas (PSM), os processos oxidativos avançados e a irradiação por UV têm se mostrado tecnologias de sucesso na remoção de diversos contaminantes e opções promissoras para o tratamento de águas e efluentes.

As décadas de 80 e 90 se caracterizaram por um rápido crescimento nas pesquisas relacionadas aos PSM, tais como a osmose inversa, a micro, a ultra e a nanofiltração. Estes, quando comparados aos processos de separação convencionais, têm demonstrado sua competitividade em aplicações importantes, tais como na dessalinização da água do mar, na separação e/ou concentração de soluções coloidais, no tratamento de efluentes industriais, na purificação de água potável, na separação de proteínas e enzimas em bioprocessos, entre outros. As principais vantagens dos PSM, em relação aos processos convencionais, são que estes ocorrem sem mudança de fase, operam na temperatura ambiente e são altamente seletivos e modulares.

O foco de interesse do presente trabalho é o efluente gerado por uma planta produtora de proteína isolada de soja; este efluente possui altíssima carga orgânica, sendo composto, basicamente, por proteínas e carboidratos solúveis em meio aquoso e podendo atingir valores de DQO de até 16.000 mg.L⁻¹, além de altos teores de nitrogênio. Sendo assim, indústrias deste tipo exigem uma planta de tratamento bastante qualificada, o qual deve apresentar, ao menos, um sistema primário, um sistema secundário anaeróbio e um sistema secundário aeróbio eficientes, a fim de que os valores limites para os parâmetros críticos do efluente impostos pelo órgão ambiental responsável sejam respeitados. Este tipo de tratamento exige a adição de elevados volumes e tipos de reagentes químicos, além de requerer grandes biorreatores e sedimentadores, ocupando, portanto, um grande espaço físico. Surge, assim, mais uma grande vantagem da utilização dos PSM: a economia de espaço.

Dentro deste contexto encontra-se o objetivo deste trabalho que é de estudar a aplicação de processos alternativos no pré-tratamento de um efluente industrial proveniente da produção de isolados protéicos a base de soja a fim de melhorar as condições de operação do sistema de tratamento industrial existente ou, até mesmo, de substituir parte deste sistema por outro mais eficiente.

Estas possibilidades serão avaliadas através de duas diferentes ações:

- a primeira delas consiste na utilização de um sistema de membranas de ultrafiltração no pré-tratamento do efluente bruto a fim de reduzir o teor protéico do mesmo e, por conseqüência, sua carga orgânica; pretende-se, desta forma, avaliar o comportamento do sistema primário industrial ao tratar este novo efluente (ou seja, o permeado proveniente do sistema de membranas) e avaliar se este ainda será necessário;
- a segunda ação está relacionada à utilização de um novo agente químico comercial, que vem apresentando excelentes resultados na remoção de proteínas suspensas e dissolvidas nos efluentes provenientes de frigoríficos e aviários. Espera-se que este agente melhore ou, até mesmo, substitua a etapa de precipitação química do sistema primário, resultando em grandes economias em comparação ao custo com os produtos químicos adicionados nesta etapa.

Os objetivos específicos deste trabalho encontram-se listados a seguir:

- caracterização do efluente em estudo;
- avaliação dos principais parâmetros físicos e químicos do sistema primário industrial existente, bem como da eficiência do processo;

-
- reprodução e avaliação experimental do sistema primário industrial, composto por um reator anaeróbio acidogênico primário, um reator tubular e um sedimentador circular, em escala de bancada;
 - análise da aplicação de um novo agente químico comercial a base de sílica para adsorção / precipitação protéica no pré-tratamento do efluente bruto;
 - análise da aplicação de membranas de ultrafiltração no pré-tratamento do efluente bruto industrial;
 - avaliação do comportamento do sistema primário de bancada tratando os dois novos tipos de efluentes gerados nas etapas anteriores: o efluente pré-tratado com o agente químico a base de sílica e o permeado do sistema de membranas escolhido.

Nas páginas a seguir são apresentados alguns fundamentos teóricos relevantes para o entendimento do presente estudo, a metodologia utilizada e, por fim, as considerações, discussões e conclusões referentes aos resultados obtidos.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os efluentes industriais descartados de forma inadequada nos corpos receptores desempenham um papel significativo dentre os principais fatores causadores de danos ao meio ambiente. Estes resíduos podem acabar por exterminar a vida aquática através da supressão do oxigênio e o controle destes despejos é, portanto, uma grande preocupação, não só das indústrias, mas dos governos de diversos países, principalmente daqueles de desenvolvimento industrial avançado.

Os efluentes industriais apresentam uma variedade de características muito maior que as apresentadas pelos esgotos domésticos; compostos tóxicos e não biodegradáveis, por exemplo, são encontrados mais comumente nos efluentes industriais, implicando na necessidade de sistemas de tratamento de efluentes muito mais elaborados, que envolvam diferentes combinações de diferentes processos de tratamento de efluentes, os quais variam conforme as características do resíduo a ser descartado. O conhecimento destas características é, portanto, essencial ao projeto e operação do sistema de tratamento, desde a coleta até sua disposição final.

Os efluentes podem ser caracterizados em função de suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Dentre as principais características físicas podem-se citar o teor de sólidos, o odor, a temperatura, a densidade, a cor e a turbidez. As características químicas envolvem os teores de matéria orgânica e inorgânica e os gases contidos no efluente. As características biológicas, por sua vez, dizem respeito aos microrganismos presentes no efluente, àqueles responsáveis pelo tratamento biológico, aos organismos patogênicos e àqueles utilizados como indicadores de poluição.

A seguir, a seção 2.1 apresenta as principais características físicas, químicas e biológicas apresentadas pelos efluentes, tanto industriais quanto domésticos. Nas seções seguintes – 2.2, 2.3 e 2.4 – são apresentados as principais características dos sistemas de

tratamento de efluentes. Estas seções foram escritas baseadas nas referências clássicas que tratam sobre o assunto: SUNDSTROM e KLEI (1979); KEMMER (1988); METCALF e EDDY (1991); EATON *et al.* (1995); FÖRSTNER *et al.* (1997) e SINCERO e SINCERO (2003).

2.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS E BIOLÓGICAS DOS EFLUENTES

O conhecimento das principais características físicas, químicas e biológicas do efluente a ser tratado é de fundamental importância, pois elas podem afetar, adversamente, o meio ambiente de diferentes maneiras: materiais orgânicos solúveis podem esgotar os níveis de oxigênio nos corpos receptores e conferir odor e gosto estranhos às fontes de água; materiais tóxicos podem causar danos à cadeia alimentar e à saúde pública e alguns nutrientes podem causar a eutrofização dos corpos receptores.

As análises utilizadas para a caracterização de efluentes variam desde determinações químicas, físicas e biológicas precisas até determinações mais qualitativas. Assim, embora alguns testes sejam específicos para o conhecimento de determinadas características, a maioria deles determina, apenas, classificações gerais, em função da grande variedade de componentes encontrados nos efluentes.

A seguir, serão apresentados alguns dos principais parâmetros que devem ser cuidadosamente avaliados em um efluente antes do projeto do sistema de tratamento, durante a operação deste e antes do descarte do efluente no corpo receptor.

2.1.1 TEMPERATURA

A temperatura do efluente é um dos mais importantes parâmetros de controle, pois afeta a eficiência do sistema de tratamento de efluentes. Isso decorre do efeito exercido pela temperatura sobre as reações químicas, as taxas de reações e sobre a vida aquática do sistema.

No tratamento físico-químico, por exemplo, a temperatura pode afetar a eficiência do sistema de remoção dos sólidos: a diminuição da temperatura causa o aumento da viscosidade do líquido, mas diminui a eficiência de sedimentação dos sólidos presentes no líquido, devido à resistência oferecida pelo aumento da viscosidade à velocidade de sedimentação das partículas sólidas. No tratamento biológico, a temperatura afeta o tipo, o desenvolvimento e a atividade dos microrganismos presentes no efluente.

É importante salientar que a temperatura do efluente é, normalmente, maior que a da água fornecida à indústria (devido às atividades industriais) e maior que a temperatura do ar durante grande parte do ano (excluindo-se, em alguns locais, os meses mais quentes).

2.1.2 PH

O pH é um parâmetro importante tanto em sistemas de água natural como no tratamento de águas e efluentes, exercendo influência direta na maioria das Operações Unitárias envolvidas nos sistemas de tratamento de efluente. Isso se dá, pois o pH de qualquer solução aquosa exerce influência direta nas principais características desta solução; qual substância se dissolve em determinado efluente e em que concentração são algumas destas características. O pH influencia, também, o potencial corrosivo do efluente.

O valor de pH de qualquer solução aquosa deve encontrar-se em determinada faixa a fim de permitir, ou não, a ação das bactérias e outros microrganismos presentes, sendo determinante, portanto, no tratamento biológico de efluentes. Uma variedade de outras características que influenciam o sucesso dos métodos de tratamento de efluentes, tais como a coagulação química, a adsorção com carvão ativado, a troca iônica, a oxidação química e a liberação de gases (amônia e sulfeto de hidrogênio) são absolutamente dependentes deste parâmetro. Alguns processos de tratamento permitem variações de pH inferiores a 0,5 para que a operação seja satisfatória.

A faixa de pH de descarte da maioria dos efluentes industriais deve situar-se entre 6,5 e 8,5, dependendo do corpo receptor. Por estas razões, o controle do pH é um dos mais importantes aspectos do tratamento de efluentes industrial.

2.1.3 TEOR DE SÓLIDOS

A análise de sólidos é importante no controle físico e biológico de um processo de tratamento de efluentes e também para respeitar os valores estabelecidos como limite pelos órgãos competentes. Estes constituem as partículas do efluente, em suspensão ou não, e o conhecimento da sua distribuição é essencial para os processos de separação e precipitação.

O teor de sólidos totais (ST) de um efluente é, por definição, o material remanescente após toda a água ter sido evaporada da amostra. A evaporação se dá, normalmente, na temperatura de 103 – 105 °C.

A divisão dos sólidos totais do efluente entre sólidos dissolvidos totais e sólidos suspensos totais é essencial, uma vez que a maioria dos processos de tratamento é efetiva somente sobre um destes dois tipos.

Os sólidos dissolvidos totais caracterizam a porção de sólidos filtráveis do efluente, ou seja, a porção que contém as partículas coloidais e os sólidos dissolvidos que passam através do filtro. Os sólidos suspensos totais (SST), por sua vez, constituem a porção não filtrável, ou seja, a porção que permanece no filtro após a filtração e subsequente secagem da amostra sob temperatura definida.

Além disso, todos os tipos de sólidos descritos anteriormente têm sua porção fixa e sua porção volátil. A porção fixa é aquela que resta como resíduo quando a amostra é incinerada a 600°C; a porção que desaparece durante a incineração é denominada de sólidos voláteis (SV).

Desta forma, ao se considerar a porção de sólidos suspensos totais (SST) da amostra, estes se dividirão entre os sólidos suspensos fixos (SSF) e os sólidos suspensos voláteis (SSV), os quais são normalmente utilizados a fim de estimar a quantidade de matéria inorgânica e orgânica presentes na amostra, respectivamente.

A não remoção dos teores de sólidos suspensos do efluente antes de seu descarte pode acarretar a formação de depósitos de lodo e condições anaeróbias nos corpos receptores.

2.1.4 ODOR

O odor depende do contato de uma substância estimulante com a célula receptora humana apropriada. O odor é reconhecido como um fator de qualidade que afeta a aceitabilidade da água potável. A maioria dos compostos orgânicos e alguns inorgânicos contribuem para a formação do odor. Estes podem ser originários de descargas de águas industriais e domésticas, da decomposição natural da matéria orgânica, da atividade microbiana ou de desinfetantes e seus derivados.

Como alguns compostos odoríferos são detectáveis em concentrações de nanogramas por litro, a identificação isolada dos mesmos é, normalmente, impraticável e, muitas vezes, impossível. Utiliza-se, portanto, o nariz humano como dispositivo no método de análise do odor, devido a sua sensibilidade. Testes sensoriais são utilizados para fornecer descrições qualitativas e medidas quantitativas aproximadas da intensidade do odor.

Além disso, como uma alternativa para a medição do odor da amostra, pode-se utilizar o “teste de odor limiar”. Este consiste em se fazer seguidas diluições da amostra, com o auxílio de água destilada, deionizada e filtrada em carvão ativado, e submetê-las à análise sensorial. Detecta-se, assim, a diluição limite a partir da qual o odor não é mais sentido

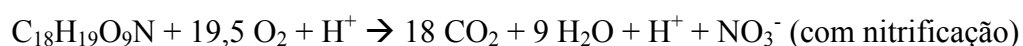
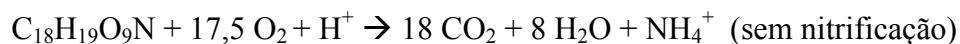
2.1.5 MATÉRIA ORGÂNICA

Os efluentes de média carga orgânica contêm, aproximadamente, 75% de sólidos suspensos, dos quais 40% são constituídos de sólidos orgânicos. Caso esta matéria orgânica não seja degradada antes do efluente ser lançado ao corpo receptor, as bactérias presentes irão iniciar o processo de degradação e consumir, durante o processo, o oxigênio que se encontra dissolvido no corpo receptor. Se a capacidade de re-aeração deste é insuficiente para manter os níveis de oxigênio dissolvido, este irá diminuir drasticamente, exterminando os peixes e a vida aquática em geral.

Os compostos orgânicos são formados por uma combinação entre moléculas de carbono, hidrogênio e oxigênio, além de nitrogênio, em alguns casos. Outros elementos

importantes, tais como enxofre, fósforo e ferro podem ainda estar presentes. Segundo FÖRSTNER *et al.* (1997), a matéria orgânica presente na maioria dos efluentes apresenta a seguinte composição química: $C_{18}H_{19}O_9N$.

Ainda segundo estes autores, se esta matéria orgânica for oxidada pelos microrganismos presentes no sistema de tratamento, as seguintes reações irão ocorrer:



Os principais materiais orgânicos biodegradáveis presentes no efluente são as proteínas, os carboidratos e os lipídios. Além destes, entretanto, os efluentes podem conter pequenas quantidades de um grande número de diferentes moléculas orgânicas sintéticas, cujas estruturas podem variar desde as mais simples até as mais complexas. A presença destas substâncias – muitas delas de decomposição biológica muito lenta ou, até mesmo, não degradáveis biologicamente – é a principal causa das dificuldades existentes nos sistemas de tratamento de efluentes.

- Proteínas

As proteínas são o constituinte principal dos organismos animais. Elas são compostos de grande massa molar, formadas por aminoácidos e apresentam uma estrutura química complexa e instável, estando, portanto, sujeitas a muitas formas de decomposição. Além disso, algumas proteínas apresentam solubilidade em água, outras não.

Todos os compostos protéicos contêm carbono, oxigênio e hidrogênio. O que diferencia as proteínas de outros compostos orgânicos é seu elevado teor de nitrogênio (em torno de 16%). Além disso, em muitos casos, elementos tais como enxofre, fósforo e ferro também podem estar presentes.

Quando as proteínas estão presentes em grande quantidade no efluente, a decomposição destas pode causar odores desagradáveis.

- Carboidratos

Os carboidratos são compostos polihidroxilados largamente distribuídos na natureza, incluindo os açúcares, o amido e a celulose. Os carboidratos contêm moléculas de carbono, hidrogênio e oxigênio em sua composição e alguns deles, principalmente os açúcares, são solúveis em água. Outros (o amido, por exemplo) não apresentam essa solubilidade. Além disso, os açúcares são mais instáveis, tendendo a se decompor; o amido, por sua vez, apresenta maior estabilidade, mas pode ser convertido a açúcares através da atividade microbiológica. A celulose é o tipo de carboidrato encontrado no efluente mais resistente à decomposição.

- Lipídios

Os lipídios se referem a uma variedade de substâncias orgânicas, tais como gorduras, óleos e graxas. Gorduras e óleos são compostos (ésteres) de álcool ou glicerol, com ácidos graxos. Os glicerídeos de ácidos graxos que se encontram líquidos sob temperatura ambiente denominam-se óleos e os que se encontram sólidos denominam-se gorduras. Ambos possuem características químicas muito semelhantes, sendo compostos por várias proporções de carbono, hidrogênio e oxigênio. As gorduras, entretanto, encontram-se entre os compostos orgânicos de mais difícil degradação pelas bactérias.

2.1.6 DEMANDA BIOLÓGICA DE OXIGÊNIO (DBO)

A demanda biológica de oxigênio é comumente usada como uma medida indireta da quantidade de matéria orgânica presente no efluente. Diferentes constituintes orgânicos apresentam diferentes demandas de oxigênio por grama de matéria e isto significa que a análise de DBO fornece apenas um valor estimado para a massa de matéria orgânica oxidada.

A DBO pode ser definida como a quantidade de oxigênio consumida pelos microrganismos no processo oxidação da matéria orgânica e da amônia. Essa análise pode ser utilizada, portanto, para quantificar o teor ou a concentração de substâncias consumidoras de oxigênio que o efluente contém. As substâncias que consomem oxigênio são compostas por porções carbonáceas, que se referem ao teor de carbono do efluente (carbono reage com o oxigênio dissolvido, produzindo CO_2) e nitrogenas, que se referem ao teor de amônia (que também reage com o oxigênio dissolvido).

Analiticamente, a DBO pode ser estimada incubando-se uma amostra, por 5 dias, sob a temperatura de 20°C e medindo-se a quantidade de oxigênio consumida neste tempo; a este valor de DBO dá-se o nome de DBO_5^{20} .

2.1.7 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

A análise da demanda química de oxigênio tem sido usada a fim de estimar o teor de oxigênio-equivalente de um dado efluente através do uso de um agente químico que oxida a matéria orgânica presente na amostra. Assim, como na determinação da DBO, quanto maior o teor de oxigênio-equivalente de um dado efluente, maior é sua DQO e, conseqüentemente, maior é seu poder poluente.

O valor estimado para a DQO de determinado efluente fornece uma boa idéia da quantidade total de matéria orgânica presente neste efluente, uma vez que este método consegue uma oxidação bastante eficiente de toda a matéria orgânica e, inclusive, de alguns constituintes inorgânicos (NO_2^- , S_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Fe^{2+} , SO_3^{2-}).

As análises de DQO e DBO conduzem a diferentes resultados, sendo o valor do primeiro sempre maior que o obtido para o segundo. Isso se dá devido ao fato da oxidação

química ser sempre mais efetiva que a oxidação microbiológica e envolver, em função disso, a oxidação da parcela biodegradável e da parcela não biodegradável. Em alguns casos, a realização de uma destas análises não exclui a necessidade de realização da outra; na maioria das vezes, entretanto, o valor obtido para a DQO de amostras de uma fonte específica pode ser relacionado empiricamente com o valor de sua DBO.

2.1.8 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

O potencial poluente de determinado efluente também pode ser avaliado através da medida de seu teor de carbono. Uma vez que o carbono reage com o oxigênio, quanto maior o teor de carbono, maior o potencial poluente do efluente.

A concentração de carbono pode ser estimada convertendo-se o carbono presente em dióxido de carbono. Ou seja, através desta análise, a matéria orgânica contendo carbono é oxidada a dióxido de carbono através do aquecimento da amostra. Com a diferença entre a concentração de dióxido de carbono antes e depois da oxidação determina-se o COT.

2.1.9 NITROGÊNIO (N)

O nitrogênio é um componente comumente encontrado em muitos dos efluentes (orgânicos) industriais e domésticos e pode causar o crescimento e desenvolvimento de algas e plantas aquáticas nos corpos receptores.

A proteína contém em torno de 16% de nitrogênio, sendo este denominado de nitrogênio orgânico. Assim, a análise do teor de nitrogênio orgânico da amostra indica sua quantidade de proteína. Quando a matéria orgânica é degradada pelos microrganismos, a proteína presente é hidrolisada a um tipo de amônia, denominada de amônia livre que é, portanto, o produto da hidrólise do nitrogênio orgânico. Os nitritos e nitratos são resultantes da oxidação da amônia a nitrito (pelas nitrosomonas) e dos nitritos a nitratos (pelas nitrobacters). A soma das porções de nitrogênio orgânico, amônia livre, nitrito e nitrato denomina-se nitrogênio total. A soma do nitrogênio orgânico e da amônia denomina-se nitrogênio Kjeldahl. Todas estas espécies de nitrogênio, amônia, nitrito e nitrato são utilizados como fonte de nitrogênio para as sínteses, devendo estar presentes, portanto, em concentrações adequadas no efluente líquido para um eficiente tratamento.

A amônia livre pode ser hidrolisada produzindo o íon amônio de acordo com a seguinte reação:



Em valores de pH inferiores a 7, o equilíbrio acima se desloca para a direita e a espécie predominante de nitrogênio é a forma iônica (NH_4^+). Por outro lado, em pHs superiores a 7, o equilíbrio desloca-se para a esquerda e a espécie predominante de nitrogênio é a amônia. A forma não ionizada é mais letal à vida aquática.

O nitrogênio na forma de nitrito é bastante instável e, portanto, facilmente oxidado a nitrato. Sua concentração raramente excede 1 mg.L^{-1} em efluentes.

O nitrogênio sob a forma de nitrato é a espécie mais oxidada de nitrogênio presente no efluente, sendo considerado um importante parâmetro a ser controlado na água potável. A concentração de nitrato nos efluentes varia, normalmente, entre 0 e 20 mg.L^{-1} .

2.1.10 ACIDEZ E ALCALINIDADE

A acidez e a alcalinidade são parâmetros importantes a serem controlados em uma estação de tratamento de efluentes. A acidez é a capacidade de uma substância em neutralizar uma base. Alcalinidade, por sua vez, é a capacidade da substância de neutralizar um ácido.

Existem efluentes ácidos e alcalinos; a alcalinidade resulta da presença de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos de elementos tais como o cálcio, magnésio, sódio e potássio e radicais tais como o íon amônio. Entre estes, os bicarbonatos de cálcio e magnésio são os mais comuns. A alcalinidade ajuda o meio a resistir a mudanças de pH quando ácidos são produzidos durante o tratamento biológico do efluente.

Diferentes processos de tratamento e diferentes efluentes podem afetar a alcalinidade do sistema; isto se aplica à nitrificação, desnitrificação e à precipitação química. Se a alcalinidade diminui consideravelmente, pode ocorrer uma queda no pH do sistema e uma diminuição da eficiência do mesmo.

2.1.11 ÍONS DE METAIS PESADOS

Os metais pesados são micropoluentes inorgânicos altamente tóxicos para a vida aquática; eles provêm, na sua maioria, de efluentes industriais e diferem de outros agentes tóxicos por não serem sintetizados nem destruídos pelo homem. Os principais metais pesados presentes nos corpos de água, na forma dissolvida, são o cádmio, o cromo, o chumbo, o mercúrio, o níquel e o zinco.

Em geral, as concentrações de metais pesados na água estão muito aquém dos padrões de qualidade estabelecidos. Por outro lado, a tendência dos metais pesados é de se aderirem aos sólidos em suspensão que por sua vez, sedimentam-se no fundo do corpo de água. Assim, procuram-se analisar as concentrações de metais pesados presentes nos sedimentos, cujos valores podem ser significativos e representar uma ameaça para o meio ambiente.

É importante frisar que todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais dependendo da dose e da forma química do mesmo. Muitos metais são essenciais para o crescimento de diversos organismos (bactérias e, até mesmo, o ser humano), mas eles são requeridos em baixas concentrações e podem danificar sistemas biológicos. Dessa forma, a presença de metais na água e/ou no efluente, dependendo do tipo e concentração do mesmo,

pode exercer efeitos prejudiciais, podendo, até mesmo, ser perigosamente tóxico aos corpos receptores.

A determinação dos metais pode ser realizada por uma grande variedade de métodos; a escolha da melhor opção depende da precisão e da sensibilidade desejada.

2.2 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Muitas operações podem ser utilizadas no tratamento de efluentes antes deste ser descartado nos corpos receptores. Os compostos poluidores do efluente podem ser removidos por meios físicos, químicos ou biológicos. Embora em um sistema de tratamento estes métodos se intercalem, pode-se descrever isoladamente cada um deles, pois os princípios envolvidos em cada um não se modificam.

Os métodos físicos são aqueles nos quais predomina a aplicação de forças físicas. Operações Unitárias típicas destes métodos são o gradeamento, a agitação, a floculação, a sedimentação, a flotação e a filtração.

Os métodos químicos são aqueles relacionados à conversão ou remoção dos poluentes através da adição de compostos químicos ou através de diferentes reações químicas. A coagulação, a precipitação, a desinfecção e a adsorção são exemplos dos métodos químicos mais utilizados.

São considerados métodos biológicos aqueles nos quais a remoção dos contaminantes se dá através da atividade biológica. O tratamento biológico é utilizado, basicamente, na remoção das substâncias orgânicas biodegradáveis, podendo, entretanto, mostrar eficiência na remoção de nutrientes, tais como nitrogênio e fósforo.

Os processos físicos, químicos e biológicos podem, ainda, ser classificados em quatro categorias: tratamento preliminar, primário, secundário e terciário.

Define-se como tratamento preliminar a remoção de constituintes que podem causar danos operacionais ou de manutenção aos equipamentos envolvidos no sistema. Assim, o principal objetivo desta etapa é a remoção dos sólidos grosseiros presentes, a redução de tamanho destes sólidos e a separação de materiais sobrenadantes (óleos). Além disso, esta etapa visa também à equalização de flutuações de vazão e carga orgânica do afluente.

Alguns exemplos de operações preliminares são o gradeamento, para a remoção de sólidos grosseiros que podem causar o desgaste dos equipamentos, a equalização, responsável pela homogeneização da vazão de afluente e de parâmetros, tais como pH, temperatura e carga orgânica, e a flotação, para a remoção de grandes quantidades de óleos e graxas.

O tratamento primário visa à remoção de parte dos sólidos suspensos e da matéria orgânica presente no efluente. Esta remoção se dá geralmente por métodos físicos, tais como a sedimentação e a flotação. O efluente proveniente do tratamento primário ainda contém uma taxa considerável de matéria orgânica e uma demanda biológica de oxigênio relativamente alta, não devendo ser utilizado como única fonte de remoção de contaminantes, exceto em casos extremos. A principal função do tratamento primário é, portanto, preparar o efluente para o tratamento posterior (ou secundário), a fim de otimizar a eficiência deste.

O tratamento secundário, por sua vez, atua diretamente na remoção de compostos orgânicos biodegradáveis e sólidos suspensos. É definido como a combinação de processos comumente usados para a remoção destes constituintes e inclui os tratamentos biológicos aeróbios e anaeróbios. O processo biológico escolhido vai depender do volume de efluente a ser tratado, da biodegradabilidade deste e da disponibilidade de espaço físico.

Alguns tipos de efluentes exigem, entretanto, além dos sistemas primários e secundários de tratamento, uma etapa terciária, ou seja, um tratamento avançado destinado à remoção de contaminantes específicos ou a fim de proporcionar o reúso do efluente como fonte de água. Algumas operações comuns do tratamento terciário são a remoção de fósforo através da coagulação química, a remoção do nitrogênio através de reações de nitrificação-desnitrificação em reatores biológicos, remoção de resíduos orgânicos ou compostos que conferem cor ao líquido através da adsorção com carbono ativado e a remoção de sólidos dissolvidos através de processos com membranas.

A seguir serão apresentadas as principais características de algumas Operações Unitárias fundamentais para o projeto e o desenvolvimento dos sistemas de tratamento de efluentes industriais. A seção 2.3 apresenta aquelas relacionadas aos tratamentos preliminar e primário de efluentes e a seção 2.4 apresenta as principais características de operações relevantes do tratamento secundário de efluentes.

2.3 TRATAMENTO PRELIMINAR E PRIMÁRIO DE EFLUENTES

Nos tratamentos preliminar e primário de efluentes são utilizadas as Operações Unitárias descritas resumidamente a seguir.

2.3.1 GRADEAMENTO

Gradeamento é uma Operação Unitária utilizada, na grande maioria dos casos, no início do sistema de tratamento de efluentes. O objetivo desta etapa é a remoção de materiais grosseiros do efluente a ser tratado, a fim de preservar as etapas posteriores de tratamento (desgaste de bombas ou obstruções de válvulas e tubulações).

O equipamento consiste, na maioria dos casos, de grades compostas por barras paralelas. Estas barras, normalmente construídas em ferro ou aço, apresentam-se em

diferentes ângulos e com diferentes distâncias entre si, dependendo do tipo de gradeamento desejado (grosso ou fino). Elas podem, ainda, operar automaticamente em ciclos contínuos ou em intervalos temporizados (LIU e LIPTÁK, 2000).

Outro tipo de equipamento utilizado consiste de uma tela com orifícios, geralmente de tamanho uniforme, utilizada para reter os sólidos grosseiros existentes no efluente. Os orifícios da malha podem ser circulares ou retangulares e seus tamanhos dependem dos objetivos da operação de remoção dos sólidos.

2.3.2 EQUALIZAÇÃO

A eficiente operação de um sistema de tratamento de efluentes depende, diretamente, da vazão e da qualidade do efluente que alimenta este sistema e estas devem ser as mais uniformes possíveis; esta condição, contudo, muitas vezes não é conseguida sob condições naturais. A fim de amenizar as dificuldades impostas pelas variações no efluente que chega ao sistema de tratamento e otimizar os processos subsequentes, uma etapa de equalização pode ser necessária.

Entre as vantagens da utilização de uma etapa de equalização no sistema de tratamento podem-se citar: a melhora no tratamento biológico (devido à minimização de choques causados por sobrecargas no sistema, diluição de substâncias inibidoras e estabilização do pH) e a melhora da qualidade final do efluente, devido a maior eficiência do sedimentador subsequente ao tratamento aeróbio que recebe uma carga constante de sólidos.

A necessidade de implementação de uma etapa de equalização deve ser avaliada em função dos efeitos potenciais da vazão de efluente (variabilidade de parâmetros monitorados e volume) que entra em determinada etapa do sistema de tratamento ou, até mesmo, que é descartada no corpo receptor. A análise desta implementação deve levar em conta, ainda, a economia que a redução destes efeitos acarretaria às etapas posteriores de tratamento (LIU e LIPTÁK, 2000).

2.3.3 COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO

Os processos de coagulação e floculação são empregados, conjuntamente, visando à separação dos sólidos suspensos da água ou efluente através da ligação de pequenas partículas dispersas em grandes aglomerados que poderão ser removidos por métodos tais como a sedimentação, flotação ou filtração. Assim, o objetivo básico deste processo é diminuir a concentração de sólidos suspensos presente no efluente; outros benefícios, entretanto, podem também ser atingidos, tais como a remoção de alguns compostos solúveis.

O processo de neutralização das forças de repulsão e consequente desestabilização dos colóides denomina-se coagulação; após esse processo, à etapa na qual as partículas previamente desestabilizadas aglomeram-se e formam flocos maiores, de fácil sedimentação,

dá-se o nome de floculação. Em ambos os processos são necessárias a adição de agentes químicos, tais como polieletrólitos e sais de ferro e alumínio, e a aplicação de agitação.

2.3.3.1 Coagulação

Colóides são aglomerados de átomos ou moléculas cujo tamanho é tão pequeno que a gravidade não exerce nenhum efeito em sua sedimentação, fazendo com que estes permaneçam em suspensão. Por este motivo, diz-se que os colóides são estáveis e a razão desta estabilidade é a repulsão mútua existente entre as partículas coloidais. A causa desta repulsão relaciona-se à existência de cargas elétricas negativas inerentes a cada partícula.

Um sistema coloidal é composto por duas fases: a fase dispersa (ou soluto) e o meio de dispersão (ou solvente). Ambas as fases podem conter os três estados físicos da matéria, ou seja, sólido, líquido e gasoso. Na operação de coagulação utilizada em tratamentos de águas e efluentes, o estado físico de interesse de cada uma das fases é o sólido (como fase dispersa) e o líquido (como meio de dispersão).

Diversas teorias já foram formuladas a fim de descrever as forças que atuam sobre as partículas coloidais na etapa de coagulação; a determinação da natureza e do quão carregada encontra-se cada partícula, no entanto, é suficiente para uma avaliação prática do sistema coloidal. O potencial Zeta pode ser considerado como uma medida da força da carga das partículas coloidais: quanto mais negativo seu valor, mais carregada negativamente encontra-se a partícula (maior a força da carga). A diminuição do potencial Zeta das partículas permite a aproximação das mesmas, possibilitando a aglomeração.

A medida deste parâmetro tem sido usada com sucesso no monitoramento da dosagem de químicos em diversos sistemas de tratamento de efluente. Para a seleção do agente coagulante ideal para cada sistema, entretanto, a medida isolada deste parâmetro não é suficiente, sendo indicada a realização de testes de jarros – ainda, atualmente, considerado como o melhor método para este fim.

A simples adição dos agentes desestabilizadores de colóides ao efluente, entretanto, não garante a eficiência do processo; as condições hidrodinâmicas do sistema também devem ser controladas. Para uma boa eficiência do sistema de coagulação, a mistura dos agentes químicos adicionados ao meio líquido deve ser efetiva, ou seja, os agentes químicos devem ser dispersos rapidamente ao longo de todo o volume do tanque de coagulação. Esta etapa promove a imediata difusão dos reagentes, sendo responsável pela quebra da barreira energética repulsiva entre reagentes e partículas e entre as partículas entre si. Assim, nesta etapa, são produzidos os coágulos que afetam diretamente a cinética do processo posterior de floculação (SCHNEIDER, 1991).

2.3.3.2 Floculação

Os coágulos formados a partir da aglomeração dos colóides desestabilizados podem ainda não ser grande o suficiente para promover uma separação eficiente dos sólidos da fase dispersa. A adição de agentes floculantes facilita o agrupamento destes sólidos em aglomerados maiores, aumentando a eficiência do processo de separação. O processo de floculação ocorre através de uma agitação suave do meio, que deve ser suficiente para forçar a aproximação e a aglomeração das partículas e dos flocos, não sendo capaz de promover o choque entre elas, a fim de não romper os flocos já formados.

Durante o processo de floculação, os pequenos flocos vão se agregando, formando flocos maiores, até atingir um tamanho, denominado de tamanho crítico, onde não ocorre mais o crescimento do floco. O tamanho crítico depende do tempo de detenção e do gradiente de velocidade de agitação; na maioria dos casos, quanto maior o gradiente de velocidade, menor o tamanho crítico e quanto maior o tempo de detenção, maior o tamanho crítico.

O processo de floculação não causa apenas o aumento do tamanho dos flocos, afetando também a natureza física do mesmo.

2.3.3.3 Agentes químicos utilizados nos processos de coagulação e floculação

Muitos avanços já foram obtidos em relação ao desenvolvimento de novos agentes coagulantes/floculantes; a utilização destes (tipo, concentração e tempo de coagulação) continua sendo, entretanto, uma escolha bastante difícil, solucionada apenas através de testes em sistemas pilotos.

Tradicionalmente, sais metálicos (de ferro e alumínio) têm sido largamente utilizados nos sistemas de tratamento de água e efluentes, tanto como agentes coagulantes como agentes floculantes; o desenvolvimento de polímeros orgânicos (polieletrólitos) para utilização conjunta com os sais metálicos, entretanto, melhorou significativamente a eficiência destes nos processos de coagulação e floculação de águas e efluentes.

O custo dos agentes químicos também é um fator bastante importante na escolha do tipo ideal de agente coagulante para cada sistema. Na maioria dos casos, os polieletrólitos são de valor mais elevado do que os compostos inorgânicos, por unidade de peso, mas podem ser utilizados, entretanto, em quantidades muito menores.

A seguir, apresentam-se alguns dos agentes químicos mais comumente utilizados nos processos de coagulação e floculação de efluentes industriais e suas características.

- Cal

Os íons bicarbonato presentes no efluente reagem com a cal formando carbonato de cálcio que precipita, removendo, da solução, os sólidos em suspensão. Cal é o termo aplicado a diferentes combinações de cálcio e oxigênio, tais como CaO e Ca(OH)₂, podendo conter

também magnésio em sua formulação. A cal pode causar o aumento do pH do efluente até valores superiores a 9,5, sendo que neste pH inicia-se a precipitação do $Mg(OH)_2$. Esse composto forma um precipitado gelatinoso responsável pela remoção de muitos sólidos coloidais durante a sedimentação. A cal reage também com os ortofosfatos presente no efluente, causando a precipitação do seguinte composto: $Ca_5OH(PO_4)_3$.

A quantidade de cal a ser adicionada ao sistema depende basicamente da alcalinidade do efluente, não sendo influenciada pelo teor de sólidos presentes.

- Sais de ferro e alumínio

O alumínio e o ferro são coagulantes de uso bastante difundido para o tratamento de efluentes. Eles são adicionados sob a forma de sulfato de alumínio aquoso ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$) e cloreto férrico ($FeCl_3$) e formam compostos com a água gerando outros compostos, tais como $Al(H_2O)_6^{3+}$ e $Fe(H_2O)_6^{3+}$ que perdem prótons através da hidrólise a fim de assumir cargas positivas ou negativas.

Quando quantidade de sulfato de alumínio ou cloreto férrico adicionado ao sistema excede a solubilidade limite do metal hidróxido, este precipita através da formação de grandes complexos que se separam da solução. Assim, a concentração de alumínio ou ferro necessária para a desestabilização dos colóides é sempre maior que a solubilidade do metal hidróxido. Acredita-se que estes complexos sejam compostos intermediários envolvidos na transformação dos sais solúveis em hidróxidos insolúveis precipitados. Uma vez que estes complexos encontram-se adsorvidos nas partículas coloidais, a quantidade de sais de alumínio ou ferro necessários para produzir a coagulação depende, diretamente, da quantidade de colóides inicialmente presentes.

Estes agentes são particularmente sensíveis ao pH e à alcalinidade do sistema. Além disso, o elevado volume de lodo produzido com a adição destes agentes pode ser considerado uma desvantagem em relação ao uso dos polieletrólitos.

- Polieletrólitos

Os polieletrólitos constituem-se de grandes moléculas orgânicas solúveis em água, carregadas ionicamente, formadas por diversos monômeros repetidos sob a forma de cadeias poliméricas; quando esses grupos se dissociam, o polímero se torna um macro-íon que pode ser classificado em catiônico, aniônico ou não iônico, dependendo de sua carga residual (positiva, negativa ou nula).

A configuração da molécula polimérica depende do número de sítios de carga existentes ao longo da cadeia, do grau de ionização dos sítios e da força iônica da solução.

Polímeros catiônicos são comumente utilizados para a remoção de colóides de carga negativa através da ligação destes com a cadeia polimérica através de forças eletrostáticas. Estes polímeros atuam como agentes desestabilizadores tanto pela neutralização da carga dos colóides como pela formação de pontes (ou ambos, simultaneamente). Uma vez que existe uma força de atração devido à carga das partículas coloidais e do polímero, a massa molecular dos polímeros catiônicos necessária para uma desestabilização efetiva é menor, quando comparada aos outros polímeros. Ainda assim, polímeros aniônicos e não iônicos também podem ser utilizados para coagular colóides de carga negativa.

Uma vez que os colóides se aderem a sítios específicos da cadeia polimérica, há uma relação direta entre a dosagem ótima de polímero e a concentração de colóide; uma overdose de qualquer polieletrólito pode vir a tornar o colóide novamente estável.

Segundo SCHNEIDER (1991), a utilização de polímeros é uma excelente opção para a otimização da etapa de sedimentação, pois estes são responsáveis pela formação de flocos mais resistentes e taxas mais elevadas de sedimentação.

- Agente químico a base de sílica

Um novo produto comercial, a base de sílica, vem sendo utilizado com sucesso na otimização da etapa de coagulação / floculação dos sistemas de tratamento de água e efluentes industriais. O produto atua juntamente com polímeros comumente utilizados nestas etapas melhorando não somente a qualidade do efluente, mas, também, do lodo removido.

O produto consiste em uma solução amórfica de um microgel de dióxido de silício (~ 1% SiO₂ em água), cuja composição química é semelhante à areia. Os microgéis de sílica são compostos por esferas de dióxido de silício de 1 a 2 nm de diâmetro agrupadas em estruturas tridimensionais semelhantes à apresentada na Figura 2.1 e o tamanho médio destes microgéis pode variar entre 50 e 100 nm, dependendo de sua aplicação.

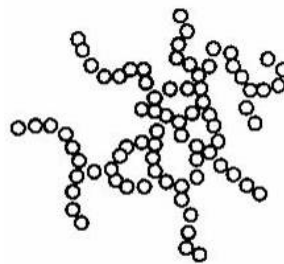


Figura 2.1: Estrutura física do microgel de sílica (DUPONT, 2006).

A superfície das esferas de sílica é coberta por grupos hidroxis, que interagem quimicamente com as partículas carregadas eletricamente dos componentes suspensos do efluente (proteínas, óleos e gorduras), removendo-as. Essa estrutura, adicionalmente, torna-se

altamente reativa em função de sua elevada área superficial (a sílica apresenta uma área superficial específica em torno de $1.200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de sílica).

Dentre as aplicações mais comuns deste novo agente químico, pode-se citar o tratamento de efluentes provenientes de aviários e frigoríficos, nos quais taxas de remoções em torno de 50% de DBO e de 80 a 90% de sólidos são comumente obtidas com a utilização do mesmo. Novas aplicações deste produto, entretanto, têm sido estudadas, incluindo seu uso no tratamento de esgotos sanitários.

No tratamento de efluentes de aviários, o produto é utilizado em conjunto com um polímero catiônico, melhorando significativamente a remoção de proteínas suspensas e dissolvidas, óleos e gorduras.

No tratamento de esgotos sanitários, o produto pode ser utilizado com coagulantes catiônicos a fim de otimizar a remoção dos materiais particulados e do carbono orgânico total, reduzindo, por consequência, a produção dos trihalometanos (THM), provenientes do uso dos compostos clorados como agente desinfetante.

Além disso, o uso do microgel de sílica aumenta, significativamente, o tamanho dos flocos formados na etapa de precipitação química (quando comparado aos flocos formados a partir do uso de agentes químicos convencionais), otimizando as etapas posteriores de remoção dos sólidos e melhorando a qualidade do lodo removido (DUPONT, 2006).

2.3.4 SEPARAÇÃO SÓLIDO / LÍQUIDO

Nos sistemas de tratamento de água e efluentes, os processos de separação sólido/líquido incluem as operações de sedimentação, flotação peneiramento e filtração.

A seleção do processo mais indicado em cada tipo de sistema, ou da combinação destes, depende das características dos sólidos a ser separados, da concentração dos mesmos e da qualidade final requerida para o clarificado.

A seguir, nas seções 2.3.5 e 2.3.6, os processos de flotação e sedimentação serão tratados mais detidamente.

2.3.5 FLOTAÇÃO

A flotação é uma Operação Unitária na qual os sólidos são levados à superfície do líquido através da aderência das partículas sólidas a diminutas bolhas de gás; o gás mais utilizado é o ar atmosférico. As bolhas, ao se aderirem à superfície das partículas sólidas na fase dispersa, tornam a densidade específica destas partículas menor que a da água. Além disso, no caso da existência de flocos, o ar fica retido nos pequenos intervalos existentes entre as partículas formadoras dos flocos, também diminuindo a densidade destes. Essa ação do ar aumenta a força de empuxo atuante sobre as partículas, o que faz com que estas sejam

carreadas para a superfície do líquido. Uma vez na superfície, o material sólido é removido através de raspagem manual ou mecânica.

O uso desta Operação Unitária nos diferentes sistemas de tratamento de efluente visa os seguintes objetivos: redução da DQO e DBO do efluente, separação de partículas coloidais, finas e ultrafinas, remoção ou recuperação de íons, complexos, quelatos macromoléculas e tensoativos e/ou separação de óleos e compostos orgânicos (FÉRIS, 2001).

Existem diferentes técnicas de flotação, as quais se diferenciam pela forma como as bolhas são geradas e pelo diâmetro da bolha. O mais simples deles denomina-se de flotação por ar disperso e, neste processo, a aeração se dá na pressão atmosférica; as bolhas de ar (0,5 – 1 mm) são formadas mecanicamente por meio de um rotor. A utilização da aeração direta, por curtos períodos de tempo, entretanto, não é muito efetiva na separação dos sólidos.

O tipo mais comum de processo flotativo, entretanto, denomina-se de flotação por ar dissolvido (FAD). Neste processo, a geração das bolhas se dá através da injeção do ar numa corrente pressurizada de líquido, seguido pela diminuição desta pressão até a pressão atmosférica através da utilização de aparelhos redutores de pressão (válvulas agulha, placas com orifícios simples e múltiplos e placas em série com orifícios alternados). Este método destaca-se pela produção de bolhas de pequeno diâmetro (0,05 – 0,1 mm) e por sua ampla aplicação industrial, em função de sua alta capacidade, viabilidade econômica e eficiência.

Os principais componentes de um sistema de FAD são a bomba de pressurização, o suplemento de ar, o tanque de retenção e a unidade de flotação. As etapas fundamentais da FAD, por sua vez, são a dissolução do ar na água, a formação das microbolhas e a adesão bolha/partícula. O efluente a ser tratado entra no sistema de flotação, pressurizado com ar, dentro do tanque de retenção; essa mistura é, então, liberada para a unidade de flotação onde diminutas bolhas vão se formando e se aderindo aos sólidos presentes no efluente; estes sólidos aderidos às bolhas flutam até a superfície do líquido, onde são recolhidos pelas pás raspadoras de superfície.

Para efluentes cujos flocos são fracos, o sistema de flotação pode operar com um sistema de reciclo de efluente clarificado, a fim de evitar a ação de cisalhamento da bomba pressurizadora. Neste caso, uma parte do efluente clarificado retorna ao tanque de retenção e entra em contato com o ar pressurizado. O efluente recirculado, contendo o ar dissolvido é misturado, então, com o efluente a ser tratado na entrada da unidade de flotação.

A concentração do ar dissolvido depende da pressão do ar no tanque de retenção. Na maioria das vezes, quanto maior a pressão do ar, mais eficiente é a remoção dos sólidos; pressões excessivas, entretanto, podem causar o rompimento dos flocos. Assim, as pressões normalmente utilizadas encontram-se na faixa entre 300 e 650 kPa. Altas taxas de reciclo também aumentam a quantidade de ar dissolvido e reduzem a interferência entre as partículas

no tanque de flotação através da diluição da alimentação. Taxas de reciclo entre 20 e 150% são comumente utilizadas.

O tamanho das bolhas de ar geradas no processo de FAD desempenha papel fundamental na eficiência deste. Isso se dá, pois bolhas de pequeno tamanho são mais facilmente envolvidas pelos flocos por permitirem a formação de ângulos de contato. A menor velocidade de ascensão destas pequenas bolhas propicia um maior tempo de residência das mesmas na unidade flotativa, tornando maiores as chances destas bolhas de aderirem-se aos flocos, e diminui a probabilidade destas bolhas romperem flocos já formados durante sua ascensão (FÉRIS, 2001).

Existem, ainda, outras técnicas de flotação, tais como a eletroflotação (soluções aquosas diluídas sofrem eletrólise, formando bolhas de H_2 e O_2 de 0,01 a 0,04 mm de diâmetro), a flotação em coluna (meios porosos promovem a aeração da solução, bolhas com diâmetro entre 0,2 – 1 mm), a flotação centrífuga (injeção de ar ou sucção em célula cilíndrica originam as bolhas, cujos diâmetros encontram-se entre 0,1 e 1 mm) e a flotação a jato (aeração de um tubo descendente por sucção utilizando um sistema constritor de fluxo, bolhas com diâmetro entre 0,1 e 0,8 mm) (FÉRIS, 2001).

No tratamento de efluentes, a flotação é utilizada principalmente para a remoção de sólidos suspensos e para a concentração do lodo biológico. A principal vantagem deste processo sobre a sedimentação é a possibilidade de separação completa e mais rápida de partículas muito pequenas ou muito leves que sedimentam muito lentamente pela força da gravidade. Em sistemas compostos por sólidos que tendem à flotação, a implementação deste processo pode reduzir significativamente o tempo necessário para a clarificação do efluente.

Semelhantemente à operação de sedimentação, entretanto, esta operação também requer, na grande maioria das vezes, etapas prévias de coagulação e floculação com a adição de agentes químicos a fim de otimizar a eficiência do processo. Os agentes químicos adicionados no processo de flotação são praticamente os mesmos utilizados nos demais processos de separação sólido/líquido, mas, neste caso, estes agentes atuam na formação de uma superfície ou de uma estrutura capaz de facilitar a atração e a absorção das bolhas de ar.

2.3.6 SEDIMENTAÇÃO

A sedimentação é o processo de separação sólido-líquido mais utilizado nas estações de tratamento de efluentes e se baseia na separação da matéria sólida, contida no efluente, da sua fração líquida, pela diferença de densidade existente entre as fases. Assim, sedimentação é a Operação Unitária na qual os sólidos presentes no efluente líquido são removidos através de uma força de atração: na sedimentação gravitacional, por exemplo, os sólidos são removidos através da força gravitacional.

Nos sistemas de tratamento de água, a sedimentação é utilizada para remover eficientemente as partículas sedimentáveis e as impurezas coaguladas, floculadas ou precipitadas. Nos processos de tratamento de efluentes, a sedimentação pode ser utilizada, no tratamento primário, para a remoção de uma grande variedade de sólidos orgânicos e inorgânicos de pequena dimensão presentes no efluente bruto, para a remoção dos flocos biológicos formados no tratamento secundário ou para a remoção de flocos químicos, quando o processo de coagulação química é utilizado.

Na maioria dos casos, o objetivo principal é a obtenção de um efluente clarificado, mas a obtenção de um lodo com uma concentração de sólidos apropriada para seu posterior tratamento e deposição também é desejável. Se bem projetado e operado, um tanque de sedimentação primária deve remover de 50 a 70% dos sólidos suspensos e de 25 a 40% da DBO. Para tanto, a altura do sedimentador deve ser suficiente para a correta acomodação das pás raspadoras de superfície e fundo, para que a retirada dos sólidos sedimentados se dê de forma contínua. Além disso, o dimensionamento da área deve ser adequado de forma a garantir a perfeita separação e a acomodação dos sólidos já sedimentados.

Os tipos de sedimentadores variam conforme sua finalidade: clarificação ou espessamento. Ambos são semelhantes entre si, mas os destinados ao espessamento possuem uma estrutura mais robusta, por lidarem com uma maior concentração de sólidos (SCHNEIDER, 1991). Dentre os equipamentos mais comuns, podem-se citar os retangulares e os circulares.

O sedimentador retangular consiste em uma caixa retangular tanto no plano, como na seção transversal. No plano, seu comprimento pode variar de duas a quatro vezes sua largura. O comprimento também varia entre 10 e 20 vezes sua profundidade; esta, por sua vez, pode variar entre 2 e 6 m. O efluente entra no equipamento por uma extremidade e escoar através de todo o comprimento até a extremidade oposta. Os sólidos que sedimentam ao fundo do equipamento são removidos continuamente através da raspagem realizada por pás raspadoras de fundo. O efluente clarificado é coletado na parte superior do equipamento.

Sedimentadores circulares são equipamentos circulares no plano, cujo diâmetro máximo fica em torno de 30 m e cujo fundo, na maioria das vezes, se apresenta na forma cônica. Nestes equipamentos, a alimentação se dá pelo centro e o fluido escoar radialmente – e lentamente – na direção das paredes do sedimentador, a fim de que o tempo de deslocamento seja suficiente para a total sedimentação das partículas sólidas. Estas são removidas do fundo do tanque por pás raspadoras que as enviam ao coletor situado no centro da base do tanque. O efluente clarificado é coletado na parte superior do sedimentador.

A Figura 2.2 apresenta um desenho esquemático de um corte transversal de um sedimentador circular de fundo cônico. Nesta figura, é possível de se observar o sistema de alimentação central, as pás raspadoras de superfície e fundo e o sistema de coleta das partículas sedimentadas.

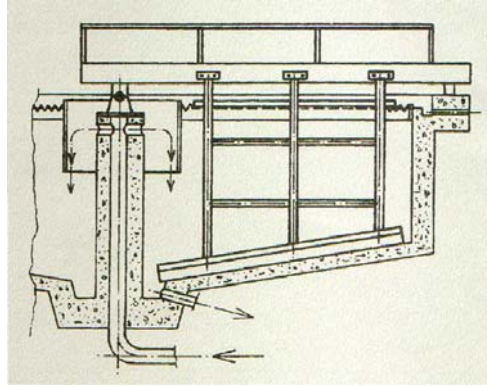


Figura 2.2: Desenho esquemático de um sedimentador de fundo cônico (XCEL EQUIPAMENTOS LTDA, 1998).

Outro tipo de sedimentador utilizado em alguns sistemas de tratamento de efluentes é o sedimentador lamelar. Este é um equipamento de fluxo ascendente que permite um maior contato entre as partículas e proporciona uma melhor agregação dos sólidos, tornando possível uma menor área superficial (SCHNEIDER, 1991). A Figura 2.3 apresenta um desenho esquemático de seu funcionamento.

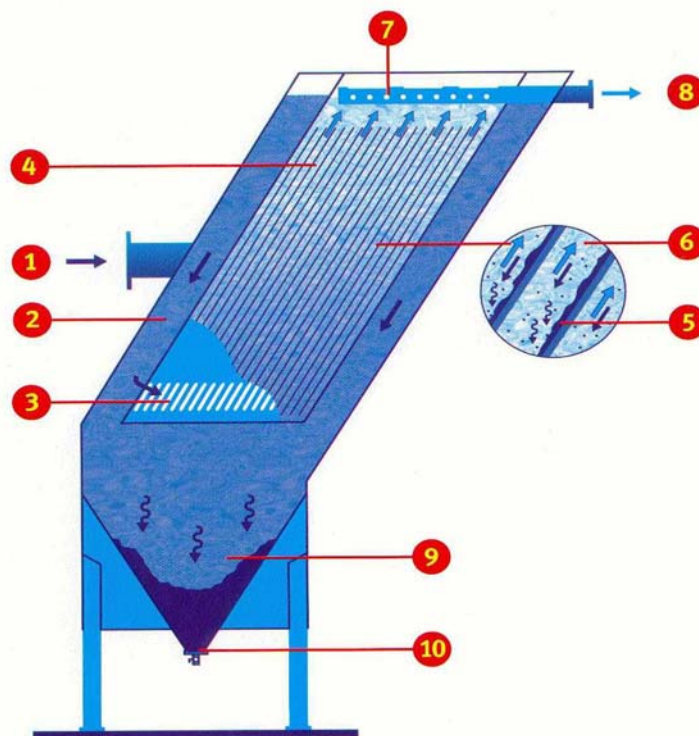


Figura 2.3: Desenho esquemático de um sedimentador do tipo lamelar (ASTRACO, 1999).

Pode-se observar que, neste tipo de equipamento, o afluente, contendo os sólidos suspensos, entra pelo compartimento de alimentação (1), flui até a parte inferior (2) e entra no sistema de placas paralelas, através dos orifícios situados na parte inferior do sistema (3); o sistema de placas paralelas consiste de várias placas lisas, posicionadas de forma paralela, formando certo ângulo com a vertical (4). Durante o transporte laminar ascendente do

afluente (6), os sólidos aderem-se às placas (5) e o efluente clarificado deixa o sistema através do sistema coletor (7) e, posteriormente, pelo canal de saída (8). O lodo aderido às placas (5) descende em contra-corrente ao afluente. O afluente que entra no sedimentador promove o desprendimento do lodo arrastando-o para baixo e impedindo a obstrução do espaço entre as placas. Os sólidos deixam o sistema pelo coletor situado na parte inferior do sedimentador (9). A configuração do sistema de descarga garante a saída homogênea de lodo (10). O design especial deste sistema promove sedimentações de alta eficiência (ASTRACO, 1999).

2.4 TRATAMENTO SECUNDÁRIO DE EFLUENTES

Conforme comentado anteriormente, o tratamento secundário de efluentes relaciona-se à decomposição biológica dos compostos orgânicos e dos sólidos suspensos presentes nos efluentes, envolvendo os tratamentos biológicos aeróbios e anaeróbios. Esta seção, entretanto, dará ênfase, apenas, ao sistema anaeróbio de tratamento de efluentes, uma vez que o sistema aeróbio não será abordado no desenvolvimento deste trabalho.

Um breve histórico do desenvolvimento dos processos anaeróbios para o tratamento de efluentes envolve a realização de inúmeros estudos durante as décadas de 20 e 30 que levaram a um melhor entendimento dos aspectos microbiológicos, bioquímicos, termodinâmicos e cinéticos dos processos anaeróbios. A primeira planta de tratamento anaeróbio para o tratamento de efluentes industriais foi construída em 1929, na Dinamarca, para o tratamento de efluentes da produção de leveduras, mas o seu desenvolvimento, entretanto, foi bastante lento. Algum avanço no desenvolvimento desta tecnologia foi notado apenas a partir da década de 50, mas foi a partir da introdução dos reatores UASB (upflow anaerobic sludge blanket), por volta de 1980, que os processos anaeróbios passaram a se desenvolver mais significativamente (CAMPOS, 1999; FÖRSTNER *et al.*, 1997).

A digestão anaeróbia é um processo biológico que envolve a decomposição da matéria orgânica e inorgânica, por diferentes microrganismos, na ausência de oxigênio. Essa decomposição se dá por diversas reações bioquímicas, cujos produtos finais são o biogás e uma pequena quantidade de lodo excedente; da quantidade total de DQO afluente, 75 a 85% é transformada em biogás (CH_4 , CO_2 e pequenas quantidades de H_2S e H_2), 5 a 10% em lodo excedente e 10 a 15% permanece no efluente (NETO, 1992; TORPY, 1988).

Dentro deste contexto situam-se as principais vantagens dos sistemas anaeróbios que são o reduzido consumo de energia por unidade de matéria orgânica removida (ou seja, a redução do custo operacional por este não necessitar de equipamentos de aeração), a baixa produção de lodo e a geração de biogás.

A baixa produção de lodo se dá devido ao lento crescimento dos microrganismos anaeróbios: com baixas taxas de crescimento, a fim de que uma adequada estabilização do efluente possa ocorrer, um tempo de retenção relativamente longo no biodigestor torna-se

necessário. O lento crescimento dos microrganismos, contudo, significa que apenas uma pequena parte da matéria orgânica degradável do despejo será transformada em novas células, o que explica a formação de baixas concentrações de lodo nos reatores anaeróbios.

A geração de biogás ocorre devido à ação das bactérias metanogênicas que são capazes de converter a maior parte da matéria orgânica em metano e gás carbônico (biogás) que pode ser recuperado e utilizado na geração de energia elétrica ou como fonte de calor em caldeiras. A operação de processos anaeróbios pode ser considerada, portanto, barata e geradora de um gás de considerável valor. Estes processos são especialmente favoráveis nos casos de efluentes de alta carga orgânica, cujo tratamento aeróbio resultaria em um elevado gasto energético e em uma maior produção de lodo.

Outras vantagens apresentadas pelos sistemas anaeróbios são: menor necessidade de nutrientes, reatores de menor volume e, conseqüentemente, ocupação de menor área industrial (os reatores anaeróbios possibilitam a aplicação de altas cargas em condições favoráveis de conversão devido à alta concentração de microrganismos presente e à inexistência da limitação apresentada pelos reatores aeróbios em relação à taxa de transferência de oxigênio) e a possibilidade de funcionar adequadamente mesmo após longos períodos de interrupção (RISCHBIETER, 1996; TORPY, 1988; CAMPOS, 1999).

Além disso, o sistema anaeróbio mostra-se bastante eficiente na remoção de determinados nutrientes e, devido aos altos custos normalmente associados à remoção destes por sistemas aeróbios convencionais, a digestão anaeróbia passa a ser uma boa alternativa de tratamento, uma vez que se pode concentrar em uma única unidade a remoção da matéria orgânica e de nutrientes, tais como o fósforo (SOUZA *et al.*, 1997).

Dentre as principais desvantagens dos sistemas anaeróbios estão o longo período de partida (se não há disponibilidade de inóculo adequado), os longos tempos de detenção requeridos, a sensibilidade às variações de parâmetros tais como pH, temperatura e alcalinidade que exige um eficiente controle do processo, a sensibilidade dos microrganismos à toxicidade de alguns compostos, a possível emissão de odores ofensivos e a maior dificuldade em sedimentar a biomassa anaeróbia (em relação à biomassa formada no processo de lodo ativado) que acarreta maior custo na etapa de clarificação. Outra desvantagem é a necessidade de um tratamento posterior, uma vez que a eficiência atingida por este processo beira os 90% de remoção da carga orgânica.

Nas seções seguintes, baseados nos trabalhos de TORPY (1988); NETO (1992); LETTINGA (1994); BEAL (1995); RISCHBIETER (1996); FÖRSTNER *et al.* (1997); CAMPOS (1999) e SEGATTO (2002) serão apresentadas informações relevantes relacionadas aos sistemas anaeróbios de tratamento de efluentes: a seção 2.4.1 apresenta questões relacionadas à bioquímica e a microbiologia dos processos anaeróbios, na seção 2.4.2 são apresentados os principais parâmetros de controle da digestão anaeróbia, os quais estão diretamente

relacionados com os distúrbios operacionais mais comuns, apresentados na seção 2.4.3. Por fim na seção 2.4.4 são apresentados os sistemas mais usados de tratamento anaeróbio de efluentes.

2.4.1 BIOQUÍMICA E MICROBIOLOGIA DOS PROCESSOS ANAERÓBIOS

As conversões biológicas são de vital importância nos sistemas de tratamento biológico de efluentes e envolvem o crescimento biológico, a hidrólise e a morte dos microrganismos. Além desses, pode-se incluir também a adsorção que também exerce influência no processo.

O problema crucial da maioria das conversões biológicas é que apenas uma determinada porção do material a ser tratado, ou removido, durante o processo encontra-se imediatamente acessível para a ação dos microrganismos.

Assume-se, nos processos de tratamento biológico de efluentes, que as bactérias são capazes de utilizar apenas moléculas simples e de tamanho reduzido para seu crescimento. Dentre as substâncias capazes de serem utilizadas podem-se citar o ácido acético, o etanol, o metanol, os ácidos propiônicos, a glicose, o amônio, o nitrito, entre outras.

O processo de hidrólise é responsável pela conversão de moléculas grandes em moléculas menores, passíveis de serem utilizadas pelos microrganismos. Este processo é, na grande maioria das vezes, mais lento que o processo de crescimento dos microrganismos. Assim, em termos de taxa de reação, a hidrólise se caracteriza, normalmente, pela etapa limitante de um processo biológico de tratamento de efluentes.

Em relação à etapa de morte dos microrganismos, sabe-se que as bactérias vivas apresentam certa taxa de mortalidade que é essencial para a conversão das substâncias presentes nos sistema de tratamento biológico. A morte dos microrganismos não altera a quantidade de substâncias no meio, mas implica na adição de mais material de lenta degradação no sistema. Este material será hidrolisado, possibilitando, novamente, o crescimento de novos microrganismos e, por conseqüência, o consumo de oxigênio e nitrato.

A digestão anaeróbia é um processo altamente complexo tanto do ponto de vista bioquímico como do ponto de vista microbiológico; ela é composta por várias reações sequenciais (nas quais não estão presentes nem oxigênio nem nitrato), cada uma com sua população bacteriana específica que vive, normalmente, em uma relação simbiótica. Trata-se, portanto, de um processo natural baseado no ciclo anaeróbio do carbono, pelo qual é possível transformar a matéria orgânica em biomassa e compostos inorgânicos – na grande maioria voláteis, tais como CO_2 , NH_3 , H_2S e N_2 – na ausência de oxigênio.

Para se ter uma idéia da complexidade do processo de conversão anaeróbia do material orgânico em metano, sabe-se que neste estão envolvidas seis etapas distintas. Estas

etapas são apresentadas, esquematicamente, na Figura 2.4, na qual podem ser observadas: (I) a hidrólise de biopolímeros (proteínas, carboidratos e lipídios), (II) a fermentação de aminoácidos e açúcares, (III) a oxidação anaeróbia de ácidos graxos de cadeia longa e álcoois, (IV) a oxidação anaeróbia de produtos intermediários, (V) a conversão de acetato em metano e, por fim, (VI) a conversão de hidrogênio em metano.

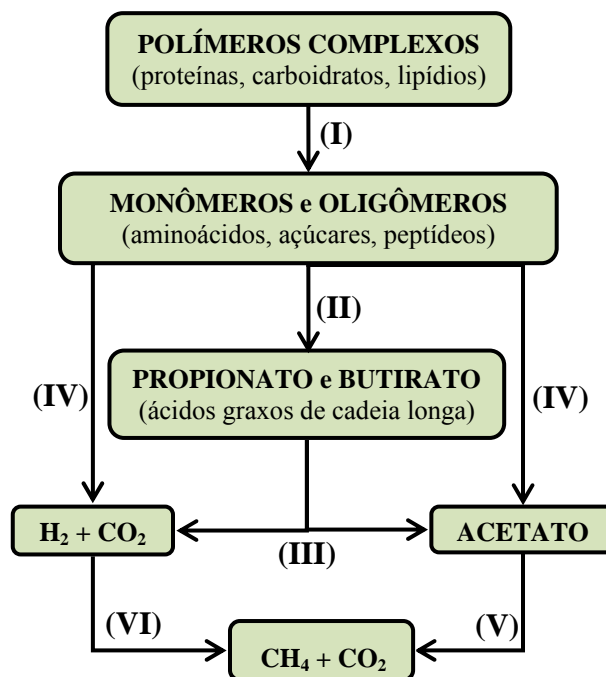


Figura 2.4: Natureza multifásica da digestão anaeróbia (WILKIE e COLLERAN, 1988).

Nesta figura, a etapa (I) (hidrólise dos biopolímeros) constitui-se de uma etapa enzimática; as demais etapas (acidogênese, acetogênese e metanogênese) constituem-se de etapas biológicas. Em cada uma destas etapas atuam grupos de bactérias específicos (bactérias hidrolíticas, acetogênicas e metanogênicas) que podem ser mesofílicas ou termofílicas e apresentarem-se sob diversas formas. Os microrganismos envolvidos no processo de digestão anaeróbia podem, ainda, ser divididos entre bactérias que produzem ácidos e que produzem metano. A Tabela 2.1 apresenta a divisão dos microrganismos nestes dois sub-grupos.

Tabela 2.1: Divisão dos microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia.

Etapa	Nome	Substrato	Produto final
Produção ácida	Bactérias produtoras de ácido	Carboidratos	Ácido butírico
		Aminoácidos Lipídios	Ácido propiônico
Produção de Metano	Bactérias acetoclásticas	Ácido acético	Metano Dióxido de carbono
	Bactérias metanogênicas	Hidrogênio Dióxido de carbono	Metano

Fonte: FÖRSTNER et al. (1997).

Cada uma das etapas do processo de digestão anaeróbia, com seus respectivos grupos de bactérias, é apresentada a seguir.

2.4.1.1 Hidrólise

A etapa inicial da digestão anaeróbia é responsável pela conversão do material orgânico particulado em compostos dissolvidos de menor massa molar através da ação de exo-enzimas excretadas pelas bactérias fermentativas. As moléculas orgânicas insolúveis são, inicialmente, convertidas em grandes moléculas orgânicas solúveis que, por sua vez, são reduzidas em tamanho para facilitar o transporte através da membrana celular:

- as proteínas são degradadas por meio de polipeptídios para formar aminoácidos;
- os carboidratos são convertidos a açúcares solúveis (mono e dissacarídeos);
- os lipídios são degradados em ácidos graxos de cadeia longa e glicerina.

Diversos fatores afetam a hidrólise, fazendo com que determinados substratos sejam degradados mais rapidamente que outros. A composição da massa particulada (teor de lipídios, proteínas e carboidratos) e sua relação superfície/volume são determinantes. Além disso, a taxa de hidrólise também é dependente do microrganismo e/ou da enzima envolvida.

Esta etapa pode ser considerada, na maioria dos casos, como limitante de todo o processo de digestão anaeróbia, ou seja, a velocidade da conversão do material orgânico complexo em biogás é limitada pela velocidade da etapa inicial de hidrólise.

- **Hidrólise de Proteínas**

As proteínas são hidrolisadas por enzimas extracelulares (proteases e peptidases) em substratos solúveis como polipeptídios, oligopeptídios e aminoácidos. A partir daí, estas unidades, desde que possam penetrar na parede celular das bactérias, podem ser metabolizadas. A utilização destas sub-unidades protéicas é característica de muitas bactérias, porém a atividade hidrolítica (protease) é restrita a um número pequeno destas.

Fatores tais como a solubilidade, o tipo do grupo funcional, a estrutura terciária e o pH afetam a taxa de degradação das proteínas.

- **Hidrólise de Carboidratos**

Enzimas extracelulares (celulase, amilase, hemicelulase e xilanase) são responsáveis pela hidrólise dos carboidratos a polissacarídeos, oligossacarídeos, glucose, hexoses e pentoses.

Semelhantemente ao processo de hidrólise das proteínas, fatores como pH, solubilidade, estrutura molecular e a razão superfície/volume também afetam a taxa de degradação dos carboidratos. Em relação à taxa aparente de hidrólise, entretanto, a dos

carboidratos, excetuando-se a hidrólise da celulose, se mostra mais alta, quando comparada com a taxa de hidrólise de proteínas e lipídios.

- Hidrólise de lipídios

Os lipídios são os biopolímeros mais lentamente hidrolisados em um reator anaeróbio e, na maioria das vezes, o desaparecimento destes ocorre devido, apenas, à adsorção dos compostos na biomassa ou precipitação destes com cálcio, resultando em uma falsa taxa de hidrólise.

A hidrólise dos lipídios mais simples (ésteres contendo C, H e O) resulta somente em ácidos graxos e álcool. A hidrólise dos lipídios complexos, por sua vez, inicia-se através de uma quebra inicial de gorduras pela enzima lipase e ocorre de acordo com a cinética de saturação do tipo de Monod.

2.4.1.2 Acidogênese

Na etapa de fermentação acidogênica ocorre a absorção dos compostos dissolvidos, gerados na etapa anterior, pelas células das bactérias fermentativas. Estas são, em sua maioria, anaeróbias obrigatórias, mas algumas espécies facultativas, capazes de metabolizar o material orgânico na presença de oxigênio, também estão presentes.

Após a acidogênese, os compostos absorvidos são excretados como substâncias orgânicas simples, tais como ácidos orgânicos voláteis de cadeia curta, alcoóis e compostos minerais (CO_2 , H_2 , NH_3 , H_2S , entre outros). Os tipos de produtos excretados dependem da natureza da cultura e das condições ambientais do reator.

Na fermentação de monossacarídeos e aminoácidos, cada aminoácido é hidrolisado através de uma rota específica e convertido, principalmente, em vários ácidos orgânicos voláteis. Qualquer produção de H_2 durante a fermentação é originada através da dehidrogenação do piruvato. Os produtos resultantes, além da biomassa, são propionatos, butiratos, acetatos, hidrogênio e gás carbônico.

A fermentação dos aminoácidos produzidos na hidrólise de proteínas é rápida, sendo esta última, como dito anteriormente, a etapa limitante do processo.

A hidrólise completa dos açúcares, por sua vez, se dá rapidamente, variando um pouco em função da afinidade microrganismo-substrato. Os produtos resultantes deste processo são, principalmente, o etanol, o acetato, H_2 e CO_2 .

2.4.1.3 Acetogênese

Nesta etapa ocorre a conversão dos produtos da acidogênese em compostos que formam os substratos para a produção de metano: acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. Acredita-se que o butirato seja degradado semelhantemente aos ácidos graxos superiores. O

propionato, por sua vez, é degradado a acetato, CO₂ e H₂ através da seguinte reação estequiométrica (KASPAR e WUHRMANN, 1978 *apud* BEAL, 1995).



2.4.1.4 *Metanogênese*

A última etapa da digestão anaeróbia pode ocorrer através da ação de dois grupos distintos de bactérias, ambos estritamente anaeróbios:

- bactérias metanogênicas acetotróficas (a partir da redução de ácido acético)



- bactérias metanogênicas hidrogenotróficas (a partir da redução de dióxido de carbono).



As bactérias metanogênicas acetotróficas geralmente limitam a velocidade de conversão do material orgânico complexo em metano, uma vez que sua taxa de crescimento é menor que a das bactérias metanogênicas hidrogenotróficas.

O principal substrato utilizado pelas bactérias metanogênicas é o acetato, responsável por 65 a 70% da produção de metano. A oxidação de um mol de metano em CO₂ e H₂O requer dois moles de oxigênio; assim, cada 16 g de metano produzido durante a metanogênese indica a remoção de 64 g de DQO do efluente.

O grupo de bactérias facultativas e anaeróbias responsável pela fase de fermentação ácida (acidogênese) possui uma taxa de crescimento e desenvolvimento muito maior do que as bactérias responsáveis pela metanogênese, fazendo com que esta ocorra, portanto, mais lentamente que a primeira.

Diversos autores estudaram, experimentalmente, as diferentes fases da digestão anaeróbia. JUNIOR e CEREDA (1996) estudaram a influência do tempo de retenção hidráulico (TRH, de 5, 4, 3, 2 e 1 dias) sobre a fase acidogênica da digestão anaeróbia de manipueira, resíduo líquido proveniente da industrialização da mandioca. Para tanto, os autores utilizaram um reator de bancada de 6 L de volume, de mistura completa, a 35 °C, com pH entre 5,5 e 6,0 e alimentado diariamente com uma carga orgânica entre 3.300 e 3.900 mgDQO.L⁻¹.dia⁻¹. Os autores concluíram que o TRH mais adequado para a fase acidogênica da digestão anaeróbia de manipueira era de 1 dia, devido à elevada produtividade de ácidos orgânicos voláteis (AOV) obtida para este valor.

GUERREIRO *et al.* (1999) estudaram as etapas anaeróbias de hidrólise e acidogênese no tratamento de um efluente de elevado teor de SST/SSV e elevado teor protéico, proveniente

da produção de derivados de peixe (30000 – 120000 mgDQO.L⁻¹; 5000 – 40000 mgSSV.L⁻¹; 10 – 30 g proteína.L⁻¹). Primeiramente, os autores avaliaram a importância da agitação contínua na degradação anaeróbia do efluente e puderam concluir que esta não é significativa a longo prazo, mas torna o processo mais rápido, otimizando a remoção dos SSV e a etapa de acidogênese. Assim, os testes de simulação das etapas de hidrólise e acidogênese foram realizados em dois reatores continuamente agitados (400 rpm), cada um com 0,54 L de volume útil, sob 37 e 55 °C de temperatura; os TRH utilizados foram de 48, 36, 24, 12 e 6 h. Em ambos os sistemas, sob todos TRH, nenhuma remoção significativa de DQO foi obtida, indicando a total predominância da acidogênese e não ocorrência da metanogênese. Este fato confirmou-se pela não produção de metano em todos os experimentos.

Neste trabalho os autores mostraram que a máxima remoção de SSV (58%) foi obtida com o reator operando a 55 °C e 24 h de TRH. No menor TRH (6 h), a remoção de SSV foi baixa (4 – 8%), indicando que, sob estas condições, a taxa de produção de enzimas hidrolíticas extracelulares é consideravelmente menor que a taxa de diluição. As taxas de remoção de proteína, bem como a eficiência de remoção deste composto, foram sempre maiores nos reatores operando a 55 °C; a máxima eficiência (%) foi obtida em TRH intermediários (24 – 36 h) enquanto que a máxima taxa (kg proteína.m⁻³.h⁻¹) foi obtida no TRH de 6 h. Esse resultado concordou com os anteriormente expostos por BREURE e VAN HANDEL (1985) que indicaram uma maior eficiência nas fases de hidrólise e acidificação das proteínas quanto maior a razão entre os teores de proteína e carboidrato do efluente.

BORJA *et al.* (2005) estudaram, em escala de bancada, o TRH ideal (entre 25, 20, 16,6, 15, 12 e 10 dias) para a fase de fermentação anaeróbia acidogênica do resíduo vegetal gerado na produção de óleo de oliva. Dentre os constituintes orgânicos, este resíduo possui cerca de 3% de açúcares, 1% de AOV e 1,5% de proteína; a DQO total era de 190.000 mg.L⁻¹ e os teores de SST e SSV do resíduo eram, respectivamente, 144.000 e 136.000 mg.L⁻¹. O reator utilizado para a simulação da fermentação anaeróbia acidogênica era de 1,5 L, magneticamente agitado e de temperatura controlada (35 °C). Os autores perceberam que, quanto maior o TRH, menores eram os valores de DQO e SSV do efluente que deixava o sistema e isso se deu devido à atividade das bactérias metanogênicas, também presentes no reator, que, em função dos elevados TRH utilizados, agiam transformando a matéria orgânica em gás metano.

Os referidos autores também determinaram que a máxima produção de AOV ocorreu com um TRH de 12 dias, entretanto, estes eram compostos, na sua maioria, pelos ácidos butírico e propiônico que podem ser prejudiciais a um segundo estágio de fermentação, onde a metanogênese deve predominar. A produção máxima de ácido acético (menos prejudicial à metanogênese) foi percebida com um TRH de 20 dias. Assim, os autores concluíram que o TRH ideal da fase anaeróbia acidogênica para o tratamento deste resíduo, nas condições estudadas deve situar-se entre 12 e 20 dias.

2.4.2 PARÂMETROS DE CONTROLE DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

Vários são os fatores que influenciam o desempenho de processos de digestão anaeróbia e nenhum parâmetro pode ser considerado isoladamente no monitoramento destes sistemas. Diversos parâmetros devem, portanto, ser analisados a fim de garantir o bom funcionamento do processo: a simples informação de aumento ou diminuição de determinado parâmetro, por exemplo, pode ser mais significativa que seu próprio valor absoluto.

A seguir, são apresentados os parâmetros de controle mais relevantes para os sistemas anaeróbios de tratamento de efluentes, bem como o tipo de influência que estes parâmetros exercem sobre o processo.

2.4.2.1 Temperatura

A temperatura (T) afeta os processos biológicos de diversas maneiras, podendo ser considerada como um dos fatores ambientais mais importantes na digestão anaeróbia. Ela atua na velocidade do metabolismo das bactérias, no equilíbrio iônico e na solubilidade dos substratos. Em geral, quanto menor a temperatura, menor a velocidade das reações e, portanto, maior o tempo necessário para a digestão anaeróbia (devido à menor atividade dos microrganismos).

Segundo VAN HAANDEL e LETTINGA (1994), a taxa de degradação anaeróbia decresce 11% por °C para temperaturas abaixo de 30 °C, podendo ser estimada através da seguinte equação:

$$R_T = R_{30} (1,11)^{T-30} \quad (2.1)$$

onde R_T e R_{30} são, respectivamente, a taxa em uma temperatura T qualquer e a taxa na temperatura de 30 °C.

Além disso, cada microrganismo cresce e se desenvolve em uma determinada faixa de temperatura – denominada faixa ótima de crescimento e desenvolvimento – e pode ser classificado em psicrófilo ($T < 15$ °C), mesófilo (20 °C $< T < 35$ °C) e termófilo ($T > 45$ °C). Uma vez fora da faixa ótima de temperatura do microrganismo envolvido, o processo poderá ser comprometido, podendo, até mesmo, ocorrer o extermínio de grande parte dos grupos de bactérias presentes no meio.

Entretanto, além de manter o reator na temperatura adequada, é muito importante que esta seja mantida constante, pois grandes oscilações provocam a perda de eficiência do processo e choques térmicos afetam diretamente e diferentemente os vários grupos de microrganismos presente na biomassa do reator anaeróbio.

Segundo SUNDSTROM e KLEI (1979), a diminuição da temperatura afeta mais as bactérias metanogênicas do que as acidogênicas.

2.4.2.2 pH

Este é um dos fatores mais importantes para um bom funcionamento do processo anaeróbio uma vez que ele afeta o equilíbrio entre as espécies e todo o sistema de degradação da digestão anaeróbia. O pH ótimo das bactérias acidogênicas encontra-se entre 5,8 e 6,2; o das metanogênicas, por sua vez, entre 7,0 e 7,2 sendo que estas últimas se mostram bem mais sensíveis a este parâmetro. Assim, um decréscimo no pH do sistema causa uma diminuição na taxa de metanogênese, prevalecendo a acidogênese. Para valores de pH inferiores a 6, a atividade das bactérias formadoras de metano cai rapidamente, interrompendo, completamente, sua atividade em um pH por volta de 5,5.

O controle do pH do sistema é muito importante durante todo o processo pois este pode ser afetado pelos próprios produtos formados nas diversas fases da digestão anaeróbia: CO₂ e os ácidos orgânicos voláteis de cadeia curta, tendem a baixar o pH do sistema, enquanto que cátions geradores de alcalinidade, tais como os íons de nitrogênio amoniacal provenientes da degradação de proteínas e o sódio originado da degradação de sabão tendem a aumentá-lo. Além disso, deve-se considerar que a ação microbiana também pode ser responsável pela alteração do pH do meio.

Um valor de pH próximo da neutralidade indica o bom andamento do processo; um decaimento do pH, por sua vez, indica a alteração de algum parâmetro, que deve ser corrigido imediatamente a fim de evitar a diminuição da atividade biológica do sistema. O controle exclusivo do pH, entretanto, não é suficiente para análise do andamento do processo e isso se dá por este se apresentar na forma de uma função logarítmica, não sendo, portanto, um indicador sensível do funcionamento do sistema.

2.4.2.3 Alcalinidade

Este parâmetro mede a capacidade de tamponamento do sistema, ou seja, o quanto o sistema vai ser resistente a mudanças de pH. Como já visto, as bactérias anaeróbias são muito sensíveis às alterações bruscas de pH e por isso da importância do controle deste parâmetro. Para que não ocorram mudanças bruscas de pH, a alcalinidade deve estar acima de 2.000 mg.L⁻¹ (NETO, 1992).

Os processos anaeróbios influenciam a alcalinidade do meio: a etapa ácida reduz a alcalinidade, enquanto que a etapa de produção de metano aumenta. O resultado final é uma pequena redução deste parâmetro. Quando o pH do afluente é muito baixo, o sistema não consegue produzir alcalinidade suficiente para neutralizar esta acidez, podendo ser necessária a adição de produtos alcalinos a fim de manter o pH do meio próximo a neutralidade.

2.4.2.4 Ácidos orgânicos voláteis (AOV)

O controle da concentração dos AOV – na maioria das vezes, acético, butírico e propiônico – compara a atividade das bactérias acidogênicas e metanogênicas: o acúmulo dos mesmos indica desequilíbrio do processo. A concentração mínima indicada é de 500 mg.L⁻¹ e

a máxima de 1000 mg.L⁻¹. Se a concentração exceder muito esse valor, uma predominância da acidogênese está ocorrendo, em detrimento da metanogênese. Isso pode ocorrer devido a algum desequilíbrio no sistema. Dentre as causas mais comuns, podem-se citar as sobrecargas orgânicas, hidráulicas (lavagem das bactérias) ou tóxicas (geralmente as bactérias metanogênicas são as mais afetadas), entre outros fatores (variação da temperatura e pH).

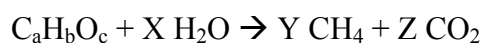
Além disso, a produção de AOV faz diminuir o pH do sistema, favorecendo, cada vez mais a acidogênese. Essa alteração do pH, entretanto, só ocorre após toda a alcalinidade do meio ser neutralizada pelos AOV, ou seja, para este diagnóstico, a medida isolada do pH apresenta-se ineficiente, uma vez que se manifesta tardiamente. Logo, a medida dos ácidos orgânicos voláteis, juntamente com a produção de gás, é a indicação mais imediata do andamento do sistema.

2.4.2.5 Produção e composição dos gases

Os gases produzidos durante a digestão anaeróbia consistem em metano, dióxido de carbono e hidrogênio, podendo conter, ainda, traços de hidrogênio livre e H₂S.

A geração de metano é, sem dúvida, o produto principal da digestão anaeróbia devido a duas razões. A primeira está relacionada ao fato de que, na maioria dos processos anaeróbios, 90 a 95% da DQO removida é convertida em biogás (sendo o restante responsável pela geração de lodo) e a segunda porque se estima que cerca de 50 a 80% do volume total de gás produzido pelo sistema seja metano. Surge aí a importância econômica do processo: a combustão do metano puro gera aproximadamente 9500 kcal.Nm⁻³ e este calor pode ser utilizado como combustível substituto do óleo queimado em caldeiras.

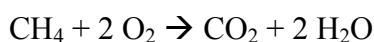
Quando a composição química do efluente é conhecida, uma estimativa da quantidade e da composição dos gases produzidos na digestão anaeróbia é possível através da seguinte formulação estequiométrica:



Estima-se que a concentração de dióxido de carbono presente no gás gerado durante a digestão anaeróbia seja entre 20 e 30%, dependendo da composição da matéria orgânica e das características do efluente.

A composição do gás produzido também é, entretanto, reflexo do equilíbrio ecológico no reator anaeróbio. Uma alta taxa de metanogênese gera uma elevada percentagem de gás metano e baixa percentagem de CO₂. Se esta, contudo, for parcialmente inibida, a percentagem de CO₂ produzida aumentará sensivelmente, indicando um aumento na acidificação. Uma concentração elevada de sulfato, sulfito ou tiosulfato na alimentação acarretará, provavelmente, em uma elevada percentagem de H₂S no biogás.

Para que um sistema seja considerado eficiente, sua taxa de conversão de DQO em biogás (fator de produção de gás) deve situar-se entre 0,35 e 0,45 m³ de CH₄ a 20°C por kg de DQO removida. Este valor pode ser obtido através de um balanço de DQO, uma vez que o metano gerado representa uma dada quantidade de DQO removida do sistema:



ou seja, 1 mol de CH₄ corresponde a 2 mol de O₂ e, portanto, 16 g de metano corresponde a 64 g de oxigênio (64 g de DQO). E o fator de conversão de DQO em metano pode ser estimado em 0,25 kgCH₄.kg DQO⁻¹. Desta forma, na temperatura de 25°C, este fator de conversão corresponde a 0,38 m³ de metano gerado por kg de DQO removido.

Pelo exposto, observa-se que o monitoramento da produção de biogás durante a digestão anaeróbia é um ótimo indicativo da condição em que o sistema está operando: uma redução drástica na produção de biogás indica a existência de problemas no sistema; a alta produção gasosa, por sua vez, indica que toda a matéria orgânica inicial foi degradada até o limite possível.

2.4.2.6 Remoção da matéria orgânica

Conforme comentado anteriormente, a DQO e a DBO são parâmetros que representam, indiretamente, o conteúdo de matéria orgânica de um resíduo. Na digestão anaeróbia, a análise destes parâmetros é importante para se estimar a eficiência do sistema, ou seja, para se estimar a quantidade de gás que poderá ser produzida a partir do conteúdo de matéria orgânica a ser digerido.

2.4.2.7 Sólidos Suspensos totais (SST) e voláteis (SSV):

Na digestão anaeróbia, a determinação dos teores de sólidos do efluente, além de indicar a qualidade e o potencial poluente do mesmo, é utilizada na determinação do volume de lodo biológico presente no interior do reator.

Segundo NETO (1992), considera-se adequado um valor de 0,8 para a razão entre os teores de SSV e SST presentes no interior do reator.

2.4.2.8 Nutrientes

Como comentado anteriormente, os microrganismos anaeróbios apresentam uma baixa taxa de crescimento e isso acarreta um menor requerimento nutricional. Dentre os nutrientes necessários, o nitrogênio (N) e fósforo (P) podem ser considerados essenciais para os processos biológicos.

Segundo SPEECE (1996), uma relação de 500:5:1 de DQO:N:P é suficiente para atender às necessidades de macronutrientes dos microrganismos anaeróbios. Além destes, alguns micronutrientes também podem ser considerados essenciais, são eles: o ferro, o cobalto, o níquel e o zinco.

2.4.2.9 Oxigênio

Para um processo estritamente anaeróbio – caso dos reatores metanogênicos – o oxigênio aparece como um composto tóxico em potencial, cuja presença pode causar instabilidade e perda de eficiência no reator.

O oxigênio dissolvido pode, entretanto, estar presente naturalmente em alguns efluentes, fazendo com que certa concentração deste seja alimentado ao reator metanogênico, representando perigo em potencial para o processo.

Alguns estudos, entretanto, mostram que ao menos alguns microrganismos metanogênicos apresentam certa tolerância à exposição ao oxigênio. A partida de reatores UASB obteve sucesso com lodo obtido de plantas de lodo ativado aeróbias, indicando a presença de bactérias anaeróbias em ambiente aeróbio. Uma hipótese foi formulada para a explicação da tolerância ao oxigênio no lodo granular: as bactérias facultativas rapidamente consomem o oxigênio, criando micronichos anaeróbios dentro dos grânulos, onde as bactérias metanogênicas estão protegidas do contato com o oxigênio. Esta hipótese se confirma pela pouca penetração de oxigênio no interior dos biofilmes (KATO *et al.*, 1997).

PENAUD *et al.* (1997) estudaram a influência de diferentes parâmetros de controle nas fases de hidrólise e acidogênese durante a digestão anaeróbia de uma biomassa microbiana de origem farmacêutica e determinaram as condições ótimas de operação do sistema. O principal componente do efluente estudado era a proteína (22 g.L^{-1}) e este possuía uma DQO em torno de 50.000 mg.L^{-1} , da qual, apenas 13,6% era solúvel, sendo que o pH variava entre 3,4 e 4,0. O reator utilizado era de vidro (1 L de volume), magneticamente agitado, com controle de pH e temperatura.

Primeiramente, a fim de avaliar a influência do pH (entre 5 e 9), a temperatura foi mantida constante e igual a $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Nestes experimentos, os autores observaram que a solubilização da DQO e das proteínas aumentou significativamente com o aumento de pH de 5 para 8 e gradativamente com valores de pH superiores a 8. A solubilização dos carboidratos não mostrou o mesmo comportamento (atingiu seu máximo em $\text{pH} = 7$). A máxima concentração de AOV foi obtida em $\text{pH} 8$. A constituição dos AOV produzidos também variou em função do pH: em $\text{pH} 5$, pouco AOV foi produzido e este constituiu-se, basicamente, de acetato; a concentração de propionato aumentou em função do aumento de pH de 5 para 7, mas diminuiu em $\text{pH} 9$.

A fim de avaliar a influência da temperatura (entre 25 e $65 \text{ }^\circ\text{C}$), o pH foi mantido constante e igual a 8,5. Nestes experimentos, os autores observaram que tanto a solubilização da DQO como a concentração de AOV produzida foram máximas em temperaturas entre 35 e $55 \text{ }^\circ\text{C}$. A distribuição dos AOV produzidos também foi bastante afetada pela variação de T (quanto maior a T , maior a % de acetato em relação à de propionato). Os autores estudaram, ainda, o efeito da recirculação de efluente, da concentração do substrato e da carga orgânica

do afluente. Eles concluíram que o uso de reciclo é bastante indicado e que o aumento na concentração do substrato do afluente pode ser benéfico. Assim, as condições definidas como ideais para este processo, nas condições estudadas, foram: pH de 8,5, T de 35 °C e carga orgânica do afluente de 5000 mgDQO.L⁻¹.dia⁻¹. Nestas condições, em torno de 50% da DQO inicial é solubilizada e 17,1 g.L⁻¹ de AOV são produzidas (62% acetato e 12% propionato).

2.4.3 DISTÚRBIOS OPERACIONAIS NOS PROCESSOS ANAERÓBIOS

Em relação aos distúrbios mais comuns nos sistemas anaeróbios duas afirmações podem ser feitas. A primeira delas refere-se às bactérias metanogênicas como a principal causa destes distúrbios. Isso decorre da baixa atividade apresentada por estes microrganismos e pela facilidade com que distúrbios no sistema afetam esta atividade. A segunda afirmação distribui os distúrbios mais comuns em três tipos: desequilíbrio no balanço entre as fases de digestão, lavagem das bactérias metanogênicas e inibição da biomassa.

O desequilíbrio no balanço entre as fases de digestão (hidrólise, acetogênese e metanogênese) é uma causa freqüente de problemas em sistemas anaeróbios. Um processo em três fases – com duas delas bastante lentas (a primeira e a última), intermediadas por uma fase rápida – não causa, normalmente, problemas operacionais se o substrato (matéria orgânica presente no efluente), com carga orgânica uniforme, for continuamente adicionado ao sistema. Em sistema de tratamento de efluentes, entretanto, o normal é a adição de um afluente cuja vazão e carga orgânica varia significativamente, causando problemas, tais como a inibição das bactérias metanogênicas devido à elevada formação dos ácidos orgânicos voláteis (ou seja, ao predomínio da acetogênese frente à metanogênese).

A lavagem das bactérias metanogênicas pode ocorrer quando a idade do lodo torna-se muito baixa. A causa da baixa idade do lodo pode ser um afluente com elevado teor de sólidos suspensos (orgânicos e inorgânicos) e a redução da biomassa no interior do reator devido a problemas de retenção desta. Os problemas causados pela lavagem das bactérias metanogênicas ocorrem, entretanto, bem mais lentamente que no caso anterior.

A inibição da biomassa pode ocorrer devido a produtos inibidores produzidos no interior do próprio reator (ácidos graxos, amônia, pH) ou, ainda, devido às substâncias adicionadas ao reator através do afluente (sulfato, amônia, metais, materiais orgânicos específicos). A inibição por agentes externos ocorre, na maioria dos casos, rapidamente, afetando todos os grupos de bactérias; a inibição por agentes internos, por sua vez, se dá mais lentamente e afeta, basicamente, a atividade das bactérias metanogênicas.

O tipo de substância, bem como o tempo de exposição e o layout do sistema têm papel importante no fenômeno de inibição dos processos anaeróbios de tratamento de efluentes. Para certos inibidores, entretanto, o sistema anaeróbio pode ser mais resistente que outros

processos biológicos, uma vez que o tempo de retenção hidráulica do efluente é muito menor, mantendo os microrganismos em contato com o agente inibidor por menor tempo.

2.4.4 SISTEMAS ANAERÓBIOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Os primeiros sistemas de tratamento de efluentes utilizavam os biodigestores anaeróbios para a estabilização de lodos, não se pode comparar, entretanto, os sistemas de tratamento anaeróbio de efluentes com os sistemas anaeróbios de tratamento de lodos; a maior parte da matéria orgânica presente nos efluentes líquidos encontra-se dissolvida, o que torna necessário o uso de sistemas de tratamento que garantam um tempo de contato suficientemente longo entre as substâncias dissolvidas e os microrganismos responsáveis pela sua remoção. Em sistemas anaeróbios de tratamento de efluentes há, portanto, uma grande diferença entre o tempo de retenção hidráulica e a idade do lodo.

Em conseqüência disso, o uso dos biodigestores anaeróbios no tratamento de efluentes líquidos só se tornou viável a partir do desenvolvimento de modernos e eficientes reatores, capazes de tornar o tempo de retenção do lodo independente do tempo de retenção do líquido afluente, ou seja, capazes de reter uma concentração muito maior de biomassa no interior do reator (JANS e MAN, 1988).

A abordagem tecnológica que permite esta condição de independência pode ser dividida em dois tipos: sistemas com biomassa em suspensão e sistemas com biomassa aderida (biofilme).

Nos sistemas de biomassa suspensa, o lodo é mantido continuamente agitado mecanicamente, através da circulação gasosa no interior do reator ou do bombeamento do afluente. Alguns exemplos que aplicam este tipo de sistema são as lagoas anaeróbias, os digestores convencionais, os reatores de contato, os reatores de manta de lodo, entre outros.

Nos sistemas com biomassa aderida, os microrganismos se encontram aderidos às paredes de materiais suportes inertes, o que permite o crescimento e a retenção de biomassa no seu interior. A grande vantagem do uso deste tipo de sistema sobre o anterior é a obtenção de concentrações celulares mais elevadas. Além disso, o sistema de biomassa aderida permite o tratamento de efluentes de alta vazão e alta carga orgânica, sem o arraste da biomassa. Alguns exemplos são os reatores anaeróbios de leito fixo (filtros), de leito expandido e de leito fluidizado.

A fim de avaliar as vantagens e desvantagens de cada sistema devem-se levar em consideração as características particulares de cada caso, tais como o tipo de efluente a ser tratado, a taxa de purificação, o nível de lodo, os custos de investimento e operacionais e a área requerida. A seguir, são apresentadas as principais características de alguns sistemas anaeróbios de tratamento de efluentes.

2.4.4.1 Biodigestão convencional

É o sistema anaeróbio mais simples e consiste em um tanque fechado, agitado ou não, com aquecimento ou isolamento térmico. Seu volume é bastante elevado uma vez que este sistema possui um alto tempo de retenção hidráulica, sendo mais utilizado na digestão de resíduos de elevada concentração de sólidos, tal como para a digestão do lodo. Desta forma, seu sistema de agitação deve ser muito bem dimensionado, para que não ocorra o acúmulo de lodo no fundo do reator.

2.4.4.2 Biodigestão de contato

Este processo pode ser considerado um dos mais antigos e tradicionais sistemas de tratamento anaeróbio de efluentes, tendo surgido na tentativa de otimização dos sistemas anaeróbios, ou seja, na tentativa de tornar independente o tempo de retenção hidráulica do tempo de retenção de sólidos.

Os biodigestores de contato são reatores semelhantes ao do caso anterior – grandes, totalmente fechados e agitados – diferindo, entretanto, no tipo de biomassa ativa; neste caso, o biodigestor opera seguido por um sistema de separação do lodo anaeróbio e o afluente entra em contato com a biomassa proveniente da recirculação deste lodo. Assim, a razão entre quantidade de lodo existente no sistema e a quantidade de lodo descartada determina o tempo de retenção dos sólidos no interior do reator.

Este sistema pode ser usado eficientemente no tratamento de efluentes de alta carga solúvel, mas possui a desvantagem de requerer uma grande área disponível.

2.4.4.3 Reator anaeróbio de leito de lodo com fluxo ascendente (UASB)

Nos últimos 15 anos, o processo UASB tornou-se um dos métodos mais utilizados para o tratamento biológico de efluentes industriais, podendo ser considerado como uma versão mais moderna e eficiente dos sistemas de contato.

Este processo consiste de um reator fechado, cujos elementos principais são o sistema ascendente de distribuição do afluente, na parte inferior do reator e um sistema de separação trifásica (sólida, líquida e gasosa) na parte superior.

O reator UASB não utiliza nenhum meio suporte para a retenção da biomassa, o que não impede que esta permaneça no fundo do reator. Isso se deve ao arranjo particular do reator e à elevada biodegradabilidade da matéria orgânica presente no efluente, que promovem a formação de grânulos esféricos permanentes, ao contrário dos flocos normalmente formados em outros sistemas que são degradados e regenerados continuamente. Estes grânulos, que podem medir entre 1 e 3 mm de diâmetro, possuem uma elevada concentração de biomassa e uma elevada densidade, sedimentando facilmente. Assim, não apenas altas taxas volumétricas de remoção de carga orgânica são possibilitadas, como

também os grânulos permanecem na porção ativa do reator, uma vez que sua velocidade de sedimentação é maior que a velocidade de ascensão do líquido.

A concentração de lodo neste tipo de reator chega a ser duas vezes maior que nos reatores de contato ($5 - 15 \text{ kgSSV.m}^{-3}$ ou $7 - 20 \text{ kgDQO.m}^{-3}$) (FÖRSTNER *et al.*, 1997) e a distribuição destes sólidos no interior do reator varia conforme a altura. No segmento denominado de leito de lodo, próximo ao fundo do reator, o perfil de sólidos é muito denso e com partículas granulares de elevada capacidade de sedimentação; próximo ao topo do reator, o segmento denominado de manta de lodo é formado por um lodo mais disperso e leve (CHERNICHARO, 1997). A Figura 2.5 apresenta um desenho esquemático de um reator UASB.

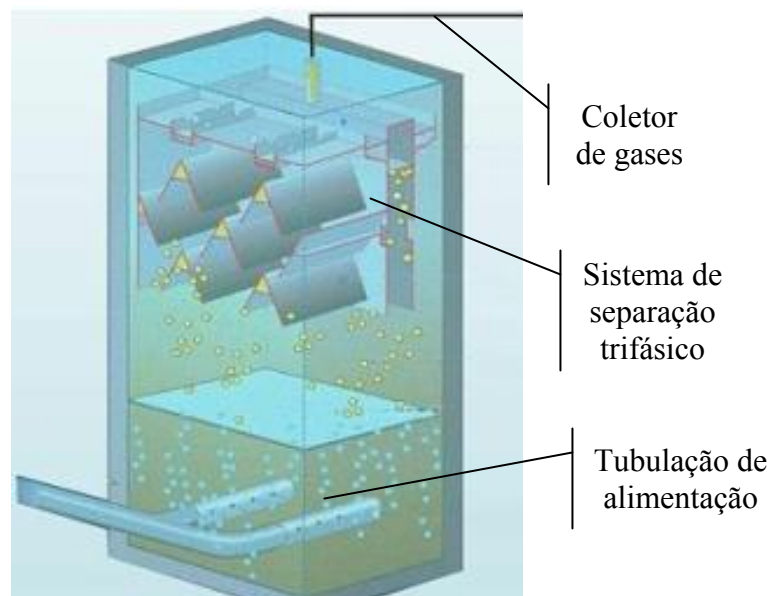


Figura 2.5: Desenho esquemático de um reator UASB. *Fonte:* <http://www.paques.nl/?pid=43>.

Nesta figura pode-se perceber o funcionamento do reator: o efluente é distribuído por uma tubulação perfurada, situada na parte inferior do reator, e ascende através de uma densa camada de lodo anaeróbico, com uma velocidade superficial de $0,5$ a $1,5 \text{ m.h}^{-1}$; os compostos orgânicos são removidos do efluente durante sua ascensão, através do contato com os grânulos formadores do lodo e são convertidos, principalmente, em biogás; os gases produzidos sob condições anaeróbias (basicamente metano e dióxido de carbono) provocam a circulação interna, ajudando na formação e manutenção dos grânulos biológicos; parte do gás produzido adere-se às partículas e essas, juntamente com o gás livre, ascendem em direção ao topo do reator, chocando-se com o sistema de separação trifásico, o que causa o desprendimento do gás aderido. Uma vez desprendida da bolha de gás, a partícula torna a cair e se junta novamente à massa de lodo. O gás livre, e aquele que se desprende das partículas, são recolhidos no sistema coletor de gases, localizado no topo do reator. O líquido, contendo resíduos sólidos e algumas partículas, passa por um sistema que o separa da matéria sólida, a qual retorna para o fundo do reator, sendo que o líquido é recolhido por canaletas apropriadas e levado para posterior tratamento.

A eficiência do processo UASB é totalmente dependente da granulação do lodo, a qual interfere na sedimentação e na atividade das bactérias metanogênicas (PAIK *et al.*, 1991). Outros fatores determinantes para a performance do processo são um bom contato entre o líquido afluente e a biomassa anaeróbia e um sistema de distribuição efetivo, que garanta o espalhamento do efluente por todo o fundo do reator e a não formação de caminhos preferenciais, que resultam em espaços vazios no seu interior (DRISSEN *et al.*, 1996).

Esse sistema causa, entretanto, alguns problemas hidráulicos, relacionados ao sistema de separação entre as fases sólida, líquida e gasosa, se aplicando melhor para efluentes cuja carga orgânica não seja muito elevada, pois a alta turbulência, causada pela produção de gases, dificulta a retenção da biomassa no sistema (DRISSEN *et al.*, 1996).

2.4.4.4 Reator anaeróbio de recirculação interna (IC)

Acompanhando o surgimento do UASB, desenvolveu-se, também, o reator IC, que pode ser considerado uma variação deste, uma vez que também opera com elevadas velocidades superficiais, mantendo seu leito granular expandido. O principal objetivo do desenvolvimento deste novo tipo de reator foi suprir as dificuldades que o UASB apresentava no tratamento de efluentes de alta carga orgânica; para tanto, o sistema de separação gás-sólido-líquido, comum nos reatores UASB, deveria ser otimizado.

O reator IC consiste, basicamente, em dois reatores UASB, um sobre o outro. Nesse sistema, a separação trifásica se dá em dois estágios distintos: no primeiro, ocorre a separação da maior parcela do biogás produzido no sistema; no segundo, ocorre a separação dos sólidos. A separação que ocorre no primeiro estágio proporciona o efeito da circulação interna (que dá nome ao reator) e causa uma menor turbulência na parte superior do reator, possibilitando uma elevada retenção de biomassa no sistema e um efluente mais clarificado (CHERNICHARO, 1997; DRISSEN *et al.*, 1996).

Por todos esses avanços, os reatores IC são capazes de operar eficientemente com cargas volumétricas superiores a $40 \text{ kg.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$ e velocidades ascendentes de 8 a 10 m.h^{-1} , enquanto que os reatores UASB só são eficientes para cargas volumétricas de até $15 \text{ kg.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$ e velocidades ascendentes de até $1,5 \text{ m.h}^{-1}$ (DRISSEN *et al.*, 1996).

2.4.4.5 Sistema combinado

Em função da diversidade de tipos de reatores anaeróbios disponíveis, e dependendo da complexidade do efluente a ser tratado, pode-se utilizar, em determinado sistema, mais de um reator anaeróbio – não necessariamente do mesmo tipo – ou combinar o reator com outros equipamentos.

Quando se utilizam mais de um reator e cada um deles engloba todas as fases de degradação, este é considerado um processo em paralelo. Quando esses reatores, por sua vez, atuam em série, o processo é denominado em estágios. Pode-se também projetar um sistema

em que cada reator é responsável por fases diferentes do processo; esse é o chamado processo com separação de fases.

Destes três, o que apresenta melhor desempenho para o tratamento de efluentes com alta carga orgânica é o de separação de fases. Neste, em um dos reatores, ocorrem as reações acidogênicas e, no subsequente, as metanogênicas. Vários testes comprovaram uma performance superior deste sistema frente ao de uma única fase. Isso se deve, principalmente, à maior estabilidade operacional do sistema, o que beneficia a produção de metano no reator metanogênico.

A desvantagem do sistema em duas fases é o aumento necessário no controle do processo, uma vez que cada fase possui grupos de microrganismos diferentes e, conseqüentemente, características diferentes. Dentre as principais características que devem ser controladas, o pH do meio é a mais crítica, pois deve propiciar, eficientemente, condições para que as bactérias acidogênicas dominem o processo na primeira fase e as metanogênicas, o processo na segunda fase.

Entre as principais diferenças nos reatores de cada fase estão o separador trifásico, necessário na fase metanogênica, pois apenas nesta ocorre a produção de biogás e a agitação mecânica que é necessária apenas na fase acidogênica, pois esta não sofre a agitação causada pela circulação gasosa.

DEMIRER e CHEN (2005) compararam a aplicação de um sistema anaeróbio em um único estágio (R1) e de outro, com separação de fases (R2) para o tratamento do efluente proveniente da indústria leiteira. Este efluente possuía 14,6% de matéria seca, sendo 50,5% de carbono total e 3% de nitrogênio total. Os volumes dos reatores utilizados foram de 2 L para o R1 e 0,4 e 1,6 L para o R2 (acidogênico (R2-1) e metanogênico (R2-2), respectivamente). Os TRH aplicados no R2 foram de 2 (R2-1) e 8 (R2-2) dias, totalizando um TRH de 10 dias, enquanto que no R1 aplicou-se um TRH de 20 dias. Todos os reatores foram mantidos a 35 °C e o único reator continuamente agitado era o R2-1. A carga orgânica de alimentação de cada sistema foi aumentada periodicamente, gerando diferentes volumes de biogás, como pode ser observado na Tabela 2.2.

O pH do sistema R2 manteve-se praticamente constante (pH da alimentação = 7,7, pH do R2-1 = 6,7 e pH do R2-2 = 7,3 até a carga orgânica da alimentação atingir o valor de 5.000 mgSSV.L⁻¹.dia⁻¹. Nestes experimentos, os autores perceberam uma diminuição do pH do R2-1 para 6,0 e, posteriormente, para 5,8 (com 12.600 mgSSV.L⁻¹.dia⁻¹). Em relação à remoção de DQO, esta foi um pouco maior no sistema R1; a remoção de SSV, entretanto, mostrou-se mais eficiente no sistema R2. Portanto, os autores concluíram que, considerando-se os diferentes TRH dos dois sistemas, o uso de um sistema anaeróbio com separação de fases, semelhante ao estudado, para o tratamento deste tipo de efluente é indicado quando a alimentação possui uma carga orgânica superior a 6.000 mgSSV.L⁻¹.dia⁻¹, pois uma produção

gasosa mais elevada foi obtida. Além disso, os autores perceberam que, ao contrário do sistema em única fase, este sistema em duas fases suportou condições extremas de operação.

Tabela 2.2: Variação da carga orgânica da corrente de alimentação e conseqüente variação da produção gasosa nos sistemas R1 e R2.

Sistema R1		Sistema R2	
Alimentação (mg SSV.L ⁻¹ .dia ⁻¹) (mg DQO.L ⁻¹ .dia ⁻¹)	Produção gasosa (L.dia ⁻¹) (L.g ⁻¹ SSV)	Alimentação (mg SSV.L ⁻¹ .dia ⁻¹) (mg DQO.L ⁻¹ .dia ⁻¹)	Produção gasosa (L.dia ⁻¹) (L.g ⁻¹ SSV)
1000	0,356	1000	0,154
960	0,176	1190	0,076
2000	0,840	2000	0,419
1910	0,207	2390	0,103
5000	2,375	5000	1,782
4780	0,235	5970	0,176
6300	2,725	6300	2,272
6020	0,214	7530	0,178
		12600	3,822
		15060	0,150

2.5 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Os processos de separação por membranas (PSM) podem ser considerados processos de separação relativamente recentes, pois, mesmo por volta de 1970, estes ainda não eram considerados processos de relevância técnica. O desenvolvimento industrial dos PSM iniciou por volta de 1920 com aplicações em escala laboratorial (micro e ultrafiltração) Estes, entretanto, acabaram não se desenvolvendo, na época, a uma escala industrial devido aos baixos fluxos de permeado obtidos, resultantes da elevada espessura das membranas utilizadas, e ao elevado custo das membranas.

Atualmente, entretanto, os PSM são largamente utilizados para diferentes aplicações – principalmente, como processos alternativos aos processos de separação convencionais, tais como a destilação, a centrifugação e a extração – e o uso industrial destes processos está em contínuo crescimento.

Esse crescimento é conseqüência direta das inúmeras vantagens apresentadas pelos PSM, tais como: a economia de energia, considerada como uma das maiores vantagens dos PSM, pois a maioria destes ocorre sem mudanças de fase; a seletividade da membrana; a separação de compostos termolábeis (PSM podem ser operados à temperatura ambiente, ou abaixo desta); e a simplicidade de operação e mudança de escala (processos não extensivos em mão-de-obra e sistemas modulares).

O objetivo principal dos PSM é a separação dos componentes presentes em solução e este pode ser alcançado devido à capacidade da membrana de transportar um determinado componente da fase de alimentação mais prontamente que os outros componentes presentes. Isso ocorre devido às diferenças existentes entre as propriedades físicas e/ou químicas da membrana e dos componentes que permeiam através dela. Assim, podem-se citar como as principais qualidades das membranas a alta seletividade, a alta permeabilidade, a estabilidade mecânica e térmica e a resistência química.

Em função de suas características de separação, os PSM podem ser divididos em três classes distintas (VAN DEN BERG, 1988):

- a ultrafiltração (UF) e a microfiltração (MF) utilizam-se da diferença entre o tamanho dos solutos e o tamanho dos poros da membrana para a separação das partículas, sendo que a força motriz é o gradiente de potencial químico expresso em termos de gradiente de pressão;
- a osmose inversa (OI), a permeação gasosa (PG) e a diálise (D), cujas membranas possuem estruturas (parcialmente) densas, e cuja força motriz é o gradiente de potencial químico expresso em termos dos gradientes de pressão e/ou concentração, fazem uso da diferença de afinidade entre os componentes da alimentação e da membrana e da diferença de difusividade mássica através da membrana;
- a eletrodialise (ED) usa membranas íon-seletivas (catiônicas e aniônicas) para separar as moléculas carregadas das neutras e a força motriz para o transporte dos íons é o gradiente de potencial elétrico.

A MF é o processo que visa à retenção das maiores partículas (tamanho nominal de poro superior a 100 nm), podendo ser utilizadas membranas de estrutura um pouco mais aberta, as quais apresentam resistência hidrodinâmica baixa e, portanto, requerem baixas forças motrizes para a obtenção de elevados fluxos permeado.

O processo de UF visa à separação de macromoléculas de uma solução aquosa, ou seja, de moléculas cuja massa molar varia entre 10^4 e 10^6 Da. As membranas de UF apresentam poros menores e, conseqüentemente, uma resistência hidrodinâmica mais elevada, requerendo a aplicação de uma força motriz também mais elevada, quando comparada à MF. Este processo, por ser o mais relevante para o presente trabalho, será apresentado com maiores detalhes na seção 2.5.4.

Existem diferentes PSM, baseados em diferentes princípios e/ou mecanismos de separação; todos, entretanto, possuem, em comum, o uso de uma membrana. A membrana é definida como uma interface ou uma barreira semi-seletiva entre duas fases (alimentação e

permeado) que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nestas fases. Elas podem, ainda, apresentar inúmeras características, podendo ser porosas ou densas, naturais ou sintéticas, neutras ou carregadas, espessas ou finas, de estrutura homogênea ou heterogênea, entre outras.

Várias características são importantes a fim de determinar a aplicabilidade das membranas nos diversos processos de separação. Dentre as mais importantes citam-se a porosidade, a morfologia, as propriedades superficiais, a resistência mecânica e a resistência química das membranas (HO e SIRKAR, 1992).

Em função destas características, cada membrana pode ser classificada de diferentes maneiras. Em relação à sua natureza, as membranas podem ser classificadas em naturais ou sintéticas, diferindo, completamente, em sua estrutura e funcionalidade. As membranas sintéticas podem, ainda, ser subdivididas em orgânicas (preparadas a partir de materiais poliméricos de diferentes características químicas e físicas) e inorgânicas (membranas cerâmicas ou metálicas); as orgânicas, geralmente apresentam menor custo, porém, menor vida útil e maior dificuldade de limpeza quando comparadas com as inorgânicas.

Em relação à morfologia ou à estrutura das membranas estas podem ser classificadas em densas ou porosas, dependendo das características da superfície da membrana que está em contato com a solução a ser processada; dependendo do tamanho destes poros, elas podem, ainda, ser classificadas em micro (diâmetro $< 0,002 \mu\text{m}$), meso ($0,002 < \text{diâmetro} < 0,05 \mu\text{m}$) ou macroporosas (diâmetro $> 0,05 \mu\text{m}$). As membranas de D, MF e UF constituem-se de membranas porosas, por exemplo, sendo, as duas últimas, normalmente classificadas industrialmente como microporosas (HABERT *et al.*, 2003; HO e SIRKAR, 1992).

Além disso, tanto as membranas densas como as porosas podem ser simétricas (isotrópicas) ou assimétricas (anisotrópicas). As primeiras apresentam a mesma morfologia ao longo de toda espessura, que pode variar entre 10 e 200 μm ; as membranas assimétricas, por sua vez, apresentam morfologia que varia ao longo da espessura no sentido de diminuir a resistência ao escoamento do fluido. Esta característica é determinante para a resistência à transferência de massa (quanto menor a espessura, maior o fluxo de permeado).

As membranas compostas surgiram devido aos baixos fluxos apresentados pelas membranas densas (poros $< 2 \text{ nm}$) e consistem de uma camada superior densa, cuja espessura varia entre 0,1 e 1,0 μm , sustentada por uma subcamada porosa, cuja espessura varia entre 50 e 150 μm . O desenvolvimento deste tipo de membrana apareceu como uma importante inovação para os processos industriais, pois combina a alta seletividade das membranas densas com a elevada permeabilidade de uma membrana fina (MULDER, 1996).

Em relação às diferentes morfologias citadas, todas elas apresentam vantagens e desvantagens; assim sendo, a escolha de determinada morfologia vai depender, principalmente, da aplicação a que a membrana se destina.

Para a caracterização das membranas, dois tipos de parâmetros são normalmente levados em consideração: os parâmetros de natureza morfológica e os parâmetros relativos às suas propriedades de transporte.

Os parâmetros de natureza morfológica envolvem a distribuição de tamanho de poros, a porosidade superficial e a espessura, no caso de membranas porosas e a espessura do filme polimérico e as características físico-químicas do polímero (temperatura de transição vítrea e grau de cristalinidade) e das substâncias a serem separadas, no caso das membranas densas.

O desempenho de uma membrana pode ser avaliado de acordo com seu fluxo de permeado e a seletividade. O fluxo é função da espessura da membrana, da composição química da alimentação, da porosidade da membrana, do tempo de operação, da pressão através da membrana e da temperatura da solução de alimentação. A seletividade, por sua vez, depende da habilidade de retenção da membrana. Estes parâmetros importantes para o desempenho dos PSM, bem como as possíveis configurações de escoamento serão tratados com mais detalhes nas seções seguintes.

2.5.1 FLUXO PERMEADO E PERMEABILIDADE

O movimento de qualquer espécie através da membrana é causado pela ação de uma ou mais forças motrizes sobre os componentes da alimentação. A maioria dos processos utiliza como força motriz o gradiente de potencial químico – que pode ser expresso em função do gradiente de pressão e/ou de temperatura e/ou de concentração – ou o gradiente de potencial elétrico.

A força motriz utilizada, bem como a morfologia da membrana, determinam o mecanismo de transporte através desta, que pode ser advectivo e/ou difusivo. No caso de membranas de MF e UF, por exemplo, o fluxo é exclusivamente advectivo, uma vez que estas membranas utilizam como força motriz o gradiente de pressão através da membrana. Nas membranas de D, por sua vez, o fluxo é estritamente difusivo, pois estas utilizam o gradiente de concentração como força motriz. O mecanismo de transporte utilizado pelas membranas de OI, PV e PG é conhecido como solução-difusão, com a sorção do componente que apresenta maior afinidade na interface alimentação/membrana, a difusão através da membrana e a dessorção na interface membrana/permeado.

O fluxo permeado representa a vazão (volumétrica, mássica ou molar) de permeado por unidade de área da membrana e é determinado pela força motriz aplicada e pela resistência apresentada pela membrana (ou por sua permeabilidade), que muitas vezes, são

proporcionais. Nestes casos, a relação fluxo (J) – força (X) pode ser descrita pela seguinte equação linear fenomenológica:

$$J = -K \frac{dX}{dx} \quad (2.2)$$

onde K é denominado de coeficiente fenomenológico e dX/dx é a força motriz, expressa em função do gradiente de X (temperatura, concentração, pressão) ao longo da coordenada x , perpendicular à membrana.

Considerando-se, portanto, que o coeficiente fenomenológico envolvido corresponde à permeabilidade das espécies presentes na solução de alimentação (P), que a força motriz é a diferença de pressão (Δp) e que a coordenada x é a espessura da membrana (l), tem-se:

$$J = \frac{P}{l} \times \Delta p \quad (2.3)$$

Na separação de componentes puros, é possível o emprego de relações de linearidade a fim de descrever o transporte. Quando dois ou mais componentes permeiam simultaneamente, entretanto, tais relações geralmente não são válidas, pois podem ocorrer outros fenômenos decorrentes da interação destes compostos (MULDER, 1996).

Diversos autores descrevem o efeito de diferentes parâmetros sobre o fluxo através da membrana, sendo que muitos pesquisadores que trabalham com diferentes PSM confirmam a hipótese de que quanto maior o gradiente de pressão utilizado, maior o fluxo permeado. Dentre estes autores, podem-se citar ANDRES *et al.* (1991), HUANG e MORRISEY (1998), SUN *et al.* (1998), SPRICIGO *et al.* (2001), AFONSO *et al.* (2004) e MOHAMAMMADI e ESMAEELIFAR (2004). Nestes trabalhos, os autores observam, entretanto, que elevados valores de Δp aceleram a formação de *fouling*, o que pode acabar por diminuir o fluxo permeado. Os fenômenos de *fouling* e polarização por concentração são fenômenos de grande importância em qualquer sistema de membranas; ambos são explicados, detalhadamente, na seção 2.5.5.

Além disto, conforme discutido por ANDRES *et al.* (1991), HUANG e MORRISEY (1998), URKIAGA (1998), AFONSO *et al.* (2004) e MOHAMAMMADI e ESMAEELIFAR (2004), a concentração da solução de alimentação do sistema de membranas influencia o fluxo permeado: quanto mais concentrada a solução de alimentação, menor o fluxo. Isso se deve à pressão osmótica mais elevada e ao maior acúmulo de moléculas do soluto na camada polarizada da membrana, aumentando sua espessura e, por conseqüência, a resistência da membrana à permeação.

A velocidade de alimentação (v) também influencia diretamente no fluxo permeado: quanto maior a velocidade de escoamento, maior o fluxo através da membrana, devido ao aumento da turbulência no sistema e conseqüente diminuição da espessura da camada polarizada. Velocidades muito elevadas, entretanto, podem causar alguns fenômenos

indesejados, tal como a desnaturação e a ruptura de proteínas. BELHOCINE *et al.* (1998), HUANG e MORRISEY (1998), SCOTT *et al.* (2000), WANG *et al.* (2000), AFONSO *et al.* (2004) e MOHAMAMMADI e ESMAEELIFAR (2004) são alguns dos autores que observaram este comportamento durante seus experimentos.

O fluxo através da membrana também é fortemente influenciado pela temperatura da solução de alimentação, uma vez que o fluxo é função da viscosidade dinâmica da solução que, por sua vez, é função da temperatura. Um valor ótimo para este parâmetro também deve ser estudado para cada caso, pois elevadas temperaturas podem causar a desnaturação das substâncias; além disso, um aumento na temperatura causa também o aumento da pressão osmótica, que pode causar a diminuição do fluxo através da membrana.

Outros parâmetros importantes que afetam o fluxo através da membrana são o pH e a força iônica, sendo que o efeito de cada um deles varia em função da solução de alimentação e da membrana utilizada. Estes parâmetros influenciam, principalmente, na solubilidade dos componentes da alimentação, alterando as interações entre essa solução e a membrana. Na separação de uma solução protéica, por exemplo, quanto mais o pH da solução se aproximar do pH isoelétrico das proteínas presentes, menos solúveis estas se encontrarão e maior será a tendência ao *fouling*, dificultando, assim, o fluxo permeado (ELLOUZE *et al.*, 2005).

ALICIEO *et al.* (2002) estudaram o efeito da temperatura e do gradiente de pressão no fluxo permeado através de dois tipos de membranas de UF durante a produção de óleo de soja cru: uma membrana tubular cerâmica (M1) e uma membrana fibra-oca de polissulfona (M2), ambas com o mesmo tamanho de poro nominal de 0,01 μm . As temperaturas testadas foram de 50, 60 e 70 $^{\circ}\text{C}$ e as pressões variaram conforme o tipo de membrana: 3,0, 4,5, 6,0 bar para M1 e 0,7 e 1,4 bar para M2. Os resultados foram avaliados em relação ao fluxo através das membranas e do percentual de retenção. Os autores perceberam que o fluxo através da membrana M1 aumentou com o aumento de Δp , mas não variou com a temperatura; na membrana M2, por sua vez, o fluxo aumentou com o aumento de ambos os parâmetros. O fluxo de permeado obtido através da membrana M1 foi menor do que o obtido através da membrana M2, mas, em compensação, M1 apresentou maior retenção para a maioria dos componentes da solução.

2.5.2 SELETIVIDADE

A seletividade de uma membrana a determinada solução, para o caso de misturas aquosas diluídas, que consistem em um solvente (água, na maioria das vezes) e um soluto, é convenientemente expressa em função da retenção em relação ao soluto. Nestes casos, o soluto é parcialmente, ou totalmente, retido pela membrana, enquanto que as moléculas de solvente passam livremente por ela.

A retenção observada (R) pode ser calculada pela seguinte equação:

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} \times 100 = \left(1 - \frac{c_p}{c_f} \right) \times 100 \quad (2.4)$$

onde c_f e c_p são, respectivamente, as concentrações de soluto na solução de alimentação e no permeado. O valor de R varia entre 100% – retenção completa do soluto – e 0% – soluto e solvente atravessam livremente a membrana.

A capacidade seletiva de membranas porosas está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. Nas membranas densas, compostas ou não, a capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana e da difusão das mesmas através do filme polimérico.

2.5.3 CONFIGURAÇÕES DE ESCOAMENTO

Nos PSM são utilizados, basicamente, duas configurações de escoamento: o modo *dead-end* e o modo *cross-flow*. No primeiro, a solução de alimentação esco perpendicularmente à superfície da membrana e este tipo de escoamento promove a formação de uma camada semelhante a uma torta na superfície da membrana, devido ao acúmulo das partículas retidas; a espessura desta torta aumenta em função do tempo de duração do processo de filtração e, por conseqüência, a taxa de permeado diminui. Na configuração *cross-flow*, a alimentação esco tangencialmente à superfície da membrana, gerando o acúmulo de apenas parte das partículas retidas. Um desenho esquemático destas duas configurações é apresentado na Figura 2.6.

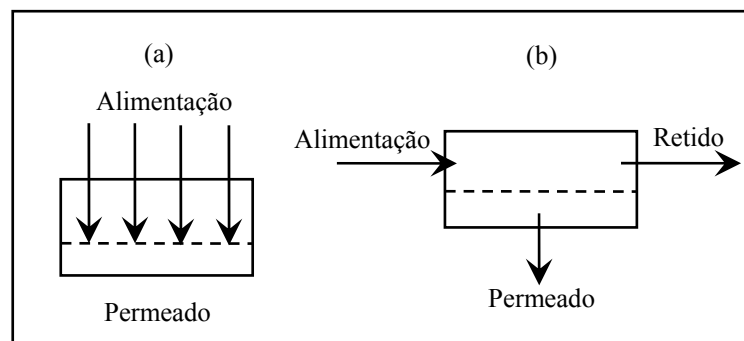


Figura 2.6: Representação esquemática das configurações de escoamento dos PSM, onde (a) *dead-end* e (b) *cross flow*.

2.5.4 ULTRAFILTRAÇÃO (UF)

O processo de UF promove a separação de partículas de diferentes tamanhos através da aplicação de um gradiente de pressão como força motriz e este processo é geralmente utilizado para a retenção de macromoléculas e colóides presentes em solução, podendo ser considerado como um processo intermediário entre os processos de MF e NF, uma vez que o diâmetro de poro das membranas de UF varia entre 0,05 μm (MF) e 0,001 μm (NF).

As membranas de UF são caracterizadas pela massa molar de corte (MMC) que indica, aproximadamente, quais moléculas podem ser retidas pela membrana, ou seja, entre 90 e 95% das moléculas de massa molar superior ao MMC da membrana serão retidas durante o processo. Assim, as membranas de UF são capazes de reter partículas cuja massa molar de corte varia entre 300 e 500000 Da; compostos tipicamente retidos neste processo incluem os açúcares, biomoléculas, polímeros e partículas coloidais (HO e SIRKAR, 1992).

As várias técnicas disponíveis para a preparação de membranas de UF permitem a fabricação de membranas de praticamente todos os tipos de materiais, sendo as poliméricas e as cerâmicas as mais importantes. As membranas de materiais inorgânicos (cerâmicas, metálicas e vítreas) são, entretanto, mais freqüentemente utilizadas, pois apresentam maior resistência química e térmica. Além disso, o diâmetro de poro destas membranas pode ser bem controlado, gerando, na maioria das vezes, uma estreita distribuição de diâmetro de poro.

A maioria das membranas de UF utilizadas comercialmente constitui-se de materiais poliméricos, citando-se a polissulfona, o acetato de celulose, as poliamidas e vários polímeros a base de flúor. Além dos materiais poliméricos, alguns materiais cerâmicos também são bastante utilizados, tais como a Al_2O_3 e o ZrO_2 . Adicionalmente, as membranas de UF também podem ser usadas como sub camadas em membranas compostas de OI, NF, SG e PV (MULDER, 1996).

A principal limitação decorrente da utilização de membranas de UF é o declínio no fluxo, causado pelos fenômenos de polarização por concentração e *fouling*. A fim de reduzir este problema, um controle cuidadoso da configuração de escoamento e do modo de operação do sistema deve ser exercido.

O soluto retido durante o processo acumula-se na superfície da membrana, resultando em uma camada concentrada. Em estado estacionário, o fluxo advectivo do soluto em direção à membrana torna-se igual ao contra fluxo difusivo de soluto da superfície da membrana à fase *bulk*. A partir deste ponto, o aumento da pressão não resultará em aumento no fluxo, pois a resistência da camada limite será mais elevada, tendo-se atingido um valor de fluxo limite (J_∞). Desta forma, além das propriedades intrínsecas à membrana de UF, suas características de resistência térmica e química e sua tendência ao *fouling* são importantes. Quanto maior a resistência da membrana de UF a elevadas temperaturas ($> 100^\circ C$), maior a variedade de aplicações destas. Isso se aplica, também, a uma maior resistência em relação ao pH (1 – 14) e aos solventes orgânicos (MULDER, 1996).

Os processos de UF são aplicados na clarificação da solução de alimentação, concentração dos solutos retidos e fracionamento de solutos. Desta forma, a UF é comumente empregada na indústria alimentícia, de bebidas e láctea, em sistemas de tratamento de efluentes e em aplicações médicas e biotecnológicas (HO e SIRKAR, 1992).

Uma vez discutidos os aspectos gerais associados aos PSM e como este trabalho trata da aplicação de UF no tratamento de efluentes, passa-se agora à apresentação de alguns trabalhos relevantes que utilizaram diferentes PSM no tratamento de efluentes.

CHAI *et al.* (1999) estudaram a aplicação de membranas de MF e UF no tratamento do efluente proveniente da produção de um produto a base de soja (*bean curd*). O efluente apresentava um pH de 4,4, baixos teores de SST/SSV e elevada DQO (10000 mg.L⁻¹), devido ao seu elevado teor protéico e uma vazão de, aproximadamente, 1000 L.dia⁻¹. Os autores testaram, primeiramente, a aplicação de duas membranas de MF (com tamanhos nominais de poros de 0,65 e 0,22 μm) e duas membranas de UF (com MMC de 30 e 1 kDa). Com as membranas de MF, obtiveram uma remoção de DQO em torno de 13% para a membrana com maior poro e de apenas 15,6% para a membrana com menor poro. Com a membrana de UF de 30 kD, a remoção de DQO foi muito próxima à remoção obtida na MF, em torno de 15%. Para a membrana de 1 kDa foi obtida uma remoção em torno de 35,6 % . Em consequência destes resultados, os autores concluíram que a maioria do material orgânico presente no efluente constituía-se de pequenos açúcares e não de macromoléculas de proteína. Em todos estes casos, entretanto, a DQO do efluente continuou acima dos valores estipulados pela legislação e, então, a aplicação de membranas NF, capazes de reter essas pequenas moléculas de açúcares, foi testada. Valores de DQO abaixo dos exigidos pela legislação foram obtidos em todas as condições testadas e as membranas de NF mostraram-se eficientes para o tratamento deste tipo de efluente, permitindo o descarte deste, após ajuste de pH ou, até mesmo, seu reuso no sistema produtivo (enxágüe dos grãos).

AFONSO *et al.* (2004) avaliaram a viabilidade econômica e técnica da utilização de membranas de UF e NF para a recuperação da proteína presente no efluente proveniente da produção de pescados. Os autores estudaram dois tipos de efluentes (EF1 e EF2, mais diluído), cujas características eram, respectivamente, as seguintes: 24.000 mgSST.L⁻¹, 18.900 mgSSV.L⁻¹ e 15.500 mg.L⁻¹ de proteína; 24.400 mgSST.L⁻¹, 8.200 mgSSV.L⁻¹ e 5.700 mg.L⁻¹ de proteína. Nos experimentos, foram utilizadas membranas de MF (para o pré-tratamento dos efluentes), UF (monotubular, MMC = 15 kDa) e NF (tubular, MMC = 1 kDa); valores de Δp entre 3 e 4 bar, velocidade de escoamento cruzada entre 3 e 4 m.s⁻¹, temperatura ambiente e pH natural do efluente. Após o pré-tratamento, as características dos dois efluentes testados foram, respectivamente, as seguintes: 21.000 mgSST.L⁻¹, 14.800 mgSSV.L⁻¹ e 12.500 mg.L⁻¹ de proteína; 24.000 mgSST.L⁻¹, 7.200 mgSSV.L⁻¹ e 5.100 mg.L⁻¹ de proteína. O objetivo principal desta etapa era a remoção dos óleos e graxas presentes, que poderiam interferir nos processos de UF e NF e este foi plenamente alcançado. Os autores puderam observar que a retenção de proteína pela membrana de UF variou entre 49 e 62%, dependendo das condições de operação; a membrana de NF reteve em torno de 66% de proteína em quase todos os experimentos. Em ambos os casos, o maior índice de retenção foi obtido com um Δp igual a 4 bar e uma velocidade de 4 m.s⁻¹. Os autores concluíram, ainda, que a aplicação deste sistema a nível industrial é técnica e economicamente viável.

KHIDER *et al.* (2004) estudaram a aplicação de membranas de UF e NF para o tratamento do efluente proveniente da indústria leiteira. Os autores testaram duas membranas de UF, uma mineral (com tamanho de poro nominal de 50 nm) e outra sintética. As principais características do efluente estudado eram as seguintes: teor de lactose entre 75 e 78%, teor de proteínas entre 12 e 14%, pH entre 6,4 e 6,6, teor de gordura de 3.500 mg.L⁻¹ e matéria seca entre 81.000 e 83.000 mg.L⁻¹. Nos experimentos de UF, os autores puderam observar que quanto maior o Δp utilizado, maior a retenção de proteína e lactose (sendo a retenção de lactose maior que a de proteína, para qualquer Δp); a retenção máxima obtida ficou em torno de 80%. A maior retenção de DQO (de 1.800 mg.L⁻¹ para 62 mg.L⁻¹) foi obtida com um Δp de 1 bar. Os resultados obtidos foram satisfatórios, mas o elevado custo das membranas estudadas levou os autores a testar a aplicação de uma membrana com suporte de argila argelina (*atapulgate*, material local e de baixo custo), com tamanho de poro nominal de 42 nm (porosidade não tem unidade). Os resultados obtidos por esta membrana foram ainda melhores que os anteriores (maiores percentuais de retenção de proteína, lactose e DQO), atingindo uma DQO final de 42 mg.L⁻¹.

MOHAMMADI e ESMAEELIFAR (2004) estudaram a aplicação de uma membrana de UF (polimérica, com MMC igual a 30 kDa) no tratamento do efluente proveniente da produção de óleo vegetal (DQO de 550 ppm, SST de 110 ppm, pH de 10,5). Os autores avaliaram o efeito das condições de operação do sistema de membrana (Δp , T , concentração de componentes orgânicos, pH, entre outros) no fluxo permeado e na formação do *fouling*. As condições de operação em cada experimento foram as seguintes: temperatura de 30 °C, concentração igual a 300 ppm, Δp de 2 bar, velocidade de escoamento igual a 0,33 m.s⁻¹ e pH de 10,5 e variou-se um único parâmetro a cada vez. Os resultados obtidos demonstraram que as melhores condições de operação do sistema ocorreram com um Δp superior a 3 bar, altas velocidades de escoamento, temperatura de 30 °C e pH igual a 9. Com aplicação do sistema de UF, foram obtidas reduções de 90% na DQO e 100% no teor de SST do efluente.

BALANNEC *et al.* (2005) estudaram a aplicação de nove membranas diferentes de NF e OI (em um único estágio) no tratamento do efluente proveniente da indústria leiteira. Este efluente apresentava um pH de 6,6, 31.000 mg.L⁻¹ de matéria seca e uma DQO em torno de 36.000 mg.L⁻¹. Os experimentos foram realizados na temperatura de 25 °C, com Δp de 15 bar (NF) e Δp de 25 bar (OI). Em todos os experimentos, o fluxo diminuiu severamente no início da filtração, mas uma lavagem com água a 25 °C mostrou-se eficiente para o restabelecimento do mesmo na maioria dos casos. O teor de DQO apresentado pelo permeado das membranas de NF variou de 1.000 mg.L⁻¹ a 173 – 300 mg.L⁻¹, enquanto que o teor de DQO do permeado das membranas de OI apresentou-se, praticamente em todos os casos, inferior a 125 mg.L⁻¹; a retenção de lactose situou-se entre 98,2 e 99,9%. Este valor de DQO, entretanto, não possibilita o reuso da água no próprio processo e os autores sugerem o estudo da utilização de um processo em mais estágios (NF+OI ou OI+OI) para o tratamento deste tipo de efluente.

ELLOUZE *et al.* (2005) estudaram a aplicação de membranas cerâmicas (em único estágio ou combinados) para o tratamento do efluente proveniente do processamento de peixes. Para tanto, os autores avaliaram a influência de alguns parâmetros operacionais (Δp (1 – 5 bar), velocidade de escoamento (4 – 7 m.s⁻¹), taxa de alimentação, pH e condutividade elétrica) no fluxo permeado, na formação de *fouling* e na retenção dos poluentes (carga orgânica) através de dois tipos de membranas, uma de MF (diâmetro de poro igual a 0,1 μm) e outra de UF (MMC de 15 kDa). Os autores estudaram o tratamento de dois tipos de efluentes: o real (pH entre 6 e 7, DQO entre 6.000 e 7.000 mg.L⁻¹ e proteínas entre 350 e 500 mg.L⁻¹) e um modelo, cuja composição química era bastante semelhante, diferenciando-se na concentração de colóides. Nos experimentos com a membrana de MF, os autores observaram uma ligeira diminuição no fluxo com o passar do tempo, atingindo-se um patamar após, aproximadamente, 30 min. O aumento da velocidade causou aumento do fluxo, para todas as condições de Δp estudadas; este parâmetro, entretanto, não exerceu influência significativa na retenção de DQO (em torno de 55%) e proteína (em torno de 60%). Em relação ao efeito do pH, os autores puderam observar que o aumento deste causava a diminuição do fluxo, sendo que este parâmetro também afetou, ligeiramente, a retenção de DQO. Os autores ainda estudaram a combinação das membranas de MF com membranas de UF e com um sistema de coagulação/floculação. Dos sistemas testados, a combinação MF e UF foi a que apresentou os melhores resultados.

Os trabalhos discutidos evidenciam que o desempenho da membrana depende, além de suas características e das condições de operações, das interações entre o soluto e a membrana (grupos funcionais presentes, natureza de sua superfície, tamanho das moléculas de soluto) e da presença de outros solutos (interações soluto/soluto) (SINCERO e SINCERO, 2003).

Segundo VAN DEN BERG (1988) o declínio do fluxo através da membrana é uma das razões mais importantes para que os PSM não sejam mais extensivamente utilizados industrialmente.

Nas membranas de MF e UF, particularmente, o declínio no fluxo pode ser bastante severo, atingindo percentuais de até 5% em relação ao fluxo com água pura. Nos processos de PV e PG, entretanto, este problema é bem menos severo (MULDER, 1996). Na seção seguinte, 2.5.5, são apresentadas características em relação aos problemas inerentes aos PSM.

2.5.5 PROBLEMAS INERENTES AOS PSM: POLARIZAÇÃO POR CONCENTRAÇÃO E FOULING

As alterações no desempenho da membrana podem ser causadas por dois fenômenos diversos: a polarização por concentração e o *fouling*; este último engloba processos de adsorção, a formação de camada de gel, o bloqueio de poros, os depósitos na superfície da membrana, entre outros. Todos estes fenômenos induzem a resistências adicionais ao transporte através da membrana. A extensão destes fenômenos é fortemente dependente das

interações entre os diferentes solutos presentes na solução, das interações membrana-solução e das condições de operação.

Medidas que visam à redução da incidência destes fenômenos são bastante importantes, uma vez que o declínio de fluxo pode ser responsável por perdas econômicas; mais importante, entretanto, é o discernimento entre os fatores causadores destes fenômenos. O diagnóstico preciso a respeito do causador das alterações na performance das membranas é fundamental para a escolha do tratamento ideal a ser aplicado. Os fenômenos de polarização por concentração e *fouling*, entretanto, nem sempre podem ser tratados de forma independente, pois um dos fatores pode ser o causador do outro.

A polarização por concentração se deve à retenção do soluto e à passagem do solvente: o soluto retido vai se acumulando e formando uma camada de concentração relativamente espessa na superfície da membrana; esta camada, por sua vez, é menos permeável ao solvente, dificultando o processo (VAN DEN BERG, 1988). A seguir, são apresentadas as principais conseqüências deste fenômeno (MULDER, 1996).

- Diminuição na retenção: devido ao aumento da concentração de soluto na superfície da membrana a retenção observada pode diminuir, ocorrendo, principalmente, na separação de solutos de baixa massa molar (sais).
- Aumento na retenção: isso pode ocorrer na separação de misturas contendo solutos macromoleculares, onde a polarização por concentração pode ter influência decisiva na seletividade do processo; as partículas de maior massa molar retidas acabam por formar uma camada extra na superfície da membrana, que atua retendo um número maior de partículas menores.
- Diminuição do fluxo através da membrana: o fluxo é proporcional à força motriz exercida sobre o processo e a constante de proporcionalidade pode ser considerada como o inverso da soma das resistências.

Pode-se considerar a polarização bem mais severa em membranas de MF e UF, pois nestas, o coeficiente de difusão das macromoléculas retidas, ou das partículas suspensas, é pequeno, quando comparado aos valores aplicados aos componentes retidos nos processos de OI, PV e PG. Além disso, o fluxo através das membranas de MF e UF é consideravelmente maior, o que pode agravar ainda mais este fenômeno.

A fim de reduzir o fenômeno de polarização por concentração deve-se reduzir a concentração de soluto próximo à superfície da membrana. Para tanto, algumas ações podem ser tomadas, tais como a redução da força motriz (a velocidade com que o soluto chega até a superfície da membrana diminui), a utilização de promotores de turbulência e/ou agitadores e a operação com baixos fatores de concentração; o aumento da velocidade de escoamento ao longo da membrana (remoção da camada limite), alterações na configuração do módulo

(diminuição do comprimento, aumento do diâmetro hidráulico) e o aumento da difusividade mássica (pelo aumento da temperatura) também podem ser utilizados.

A polarização por concentração é um fenômeno dependente das condições de operação; quando o sistema opera em estado estacionário, o fluxo através da membrana é menor do que o existente inicialmente, mas este não diminui mais com o passar do tempo. Entretanto, o que se observa, normalmente, em um PSM, é um declínio contínuo do fluxo, mesmo após o estado estacionário ser atingido. Este declínio contínuo decorre de outro fenômeno denominado *fouling* que é o resultado da combinação de uma série de processos como adsorção, bloqueio de poros, formação de camada gel e deposição de soluto na superfície da membrana. O *fouling* é considerado um fenômeno irreversível, pois cessada a operação do sistema este permanece na membrana; em muitos casos pode ser removido através de limpeza química e/ou mecânica e quando isto não é possível a membrana deve ser descartada.

Os PSM que utilizam a diferença de pressão através da membrana como força motriz são os mais afetados pela polarização por concentração e pelo *fouling*. Existem algumas denominações para alguns tipos específicos de *fouling*: aquele causado pelo depósito de materiais inorgânicos denomina-se *scaling*, o causado pela adsorção de moléculas orgânicas denomina-se de *fouling* orgânico, o causado pela deposição de partículas coloidais denomina-se *fouling* coloidal e o causado pela adesão e crescimento de microrganismos denomina-se *biofouling*. Estes fenômenos são complexos e difíceis de serem descritos teoricamente, pois dependem de vários parâmetros físicos e químicos, tais como a concentração, a temperatura, o pH, a força iônica e a existência de interações específicas. Além disso, os diferentes tipos de *fouling* geralmente ocorrem simultaneamente, um influenciando o outro.

Uma medida da tendência de *fouling* de um determinado sistema pode ser obtida através da realização de “testes de *fouling*”, nos quais se pode medir o declínio do fluxo, em função do tempo, operando o sistema em estado estacionário e condições de operação constantes. Nas duas seções seguintes – 2.5.5.1 e 2.5.5.2 – são apresentados dois métodos comumente utilizados para a determinação e caracterização do fenômeno de *fouling* nos diversos PSM. Na seção 2.5.6 são apresentadas, por sua vez, as principais ferramentas empregadas na minimização dos efeitos causados pelo *fouling*.

2.5.5.1 Modelo de Hermia

Segundo SONG (1998), o declínio do fluxo permeado causado pelo bloqueio de poros ocorre, na maioria dos casos, em três fases distintas. Na primeira delas, os poros são parcialmente bloqueados pelas partículas presentes na solução de alimentação e a área efetiva de filtração diminui, causando um declínio inicial rápido no fluxo permeado; na segunda fase, forma-se uma camada de torta na superfície da membrana, a qual é responsável pelo aumento da interrupção hidráulica e, conseqüentemente, por uma diminuição gradual do fluxo

permeado com o tempo. Finalmente, na terceira fase, o fluxo permeado atinge um estado estacionário.

HERMIA (1982) sugeriu um modelo empírico baseado em um PSM operado sob ΔP constante capaz de prever o mecanismo de bloqueio de poros descrito acima. Neste modelo, t é o tempo de filtração (em s), V é o volume de permeado (em L) e k e n são constantes que caracterizam o mecanismo do processo de filtração. A Equação 2.5 representa este modelo.

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (2.5)$$

Esta equação pode ser utilizada como um critério para a identificação dos vários mecanismos de bloqueio de poros que afetam os PSM, assumindo-se que o parâmetro n pode ter quatro valores discretos: $n = 2$ (modelo de bloqueio completo), $n = 1,5$ (modelo de bloqueio de poros padrão, no interior do poro), $n = 1$ (modelo de bloqueio intermediário) e $n = 0$ (modelo de bloqueio de poros devido à formação de torta).

No modelo de bloqueio completo de poros ($n = 2$), as moléculas presentes na solução são maiores que os poros da membrana e cada molécula bloqueia completamente um poro. Assim, o mecanismo de *fouling* ocorre exclusivamente na superfície da membrana e não no interior dos poros. Outra consideração deste modelo é que nenhuma molécula se fixa em outra que já se encontre depositada na superfície da membrana.

No modelo de bloqueio de poros intermediário ($n = 1$) as moléculas presentes na solução de alimentação possuem um tamanho bastante similar ao tamanho dos poros da membrana; o mecanismo de *fouling* se dá, novamente, apenas na superfície da membrana. Este modelo, entretanto, é mais abrangente que o anterior, pois considera a deposição das moléculas sobre outras moléculas já aderidas à superfície da membrana. Isso significa que nem todas as moléculas que chegam à superfície da membrana acarretam o bloqueio de um poro. A superfície não bloqueada da membrana diminui com o tempo e, por conseqüência, a probabilidade de uma molécula ser responsável pelo bloqueio de um poro também diminui.

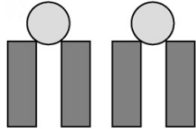
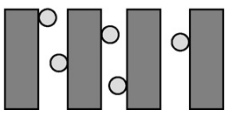
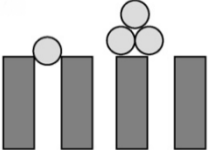
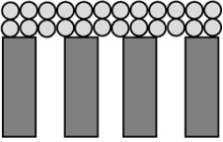
No modelo de bloqueio de poros padrão ($n = 1,5$), as moléculas presentes na solução e alimentação são menores que o tamanho dos poros da membrana e, por conseqüência, neste modelo, o bloqueio se dá no interior dos poros (e não na superfície da membrana). Assim, o volume dos poros da membrana diminui proporcionalmente ao volume de permeado gerado. É importante salientar que este modelo considera que todos os poros da membrana possuem o mesmo diâmetro e tortuosidade.

Quando as moléculas presentes na solução de alimentação são maiores que os poros da membrana e a concentração destas moléculas é bastante elevada, estas passam a se depositar

na superfície da membrana e, adicionalmente, umas sobre as outras. Caracteriza-se, assim, o modelo de bloqueio de poros devido à formação de torta na superfície da membrana ($n = 0$).

A Tabela 2.3 apresenta os quatro mecanismos de bloqueio de poros considerados pelo Modelo de Hermia, a ilustração do mecanismo de *fouling* que ocorre em cada modelo e a equação linearizada correspondente a cada caso; estas equações relacionam o fluxo permeado através da membrana (J , em $L.m^{-2}.h^{-1}$) com o tempo (t , em s).

Tabela 2.3: Mecanismos de *fouling* considerados pelo Modelo de Hermia.

	Nome do Modelo	Ilustração	Equação linearizada
$n = 2$	Bloqueio completo		$\ln J = \ln J_0 - K_c t$ (2.6)
$n = 1,5$	Bloqueio padrão		$\frac{1}{J^{0,5}} = \frac{1}{J_0^{0,5}} - K_p t$ (2.7)
$n = 1$	Bloqueio intermediário		$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} - K_i t$ (2.8)
$n = 0$	Formação de torta		$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} - K_t t$ (2.9)

Fonte: VELA *et al.*, 2008; LIM e BAI, 2003; MOHAMMADI *et al.*, 2003; BOWEN *et al.*, 1995.

Nas equações apresentadas na Tabela 2.3, J_0 representa o fluxo permeado em $t = 0$ e K_c , K_p , K_i e K_t são constantes das equações.

Diversos autores utilizaram o Modelo de Hermia a fim de caracterizar o mecanismo de *fouling* que ocorria em seus processos. VELA *et al.* (2008), investigaram os mecanismos de *fouling* envolvidos na UF de uma solução de polietilenoglicol, na concentração de $5 g.L^{-1}$. Os autores utilizaram uma membrana cerâmica tubular com MMC de $15 kg.kgmol^{-1}$ (equivalente a um tamanho nominal de poro de 4 nm) e testaram diferentes condições de processo: velocidades de alimentação de 1, 2 e $3 m.s^{-1}$ e ΔP de 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4 MPa. Na análise da totalidade das curvas obtidas para o fluxo permeado em função do tempo – os autores obtiveram o melhor ajuste dos dados experimentais à equação linearizada do modelo de formação de torta (equação 2.9), seguido pelo ajuste à equação linearizada do modelo de bloqueio intermediário (equação 2.8). Ao analisar o ajuste de diferentes seções da curva de volume de permeado em função do tempo ao Modelo de Hermia (equação 2.5), os autores puderam identificar os seguintes mecanismos de *fouling* durante diferentes estágios dos processos de UF: bloqueio completo, bloqueio intermediário, bloqueio devido à formação de

torta e a combinação destes mecanismos. Os autores perceberam, ainda, que o mecanismo de *fouling* é dependente das condições de operação: o bloqueio de poros devido à formação de torta, por exemplo, foi observado apenas nos processos que utilizavam o maior valor de ΔP e a menor velocidade de alimentação.

JUANG *et al.* (2007) estudaram a relação entre o declínio do fluxo permeado e a tendência ao *fouling* durante a ultrafiltração de um efluente proveniente de um parque industrial de Taiwan. No processo de UF, os autores utilizaram uma membrana de tamanho de poro nominal de 40 nm, um ΔP de 1 kg.cm⁻², temperatura de 30 °C e v de 0,3 m.s⁻¹. Os autores observaram que o decaimento do fluxo permeado em função do tempo assemelhava-se a um perfil exponencial e utilizaram o Modelo de Hermia a fim de obter maiores informações a respeito de qual mecanismo de bloqueio de poros era predominante. Os dados de filtração ajustaram-se ao bloqueio de poros padrão ($n = 1,5$) no estágio inicial de filtração (até $t=10$ min) e ao bloqueio de poros devido à formação de torta ($n = 0$) no estágio final.

LIM e BAI (2003) utilizaram o Modelo de Hermia a fim de estudar os mecanismos de *fouling* durante a microfiltração (com uma membrana de fibra oca de 0,1 μm) de dois efluentes diferentes (um com moléculas maiores que o outro), provenientes de dois processos de lodo ativado. Além disso, os autores testaram a aplicação de um novo método de limpeza (ultrassom) e a combinação deste com outros métodos convencionais (retrolavagem e limpeza química) a fim de restabelecer o fluxo através da membrana. Os resultados obtidos indicaram a predominância inicial dos mecanismos de bloqueio de poros seguidos pelo decaimento do fluxo devido à formação de torta (os autores, entretanto, não procuraram identificar qual ou quais dos três mecanismos de bloqueio de poros ocorre especificamente). Os autores observaram que o fluxo permeado do efluente contendo as menores moléculas foi inferior ao fluxo permeado do outro efluente, indicando, portanto, que um mecanismo de bloqueio padrão possa estar predominando no processo com as moléculas menores. Ao avaliar os tipos de limpeza, os autores perceberam que o processo de ultrassom era eficiente na remoção da torta formada, mas não no desbloqueio dos poros; a combinação dos três métodos de limpeza resultou em uma recuperação praticamente completa do fluxo permeado.

2.5.5.2 “Testes” de Fouling através da permeabilidade da membrana à água destilada

WU *et al.* (2007) estudaram o *fouling* formado durante o tratamento do efluente gerado na produção de óleo de palma (POME) por uma membrana plana de polissulfona, com MMC de 20 kDa. O percentual de *fouling* foi calculado, através da Equação 2.10, que relaciona a permeabilidade à água antes (DWP_b , em L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹) e após (DWP_a , em L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹) o experimento com o efluente.

$$Fouling(\%) = \left(1 - \frac{DWP_a}{DWP_b} \right) \times 100 \quad (2.10)$$

Os valores de DWP_b e DWP_a foram retirados diretamente do coeficiente angular da reta formada pelos pontos de fluxo permeado de água destilada antes e após a passagem do efluente *versus* o ΔP . Os autores obtiveram valores de DWP_b e DWP_a de, respectivamente, $23,4 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ e $3,81 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ após o processo de UF em um ΔP de 6 bar; o percentual de *fouling* obtido pelos autores foi de 83,7%.

CHAN *et al.* (2002) determinaram um fluxo crítico aparente, a partir do qual a formação de *fouling* em membranas de UF, utilizadas na separação de diferentes misturas protéicas (binárias), era relevante no processo. Os experimentos foram realizados em um sistema de fluxo cruzado, sob temperatura ambiente, com pressão de alimentação de 50 kPa e velocidade de $0,15 \text{ m.s}^{-1}$. As membranas de UF eram assimétricas, de celulose e com MMC igual a 30 kDa. O fluxo crítico aparente foi determinado através da observação da linearidade da curva entre a variação de Δp e o fluxo aplicado: o último valor a partir do qual a linearidade era mantida foi considerado como o fluxo crítico aparente. Os autores perceberam que a retenção das proteínas de maior tamanho era determinante para o fluxo crítico aparente, devido à formação de uma camada dinâmica pelas partículas retidas, que causava o aumento de Δp . Nos experimentos com fluxo constante, a retenção se manteve praticamente constante, indicando a formação de condições constantes de polarização, não afetadas, significativamente, pela formação de *fouling*.

2.5.6 FERRAMENTAS PARA A MINIMIZAÇÃO DOS EFEITOS DO FOULING

Devido à complexidade do fenômeno de *fouling*, os métodos empregados em sua prevenção ou redução podem ser descritos, apenas, de uma forma generalizada, pois cada sistema requer um tratamento específico. A seguir, são descritas algumas considerações gerais a respeito das principais ferramentas para a minimização deste problema.

2.5.6.1 Pré-tratamento da solução de alimentação

As substâncias presentes na solução de alimentação podem afetar a membrana de formas distintas: causando danos irreversíveis à estrutura física e química das membranas (específicas para cada tipo de membrana, tais como cloro livre, oxigênio livre, presença de microrganismos e pH, por exemplo) e/ou causando os fenômenos de *fouling* e polarização por concentração.

A redução do *fouling* pode ser alcançada através do desenvolvimento de um pré-tratamento adequado; dentre os pré-tratamentos empregados, podem-se citar o tratamento térmico, o ajuste de pH, a adição de agentes complexantes, a cloração, a adsorção em carvão ativado, a clarificação química, e, até mesmo, em alguns casos, uma pré microfiltração e/ou uma pré ultrafiltração.

Outra medida importante é o ajuste do pH, especialmente em processos envolvendo proteínas; segundo ELLOUZE *et al.* (2005), quanto mais próximo do valor de pH

correspondente ao ponto isoelétrico das proteínas envolvidas, menos solúveis estas se encontram e mais forte é o fenômeno de adsorção, levando a uma forte tendência ao *fouling*.

O método e o grau do pré-tratamento necessário dependem, essencialmente, do material de que é composta a membrana, do tipo de módulo, do grau de separação e da qualidade do permeado necessários e da composição da solução de alimentação do sistema.

2.5.6.2 Propriedades da membrana

Uma alteração nas propriedades da membrana pode reduzir o *fouling*; uma distribuição mais estreita de tamanho de poros ou o uso de membranas hidrofílicas, ao invés de hidrofóbicas causam o mesmo efeito. Membranas carregadas negativamente também podem reduzir o *fouling*, especialmente na presença de colóides carregados negativamente na alimentação.

2.5.6.3 Módulo e condições de processo

O *fouling* pode ser reduzido através da diminuição do fenômeno de polarização por concentração e este, por sua vez, pode ser reduzido, como comentado anteriormente, com alterações nas condições de processo e na configuração do módulo.

2.5.6.4 Limpeza

O *fouling* pode ocorrer mesmo nos casos em que a solução de alimentação do sistema de membranas foi submetida a um severo pré-tratamento. Desta forma, os métodos que visam a limpeza da membrana devem sempre ser utilizados ainda que tenha se utilizado algum dos métodos citados para a redução do *fouling*; a frequência de utilização pode ser estimada através da otimização do processo (RAUTENBACH e ALBRECHT, 1989; MULDER, 1996).

As limpezas hidráulica, mecânica e química são os métodos de limpeza mais utilizados e a escolha do método mais apropriado para cada sistema depende, principalmente, da configuração do módulo, do tipo de membrana, da resistência química da membrana e do tipo de agente causador do *fouling*. Dentre estes métodos, a limpeza química é a mais importante, envolvendo uma grande variedade de agentes químicos que podem ser usados separadamente ou em conjunto. Alguns exemplos são ácidos (fortes, tal como o H_3PO_4 , ou fracos, tal como o ácido cítrico), bases (NaOH), detergentes (alcalinos, não iônicos), enzimas (proteases, amilases, glucanases), agentes complexantes (EDTA), desinfetantes (H_2O_2 , NaOCl), vapor e gás (MULDER, 1996).

Os agentes químicos utilizados na limpeza dos módulos devem ser compatíveis com o material da membrana e devem ser escolhidos de acordo com as substâncias causadoras do fenômeno. Os limites das condições normais de operação (pressão, temperatura e fluxo) não devem ser excedidos durante a operação de limpeza, a fim de evitar qualquer dano irreversível à membrana. A concentração do reagente e o tempo de limpeza são também bastante

importantes em relação à resistência química da membrana (RAUTENBACH e ALBRECHT, 1989; MULDER, 1996).

Diversos autores estudaram diferentes processos de limpeza para membranas utilizadas no tratamento de efluentes com elevado teor protéico. MAARTENS *et al.* (1996) estudaram a aplicação de um método enzimático para a limpeza de membranas de UF após o tratamento de efluente de um matadouro. MUÑOZ-AGUADO *et al.* (1996) estudaram a aplicação de uma limpeza enzimática e de uma limpeza química em membranas de UF tratando uma solução contendo albumina bovina (BSA) e soro de leite. KIM *et al.* (1993) estudaram a limpeza química de membranas de UF ao tratar efluentes de elevado teor protéico. MADAENI *et al.* (2001) estudaram a aplicação de agentes químicos na limpeza de membranas de osmose inversa, avaliando as principais condições de operação do sistema (temperatura, velocidade de alimentação, gradiente de pressão e concentração do agente de limpeza) a fim de otimizar o processo de limpeza. PLATT e NYSTRÖM (2007), cientes das influências exercidas por estes parâmetros, investigaram o efeito de diferentes condições hidrodinâmicas no processo, tais como a influência das forças cisalhantes e da existência, ou não, de um escoamento plenamente desenvolvido. Para tanto, os autores estudaram o efeito de diferentes tipos de tubulações de entrada e de geometrias do módulo na limpeza de membranas utilizadas para o tratamento de uma solução de BSA. Os autores observaram uma limpeza significativamente melhor nos processos envolvendo escoamentos completamente desenvolvidos. Nos casos em que isso não é possível, entretanto, os autores perceberam que uma alteração súbita na geometria da tubulação (expansão) provoca efeito semelhante.

SALLADINI *et al.* (2007) testaram a aplicação de operações de retrolavagem (com diferentes níveis de frequência e duração) durante a UF de um efluente biológico municipal a fim de reduzir a formação do *fouling*. Os autores utilizaram duas membranas, com tamanho nominal de poro de 20 e 50 nm, e observaram a influência positiva das operações de retrolavagem, uma vez que foi obtido um aumento no fluxo permeado em todos os experimentos, independente das condições testadas e da MMC das membranas utilizadas. Com a membrana de 20 nm, os autores obtiveram os melhores resultados com tempos mais curtos de retrolavagem (0,5 s a cada 1 min de operação). Para ambas as membranas, entretanto, as condições que proporcionaram a obtenção do melhor fluxo permeado acarretaram, também, a menor retenção de coliformes totais.

2.6 PROTEÍNA ISOLADA DE SOJA

Com o descobrimento da importância nutricional das proteínas e a constatação do grão de soja como ótima fonte de proteína vegetal – uma vez que este contém cerca de 40% de proteína – iniciou-se, por volta da década de 50, a utilização destes grãos para a produção de uma farinha desengordurada destinada à alimentação humana. Esta produção cresce a cada dia

e estima-se que a mesma tenha atingido, no início dos anos 2000, mundialmente, mais de 1,5 milhões de toneladas de farinha desengordurada por ano.

A farinha ou o farelo de soja são obtidos através da moagem da soja desengordurada, seguido por uma etapa de peneiramento; estes produtos possuem, aproximadamente, a seguinte composição: 52% de proteína, 1% de óleo, 4% de fibra bruta, 28% de carboidratos e 6,5% de cinzas. A farinha ou o farelo de soja podem ser utilizados em uma ampla variedade de produtos alimentícios, tais como sopas, doces, bebidas, sobremesas, produtos de panificação, cereais matinais e produtos cárneos.

Esta farinha é a precursora de outros importantes produtos: a proteína texturizada de soja (PTS), a proteína concentrada de soja (PCS) e a proteína isolada de soja (PIS).

A proteína concentrada de soja é produzida através da remoção dos carboidratos e dos compostos voláteis presentes na farinha a fim de se obter um produto cuja concentração protéica seja de 65 a 75% (em peso seco).

A proteína texturizada de soja, por sua vez, é obtida a partir da extrusão termoplástica da farinha desengordurada de soja ou, até mesmo, da proteína concentrada de soja, a fim de se obter um produto de textura semelhante à carne, com um teor protéico mínimo de 50%.

O processo de produção da proteína isolada de soja (que será discutido com maiores detalhes na seção 2.6.2) pode ser considerado o mais complexo entre os três, uma vez que visa à obtenção de um produto basicamente protéico, sendo aceitáveis apenas níveis de proteína superiores a 90% (NIKOLOV e FUENTES-GRANADOS, 1999). Na seção 2.6.1 são apresentadas as principais características das proteínas e carboidratos presentes na farinha desengordurada de soja e na seção 2.6.3 será descrito o sistema de tratamento do efluente proveniente da produção de isolados protéicos, objeto de estudo do trabalho.

2.6.1 CARACTERÍSTICAS DOS PRINCIPAIS CONSTITUÍNTES DA FARINHA DESENGORDURADA DE SOJA

Conforme comentado anteriormente, a farinha desengordurada de soja é composta por 52% de proteína e 28% de carboidratos, além de uma pequena proporção de cinzas, fibras e alguns resquícios de óleo.

Os grãos de soja possuem em sua composição dois tipos de carboidratos: os solúveis (mono e oligossacarídeos) e os insolúveis (polissacarídeos). Os polissacarídeos representam de 11 a 19% dos açúcares totais da farinha desengordurada de soja e podem ser estimados a partir da concentração dos açúcares totais subtraída a concentração total de açúcares solúveis presentes na farinha. Estes, por sua vez, têm na sucrose, na rafinose e na estaquiose seus principais componentes (HUI, 1999).

As proteínas presentes nos grãos de soja existem, em sua grande maioria (90%), como proteínas de armazenamento, possuem estrutura tridimensional e consistem em misturas complexas compostas por quatro frações características, de massas molares entre 8 e 600 kDa. A Tabela 2.4 apresenta estas quatro frações, com as massas molares correspondentes e a proporção típica em que estas aparecem na farinha de soja (HUI, 1999; FUKUSHIMA, 2004).

Tabela 2.4: Frações protéicas presentes na farinha desengordurada de soja.

Fração	% do total	Massa Molar (kDa)
2 S	22	8 – 50
7 S	37	61,7 – 180
11 S	31	210 – 350
15 S	11	600

Fonte: HUI, 1999; FUKUSHIMA, 2004

Como pode ser observado nesta tabela, as frações protéicas predominantes na farinha de soja são a 7 S e a 11 S. A principal porção da fração 7 S (β -conglycinin) é uma glicoproteína e um trímero; consiste em pelo menos sete isômeros, resultantes de diferentes combinações de três sub-unidades (α' , α e β , com massas molares de, respectivamente, 72, 68 e 52 kDa). Os isômeros de β -conglycinin, em função do tamanho de suas sub-unidades, apresentam massas molares entre 126 e 171 kDa e podem causar associação ou dissociação em função do pH e da força iônica da solução (HUI, 1999; FUKUSHIMA, 2004).

A fração 11 S (glycinin, um hexômero) é um pouco mais complexa que a fração 7 S, constituindo-se de 12 polipeptídeos, dos quais a metade apresenta um ponto isoelétrico ácido (massa molar entre 37 e 44 kDa), enquanto que a outra metade apresenta um ponto isoelétrico básico (massa molar entre 17 e 22 kDa). Algumas sub-unidades ácidas e básicas encontram-se ligadas em pares não-randômicos através de ligações bissulfídicas; estas são aparentemente sintetizadas como proteínas de cadeia simples que, posteriormente, são modificadas por proteólise para formar as cadeias polipeptídicas ácidas e básicas. Os hexômeros de glycinin dissociam-se em seus constituintes (polipeptídeos, sub-unidades e meias-moléculas) em função do pH, da força iônica e da temperatura da solução (HUI, 1999; FUKUSHIMA, 2004).

Além dessas duas frações, a farinha desengordurada de soja possui uma variedade de outras proteínas, mas em menor concentração, tais como os inibidores de tripsina, hemoglobulinas e enzimas (urease e lipoxigenase, por exemplo) (HUI, 1999).

2.6.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DA PROTEÍNA ISOLADA DE SOJA

O processo tradicional de produção da PIS tem no farelo desengordurado de soja sua matéria prima básica e inicia-se com uma extração aquosa alcalina (pH 7 a 10) das proteínas e dos carboidratos solúveis presentes. O resíduo insolúvel desta etapa, composto basicamente por carboidratos, é removido por centrifugação; as proteínas solúveis remanescentes são,

então, precipitadas em seu ponto isoelétrico (pH 4,2 a 4,5). As proteínas precipitadas são posteriormente separadas por centrifugação, lavadas, neutralizadas, ou não, a um pH por volta de 7 e secas em *spray dryer* (HUI, 1999; NIKOLOV e FUENTES-GRANADOS, 1999).

O diagrama apresentado na Figura 2.7 esquematiza resumidamente todo o processo de obtenção de proteínas isoladas, mostrando as frações separadas em cada etapa.

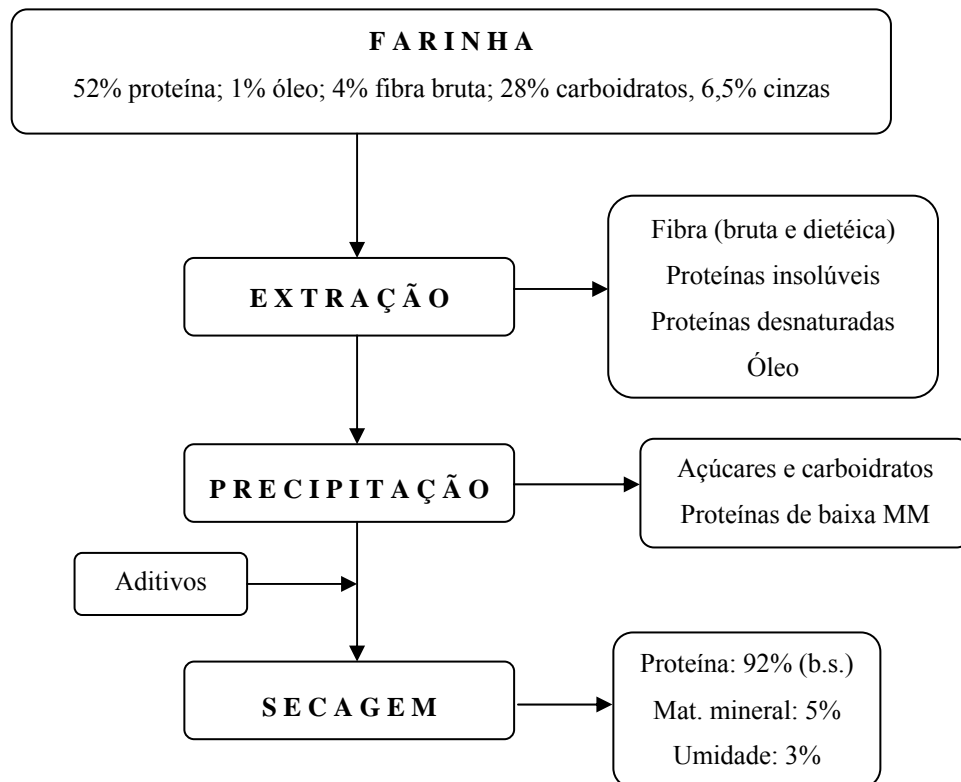


Figura 2.7: Fluxograma esquemático da produção de proteína isolada de soja.

Como pode ser observada nesta figura, a primeira etapa do processo de isolamento das proteínas consiste na extração das mesmas. O processo de extração nada mais é que a mistura entre a farinha e a água (solvente), mantida sob agitação, para a dispersão das proteínas solúveis existentes na farinha e separação das fibras (compostos insolúveis). Nesta etapa, são dispersas as frações 2 S, 7 S e uma parte da 11 S. A fração 15 S e as proteínas que sofreram desnaturação irreversível durante o processo de produção da farinha, por sua vez, não são separadas. Os açúcares são solubilizados junto com as proteínas, devendo ser separados na etapa de precipitação ácida.

As condições de extração podem variar e, como consequência, tem-se variações nas frações extraídas. Estas condições podem se diferenciar em relação ao pH, à temperatura, à granulometria da farinha, ao tipo de processo (contínuo ou batelada) e à razão sólido/água. Após o término da etapa de extração, as proteínas dispersáveis e os açúcares encontram-se dissolvidos na água, enquanto que a fração insolúvel (fibras, proteínas 15 S e desnaturadas, óleo) formam sólidos em suspensão, podendo ser removidos por centrifugação.

Os sólidos separados na primeira centrifugação ainda apresentam um determinado teor de proteína solúvel (em torno de 40% b.s.) que é proveniente do arraste de uma parte do líquido pelos sólidos. A fim de recuperar o máximo de proteína possível, estes sólidos podem ser novamente misturados com água (para promover a diluição das proteínas) e sofrerem novas centrifugações.

O licor alcalino que deixa as centrífugas possui aproximadamente 63% de proteínas (b.s.); o restante é composto por açúcares solúveis (tanto monômeros, dímeros como oligômeros) e matéria mineral. Para separá-los da fração protéica, utiliza-se a propriedade das proteínas de se aglomerarem e precipitarem quando o pH do meio neutraliza as cargas que as mantém dispersas. Este valor de pH é denominado ponto isoelétrico e para as proteínas da soja foi determinado como 4,5. Os açúcares, por sua vez, permanecem solúveis, sendo assim separados da parte precipitada por centrifugação.

Apesar das proteínas terem sido precipitadas após o ajuste do pH da solução (geralmente com HCl), uma parte dos carboidratos ainda permanece misturada com elas. A fim de separar o máximo de proteína possível, realiza-se, normalmente, uma lavagem da fração sólida que está saindo da primeira centrifugação ácida com água potável. Nesta lavagem, os açúcares são solubilizados, ao contrário das proteínas. Após mais uma etapa de centrifugação, separa-se as frações sólido e líquido. A fração sólida é a fração de interesse e é conduzida à etapa posterior de neutralização e aditivação; a fração líquida, composta por açúcares e proteínas de baixo peso molecular, constitui o principal resíduo gerado durante o processo de produção de PIS e é conduzido ao sistema de tratamento de efluente.

As etapas de neutralização e aditivação têm dois objetivos principais: a elevação do pH da pasta ácida, para que a proteína novamente se disperse formando uma solução, a fim de facilitar o processamento posterior e alterar a funcionalidade e o desempenho do produto final; e a adição de alguns aditivos que influenciam nas características funcionais e/ou nutricionais do produto final. Os aditivos comumente utilizados são os hidróxidos de sódio, cálcio, magnésio e potássio, o ácido fosfórico, sulfito de sódio, a bromelina, a cisteína e o peróxido de hidrogênio.

A última etapa no processo produtivo da PIS consiste da etapa de secagem. Esta tem como objetivo principal a remoção de umidade da pasta protéica a fim de reduzir a atividade de água do produto e evitar o desenvolvimento microbiano.

É importante salientar que a desnaturação protéica inicia-se em temperaturas acima de 65 – 70 °C. A temperatura do produto durante a secagem, assim como o tempo necessário para atingir a umidade final desejada devem, portanto, ser suficientemente baixos para evitar a desnaturação protéica, mas altos o suficiente para que o processo ocorra de forma adequada, sendo o secador do tipo *spray dryer* o mais indicado. Neste tipo de secagem, um fluido líquido é transformado em produto seco em um único estágio. Para tal, o fluido necessita ser

atomizado em gotículas de diâmetro muito pequeno para que ocorra um aumento significativo na sua área superficial. Com isso, os processos de transferência de calor e massa em todas as gotículas são essencialmente convectivos até o final da secagem, evitando a etapa de difusão.

2.6.3 SISTEMA INDUSTRIAL DE TRATAMENTO DO EFLUENTE PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE ISOLADOS PROTÉICOS

O efluente gerado na produção de isolados protéicos a base de soja é composto, basicamente, por proteínas e carboidratos solúveis em meio aquoso, atingindo elevados valores de DQO, além de altos teores de nitrogênio. Sendo assim, este efluente exige um sistema de tratamento bastante qualificado a fim de que os parâmetros exigidos pela legislação ambiental sejam alcançados.

Um sistema típico de tratamento do efluente proveniente da produção de isolados protéicos a base de soja – por conveniência, aquele que está sendo abordado neste estudo – envolve, atualmente, um sistema primário, um sistema secundário anaeróbio e um sistema secundário aeróbio de tratamento; um fluxograma esquemático completo deste sistema está apresentado no Anexo A. Nesta seção, será dada ênfase à descrição do sistema primário industrial, uma vez que este é o principal objeto deste trabalho.

O sistema primário industrial em estudo envolve três etapas distintas: um reator anaeróbio acidogênico primário, um reator tubular e um sedimentador primário. Um fluxograma esquemático deste sistema pode ser observado na Figura 2.8. Esta figura contém, ainda, os pontos de coleta de amostras (P1, P2(I) e P3(I)) que serão amplamente utilizadas no presente trabalho.

Como pode ser observado nesta figura, a primeira etapa do sistema primário é composta por dois reatores anaeróbios acidogênicos (RAA I e RAA II), que operam em série e cujo principal objetivo é a insolubilização de parte das proteínas presentes no efluente, para posterior remoção. Este processo baseia-se na hidrólise dos biopolímeros complexos presentes no efluente – predominantemente carboidratos e proteínas – pela ação das bactérias acidogênicas. Conforme explicado na seção 2.4.1, essas bactérias degradam os carboidratos e proteínas em açúcares e aminoácidos, respectivamente, gerando H₂, CO₂ e AOV, sendo o acético, o propiônico e o butírico os mais comuns. Uma vez que a hidrólise dos carboidratos se dá mais rapidamente do que a das proteínas, os carboidratos são prontamente convertidos em açúcares solúveis (BEAL, 1995; CAMPOS, 1999), fazendo com que as proteínas sejam, praticamente, os únicos compostos insolúveis no meio. Outro fator que torna mais rápida a hidrólise dos carboidratos em detrimento da hidrólise protéica é o pH do sistema, por volta de 4,5. Estudos conduzidos por HANAKI e MATSUO (1986) comprovaram que o pH que favorece a degradação dos carboidratos encontra-se entre 4,5 e 7,0, mas o pH ideal para a hidrólise protéica encontra-se entre 6,0 e 7,0.

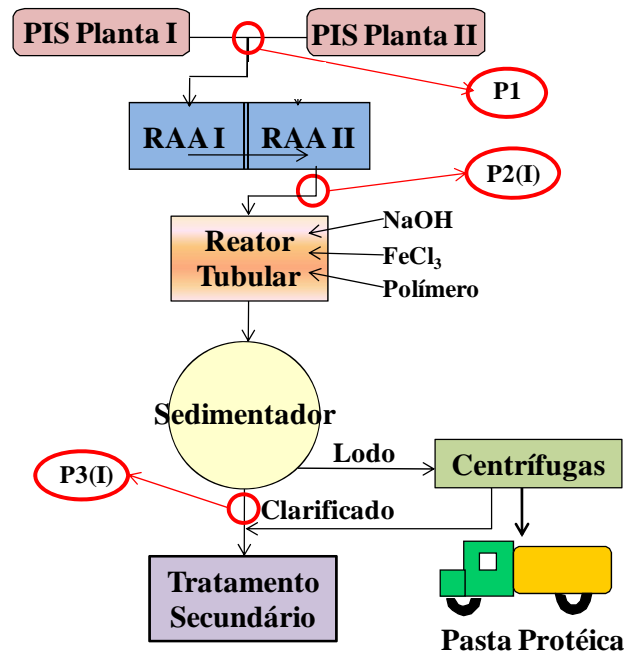


Figura 2.8: Sistema primário industrial de tratamento do efluente proveniente da produção de isolados protéicos.

A biodigestão nos RAA, que possuem um volume de 600 m³, ocorre entre 48 e 50 °C, sob constante agitação mecânica; durante o processo, o pH do efluente, que inicialmente era em torno de 4,3, reduz-se para um valor em torno de 3,7, sendo que o tempo de residência aproximado do efluente nestes reatores é de 6 h.

Nesta etapa, praticamente, não há redução da carga orgânica do efluente; o que ocorre é a preparação deste para as fases subseqüentes, ou seja, as proteínas são insolubilizadas, para que possam ser posteriormente removidas.

Saindo do RAA primário, o efluente entra em um reator tubular que consiste em uma serpentina de tubos, onde o fluxo é empistonado desde a entrada até a saída. Neste reator, busca-se a coagulação e floculação das partículas a fim de otimizar a sedimentação das mesmas, aumentando assim, a eficiência do sedimentador primário. Esse processo se dá através da adição, nesta ordem, de três produtos químicos diferentes: soda, cloreto férrico (0,6 – 0,7 L.m⁻³ de efluente) e polímero aniônico (Mafloc 2990 A, poliacrilamida de elevada massa molar, 1 – 2 L.m⁻³). A soda tem a finalidade de elevar o pH para 4,5, que é o ponto isoelétrico das proteínas do efluente, ou seja, o valor de pH que ocasiona a precipitação das mesmas (SCHNEIDER *et al.*, 1995); os outros dois produtos visam a agregação das partículas de proteína e a formação de flocos maiores, facilmente sedimentáveis.

A fim de aumentar a eficiência do processo, a serpentina de tubos possui, inicialmente, um diâmetro reduzido que proporciona uma rápida mistura do efluente com a soda e o cloreto férrico. A partir da adição do polieletrólito, o diâmetro dos tubos aumenta, diminuindo a velocidade de agitação, para que não ocorra o rompimento dos flocos formados.

Após a formação dos flocos, o efluente segue para o sedimentador primário que tem formato circular, possui fundo cônico e é dotado de pás raspadoras de superfície e fundo. Neste equipamento, os flocos anteriormente formados sedimentam e ocorre a separação do efluente em duas fases: o clarificado, de reduzida carga orgânica, e o lodo sedimentado. O efluente clarificado segue para o tratamento posterior e o lodo sedimentado segue para dois tanques de armazenamento que alimentam três centrífugas horizontais cujo objetivo é a concentração do lodo e a produção de uma pasta protéica utilizada como fertilizante.

Encerra-se, assim, o sistema primário de tratamento de efluentes e o mesmo é, a partir daí, conduzido ao sistema secundário anaeróbio de tratamento. Este é operado no modo de separação de fases e é composto por um reator anaeróbio acidogênico (semelhante ao RAA primário, mas com um tempo de residência um pouco mais elevado) e três reatores anaeróbios metanogênicos do tipo UASB com recirculação interna, que operam em paralelo. Após o tratamento secundário anaeróbio, um sedimentador lamelar remove o lodo fino anaeróbio enviando-o também para centrífugas e formação de pasta protéica; o clarificado do sedimentador lamelar é enviado ao tratamento secundário aeróbio.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados neste estudo e encontra-se dividido em cinco seções: a seção 3.1 apresenta como foi feita a caracterização do efluente industrial; na seção 3.2 pode-se entender como foi desenvolvido o sistema primário de bancada para reproduzir, da melhor maneira possível, o sistema primário industrial; a seção 3.3 e a seção 3.4 apresentam os procedimentos adotados para o a avaliação de duas alternativas de pré-tratamento do efluente bruto industrial: com membranas de UF e com um agente químico comercial a base de sílica. Por fim, a seção 3.5 apresenta uma descrição dos métodos e equipamentos utilizados nas análises químicas e físico-químicas realizadas. Vale ressaltar que todos os reagentes utilizados são de grau analítico, exceto quando mencionada a procedência.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE INDUSTRIAL

Com a finalidade de determinar as principais características do efluente estudado, realizaram-se análises periódicas de temperatura, pH, DQO, teor protéico (PROT), SST e SSV no efluente bruto industrial, no efluente após a biodigestão anaeróbia e no efluente após a passagem pelo sistema primário industrial existente (efluente clarificado). Estes três pontos de coleta podem ser observados na Figura 2.8 e se caracterizam, respectivamente, pela seguinte nomenclatura: P1, P2(I) e P3(I). Os métodos de análise utilizados nesta etapa seguiram as normas contidas no Standard Methods (EATON *et al.*, 1995) e encontram-se descritos, detalhadamente, na seção 3.5.

Para as análises de temperatura e pH foram coletadas amostras simples a cada dois dias, duas vezes ao dia, durante três semanas (de segunda a sexta). A análise destes parâmetros foi realizada imediatamente após a coleta das amostras, no laboratório da Estação de Tratamento de Efluentes da empresa.

As análises de DQO e teor protéico foram realizadas a cada dois dias durante três semanas. Para tanto, utilizou-se o método de amostragem composta (a fim de se ter uma idéia geral e não pontual da DQO inicial do efluente), com o auxílio dos operadores da Estação de Tratamento de Efluentes, que coletavam, dentro do mesmo frasco coletor, duas amostras por turno, totalizando seis coletas diárias (para uma mesma amostra). Estas amostras eram conservadas sob refrigeração (4 °C), por um período máximo de 20 dias, após serem acidificadas até pH 2,0, com H₂SO₄. Todas estas análises foram realizadas pela pesquisadora, no laboratório da Estação de Tratamento de Efluentes da empresa.

As análises de sólidos também foram realizadas a cada dois dias durante três semanas. As amostras coletadas (do tipo simples) foram analisadas no menor período de tempo possível após a coleta, adotando-se a conservação das mesmas sob refrigeração por no máximo 5 dias. Todas estas análises desta etapa do trabalho também foram realizadas pela pesquisadora, no laboratório da Estação de Tratamento de Efluentes da empresa.

Segundo SCHNEIDER *et al.* (1995), a determinação do teor de carboidratos (CARB) presentes no efluente pode ser estimada por diferença: subtraem-se da massa de sólidos totais do efluente as massas de proteína e de cinzas (sólidos fixos).

3.2 DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA PRIMÁRIO INDUSTRIAL EM ESCALA DE BANCADA

O principal objetivo deste trabalho consiste em avaliar o comportamento do sistema primário industrial ao tratar um efluente diferente do efluente bruto industrial, ou seja, um “novo” efluente gerado em dois processos alternativos de pré-tratamento. Esta avaliação, entretanto, deve ser feita, primeiramente, em escala de bancada e, para tanto, é necessário o desenvolvimento de um sistema primário industrial de bancada que reproduza, o mais próximo possível, o comportamento do sistema industrial ao tratar o efluente bruto.

O sistema de bancada é constituído de um reator anaeróbio operando no modo de batelada e contém as demais etapas do sistema primário industrial. Este sistema, bem como o procedimento de inoculação, operação e controle dos gases gerados durante o processo encontram-se descritos a seguir, nas seções 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3 e 3.2.4.

Neste sistema foram realizados os testes com o efluente bruto coletado da planta industrial e os testes com os “novos” efluentes gerados com os pré-tratamentos estudados; os resultados obtidos foram, então, comparados e uma avaliação completa sobre o comportamento do sistema primário ao tratar cada efluente pôde ser realizada.

3.2.1 DESCRIÇÃO DO SISTEMA

O sistema de bancada utilizado pode ser observado na fotografia da Figura 3.1. Este é composto por um reator anaeróbio de vidro (I) com volume total de 2,4 L (16 cm de diâmetro, 12 cm de altura), agitado magneticamente (II), imerso em um banho para controle da temperatura (III) e acoplado a um sistema coletor e medidor da vazão dos gases gerados durante o processo (IV).

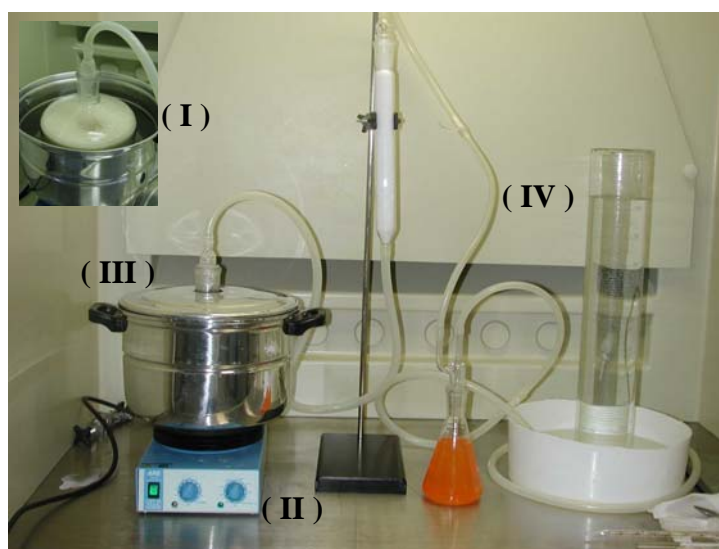


Figura 3.1: Sistema primário de bancada utilizado na reprodução do sistema industrial, onde (I) reator, (II) agitador magnético, (III) banho termostático, (IV) sistema coletor de gases.

3.2.2 INOCULAÇÃO

O inóculo para os experimentos da etapa de digestão anaeróbia acidogênica foi obtido diretamente da biomassa microbiana presente no interior dos RAAs industriais. Para tanto, coletou-se em torno de 5 L de amostra do interior do RAA industrial e centrifugou-se a 10.000 rpm, por 6 min, separando-se o lodo do efluente clarificado. Utilizou-se como inóculo, portanto, 180 mL deste lodo.

3.2.3 OPERAÇÃO E CONTROLE

O procedimento inicial de cada experimento consistiu na coleta da amostra a ser digerida: efluente industrial ou permeado; no caso do efluente industrial esta coleta foi realizada diretamente na tubulação de entrada do sistema primário industrial (P1). O volume de efluente bruto adicionado no reator de bancada foi de 1.800 mL.

Após o sistema (reator contendo a amostra) atingir a temperatura desejada (48 °C), adicionou-se os 180 mL de inóculo para dar início ao experimento. Sob agitação, retirou-se uma amostra para controle do pH, alcalinidade, produção de AOV, sólidos, DQO e PROT e lacrou-se o reator para reprodução das condições anaeróbias. Os métodos adotados para as análises citadas encontram-se descritos na seção 3.5.

A duração da etapa de digestão anaeróbia no sistema de bancada foi, em cada experimento, de 6 h. Periodicamente – a cada 30 min, para controle de pH (20 mL) e a cada 60 min, para controle de alcalinidade e AOV (40 mL) – retiravam-se amostras do efluente do interior do reator, através da rápida abertura do sistema (em torno de 5 s). Esta rápida abertura não prejudicava a anaerobiose do reator, visto que havia também a presença de microrganismos facultativos no interior do reator anaeróbio, que rapidamente consumiam o pouco oxigênio que entrava no reator.

Após a etapa de digestão anaeróbia foram adicionados os produtos anteriormente citados para a precipitação protéica, reproduzindo-se o reator tubular através de uma agitação primária rápida e uma posterior agitação lenta. Aguardou-se, então, 1 h para que os sólidos precipitados sedimentassem.

Após cada experimento, foram realizadas as análises de DQO, SST/SSV e PROT, a fim de observar o comportamento do sistema em quatro etapas do tratamento: efluente bruto (P1), início do processo de digestão anaeróbia de bancada (efluente + inóculo, P2i(B)), efluente proveniente do reator anaeróbio de bancada (P2f(B)) e clarificado resultante da sedimentação dos sólidos (P3(B)). As análises realizadas são apresentadas na seção 3.5.

3.2.4 CONTROLE DA GERAÇÃO DOS GASES DURANTE DIGESTÃO ANAERÓBIA

Durante cada experimento, monitorou-se o volume de gás gerado durante a digestão anaeróbia através do Método Volumétrico (EATON *et al.*, 1995). Em alguns experimentos (6 durante a digestão anaeróbia do efluente bruto e 4 durante a digestão anaeróbia do permeado) mediu-se o volume de gás metano gerado durante o experimento; na maioria deles (11 durante a digestão anaeróbia do efluente bruto e 5 durante a digestão anaeróbia do permeado), entretanto, mediu-se a produção de gás total.

Para a medição apenas do gás metano, deve-se garantir que todos os demais gases sejam solubilizados antes da medição final e isso pode ser garantido por meio do transporte do gás através de um meio bastante alcalino: o metano é um gás muito pouco solúvel em água nas condições ambientais ($2,86 \text{ mL.L}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) enquanto que outros gases, tal como o dióxido de carbono (1770 mL.L^{-1} a $20 \text{ }^\circ\text{C}$), são muito mais solúveis; além disso, a solubilidade de outros gases varia com o pH do meio, tornando-se ainda mais solúvel quanto maior a alcalinidade (SOARES e ZAIAT, 2005). Assim, conforme pode ser observado na Figura 3.1, o sistema medidor de gás metano foi formado por uma coluna recheada com cápsulas de NaOH e por uma solução básica (KOH 50%) contendo um indicador. Isso garantiu a dissolução dos demais gases presentes no ambiente alcalino e a medida única do volume de metano gerado no reator. Esse meio alcalino foi ligado a uma proveta graduada, que indicava a quantidade de gás produzido (NETO, 1992).

Para a medida da quantidade de gás total produzida durante os experimentos, suprimiu-se o sistema alcalino, ligando a saída de gás diretamente na proveta graduada.

3.3 PRÉ-TRATAMENTO DO EFLUENTE COM MEMBRANAS DE UF

Nesta etapa, o objetivo foi a avaliação da utilização de três membranas cerâmicas tubulares de ultrafiltração no pré-tratamento do efluente bruto industrial. A fim de avaliar o desempenho de cada membrana na remoção da carga orgânica do efluente bruto, análises de DQO, SST/SSV e PROT foram realizadas em amostras do efluente bruto e do permeado recolhidas em cada experimento. Parâmetros tais como o fluxo permeado, a retenção e a formação dos fenômenos de polarização por concentração e *fouling* também foram avaliados.

A seguir, nas seções 3.3.1, 3.3.2, 3.3.3 e 3.3.4 são apresentados, respectivamente, as membranas estudadas, o sistema de membranas utilizado, os testes realizados e os procedimentos para a limpeza das membranas.

3.3.1 MEMBRANAS DE UF

As três membranas estudadas foram fornecidas pela ANDRITZ Separation, Indústria e Comércio de Equipamentos de Filtração Ltda.; a Folha de Dados destas membranas encontra-se no Anexo B.

Foram utilizadas três membranas cerâmicas, tubulares, que diferem entre si em função de sua massa molar de corte (MMC): 50 kDa, 20 kDa e 5 kDa. Estas membranas possuem 250 mm de comprimento, diâmetros internos e externos de, respectivamente, 6 e 10 mm e, portanto, uma área de permeação de 0,0047 m².

3.3.2 SISTEMA DE MEMBRANAS

O sistema de membranas utilizado é mostrado, esquematicamente, na Figura 3.2. A Figura 3.3 mostra uma fotografia deste mesmo sistema. Este sistema é constituído pelos seguintes equipamentos e acessórios:

- um tanque de alimentação (4) com 26 L de capacidade, com sistema de aquecimento por serpentina ligado a um banho (HAAKE DC-30) para controle da temperatura;
- uma bomba de deslocamento positivo (PROCON) (5) que transporta o fluido (água ou efluente) através da tubulação;
- um pré-filtro (7) (Hidro Filter, Hidro Filtros do Brasil Ind. E Com. Filtros Ltda., tamanho nominal de poros de 1 µm) cujo objetivo é a retenção de partículas suspensas que possam incrustar na membrana;

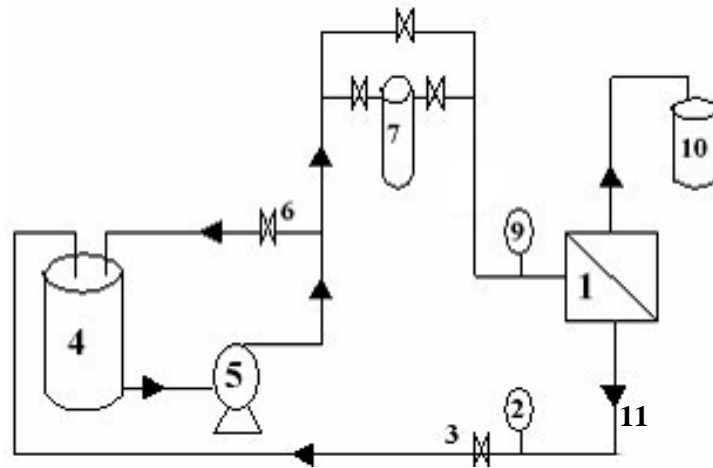


Figura 3.2: Fluxograma esquemático do sistema de membranas. (1) Módulo de membrana, (2) Manômetro, (3) Válvula do tipo gaveta, (4) Tanque de alimentação, (5) Bomba de deslocamento positivo, (6) Válvula do tipo agulha, (7) Pré-filtro, (9) Manômetro, (10) Tanque para recolhimento do permeado e (11) retorno da corrente de concentrado.

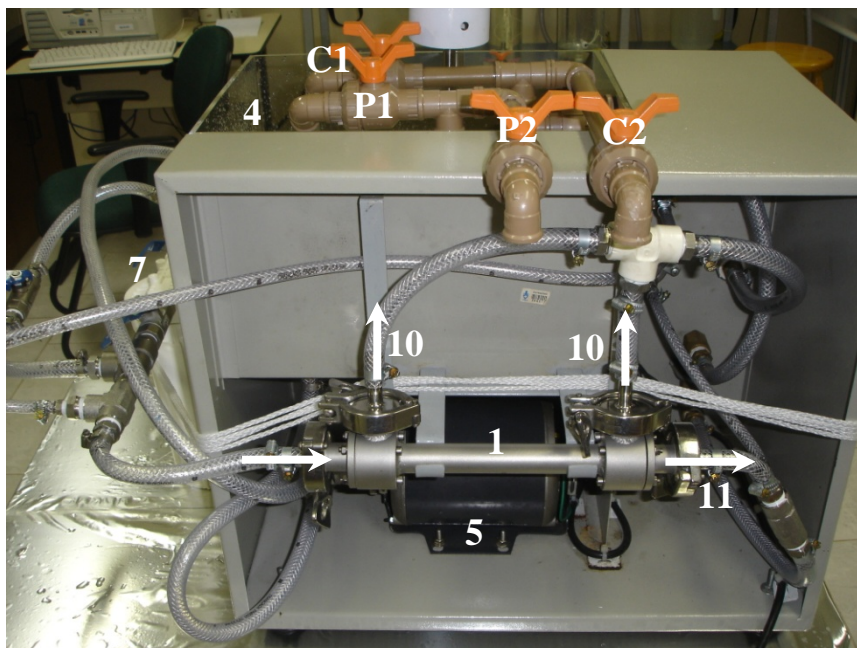


Figura 3.3: Fotografia do sistema de membranas. (1) Módulo de membrana, (4) Tanque de alimentação, (5) Bomba de deslocamento positivo, (7) Pré-filtro, (10) Corrente de permeado, (11) Corrente de concentrado, (C1) Retorno de concentrado, (C2) Coleta do concentrado, (P1) Retorno do permeado e (P2) Coleta do permeado.

- a membrana tubular encontra-se no interior do módulo (1) de aço inox (também fornecido pela ANDRITZ Separation Indústria e Comércio de Equipamentos de Filtração Ltda.), com escoamento tangencial;
- o fluido que atravessa a membrana divide-se em duas correntes: uma de permeado (10) e outra de concentrado (11), a qual retorna para o tanque de alimentação;

- dois manômetros (Aquila Tecnologia, com escala até 10 bar), um posicionado na entrada do módulo (9) e outro na saída do concentrado (2), que indicam a perda de carga da corrente de alimentação durante o escoamento;
- o controle de pressão se dá através de duas válvulas (6, do tipo agulha) e (3, do tipo gaveta). A linha de recirculação, além de controle da pressão tem também o objetivo de controlar a velocidade de escoamento do fluido.

As tubulações C e P que aparecem na Figura 3.3 permitem que o sistema seja operado no modo de reciclo total, com o retorno do concentrado (C) e/ou do permeado (P) ao tanque de alimentação (C1 e P1), ou no modo batelada, quando o permeado (P2) é removido do sistema, ou no modo de passagem única quando ambos, o permeado e o concentrado (C2 e P2), são recolhidos do sistema.

3.3.3 TESTES REALIZADOS

As seções a seguir descrevem os testes realizados na avaliação da aplicação de membranas de UF no pré-tratamento do efluente bruto da produção de isolados protéicos.

3.3.3.1 Experimentos de caracterização em relação ao fluxo permeado de água

Primeiramente, a fim de caracterizar as três membranas utilizadas, bem como avaliar o funcionamento do sistema, foi realizada a determinação do fluxo permeado de água destilada de cada membrana em diferentes pressões. Para tanto, alimentou-se o sistema com água destilada – sob temperatura constante de 25°C e velocidade de alimentação de 2,4 m.s⁻¹ – e variou-se a pressão transmembrana entre 1 e 8 bar. A fim de garantir o estado estacionário, em cada mudança de pressão, a água destilada circulou por 15 min no sistema; após, mediu-se o tempo necessário para a coleta de 40 mL de permeado.

3.3.3.2 Experimentos com o efluente bruto

Após os testes preliminares de caracterização, pôde-se partir para a realização de experimentos com o efluente bruto como solução de alimentação.

Primeiramente, foi determinado o fluxo permeado de efluente de cada membrana, de modo semelhante ao apresentado anteriormente, no modo de operação de reciclo total com o objetivo de determinar o fluxo limite e a melhor pressão de operação. A seguir, determinou-se a eficiência de cada uma das membranas na diminuição da DQO e dos sólidos presentes no efluente bruto, bem como na retenção das proteínas presentes, através de técnicas analíticas adequadas – descritas na seção 3.5 – realizadas nas amostras de efluente bruto e de permeado recolhidas durante os experimentos.

Vale lembrar que o efluente bruto em estudo, proveniente da produção de isolados protéicos a base de soja, é composto, basicamente, por carboidratos e proteínas solúveis em

meio aquoso e que a massa molar das proteínas presentes neste efluente se encontra na faixa de 8 a 50 kDa, conforme explicado na seção 2.6.

3.3.3.3 Experimentos de compactação das membranas

Testes avaliando a existência ou não do fenômeno de compactação das membranas estudadas também foram realizados. Nestes testes, mediu-se o fluxo permeado de água destilada (sob temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação de 2,4 m.s⁻¹) com a pressão variando, em ordem crescente, de 1 a 8 bar. Quando o ΔP máximo foi atingido (8 bar), manteve-se o sistema sob esta pressão e mediu-se o fluxo a cada 5 min até que este não variasse mais com o tempo. Atingido o equilíbrio, variou-se novamente o ΔP do sistema, desta vez em ordem decrescente (de 8 a 1 bar), medindo-se novamente o fluxo permeado de água destilada em cada valor de ΔP .

3.3.3.4 Experimentos de determinação do fator de concentração

Outra série de experimentos realizados visou à determinação do Fator de Concentração (FC) de cada membrana. Este pode ser estimado através da Equação 3.1 e constitui-se de uma variável limitante do processo, uma vez que está diretamente ligado ao fluxo permeado: quanto maior a concentração da solução, menor o fluxo permeado.

$$FC = \frac{V_0}{(V_0 - V_F)} \quad (3.1)$$

Nesta equação, V_0 e V_F são, respectivamente, o volume inicial da solução de alimentação (em L) e o volume de permeado produzido (em L). Nesta série de experimentos, não se trabalhou com o modo de operação de reciclo total, uma vez que todo o permeado gerado era removido do sistema.

Cabe salientar que todos os experimentos que utilizaram efluente como solução de alimentação foram conduzidos a 48 °C a fim de simular as condições industriais.

3.3.3.5 Experimentos para determinar a tendência de fouling das membranas

A fim de avaliar a tendência ao *fouling* apresentada por cada membrana nas condições experimentais, realizaram-se testes, em triplicata, que consistiam na medida de diminuição do fluxo permeado de água destilada após a passagem do efluente pela membrana. Para tanto, ambientou-se o sistema com água destilada por 15 min (pressão transmembrana de 6 bar, velocidade de escoamento de 2,4 m.s⁻¹) e, após este tempo, mediu-se o fluxo permeado; removeu-se a água do sistema e alimentou-se o mesmo com efluente bruto, nas mesmas condições de operação; operou-se o sistema no modo reciclo total por 4 h. Após este tempo, substituiu-se novamente a alimentação por água destilada e mediu-se novamente o fluxo permeado de água destilada, nas mesmas condições operacionais.

Nestes experimentos, a diferença entre o fluxo permeado de água destilada antes e após a passagem do efluente pelo sistema de membranas indica, diretamente, a tendência de

fouling de cada membrana, uma vez que a diminuição do fluxo causada pelo fenômeno de polarização por concentração cessa no momento em que se remove o efluente do sistema.

3.3.4 LIMPEZA DAS MEMBRANAS

A fim de restituir as características de fluxo e retenção de cada membrana após cada experimento, bem como prevenir o desenvolvimento de microrganismos no sistema, adotou-se o procedimento de limpeza química indicado pelo fabricante das membranas. Este procedimento foi realizado sob temperatura de 65 °C, ΔP de 1 bar e velocidade máxima de alimentação e consistiu nas seguintes etapas:

- enxágüe do sistema com água destilada para remoção da solução residual do processo de concentração; este procedimento foi realizado até que o permeado se apresentasse visualmente limpo;
- limpeza alcalina com hidróxido de sódio (5 g.L⁻¹) por 30 min, para remoção dos contaminantes orgânicos;
- enxágüe com água destilada por 15 min para remoção da solução alcalina;
- limpeza ácida com ácido cítrico (5 g.L⁻¹) por 30 min, para a remoção dos contaminantes inorgânicos;
- enxágüe com água destilada por 15 min para remoção da solução ácida.

3.4 PRÉ-TRATAMENTO DO EFLUENTE BRUTO COM AGENTE QUÍMICO A BASE DE SÍLICA

Esta etapa do trabalho envolveu o estudo da aplicação de um novo agente químico comercial a base de sílica no pré-tratamento do efluente bruto a fim de melhorar o sistema primário de tratamento de efluentes.

Conforme comentado anteriormente, o sistema primário de tratamento industrial utiliza, atualmente, um mecanismo de coagulação / floculação após uma etapa inicial de digestão anaeróbia. Esse sistema foi adotado a partir de estudos preliminares nos quais foi comprovada a ineficiência da utilização de reagentes químicos comumente utilizados para este fim na coagulação / floculação do efluente bruto, em função da solubilidade dos compostos presentes (SCHNEIDER *et al.*, 1995). Neste estudo, avaliou-se a aplicação do agente químico a base de sílica diretamente no efluente bruto, uma vez que este agente vem apresentando excelentes resultados na floculação / coagulação de efluentes com elevados teores protéicos provenientes de indústrias frigoríficas.

Avaliou-se, primeiramente, a concentração de produto a ser utilizada, bem como o tipo e concentração de polímero (catiônico ou aniônico) que melhor se adapta a este agente. Para tanto, em diversos experimentos de Testes de Jarros, amostras de efluente bruto (2 L) foram tratadas com diferentes volumes do produto (50 – 250 ppm) e diferentes volumes e tipos de polímeros (catiônico: 0 – 20 ppm e aniônico: 0 – 10 ppm) e deixadas em repouso a fim de que os sólidos precipitados sedimentassem. É importante salientar que estes intervalos de concentração foram escolhidos em função das recomendações do fabricante do produto estudado. Os polímeros comerciais utilizados foram o polieletrólito aniônico Mafloc 2990 A e o polímero catiônico Mafloc 170 C. A Tabela 3.1 apresenta as concentrações das soluções de agente e polímeros utilizadas nos experimentos.

Tabela 3.1: Concentrações das soluções de agente químico (AQ), polímero catiônico (PC) e polímero aniônico (PA) avaliadas nos Testes de Jarros, segundo recomendações do fabricante.

	Agente Químico (AQ)	Polímero Catiônico (PC)	Polímero Aniônico (PA)
Concentração da Solução (mg.L ⁻¹)	0,8	0,1	0,1
Concentração utilizada (ppm)	50 – 150 – 250	0 – 10 – 20	0 – 5 – 10
Volume (mL, em jarro de 2 L)	12,5 – 37,5 – 62,5	0 – 20 – 40	0 – 10 – 20

Estes experimentos foram realizados no laboratório da Estação de Tratamento de Efluentes da empresa, imediatamente após a coleta das amostras, na temperatura do efluente bruto (48 °C). O procedimento utilizado encontra-se descrito a seguir:

- coleta do efluente diretamente da tubulação de entrada no sistema;
- 3 min de espera para separação da espuma;
- coleta do efluente do fundo do recipiente (sem espuma);
- adição de 2 L de efluente nos jarros;
- adição dos reagentes químicos, sob intensa agitação, na seguinte ordem: agente químico, polímero catiônico, polímero aniônico (30s de intervalo);
- 1 min de espera, sob agitação lenta, para formação dos flocos;
- 20 min de espera, sem agitação, para sedimentação;
- coleta do efluente clarificado.

A fim de determinar a melhor combinação destes parâmetros, foram realizadas análises de pH, SST, DQO e PROT (seguindo os métodos apresentados na seção 3.5), no efluente bruto e no efluente clarificado, para cada experimento.

Testes avaliando a influência da variação do pH do efluente bruto na eficiência do agente químico estudado também foram realizados. Para tanto, ajustou-se o pH do efluente bruto aos valores de 3,50, 4,25 e 5,00 com NaOH e H₂SO₄ 5 gmol.L⁻¹ antes da adição dos agentes químicos. Além disso, testes utilizando cloreto férrico e polímero aniônico também foram realizados para fins de comparação.

A Figura 3.4 apresenta uma fotografia do sistema utilizado para a realização dos Testes de Jarros. Nesta figura, estão apresentadas três etapas do experimento: (a) o início do experimento (antes da adição dos produtos químicos); (b) o momento em que a agitação era desligada (1 min após a adição dos produtos) e (c) após 20 min de sedimentação dos sólidos.

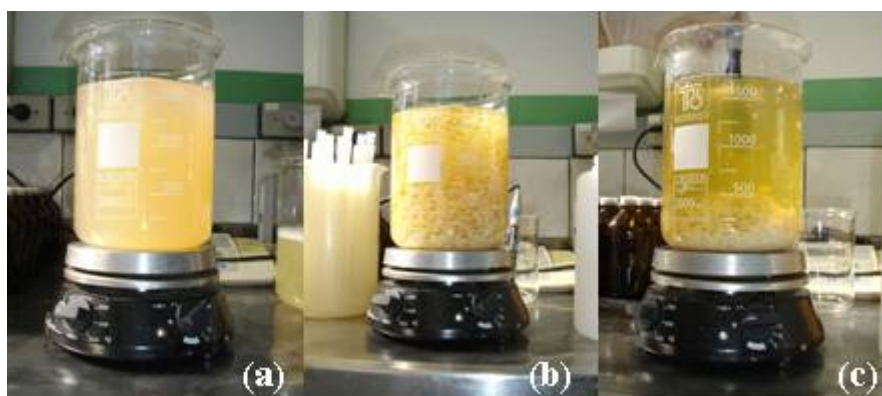


Figura 3.4: Fotografia dos Testes de Jarros realizados a fim de avaliar as concentrações de agente químico e polímeros no pré-tratamento do efluente bruto, onde (a) início do experimento, (b) após adição dos reagentes químicos e (c) final do experimento.

3.5 ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS REALIZADAS

As análises realizadas durante este trabalho seguiram as normas contidas no Standard Methods (EATON *et al.*, 1995); os métodos e equipamentos utilizados são descritos a seguir.

3.5.1 pH

Para a medida do pH das amostras de efluente utilizou-se um pHmetro da marca Hach, modelo Sension 3, calibrado com as soluções padrões indicadas pelo fornecedor.

3.5.2 DQO

Para a análise da DQO do efluente utilizou-se o método fotométrico, por este possuir aplicabilidade a diferentes amostras e por sua facilidade de manipulação (EATON *et al.*, 1995).

Para a realização destas análises, na etapa de caracterização do efluente industrial, adotou-se o método de coleta composta de amostras; nas demais etapas do trabalho, adotou-se o método de coleta simples. Para fins de conservação, as amostras coletadas foram acidificadas até pH 2,0, com ácido sulfúrico e mantidas sob refrigeração (4 °C).

A seguir encontram-se listados os materiais e equipamentos utilizados nesta análise.

- Kit Merck para análise de DQO através do método fotométrico;
- solução A (1.14679.0495) a base de mercúrio (II) sulfato e ácido sulfúrico;
- solução B (1.14680.0495) a base de dicromato de potássio e ácido sulfúrico;
- thermoreaktor TR-300, Merck;
- espectrofotômetro SQ 118, Merck.

A análise consistiu na diluição da amostra a ser analisada até que esta atingisse um valor de DQO de até 10.000 mg.L⁻¹; 1,0 mL da amostra diluída foi adicionada em cada frasco, em duplicata; adicionou-se, a seguir, 2,2 mL da solução A e 1,8 mL da solução B; os tubos foram, então, levados ao termorreator, previamente aquecido, onde ficaram por duas horas na temperatura de 148 °C.

Completada a digestão, retiraram-se as amostras, deixando-as esfriar até a temperatura ambiente (em torno de 40 min). Quando resfriadas, os valores de DQO das amostras foram lidos no espectrofotômetro.

Para a análise do teor de DQO solúvel, filtraram-se as amostras com filtros circulares, Whatman, GF/C 90 e procedeu-se com a mesma metodologia descrita anteriormente.

3.5.3 TEOR PROTÉICO

Para a determinação do teor protéico das amostras utilizou-se também o método fotométrico, conforme descrito no Standard Methods (EATON *et al.*, 1995). Para tanto, utilizou-se o Kit 1.14763.0001 da Merck, para análise de nitrogênio orgânico total na faixa de 10 a 150 mg.L⁻¹. A fim de calcular o teor protéico a partir do teor de nitrogênio determinado em análise, o fator de multiplicação utilizado para a razão nitrogênio-proteína foi de 6,25 (SCHNEIDER *et al.*, 1995).

O procedimento de análise consistiu na diluição da amostra até que esta atingisse uma DQO de até 7.000 mg.L⁻¹; adição de 1 mL da amostra diluída em um frasco contendo 9 mL de água destilada; adição de 2 conchas do reagente N-1K (peróxido de potássio); adição de 6 gotas do reagente N-2K (hidróxido de sódio); digestão por 90 min a 100 °C; repouso até atingir temperatura ambiente; coleta de 1 mL do sobrenadante deste tubo e adição deste

volume em outro tubo do Kit já contendo solução de ácido sulfúrico e fosfórico; adição de 1 mL do reagente N-3K; repouso de 10 min; leitura em espectrofotômetro.

O sistema de amostragem, o termorreator e o espectrofotômetro utilizado nestas análises foram os mesmos descritos na seção 3.5.2.

Novamente, para a análise do teor de PROT solúvel, filtraram-se as amostras com filtros circulares, Whatman, GF/C 90 e procedeu-se com a mesma metodologia descrita anteriormente.

3.5.4 SST E SSV

Para as análises de SST e SSV foi utilizado um sistema de filtração a vácuo (filtros circulares, Whatman, GF/C 110) uma balança analítica (Sartorius, modelo BP3100P, com precisão de 0,01 g), uma estufa com circulação interna de ar (105 °C) e uma mufla (550 °C). Nestas análises utilizou-se o método de amostragem simples e a preservação das amostras, pelo menor tempo possível, sob refrigeração.

Para o início da análise, retirou-se a umidade dos filtros na mufla, por 15 min, a 550 °C; a massa de cada um deles (PF) foi determinada após atingirem novamente a temperatura ambiente. Cada filtro foi, então, levado ao sistema de filtração a vácuo que filtrou um determinado volume (VA) de amostra. Este volume, dependendo da quantidade de sólidos presentes na amostra variou entre 10 e 50 mL.

O filtro, juntamente com o material remanescente após a filtragem, foi levado à estufa, por 1 h, a 105 °C; a massa determinada após o retorno deste à temperatura ambiente denominou-se PFA.

O filtro foi então levado para a mufla, a 550 °C, por 15 min, para a determinação dos SSV da amostra. Após este tempo, aguardou-se o resfriamento do mesmo e determinou-se a massa remanescente (PFC).

Com estes dados é possível o cálculo dos teores de SST e SSV das amostras com o uso das relações 3.2 e 3.4, a seguir:

$$\text{mg de SST.L}^{-1} = \frac{PFA - PF}{VA} \times 1000000 \quad (3.2)$$

$$\text{mg de SSF.L}^{-1} = \frac{PFC - PF}{VA} \times 1000000 \quad (3.3)$$

$$\frac{\text{mg de SSV}}{\text{L de efluente}} = \frac{\text{mg de SST}}{\text{L de efluente}} - \frac{\text{mg de SSF}}{\text{L de efluente}} \quad (3.4)$$

3.5.5 ANÁLISE DE ALCALINIDADE E PRODUÇÃO DE AOV

Para o monitoramento da alcalinidade e produção de AOV no sistema anaeróbio de bancada também adotou-se o método indicado no Standard Methods (EATON *et al.*, 1995).

Neste método, filtra-se a amostra (filtro Whatman, GF/C 90), a fim de obter 100 mL de filtrado, titula-se esse volume até pH 4 com ácido sulfúrico 0,1 N (V_1), titula-se novamente até pH 3,3, ferve-se a solução por 3 min, esfria-se a mesma em água gelada até a temperatura ambiente, eleva-se o pH da solução novamente até 4 com hidróxido de sódio 0,1 N e, por fim, titula-se a solução até pH 7 (V_2). Desta forma, a alcalinidade e a acidez volátil da solução podem ser estimadas através das seguintes relações:

$$\text{Alcalinidade total (mg CaCO}_3\text{.L}^{-1}) = V_1 \text{ (mL)} \times 50 \quad (3.5)$$

$$\text{AOV (mg ácido acético.L}^{-1}) = V_2 \text{ (mL)} \times 60 \quad (3.6)$$

3.6 AJUSTE DE DADOS

Para o ajuste dos dados e conseqüente determinação das constantes dos modelos utilizados, fez-se uso de um software de estimação não-linear de parâmetros, contido no programa Statistica '98 Edition. A fim de verificar a veracidade das soluções, repetiram-se as regressões com diferentes valores iniciais (PELEG, 1993).

Para a análise da qualidade dos ajustes fez-se uso do coeficiente de regressão (R^2) e do erro médio relativo (EMR), em percentagem, dado pela seguinte equação:

$$\text{EMR(\%)} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|V_{EXP} - V_{CALC}|}{V_{EXP}} \quad (3.7)$$

onde N é o número de experimentos, V_{EXP} são os dados experimentais e V_{CALC} são os dados estimados pelo modelo.

Para que um ajuste seja considerado adequado, este deve gerar valores de EMR abaixo de 10%. Além disso, o modelo que apresenta um coeficiente de regressão igual à unidade é considerado perfeito; logo, quanto mais próximo de 1,0 for o valor de R^2 gerado pelo ajuste, melhor ele representa os dados experimentais (NETO *et al.*, 1995).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos em cada uma das etapas do presente trabalho. A primeira etapa visou a identificação das principais características do efluente que seria estudado nas etapas posteriores; assim, a seção 4.1 apresenta os resultados referentes à caracterização do efluente. A partir do conhecimento destas características passou-se ao estudo de dois processos alternativos para o pré-tratamento do efluente bruto: a ultrafiltração e a coagulação/floculação com um novo agente químico a base de sílica; os resultados obtidos em cada uma destas etapas encontram-se descritos nas seções 4.2 e 4.3, respectivamente. Por fim, desenvolveu-se um sistema primário em escala de bancada a fim de tornar possível a comparação do comportamento deste sistema ao tratar o efluente bruto em estudo e os efluentes gerados nas etapas anteriores de pré-tratamento. Desta forma, a seção 4.4 apresenta os resultados obtidos durante o desenvolvimento do sistema primário de bancada, bem como a avaliação do comportamento deste ao tratar o efluente bruto; a seção 4.5, por sua vez, apresenta a avaliação do comportamento do sistema primário de bancada ao tratar os efluentes gerados durante os processos de pré-tratamento.

Na análise de alguns resultados optou-se por apresentar e discutir os resultados sob a forma de percentuais médios de remoção dos parâmetros analisados, ao invés de discutir seus valores brutos. Esta escolha foi feita baseada na grande variação apresentada pelos valores dos parâmetros analisados, principalmente em relação ao efluente bruto. O percentual de remoção apresentado pelos sistemas estudados, por sua vez, apresentou menor variação, facilitando a discussão dos mesmos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

O efluente bruto (P1) em estudo, proveniente da planta de produção de proteína isolada de soja, apresentou temperaturas variando entre 44 e 50 °C, cuja média ficou em torno de 48 °C (dados coletados a cada dois dias, duas vezes ao dia, durante três semanas).

O pH do efluente bruto (P1) foi medido periodicamente durante três semanas e este variou entre 4,0 e 4,8 (média de 4,3). O pH do efluente do RAA (P2(I)) apresentou-se praticamente constante, em torno de 3,7; o pH do efluente clarificado (P3(I)), por sua vez, apresentou um valor praticamente constante de 4,2.

A análise da demanda química de oxigênio no efluente bruto (P1) apresentou valores bastante variáveis ao longo do período monitorado. Estima-se que esta variação seja decorrente de alterações desejáveis e/ou necessárias nas características do processo de produção das proteínas isoladas de soja. Os valores de DQO observados no efluente proveniente dos RAA (P2(I)) e no efluente clarificado (P3(I)), por sua vez, apresentaram valores de DQO bem mais constantes. Isso pode ser explicado pela homogeneização do efluente bruto no interior do RAA e pela remoção uniforme dos sólidos no sedimentador primário.

Na Figura 4.1, encontra-se o gráfico dos valores médios (de nove repetições) de DQO total e solúvel dos pontos analisados (P1 – efluente bruto, P2(I) – efluente proveniente dos RAA, e P3(I) – clarificado proveniente do sedimentador primário).

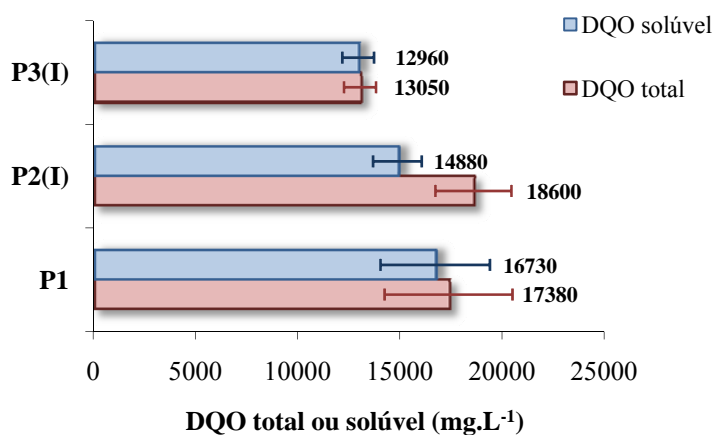


Figura 4.1: Resultado das análises de DQO total e solúvel realizadas durante a etapa de caracterização do efluente bruto.

Como pode ser observado nesta figura, a redução de DQO total do efluente bruto para o efluente clarificado fica em torno de 4.300 mg.L⁻¹, ou seja, a eficiência do sistema primário industrial – em termos de remoção de DQO total – é de aproximadamente 25%; em termos de DQO solúvel, a eficiência de remoção do sistema industrial fica em torno de 23%. Além disso, pode-se observar que a DQO total do efluente em P2(I) é superior à DQO total do

efluente bruto; isso pode ser explicado pelo arraste de parte das bactérias anaeróbias presentes no interior do reator e responsáveis pela digestão do efluente. A DQO solúvel em P2(I), entretanto, é inferior à DQO solúvel em P1, indicando a insolubilização e/ou o consumo de parte das proteínas solúveis presentes no efluente bruto.

Em relação aos teores de DQO solúvel do efluente, pode-se observar que esta representa em torno de 96% da DQO total do efluente bruto (P1), em torno de 80% da DQO total do efluente proveniente do reator anaeróbio acidogênico (P2(I)) e praticamente 100% da DQO total do efluente clarificado (P3(I)).

A Figura 4.2 apresenta os valores médios obtidos durante as análises de SST e SSV dos mesmos três pontos de coleta (nove repetições). Estes resultados também se mostraram levemente variáveis, sobretudo para o efluente bruto. Conforme os dados apresentados nesta figura, observa-se que o teor de SST e de SSV do efluente industrial clarificado – P3(I) – é bem inferior ao teor de SST e de SSV do efluente bruto, indicando uma eficiência de remoção em torno de 86%, em relação ao teor de sólidos, pelo sistema primário industrial. Além disso, observa-se a grande elevação no teor de sólidos do efluente durante a digestão anaeróbia, entre P1 e P2(I). Isso ocorre devido à precipitação das proteínas presentes em solução – principal objetivo desta primária etapa de tratamento – mas, também, devido ao arraste da biomassa microbiana, conforme comentado anteriormente.

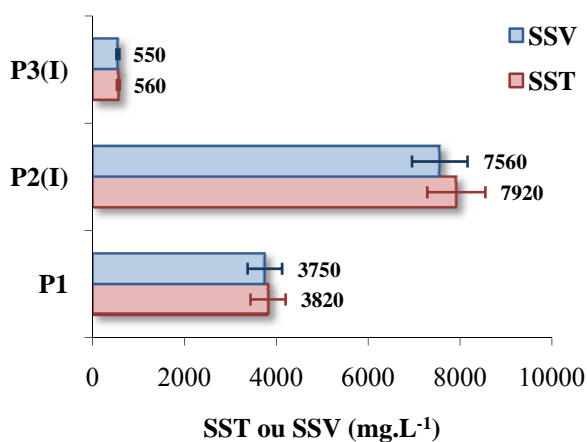


Figura 4.2: Resultado médio das análises de SST e SSV realizadas durante a etapa de caracterização do efluente bruto.

A partir desta figura pode-se observar, ainda, que os teores de SSV do efluente bruto (P1) e do efluente clarificado (P3(I)) representam, em média, em torno de 98% dos sólidos suspensos totais do efluente.

Vale ressaltar, a fim de se ter uma idéia a respeito da fração dos sólidos solúveis em relação à fração dos sólidos suspensos do efluente, que os valores médios de ST obtidos para os mesmos pontos apresentados acima (P1, P2(I) e P3(I)) foram de, respectivamente, 18.280 mg.L⁻¹ ($\pm 12\%$), 18.970 mg.L⁻¹ ($\pm 10\%$) e 14.310 mg.L⁻¹ ($\pm 8\%$). Isso indica, portanto,

que os sólidos suspensos representam em torno de 20% dos sólidos totais presentes no efluente bruto (P1); essa fração aumenta para algo em torno de 42% quando se analisa o efluente que deixa o reator anaeróbio acidogênico industrial (P2(I)) e diminui para um valor por volta de 4% no caso do efluente clarificado (P3(I)).

O teor protéico inicial do efluente (P1), após a passagem pelo RAA industrial (P2(I)) e após a passagem pelo sedimentador primário industrial (P3(I)) também foi determinado. Os valores médios obtidos (de nove repetições), em mg.L^{-1} , encontram-se na Figura 4.3.

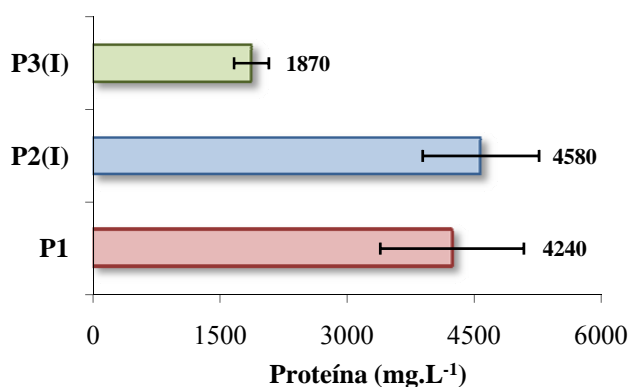


Figura 4.3: Resultado médio das análises de teor protéico realizadas durante a etapa de caracterização do efluente bruto.

Pode-se observar que o teor protéico do efluente diminui consideravelmente após a passagem deste pelo sistema primário industrial de tratamento. Considerando-se estes valores médios obtidos, pode-se estimar um rendimento na remoção protéica em torno de 55%. Essa remoção, entretanto, não ocorre apenas devido ao mecanismo de insolubilização e precipitação protéica, mas se dá, também, devido à degradação da própria proteína pelas bactérias acidogênicas (que necessitam do nitrogênio fornecido pelas proteínas para seu crescimento e desenvolvimento). Assim, remove-se a proteína e, conseqüentemente, a carga orgânica do efluente através da sedimentação e remoção das proteínas anteriormente precipitadas, mas também, através da sedimentação e remoção da biomassa microbiana agregada ao efluente no RAA primário e responsável pelo consumo de parte das proteínas presentes no meio.

Ao considerar a massa de proteína removida a cada litro de efluente tratado, observa-se que o sistema primário industrial removeu, em média, 2.370 mg de proteína. Esse valor corresponde, aproximadamente, à metade da massa de DQO removida por litro de efluente (4.300 mg.L^{-1}). O restante da DQO removida corresponde, portanto, aos açúcares consumidos durante a etapa de digestão anaeróbia.

É importante salientar que os dados referentes às análises realizadas nesta etapa do presente trabalho são apresentados, na íntegra, no Apêndice A.

4.2 APLICAÇÃO DE PSM NO TRATAMENTO DO EFLUENTE BRUTO

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos na avaliação do uso de três membranas cerâmicas tubulares de ultrafiltração (5, 20 e 50 kDa) para o tratamento do efluente bruto estudado, visando, prioritariamente, a remoção da carga orgânica e da proteína presente neste efluente.

4.2.1 DETERMINAÇÃO DO FLUXO PERMEADO DE CADA MEMBRANA

A Figura 4.4 apresenta o fluxo permeado de água destilada (a 25 °C) e de efluente (a 48 °C) das membranas de 5, 20 e 50 kDa *versus* o ΔP de operação correspondente. Os experimentos foram realizados em modo de operação de reciclo total e com velocidade de alimentação de 2,4 m.s⁻¹. Os dados experimentais correspondentes a esta figura são apresentados no Apêndice B.

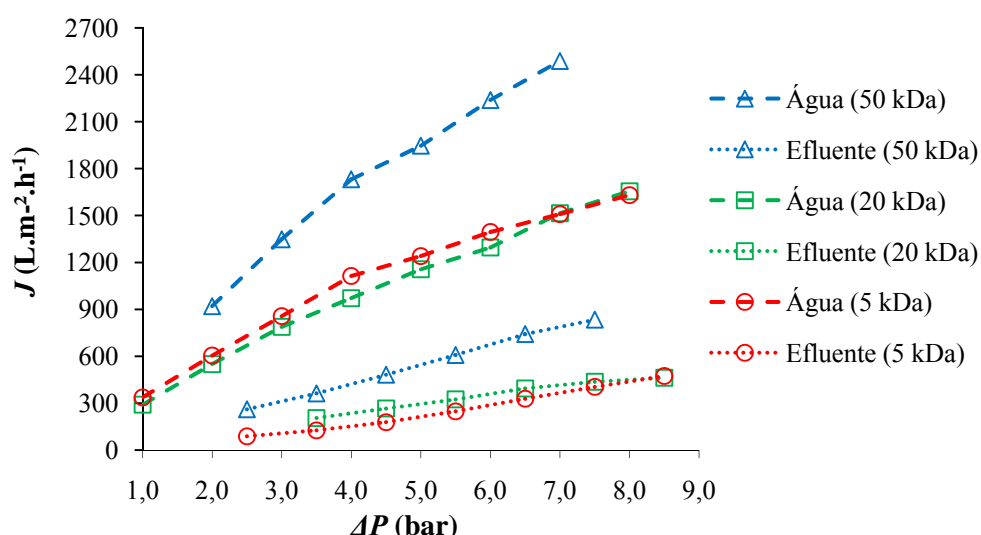


Figura 4.4: Fluxo permeado de água destilada e efluente através das membranas de 5, 20 e 50 kDa em função da variação da pressão transmembrana.

Como pode ser observado na Figura 4.4, os fluxos permeados de água destilada foram, em todos os casos, superiores aos fluxos de efluente, mesmo tendo sido determinados em uma temperatura inferior. Estes resultados mostram que é recorrente a obtenção de um fluxo permeado de água destilada sempre superior ao fluxo permeado de efluente. A determinação dos fluxos permeados de água e efluente em temperaturas diferentes não compromete a análise dos resultados, mas representa grande ganho na facilidade de operação do sistema, uma vez que diminui a necessidade com o aquecimento da água quando solução de alimentação. Vale ressaltar que a comparação entre fluxos (fluxo permeado de água destilada, por exemplo, antes e após a passagem do efluente pela membrana, ou fluxo permeado de efluente, nas diferentes membranas) deve ser feita estritamente na mesma temperatura.

A análise da Figura 4.4 mostra que quanto maior o ΔP aplicado, maior o fluxo permeado, tanto de água como de efluente. Observa-se, ainda, uma grande semelhança entre os fluxos permeados da membrana de 5 e de 20 kDa; isso decorre da diversidade de fatores que afetam o fluxo através da membrana, não sendo este dependente apenas da MMC das mesmas, mas também da geometria do módulo, do tamanho de poro nominal e da distribuição dos tamanhos de poros, do material, da porosidade, da espessura e da morfologia da membrana. ALIBHAI *et al.* (2006) obtiveram resultado semelhante ao determinar o fluxo permeado de água destilada para duas membranas planas com MMC de 100 kDa (fluxo de $114 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) e 200 kDa ($59 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$); os autores atribuíram esse resultado às diferenças na estrutura das membranas, incluindo aí, a porosidade das mesmas.

CHOLLANGI e HOSSAIN (2007) estudaram a aplicação de três membranas planas de celulose de 3, 5 e 10 kDa no fracionamento de amostras de soro de leite em porções ricas em proteína (retida pelas membranas) e lactose (permeada através da membrana). Os autores testaram temperaturas entre 20 e 40 °C e gradientes de pressão entre 1 e 5 bar; o fluxo permeado de água para as três membranas aumentou linearmente com o aumento de pressão, atingindo valores de 30, 75 e $290 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, com um ΔP de 3 bar, para as membranas de 3, 5 e 10 kDa, respectivamente. Os autores observaram, nos experimentos com a membrana de 5 kDa, que o fluxo permeado da amostra de efluente contendo proteína (em torno de $23 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ com um ΔP de 4 bar) foi menor que o fluxo permeado da amostra que continha apenas lactose (em torno de $29 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ com um ΔP de 4 bar), indicando que a presença de proteína diminui a força motriz e aumenta o potencial de *fouling*, afetando, significativamente, o fluxo permeado.

No presente estudo, o fluxo permeado de efluente menor do que o fluxo permeado de água evidencia que os efeitos de *fouling* e polarização por concentração são significativos, mesmo no início do experimento, e este efeito tende a se agravar à medida que a solução vai sendo concentrada. Neste caso, pode-se afirmar que o aumento do fluxo é limitado pelo aumento da camada polarizada, isto é, o aumento de ΔP é contrabalançado pelo aumento da resistência total.

Entretanto, observou-se que os resultados obtidos para os fluxos permeados de água destilada para as três membranas estudadas não apresentaram um comportamento linear com o aumento de ΔP , o qual é relatado pela grande maioria dos autores da área de membranas, destacando-se os trabalhos de GALAMBOS *et al.* (2004); MOHAMMADI e ESMAEELIFAR (2004); ELLOUZE *et al.* (2005); CHOLLANGI e HOSSAIN (2007) e WU *et al.* (2007), entre outros. Atribuiu-se este comportamento anômalo ao processo de compactação das membranas, o qual é usualmente insignificante em se tratando de membranas cerâmicas, devido à estrutura pouco deformável do material. Testes avaliando a ocorrência de compactação das membranas foram, então, realizados.

4.2.2 TESTES DE COMPACTAÇÃO

A Figura 4.5 e a Figura 4.6 apresentam, respectivamente, os resultados dos testes de compactação para as membranas de 20 (com 3 experimentos) e 5 kDa (com 2 experimentos). Os dados experimentais correspondentes a estas figuras são apresentados no Apêndice C.

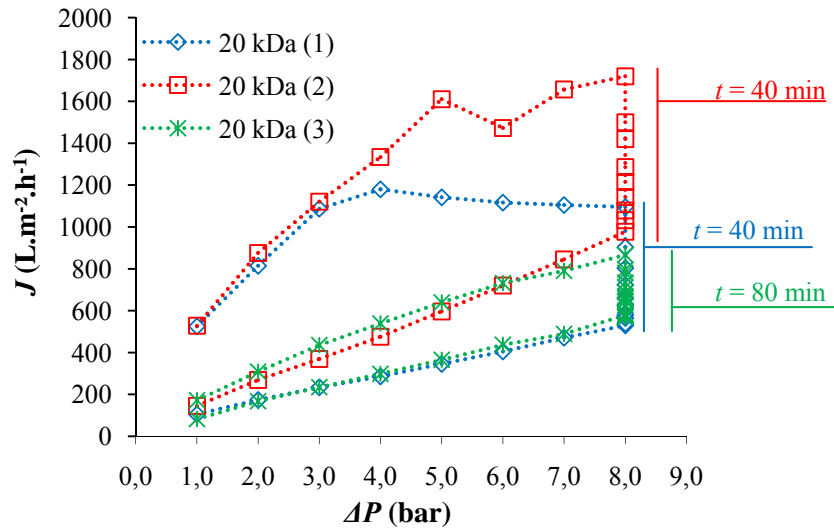


Figura 4.5: Análise da compactação na membrana de 20 kDa, através do fluxo permeado de água destilada em função da variação de ΔP (os índices (1), (2) e (3) correspondem aos experimentos 1, 2 e 3).

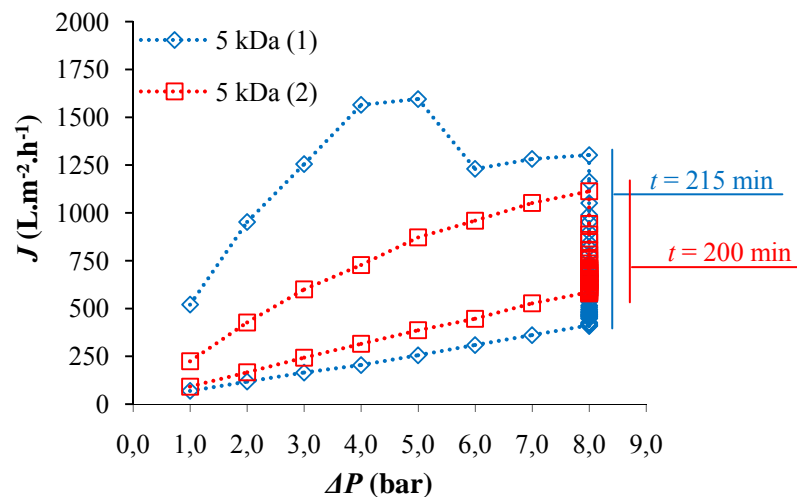


Figura 4.6: Análise da compactação na membrana de 5 kDa, através do fluxo permeado de água destilada em função da variação de ΔP ((1) e (2) correspondem aos experimentos 1 e 2).

Como pode ser observado nas figuras 4.5 e 4.6, o fenômeno de compactação mostrou-se bastante significativo em ambas as membranas; o fluxo permeado de água destilada das membranas compactadas se mostrou bem inferior quando comparados aos fluxos apresentados na Figura 4.4. Na Figura 4.5, três repetições do mesmo experimento são apresentadas. No experimento 1 (membrana de 20 kDa (1)), pode-se perceber o efeito da

compactação já a partir de um ΔP maior do que 4 bar. Neste experimento, o tempo de compactação, ou seja, o tempo durante o qual o sistema foi mantido em um ΔP de 8 bar foi de 40 min. No experimento 2 (20 kDa (2)), o efeito da compactação começou a ser percebido em um valor de ΔP maior do que 5 bar e manteve-se o mesmo tempo de compactação do primeiro experimento. Percebeu-se, entretanto, que, depois de decorrido este tempo, o fluxo permeado de água apresentou-se superior ao obtido no experimento 1, indicando que a membrana não havia se compactado por completo e realizou-se, então, um novo experimento (20 kDa (3)). Neste, mais 80 min foram necessários até que o fluxo permeado de água destilada não se alterasse mais com o tempo.

No experimento 1 com a membrana de 5 kDa (5 kDa (1)), é marcante o efeito da compactação da membrana sobre o fluxo permeado; no experimento 2 (5 kDa (2)), com a membrana já mais compactada, o efeito é um pouco menor, mas ainda aparece. O que se destaca nestes testes com a membrana de 5 kDa é o tempo necessário para se completar a compactação na pressão de 8 bar; no primeiro e no segundo experimentos foram necessários, respectivamente, 215 e 200 min para que o fluxo permeado se estabilizasse.

A membrana de 50 kDa apresentou um comportamento bastante semelhante ao da membrana de 20 kDa, levando em torno de 105 min para atingir um fluxo constante; os resultados de compactação desta membrana estão apresentados no Apêndice C.

4.2.3 DETERMINAÇÃO DO FATOR DE CONCENTRAÇÃO

A fim de observar o efeito da concentração da solução de alimentação no fluxo permeado através das três membranas estudadas determinou-se o FC de cada uma delas, conforme explicado na seção 3.3.3. A Figura 4.7 apresenta o comportamento do fluxo permeado de efluente de cada uma das membranas em função do fator de concentração da solução (três repetições). Estes experimentos foram realizados na temperatura de 48 °C e com um ΔP constante de 6 bar. Os dados experimentais correspondentes a esta figura são apresentados no Apêndice D.

Conforme pode ser observado na Figura 4.7, quanto maior o FC da solução de alimentação, ou seja, quanto mais concentrada esta se encontra, menor o fluxo permeado de efluente. Isso é consequência do aumento da pressão osmótica, do acúmulo de moléculas de soluto na camada polarizada da membrana – aumentando a espessura da mesma e, portanto, a resistência à permeação – e do *fouling*. Percebe-se, entretanto, que este efeito é mais significativo nas membranas de 50 e 20 kDa (inclinação maior da curva).

Para um FC em torno de 1,25, por exemplo, observou-se uma redução média aproximada de 30% no fluxo permeado da membrana de 5 kDa, e de 69 e 41,5% para as membranas de 20 e 50 kDa, respectivamente. FERSI e DHAHBI (2008) também utilizaram o FC a fim de avaliar o comportamento do fluxo permeado através de uma membrana de NF

(plana, de poliamida, com tamanho nominal de poro de 2 nm) no tratamento de dois tipos de efluentes: um efluente têxtil biologicamente tratado e o permeado proveniente de um pré-tratamento deste mesmo efluente com uma membrana de UF (tubular, cerâmica, de tamanho nominal de poro de 50 nm). No primeiro caso, os autores perceberam uma redução do fluxo permeado muito pequena até um FC igual a 1,3 e uma redução mais drástica a partir deste valor, atingindo em torno de 70% de redução do fluxo inicial em um FC em torno de 1,6. Ao processar o efluente pré-tratado, entretanto, resultados muito melhores foram obtidos: o fluxo permeado apresentou pequena redução até um valor de FC em torno de 2,8 e mesmo, para um FC de 10 a redução no fluxo permeado não ultrapassou os 60%.

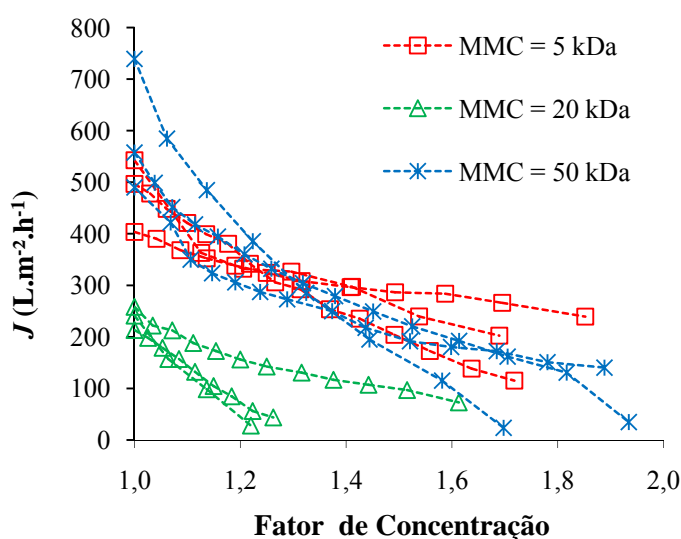


Figura 4.7: Fluxo permeado de efluente em função do fator de concentração da solução para as membranas de 5, 20 e 50 kDa (48 °C e 6 bar).

Através dos resultados obtidos neste trabalho pode-se observar, ainda, que o fluxo permeado inicial apresentado pela membrana de 20 kDa foi consideravelmente menor que o fluxo permeado apresentado pelas outras duas membranas.

A partir dos dados obtidos nesta série de experimentos, realizou-se um balanço de massa a fim de avaliar o que estava acontecendo com a massa de proteína que alimentava o sistema de membranas. Neste tipo de sistema, a massa de proteína que entra na corrente de alimentação pode ter três destinos diferentes: a corrente de permeado, a corrente de concentrado e, ainda, a deposição nos poros e/ou na superfície da membrana. Como o objetivo do pré-tratamento com as membranas de UF é a remoção da proteína presente, através da retenção das mesmas pela membrana, espera-se uma massa protéica mais elevada no concentrado do que no permeado. A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos no balanço de massa. Nesta tabela, Perm, Conc e Memb representam, respectivamente, os percentuais (em relação à massa protéica da alimentação) encontrados na corrente do permeado, na corrente

do concentrado e retida na membrana; m ret representa a massa protéica (em g) aderida à membrana e t representa o tempo total de experimento (em min).

Tabela 4.1: Resultado do balanço de massa em relação à massa de proteína presente na corrente de alimentação do sistema de membranas de UF (Perm e Conc representam, as correntes de permeado e concentrado e Memb representa a massa retida na membrana.

MMC (kDa)	Perm (%)	Conc (%)	Memb (%)	Memb (g)	t (min)
50	40	51	8,7	3,13	368
50	38	53	8,9	2,25	330
média	39	52	8,8	2,69	349
20	12	83	4,8	1,68	352
20	13	74	13,1	4,41	425
20	29	65	6,7	1,54	420
média	18	74	8,2	2,54	399
5	31	57	11,6	4,79	310
5	30	43	27,6	11,56	357
5	33	55	11,7	1,97	188
média	31	52	17,0	6,11	285

Como pode ser observado, a membrana que apresentou os melhores resultados de retenção protéica foi a membrana de 20 kDa, uma vez que esta membrana apresentou a menor massa de proteína na corrente de permeado, seguida pela membrana de 5 kDa. Pode-se observar, entretanto, que os experimentos com a membrana de 20 kDa foram os mais longos para recolher o mesmo volume de permeado, devido ao baixo fluxo apresentado por esta membrana; este fato explica a menor massa protéica na corrente de permeado e o maior percentual de retenção protéico obtido pela membrana de 20 kDa.

Pode-se observar, também, que a membrana de 5 kDa foi a responsável pela retenção média do maior percentual de proteína na membrana (17%). O pré-tratamento com as membranas de UF visa a diminuição da carga orgânica e, principalmente, do teor protéico do efluente bruto. Estudos futuros, entretanto, podem avaliar o potencial de recuperação da proteína removida durante o pré-tratamento para reaproveitamento no sistema de produção da PIS. Isso acarretaria uma grande diminuição das perdas protéicas ocorridas durante a produção da PIS e um aumento no lucro da empresa. Neste sentido, pode-se verificar que, quanto maior o percentual de proteína retido pela membrana, melhor será o processo de recuperação, uma vez que a proteína recolhida na corrente de concentrado deverá passar por algum processo de tratamento a fim de tornar-se disponível, enquanto que a proteína retida na membrana precisa apenas ser removida do sistema.

CHOLLANGI e HOSSAIN (2007), utilizando uma solução de proteína e lactose, realizaram o balanço de massa no processo de UF com uma membrana de 5 kDa e observaram a deposição de 0,9 g de proteína na membrana (4,6% da proteína presente na solução de alimentação), e que 86% da proteína presente na solução de alimentação permeou a membrana e se encontrava na corrente de permeado, enquanto que apenas 10% da proteína foi removida da alimentação através da corrente de concentrado. Os autores observaram que a quantidade de proteína depositada na membrana depende, entre outros fatores, da concentração de proteína na alimentação, da velocidade de alimentação, da temperatura e da pressão transmembrana.

4.2.4 COMPORTAMENTO DO FLUXO PERMEADO EM FUNÇÃO DO TEMPO

Através dos mesmos dados obtidos nos experimentos de determinação do FC , é possível estimar o comportamento do fluxo permeado de efluente de cada membrana estudada em função do tempo; estes são apresentados na Figura 4.8 (membranas de 50, 20 e 5 kDa). Os dados experimentais correspondentes a esta figura também são apresentados no Apêndice D.

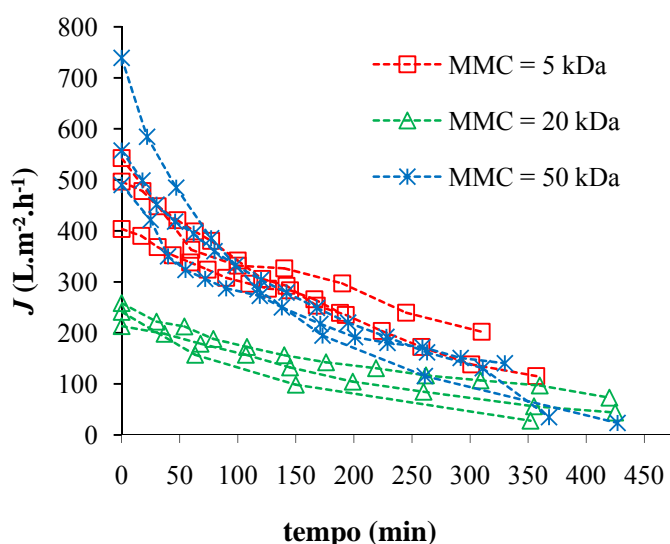


Figura 4.8: Análise do fluxo permeado de efluente em função do tempo de experimento, em triplicata, para as membranas de 5, 20 e 50 kDa (48 °C e 6 bar).

Como pode ser observado nesta figura, as membranas de 5, 20 e 50 kDa apresentaram uma redução no fluxo permeado de efluente, de, aproximadamente, 40, 50 e 60%, respectivamente, nos primeiros 170 min de experimento, evidenciando que existem interações entre a solução e as membranas. Nas membranas de 50 e 5 kDa a queda mais significativa se deu nas primeiras 3 h de experimento. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por CHOLLANGI e HOSSAIN (2007) que perceberam uma queda linear do fluxo em função do tempo de experimento nos primeiros 25 min; após este tempo, o fluxo permeado de efluente atingiu estado quase estacionário. SALLADINI *et al.* (2007), estudando efluente municipal com membranas cerâmicas tubulares de tamanho nominal de poro de 20 e 50 nm, sob temperatura

de 20 °C, ΔP de 1,8 bar e velocidade de 7 m.s⁻¹, observaram diminuições de 15 e 46 % no fluxo permeado nos primeiros 180 min de experimento, respectivamente.

A fim de estudar os principais fenômenos responsáveis pela diminuição do fluxo permeado de efluente no decorrer dos experimentos de ultrafiltração, alguns testes de *fouling* foram realizados. Primeiramente, avaliou-se o potencial de *fouling* das membranas estudadas em função da permeabilidade à água destilada antes e após a passagem do efluente pelas mesmas. Os resultados obtidos nesta etapa são apresentados a seguir, na seção 4.2.5.

A etapa seguinte consistiu na avaliação dos mecanismos de *fouling* que estavam predominando durante a ultrafiltração do efluente em estudo. Esta análise foi realizada através do ajuste dos dados experimentais obtidos ao Modelo de Hermia; os resultados obtidos com estes ajustes são apresentados na seção 4.2.6.

4.2.5 TESTES DE “FOULING” EM FUNÇÃO DA PERMEABILIDADE DAS MEMBRANAS

A partir dos dados de fluxo permeado de água destilada através das membranas previamente compactadas, foram realizados novos experimentos a fim de avaliar o potencial de *fouling* a partir da permeabilidade de cada membrana de UF estudada. Para tanto, cada uma das membranas (previamente compactadas) foi utilizada no pré-tratamento do efluente bruto por um período de 4 h. As demais condições dos experimentos foram as seguintes: temperatura de 48 °C, velocidade de alimentação de 2,4 m.s⁻¹ e ΔP de 6 bar. Este valor de ΔP não foi escolhido em função do fluxo crítico nem do fluxo limite do processo (que não foi atingido até um ΔP de 8 bar), mas em função das limitações operacionais do equipamento. A Figura 4.9 apresenta os fluxos permeados de água destilada obtidos antes (JI) e após (JF) a passagem do efluente através das membranas de 5, 20 e 50 kDa, bem como o ajuste dos dados experimentais à equação da reta. As equações obtidas, bem como os demais dados experimentais são apresentados, detalhadamente, no Apêndice E.

A partir da comparação entre as curvas de fluxo permeado de água destilada antes e depois do experimento (JI e JF) pode-se perceber a elevada tendência ao *fouling* apresentada pelas três membranas estudadas. Uma vez que o fenômeno de polarização por concentração ocorre somente durante a operação do sistema e que a membrana já se encontra totalmente compactada, pode-se afirmar que a diminuição do fluxo percebida nestes testes deve-se, exclusivamente à formação do *fouling*.

Diversos autores reportaram elevadas tendências ao *fouling* de membranas de UF ao tratar efluentes de alta carga orgânica, principalmente na presença de elevados teores de proteína. Conforme comentado anteriormente, CHOLLANGI e HOSSAIN (2007) observaram que a presença de proteína diminui o efeito da força motriz e aumenta a tendência ao *fouling*, afetando, significativamente, o fluxo permeado.

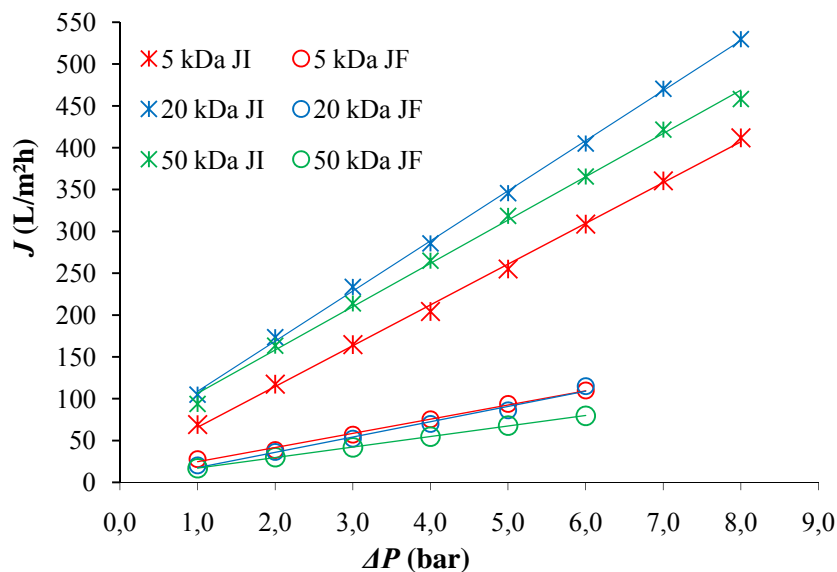


Figura 4.9: Fluxo permeado de água versus pressão transmembrana antes (JI) e após (JF) os experimentos com efluente para as membranas de 5, 20 e 50 kDa (25 °C).

CHAN *et al.* (2002) estudaram a determinação de um fluxo crítico aparente, a partir do qual a formação de *fouling* em membranas de UF, utilizadas na separação de diferentes misturas protéicas (binárias), era relevante ao processo. Foram utilizadas membranas de UF de celulose, com MMC de 30 kDa. Os autores perceberam durante os experimentos que a retenção das proteínas de maior tamanho era determinante para o fluxo crítico aparente, devido à formação de uma camada dinâmica pelas partículas retidas, que ocasionava o aumento do Δp em que este ocorria. Nos experimentos com fluxo constante, a retenção se manteve praticamente constante, indicando a produção de condições constantes de polarização, não afetadas, significativamente, pela formação de *fouling*.

Utilizando-se a Equação 2.10 e os coeficientes angulares das retas apresentados na Figura 4.9, (apresentados, detalhadamente, no Apêndice E), obtém-se percentuais de *fouling* de 65% para a membrana de 5 kDa, 69% para a membrana de 20 kDa e 76% para a membrana de 50 kDa. Estes valores são inferiores aos obtidos por WU *et al.* (2007), conforme comentado na seção 2.5.5.2.

4.2.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MECANISMOS DE FOULING UTILIZANDO O MODELO DE HERMIA

A partir dos dados de decaimento do fluxo permeado em função do tempo foi possível avaliar os mecanismos de *fouling* que estavam ocorrendo, predominantemente, durante a ultrafiltração do efluente estudado com as três membranas diferentes. Para tanto, primeiramente, avaliou-se o ajuste dos dados (incluindo a totalidade das curvas obtidas) às equações linearizadas do Modelo de Hermia (Tabela 2.3) a fim de avaliar qual mecanismo de *fouling* predominava em cada caso; estes resultados são apresentados na seção 4.2.6.1.

Na seqüência, testou-se o ajuste de diferentes seções de cada curva experimental obtida à equação 2.5, a fim de avaliar se diferentes mecanismos de *fouling* estavam ocorrendo durante o processo e quais eram eles. Estes resultados encontram-se na seção 4.2.6.2 .

4.2.6.1 Ajuste dos dados experimentais às equações linearizadas

A fim de analisar qual o mecanismo de *fouling* predominante nos processos envolvendo as três membranas de UF estudadas, ajustaram-se os dados experimentais de fluxo permeado em função do tempo, obtidos em triplicata para cada membrana, às equações linearizadas do Modelo de Hermia, apresentadas anteriormente na Tabela 2.3.

As figuras a seguir apresentam o ajuste dos dados experimentais obtidos com as membranas de 5, 20 e 50 kDa às equações linearizadas propostas pelo Modelo de Hermia para cada mecanismo de *fouling*. A Figura 4.10 apresenta o ajuste dos dados experimentais à equação correspondente ao modelo de bloqueio completo de poro, ou seja, para o caso de $n = 2$ (Equação 2.6). A Figura 4.11 apresenta o ajuste dos dados experimentais à equação correspondente ao modelo de bloqueio padrão, ou seja, para o caso de $n = 1,5$ (Equação 2.7); a Figura 4.12 apresenta o ajuste dos dados experimentais à equação correspondente ao modelo de bloqueio de poro intermediário ($n = 1$) (Equação 2.8) e a Figura 4.13 apresenta o ajuste dos dados experimentais à equação correspondente ao modelo de bloqueio de poro devido à formação de torta ($n = 0$) (Equação 2.9). Nestas figuras, para fins de melhor visualização, é apresentada apenas uma curva correspondente a cada membrana e as linhas cheias correspondem ao modelo ajustado.

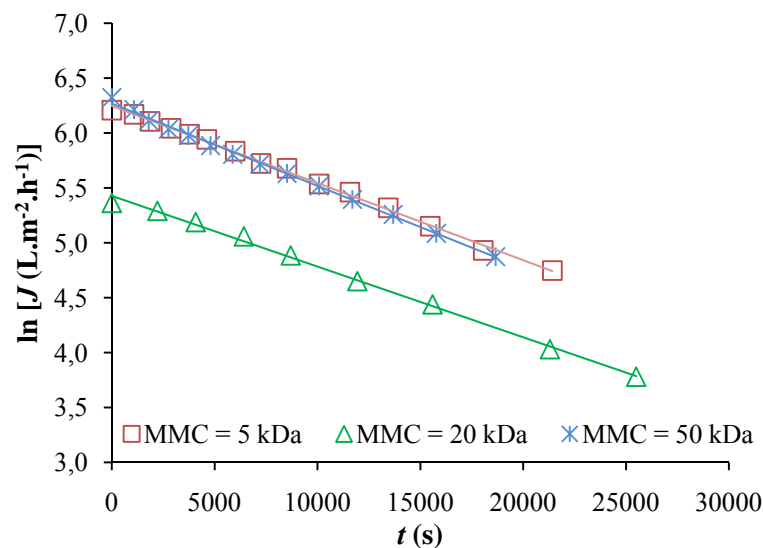


Figura 4.10: Dados experimentais do logaritmo natural do fluxo em função do tempo ajustados à Equação 2.6 ($n = 2$) para as membranas de 5, 20 e 50 kDa (25 °C).

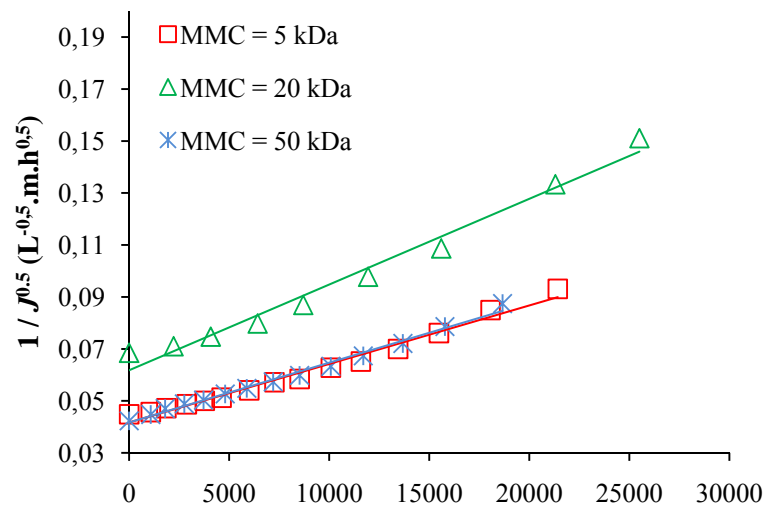


Figura 4.11: Dados experimentais do logaritmo natural do fluxo em função do tempo ajustados à Equação 2.7 ($n = 1,5$) para as membranas de 5, 20 e 50 kDa (25 °C).

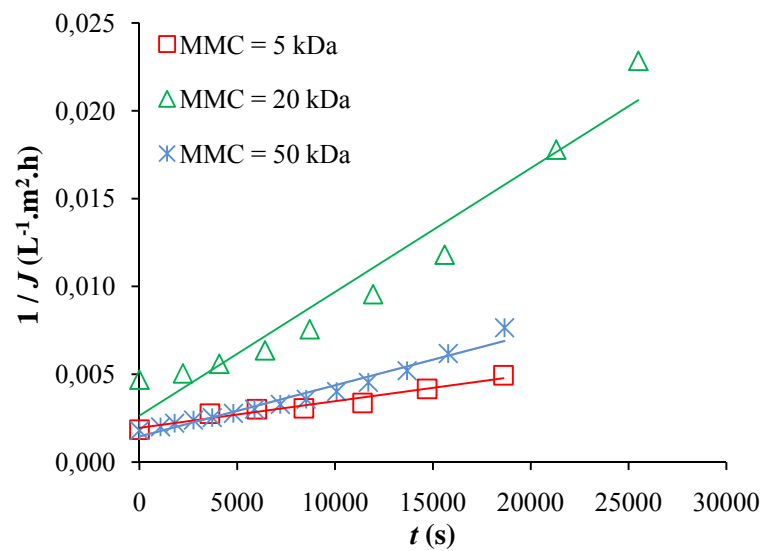


Figura 4.12: Dados experimentais do logaritmo natural do fluxo em função do tempo ajustados à Equação 2.8 ($n = 1$) para as membranas de 5, 20 e 50 kDa (25 °C).

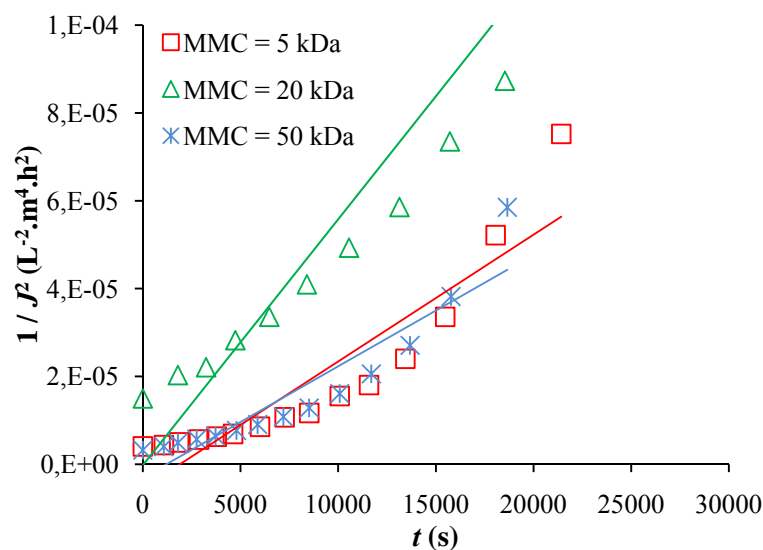


Figura 4.13: Dados experimentais do logaritmo natural do fluxo em função do tempo ajustados à Equação 2.9 ($n = 0$) para as membranas de 5, 20 e 50 kDa (25 °C).

A Tabela 4.2 apresenta os valores de R^2 e EMR(%) (médios, de três repetições e calculados conforme descrito anteriormente, na seção 3.6) gerados no ajuste dos dados experimentais obtidos com as membranas de 5, 20 e 50 kDa às equações linearizadas do Modelo de Hermia. O parâmetro CES indica o número de curvas experimentais que, quando preditas com a equação da reta correspondente, geram valores de EMR(%) superiores a 10% (valor limite para que o ajuste seja considerado adequado).

Tabela 4.2: Valores médios de R^2 e EMR(%) gerados no ajuste dos dados experimentais às equações linearizadas do Modelo de Hermia (CES indica o número de curvas experimentais cujo ajuste às equações correspondentes geram valores de EMR(%) superiores a 10%).

Modelo	Parâmetro	5 kDa	20 kDa	50 kDa
$n = 2$	R^2	0,9726	0,9941	0,9864
	EMR (%)	0,66	0,95	1,24
	CES	0	0	0
$n = 1.5$	R^2	0,9738	0,9812	0,9919
	EMR (%)	3,83	3,77	3,26
	CES	0	0	0
$n = 1$	R^2	0,9620	0,9493	0,9739
	EMR (%)	9,16	24,88	10,75
	CES	2	2	1
$n = 0$	R^2	0,9098	0,8641	0,8949
	EMR (%)	43,21	463,23	97,45
	CES	2	3	3

Como pode ser observado nas figuras Figura 4.10 a Figura 4.13 e na Tabela 4.2, as três membranas estudadas apresentaram um comportamento semelhante em relação aos mecanismos de *fouling* durante o processo de permeação do efluente industrial.

A equação linearizada correspondente ao modelo de bloqueio completo dos poros foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais das três membranas estudadas, nas condições em que foram realizados os experimentos. Isso pode ser confirmado visualmente através dos ajustes apresentados nas Figuras Figura 4.10 a Figura 4.13 e através da análise dos valores de EMR(%) apresentados na Tabela 4.2. A predominância deste mecanismo de *fouling* indica a presença de moléculas na solução de alimentação maiores que os poros da membrana. A equação linearizada correspondente ao modelo padrão de bloqueio de poros, entretanto, também obteve um bom ajuste aos dados experimentais, principalmente em relação à membrana de 50 kDa. O bom ajuste a este modelo, por sua vez, indica a presença de moléculas na solução de alimentação menores que os poros da membrana. Ao observar o modelo referente ao $n = 1,5$ na Tabela 4.2, percebe-se que quanto maior a MMC da membrana, maior o valor de R^2 e menor o valor de EMR(%) gerados no ajuste dos dados experimentais; o tamanho das moléculas da solução de alimentação (entre 8 e 50000 Da) corrobora este comportamento.

O modelo de bloqueio de poros devido à formação de torta não se ajustou bem aos dados experimentais, indicando que este mecanismo de *fouling* praticamente não ocorreu durante a ultrafiltração com as três membranas, uma vez que a ocorrência deste mecanismo deve-se à presença de elevadas concentrações de moléculas de tamanho superior ao tamanho dos poros das membranas.

Conforme comentado anteriormente, na seção 2.5.5.1, os dados experimentais obtidos por VELA *et al.* (2008) através da ultrafiltração de uma solução de PEG com uma membrana cerâmica tubular de diâmetro de poro nominal de 4 nm apresentaram o melhor ajuste aos modelos de bloqueio de poro devido à formação de torta e ao modelo de bloqueio intermediário. Os autores, tendo testado diferentes condições de operação, perceberam que quanto maior o gradiente de pressão utilizado e menor a velocidade de alimentação, mais severas eram as condições de *fouling* e maiores eram as diferenças entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos linearizados, à exceção do modelo de bloqueio de poros devido à formação de torta, pois estas condições de operação favorecem a ocorrência deste tipo de *fouling*.

LIM e BAI (2003) perceberam através do ajuste de seus dados experimentais (obtidos durante a microfiltração de dois efluentes diferentes provenientes de processos de lodo ativado) às equações linearizadas do modelo de Hermia, a predominância inicial dos mecanismos de bloqueio de poros, seguidos pelo mecanismo de decaimento do fluxo devido à formação de torta.

A Tabela 4.3 apresenta os valores do fluxo inicial (experimental e predito) e das constantes preditas pelo ajuste dos dados experimentais, obtidos com as membranas de 5, 20 e 50 kDa, a cada um dos modelos linearizados em estudo.

Tabela 4.3: Valores de fluxo inicial (experimental ($J_0 \text{ exp}$) e predito (J_0)) e das constantes preditas pelo ajuste dos dados experimentais às equações linearizadas do Modelo de Hermia.

MMC (kDa)	n = 2			n = 1.5		n = 1		n = 0	
	$J_0 \text{ exp}$ (L.m ² .h ⁻¹)	J_0 (L.m ² .h ⁻¹)	K_c (s ⁻¹)	J_0 (L.m ² .h ⁻¹)	K_p (s ^{-0.5} .m ^{-0.5})	J_0 (L.m ² .h ⁻¹)	K_i (m ⁻¹)	J_0 (L.m ² .h ⁻¹)	K_t (s.m ⁻²)
5	542,77	480,58	5,0E-05	493,83	1,0E-06	526,32	2,0E-07	707,11	1,0E-09
	496,55	515,89	7,0E-05	575,08	2,0E-06	714,29	3,0E-07	447,21	3,0E-09
	403,62	399,02	4,0E-05	403,22	1,0E-06	400,00	1,0E-07	408,25	9,0E-10
20	241,24	238,63	1,0E-04	301,41	6,0E-06	1000,00	2,0E-06	70,71	6,0E-08
	213,18	227,58	6,0E-05	261,83	3,0E-06	384,62	7,0E-07	141,42	2,0E-08
	258,37	240,69	5,0E-05	254,37	2,0E-06	277,78	3,0E-07	2236,07	6,0E-09
50	739,18	684,71	1,0E-04	789,04	4,0E-06	1250,00	5,0E-07	353,55	4,0E-09
	557,42	527,69	8,0E-05	575,08	2,0E-06	666,67	3,0E-07	577,35	3,0E-09
	489,90	419,98	6,0E-05	439,50	2,0E-06	476,19	3,0E-07	707,11	2,0E-09

Como pode ser observado na Tabela 4.3, alguns valores preditos de fluxo inicial se aproximaram bastante dos valores experimentais; outros, entretanto, se mostraram bastante diferentes. Essa diferença pode ser atribuída à grande variação de fluxo no início do experimento devido à simultânea formação da camada polarizada e do *fouling*.

VELA *et al.* (2008) perceberam que quanto mais severas eram as condições de *fouling* da membrana, maiores eram os valores das constantes obtidos através do ajuste dos dados experimentais aos modelos linearizados de Hermia. Assim, quanto maior o gradiente de pressão utilizado pelos autores, e menor a velocidade de alimentação, maiores eram os valores preditos para as constantes dos modelos. Os resultados da Tabela 4.3 mostram que as constantes com os valores mais elevados foram obtidas para a membrana de 20 kDa que, por sua vez, apresentou o menor fluxo permeado, indicando a maior severidade do *fouling*; estes resultados se assemelham àqueles obtidos por VELA *et al.* (2008).

É importante salientar que os dados experimentais e calculados referentes ao ajuste às equações linearizadas do Modelo de Hermia são apresentados no Apêndice F.

4.2.6.2 Ajuste dos dados experimentais ao modelo geral de Hermia

A fim de avaliar a ocorrência ou não de diferentes mecanismos de *fouling* durante um único experimento, os dados experimentais foram, também, ajustados ao modelo geral de Hermia, ou seja, à Equação 2.5. Para tanto, primeiramente, ajustou-se os dados de tempo de experimento (t , em h) em função do volume de permeado gerado (V , em L) a um polinômio de terceira ordem. As Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 apresentam o ajuste dos dados experimentais

obtidos, respectivamente, com as membranas de 5, 20 e 50 kDa (em triplicata) a um polinômio de terceiro grau de t (h) em função de V (L). As equações que ajustam cada uma das curvas experimentais são apresentadas nas figuras correspondentes. Os dados experimentais referentes a estas figuras são apresentados no Apêndice G.

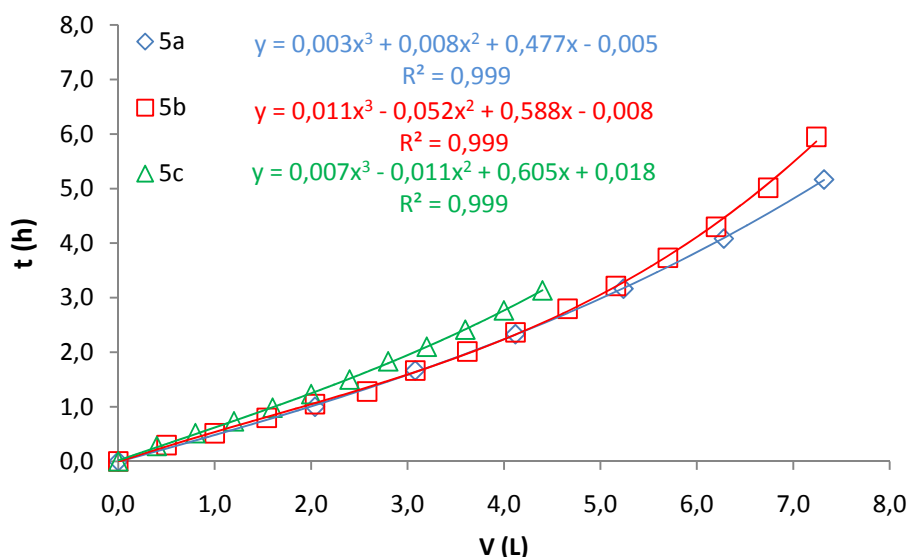


Figura 4.14: Ajuste dos dados experimentais de tempo versus volume permeado para a membrana de 5 kDa (em triplicata, 5a, 5b e 5c) a um polinômio de grau três.

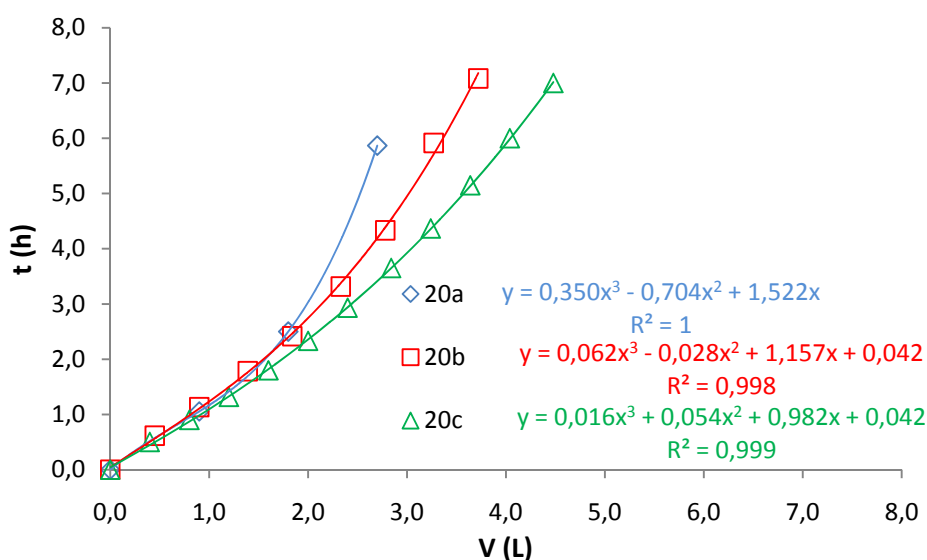


Figura 4.15: Ajuste dos dados experimentais de tempo versus volume permeado para a membrana de 20 kDa (em triplicata, 20a, 20b e 20c) a um polinômio de grau três.

Como pode ser observado, os ajustes a um polinômio de terceiro grau foram muito bons, com elevados coeficientes de correlação. Esse procedimento possibilitou, portanto, o ajuste dos dados experimentais ao modelo geral de Hermia, ou seja, à Equação 2.5. A grande vantagem da utilização deste método de ajuste é a possibilidade de avaliação de diferentes

partes da curva separadamente, ou seja, é possível avaliar a ocorrência de diferentes mecanismos de *fouling* em diferentes etapas de um mesmo experimento. A metodologia anterior, que utiliza as equações linearizadas, considera, para avaliação, a totalidade da curva.

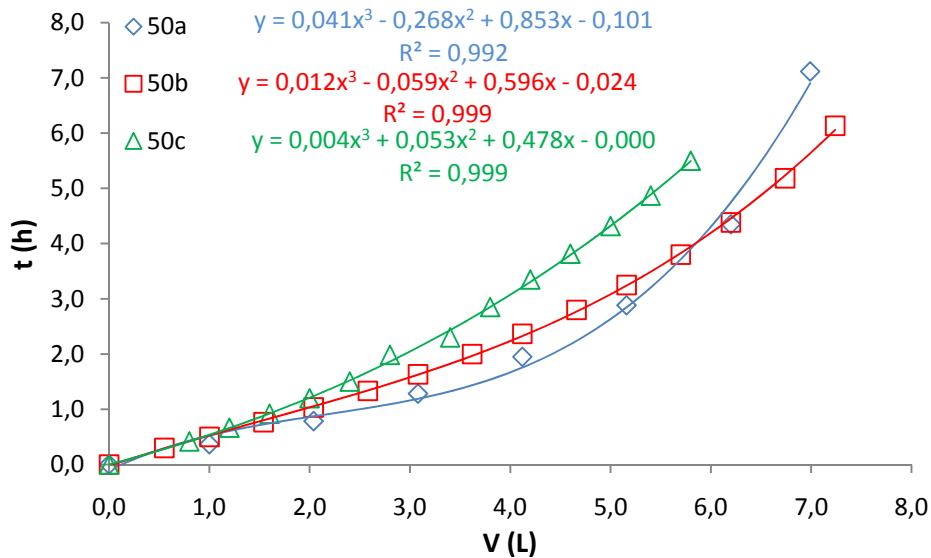


Figura 4.16: Ajuste dos dados experimentais de tempo versus volume permeado para a membrana de 50 kDa (em triplicata, 50a, 50b e 50c) a um polinômio de grau três.

Nesta etapa do trabalho, foram avaliados diferentes seções das curvas de (d^2t / dV^2) em função de (dt / dV) a fim de estimar, através do uso de um software de estimação não-linear de parâmetros, contido no programa Statistica '98 Edition, o valor de n que melhor se ajustava a cada seção.

A Tabela 4.4 apresenta os dados obtidos com alguns destes ajustes para os experimentos (três repetições, (a), (b) e (c)) realizados com a membrana de 5 kDa. Esta tabela indica o valor de n estimado para cada seção correspondente da curva; cores iguais na coluna de n indicam valores que tendem ao mesmo modelo (mesmo valor de n).

Como pode ser observado na Tabela 4.4, as três repetições dos experimentos com a membrana de 5 kDa geraram resultados bastante semelhantes entre si. É possível perceber o aparecimento de, basicamente, três mecanismos de *fouling*. Na primeira parte dos experimentos, percebe-se que foi obtido um valor de n bastante elevado, ou seja, um valor que não se enquadra em nenhum dos modelos previstos por Hermia, indicando que não há um único mecanismo de *fouling* ocorrendo no processo, mas, sim, uma combinação destes, o que dificulta a identificação de cada um deles. Este resultado poderia ser esperado, uma vez que no início de qualquer processo de ultrafiltração há a formação da camada de polarização por concentração, fenômeno que não é abrangido pelo modelo.

Após esta fase inicial, percebe-se, em uma etapa intermediária, a predominância de um mecanismo de bloqueio de poros padrão ($n = 1,5$), ou seja, com moléculas de tamanho

inferiores ao diâmetro dos poros da membrana; ou, ainda, com moléculas maiores, mas passíveis de permear a membrana (devido à capacidade de deformação da molécula). Na etapa final do experimento observa-se a predominância do mecanismo de bloqueio de poros intermediário ($n = 1$), indicando que as moléculas presentes acabam por se depositar umas sobre as outras e que nem todos os poros da membrana estão bloqueados. Isso vai ao encontro do resultado de diminuição do fluxo permeado em função do tempo para a membrana de 5 kDa, uma vez que esta membrana apresentou a menor diminuição do fluxo entre as membranas estudadas.

Tabela 4.4: Valores de n estimados para cada seção das curvas de (d^2t / dV^2) em função de (dt / dV) através do ajuste dos dados experimentais à Equação 2.5 para a membrana de 5 kDa.

	t (h)	V (L)	K	n	R^2
5 (a)	< 1,67	< 3,08	0,7500	4,7218	0,9539
	1,67 < t < 3,17	3,08 < V < 5,24	0,1557	1,5098	0,9966
	> 3,17	> 5,24	0,1407	0,9995	0,9991
5 (b)	< 0,8	< 1,54	-20,2343	9,8281	0,9027
	0,8 < t < 1,67	1,54 < V < 3,08	16,4135	9,4857	0,9102
	1,67 < t < 3,22	3,08 < V < 5,16	0,2734	1,5666	0,9875
	> 3,22	> 5,16	0,2635	0,8395	0,9986
5 (c)	< 1,50	< 2,40	7,2015	11,5289	0,8545
	1,50 < t < 2,10	2,40 < V < 3,20	0,2526	2,7351	0,9971
	> 2,10	> 3,20	0,1926	1,6308	0,9975
	> 2,42	> 3,60	0,1908	1,5142	0,9991

A análise da Tabela 4.4 mostra que o último experimento realizado com a membrana de 5 kDa apresentou, na fase final do experimento, a predominância do mecanismo de bloqueio de poros padrão ($n = 1,5$). Essa diferença se deve, entretanto, ao término precoce do experimento, em um $t = 3,13$ h e $V = 4,40$ L. Assim sendo, provavelmente, o experimento foi encerrado antes que o mecanismo de bloqueio de poros intermediário aparecesse.

A Tabela 4.5 apresenta os dados obtidos com alguns dos ajustes feitos para os experimentos (três repetições, (a), (b) e (c)) realizados com a membrana de 20 kDa. Novamente, esta tabela indica o valor de n estimado para cada seção correspondente da curva; cores iguais na coluna de n indicam valores semelhantes.

Como pode ser observado, as três repetições do experimento com a membrana de 20 kDa também geraram resultados semelhantes entre si. Pelos valores de n estimados pelo Modelo de Hermia, é notável, semelhantemente ao que já havia ocorrido nos experimentos com a membrana de 5 kDa, a ocorrência simultânea de diferentes mecanismos de *fouling* e do fenômeno de polarização por concentração. Percebe-se, na seqüência, uma fase intermediária

na qual predomina o mecanismo de bloqueio de poros padrão ($n = 1,5$) e o predomínio, no final de todas as repetições, do mecanismo de bloqueio de poros intermediário ($n = 1$).

Tabela 4.5: Valores de n estimados para cada seção das curvas de (d^2t / dV^2) em função de (dt / dV) através do ajuste dos dados experimentais à Equação 2.5 (membrana de 20 kDa).

	t (h)	V (L)	K	n	R^2
20 (a)	< 2,5	< 1,8	1,11E-13	35,3147	0,8277
	> 1,06	> 0,9	0,8386	0,9821	0,9734
20 (b)	< 1,78	< 1,39	0,0338	7,2548	0,8849
	1,78 < t < 3,32	1,39 < V < 2,33	0,2745	1,5323	0,9946
	> 3,32	> 2,33	0,4429	0,8761	0,9982
	> 2,42	> 1,84	0,4073	0,9499	0,9950
20 (c)	< 1,80	< 1,60	0,1333	2,9324	0,9805
	1,8 < t < 2,93	1,60 < V < 2,40	0,1867	1,4672	0,9988
	> 2,93	> 2,40	0,2362	0,9537	0,9979

A Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos para a membrana de 50 kDa (três repetições, (a), (b) e (c)). Novamente, esta tabela indica o valor de n estimado para cada seção correspondente da curva; cores iguais na coluna de n indicam valores semelhantes.

Tabela 4.6: Valores de n estimados para cada seção das curvas de (d^2t / dV^2) em função de (dt / dV) através do ajuste dos dados experimentais à Equação 2.5 (membrana de 50 kDa).

	t (h)	V (L)	K	n	R^2
50 (a)	< 1,28	< 3,08	-0,8721	2,9706	0,7912
	< 0,78	< 2,04	-0,6878	1,4038	0,9523
	0,78 < t < 2,88	2,04 < V < 5,16	0,5408	1,1005	0,9429
	> 2,88	> 5,16	0,6197	0,5758	0,9999
	> 0,78	> 2,04	0,5108	0,7817	0,9704
50 (b)	< 1,33	< 2,58	-1,79E+09	45,0967	0,6519
	< 0,77	< 1,54	-12,0788	8,8406	0,9030
	0,77 < t < 2,80	1,54 < V < 4,66	0,3660	2,6468	0,9220
	1,33 < t < 2,80	2,58 < V < 4,66	0,3187	1,9395	0,9780
	> 1,63	> 3,08	0,2583	1,0111	0,9866
50 (c)	> 2,80	> 4,66	0,2754	0,8446	0,9976
	< 1,50	< 2,40	0,2115	0,8946	0,9977
	< 0,92	< 1,60	0,2208	0,9721	0,9987
	0,92 < t < 1,50	1,60 < V < 2,40	0,2053	0,7919	0,9999
	0,92 < t < 2,85	1,60 < V < 3,80	0,2020	0,7336	0,9995
	> 0,92	> 1,60	0,2006	0,6802	0,9992
	> 2,85	> 3,80	0,2034	0,6333	0,9999

Como pode ser observado nesta tabela, o ajuste dos dados experimentais, obtidos com a membrana de 50 kDa, à equação geral do Modelo de Hermia geraram resultados um pouco diferentes nas três repetições realizadas. Além disso, os resultados obtidos com esta membrana diferiram significativamente daqueles obtidos nos outros dois casos. Em duas das repetições, percebe-se comportamento inicial semelhante às outras duas membranas, no qual um conjunto de mecanismos de *fouling* pode ser identificado, devido ao elevado valor obtido para a constante n do Modelo de Hermia. Em outra repetição, entretanto, o valor da constante n no início do processo de ultrafiltração se aproxima bastante de $n = 1$, indicando a ocorrência de um mecanismo de bloqueio de poros intermediário. Alguns períodos que se ajustam aos valores de $n = 1,5$ e $n = 2$ também podem ser identificados durante os experimentos. Um comportamento comum às três repetições, entretanto, foi a obtenção de valores muito baixos de n na fase final das três repetições realizadas; nesta fase do processo, portanto, não é possível identificar apenas um mecanismo de *fouling* que possa estar predominando, mas tem-se, novamente, um conjunto de mecanismos ocorrendo simultaneamente.

Comparando-se os resultados obtidos nos dois métodos de ajuste dos dados experimentais ao Modelo de Hermia, discutidos neste e na seção anterior, percebe-se uma discrepância em relação ao mecanismo predominante de *fouling* obtido em cada método. Enquanto que o ajuste dos dados experimentais às equações linearizadas do Modelo de Hermia indicou, predominantemente, a ocorrência do mecanismo de bloqueio completo de poros, este foi detectado muito poucas vezes no ajuste dos dados experimentais ao modelo geral de Hermia. Ambos os métodos de ajuste possuem vantagens e desvantagens. O ajuste às equações linearizadas do Modelo de Hermia destaca-se pela precisão do método (uma vez que, ao estimar as derivadas dos dados experimentais no método de ajuste ao modelo geral de Hermia, diminui-se a precisão do mesmo); o outro método, por sua vez, destaca-se pela possibilidade de combinar diferentes mecanismos de *fouling* na análise dos resultados de filtração correspondente a um único experimento, realizado sob condições de operação constantes. Este permite, portanto, a identificação da ocorrência de diferentes mecanismos de *fouling* em um único processo de ultrafiltração. A diferença nos resultados obtidos pelos dois métodos deve-se, portanto, à diferença de enfoque dado em cada um deles.

VELA *et al.* (2008), ao ajustar os dados experimentais obtidos durante a ultrafiltração de polietilenoglicol, construiu curvas de dt / dV versus V e percebeu que estas apresentavam, praticamente, dois tipos de comportamento: uma fase inicial de comportamento convexo (até em torno de $V = 0,5$ L) e uma fase final de comportamento quase linear. Os autores identificaram esta fase final como característica do mecanismo de bloqueio de poros devido à formação de torta. Alguns valores da constante n obtidos pelos autores foram de 0,81 e 0,12, respectivamente, nas fases inicial (até $V = 1$ L) e final do processo de ultrafiltração. Os coeficientes de correlação obtidos pelos autores nos ajustes realizados (entre 0,55 e 0,78) ficaram, entretanto, bem abaixo dos obtidos neste estudo. Os autores observaram ainda que o mecanismo de bloqueio de poros devido à formação de torta não apresentou um impacto

muito significativo no decaimento do fluxo permeado, uma vez que, neste período, a diminuição do fluxo não foi muito severa.

O ajuste dos dados experimentais obtidos por JUANG *et al.* (2007) durante a ultrafiltração (ΔP de $1 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$, v de $0,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) de um efluente proveniente de um parque industrial de Taiwan ao modelo geral de Hermia gerou valores de n que se aproximaram de 1,5 e 0, respectivamente, nas fases inicial (até $t = 10 \text{ min}$) e final do experimento. Os valores de K obtidos em cada uma das fases foram de $12,25 \text{ m}^{-1,5}\cdot\text{min}^{-0,5}$ e $9,72 \times 10^{-7} \text{ m}^{-6}\cdot\text{min}$.

Pode-se perceber que nos dois trabalhos citados anteriormente (VELA *et al.*, 2008 e JUANG *et al.*, 2007) as fases iniciais referidas pelos autores (V até 1 L e t até 10 min), e a partir das quais já se percebeu a predominância do mecanismo de bloqueio de poros devido à formação de torta, são bem inferiores às fases iniciais consideradas no presente trabalho. Isso pode indicar a ocorrência de mecanismos bem mais complexos de *fouling* no presente estudo (ocorrência conjunta de diferentes mecanismos).

4.2.7 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE SELETIVA DE CADA MEMBRANA

Uma vez determinadas as principais características de fluxo permeado, fator de concentração, formação de camada polarizada e *fouling* de cada tipo de membrana, partiu-se para o estudo da seletividade de cada membrana. Desta forma, avaliou-se a capacidade de retenção de sólidos totais (ST) e voláteis (SV), sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV), de DQO e de proteína (PROT) de cada uma das membranas em experimentos sob modo de operação de reciclo total, com temperatura de $48 \text{ }^\circ\text{C}$, ΔP de 6 bar e v de $2,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, mantidos constantes. A Figura 4.17 apresenta os resultados médios de retenção, em percentagem, obtidos para cada membrana.

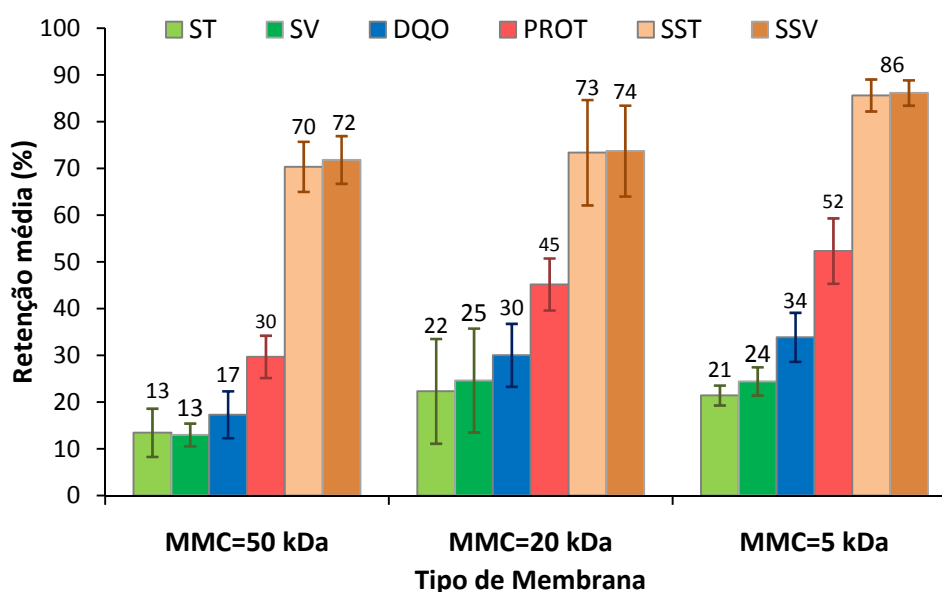


Figura 4.17: Retenções médias obtidas para as membranas de 5, 20 e 50 kDa.

Como pode ser observado na Figura 4.17, a membrana que apresentou os melhores resultados de retenção foi a membrana de 5 kDa, tendo obtido percentuais médios de retenção de DQO e proteína acima de 30 e 50%, respectivamente. Além disso, a retenção de sólidos suspensos totais e voláteis superou os 85%. As retenções levemente superiores dos teores de SV e SSV em relação aos teores de ST e SST observadas nesta figura podem ser explicadas pela imprecisão relacionada aos métodos de análise.

As proteínas presentes na soja possuem massa molar entre 8 e 600 kDa; espera-se, portanto, que o efluente proveniente da produção de isolados protéicos a base de soja contenha proteínas solúveis de baixa massa molar, as quais não foram separadas no processo convencional de produção. Os resultados de retenção protéica obtidos comprovam esta hipótese, uma vez que a membrana de 5 kDa apresentou retenção protéica 22% superior à retenção apresentada pela membrana de 50 kDa. Esta retenção reflete também na diminuição da DQO do permeado em relação ao efluente bruto. A DQO remanescente corresponde às pequenas moléculas de açúcares solúveis presentes no efluente capazes de permear mesmo a membrana de 5 kDa.

Neste contexto, vale ressaltar os trabalhos de CHAI *et al.* (1999), de CHOLLANGI e HOSSAIN (2007) e de AHN *et al.* (1999). Os primeiros estudaram a aplicação de duas membranas de MF (0,65 e 0,22 μm) e duas membranas de UF (30 e 1 kDa) no tratamento do efluente proveniente da produção de um produto a base de soja (*bean curd*) – pH de 4,4, DQO de 10000 mg.L^{-1} e elevado teor protéico. Com as membranas de MF, os autores obtiveram remoções de 13 e 15,6% de DQO, respectivamente; a remoção de DQO obtida pela membrana de 30 kDa foi também muito próxima de 15%, indicando, praticamente, a inexistência de moléculas entre 0,22 μm e 30 kDa. A membrana de 1 kDa, por sua vez, removeu em torno de 35% da DQO do efluente. Assim, os autores concluíram que a maioria do material orgânico presente no efluente constituía-se de pequenos açúcares e não de macromoléculas de proteína. CHOLLANGI e HOSSAIN (2007) obtiveram retenções protéicas superiores a 90% utilizando a membrana de 5 kDa e um ΔP de 4 bar durante o tratamento de solução contendo proteína e lactose. Deste percentual, os autores observaram o depósito de 18,9% da proteína presente na solução de alimentação na superfície da membrana. ALONSO *et al.* (2001) obtiveram 81% e 12% de retenção de DQO e nitrogênio total utilizando membranas de UF de tamanho de poro nominal de 4 nm no tratamento de esgotos municipais; AHN *et al.* (1999) também utilizaram membranas de tamanho de poro nominal de 4 nm no tratamento de esgotos municipais, obtendo percentagens de remoção de 70 e 33% para estes dois parâmetros, respectivamente.

Os dados experimentais referentes a esta etapa do trabalho são apresentados no Apêndice H.

4.2.8 POSSIBILIDADE DE UTILIZAÇÃO DO PERMEADO E DO CONCENTRADO PROVENIENTE DO PRÉ-TRATAMENTO COM A MEMBRANA DE UF

Conforme comentado anteriormente, o pré-tratamento do efluente bruto com a membrana de UF gera duas correntes distintas: a corrente de permeado e a corrente de concentrado. Uma vez que o objetivo do pré-tratamento é remover a maior quantidade possível da proteína presente na solução de alimentação, gerando um permeado de baixa carga orgânica, a proteína removida é, na sua maioria, arrastada para a corrente de concentrado, fazendo com que esta tenha uma carga orgânica mais elevada.

A corrente de permeado, de menor carga orgânica e protéica, poderá ter dois destinos: ser direcionada ao sistema primário de tratamento industrial de efluentes existente ou, ainda, ser direcionada diretamente ao sistema secundário anaeróbio de tratamento industrial de efluentes existente. A viabilidade técnica de ambos os destinos foi estudada e os resultados deste estudo são apresentados na seção 4.5.

A corrente de concentrado, de maior carga orgânica e protéica, também poderá ter dois destinos distintos. Um deles, a curto prazo, assemelha-se ao destino do lodo removido atualmente do sedimentador primário industrial (conforme explicado anteriormente na seção 2.6.3), ou seja, a corrente de concentrado poderá passar por centrífugas para a remoção da água e ser utilizada na produção de uma pasta protéica utilizada como fertilizante. Outra possibilidade, mais promissora, por acarretar em aumento na produção da PIS e na diminuição das perdas durante o processo, seria a recuperação da proteína solúvel presente na corrente de concentrado para seu reaproveitamento no processo produtivo da PIS. Esta corrente poderia ser adicionada à corrente proveniente da etapa de neutralização (conforme explicado na seção 2.6.2), contendo as proteínas solúveis provenientes do processo produtivo da PIS e ser submetida, junto com esta, às etapas posteriores de aditivação e secagem. A viabilidade desta possibilidade, entretanto, necessita ser avaliada em estudos futuros.

4.3 PRÉ-TRATAMENTO DO EFLUENTE BRUTO COM AGENTE QUÍMICO A BASE DE SÍLICA

Na presente etapa deste estudo pretende-se avaliar a aplicação de um novo agente químico a base de sílica no pré-tratamento do efluente bruto estudado, visando, principalmente, a remoção da proteína solúvel presente no efluente.

A fim de avaliar a melhor relação entre a concentração de agente químico (50 – 250 ppm), concentração de polímero catiônico (0 – 20 ppm) e concentração de polímero aniônico (0 – 10 ppm) para o pré-tratamento do efluente em estudo em função da remoção de DQO, SST e proteína, diversos Testes de Jarros foram realizados; a descrição detalhada destes testes encontra-se na seção 3.4.

A primeira série de experimentos envolveu a realização de 27 Testes de Jarros, nos quais foi utilizado antiespumante para a dissolução da espuma presente, em larga escala, no efluente bruto utilizado nos experimentos.

Estes experimentos iniciais não apresentaram bons resultados, uma vez que, na grande maioria deles, ocorreu a flotação dos sólidos formados, em detrimento da sedimentação dos mesmos. Esse processo não é desejado, uma vez que o sistema de tratamento de efluentes industrial existente visa à remoção de sólidos sedimentados e a flotação dos mesmos causaria sérios problemas ao sistema. Especulou-se que a adição do antiespumante poderia estar alterando a carga e formação dos flocos, causando, por consequência, a flotação dos sólidos.

Mesmo ocorrendo a flotação dos sólidos, optou-se pela coleta do clarificado gerado em cada teste e pela análise da DQO destes clarificados. A remoção média de DQO obtida nesta primeira série de experimentos foi inferior a 12%, valor este considerado ruim se comparado à remoção obtida pelo sistema industrial atual (próximo a 20%).

A Tabela 4.7 apresenta os dados referentes a cada experimento (volumes adicionados de agente químico (AQ), polímero catiônico (PC) e polímero aniônico (PA)), bem como os resultados obtidos nesta primeira série de experimentos; os índices S e F, na coluna R, indicam, respectivamente, a sedimentação ou a flotação dos sólidos formados; os resultados de DQO e SST encontram-se em mg.L^{-1} ; os percentuais de remoção comparam os teores de DQO e SST do efluente bruto e do efluente clarificado. Como pode ser observado nesta tabela, em 19 dos 27 testes realizados, os sólidos formados flotaram, enquanto que a sedimentação ocorreu em apenas 8 deles.

Um resultado interessante que pôde ser obtido através do cálculo dos percentuais de remoção de DQO e SST – em função dos valores de DQO e SST do efluente bruto e do efluente clarificado apresentados nesta tabela – relaciona-se à concentração de polímero aniônico utilizada: quanto menor a concentração de polímero aniônico, melhores eram os resultados obtidos. Desta forma, os experimentos seguintes foram realizados apenas variando-se a concentração de agente químico e de polímero catiônico. Este resultado não foi adotado como definitivo, mas teve o propósito de diminuir o número de experimentos necessários para a correta análise do problema.

A segunda série de experimentos foi realizada, primeiramente, sem a remoção da espuma presente no efluente bruto. Percebeu-se, nestes experimentos, que a espuma presente – e concentrada na parte superior dos jarros – acabava por atrair os flocos de sólidos formados, através da incorporação de minúsculas bolhas de ar a estes flocos, causando a flotação dos mesmos e, conseqüentemente, prejudicando a sedimentação.

Com o intuito de eliminar o efeito negativo da espuma, a mesma foi removida quando da coleta do efluente. Para tanto, coletou-se o efluente da linha de processo em um recipiente

de 20 L, esperou-se 5 min para que a espuma se concentrasse na parte superior deste recipiente e coletou-se, então, os 2 L de efluente para o teste da parte inferior do recipiente, praticamente sem espuma. A fim de garantir a ausência total das microbolhas de ar, adicionou-se, ainda, uma pequena quantidade de antiespumante (quantidade bem inferior à adicionada anteriormente).

Tabela 4.7: Resultados dos primeiros Testes de Jarros para avaliação da concentração de agente químico (AQ), polímero catiônico (PC) e aniônico (PA); a coluna R indica a sedimentação (S) ou flotação (F) dos sólidos formados durante o processo.

EXP	AQ (mL)	PC (mL)	PA (mL)	R	Efluente bruto			Efluente clarificado			Remoção (%)	
					pH	DQO	SST	pH	DQO	SST	DQO	SST
15	35	20	10	S	4,32	12300	1030	4,84	11500	707	6,5	31,4
12	35	10	10	F	4,32	12300	1030	4,80	10900	693	11,4	32,7
13	35	20	0	F	4,32	12300	1030	4,80	10900	747	11,4	27,5
23	50	20	5	S	4,32	12300	1030	5,04	11300	377	8,1	63,4
14	35	20	5	S	4,32	12300	1030	4,80	11200	430	8,9	58,3
20	50	10	5	S	4,32	12300	1030	5,05	11100	493	9,8	52,1
7	20	30	0	F	4,47	12400	1110	4,69	12000	313	3,2	71,8
24	50	20	10	F	4,47	12400	1110	5,01	11400	437	8,1	60,6
3	20	10	10	F	4,47	12400	1110	4,67	12100	443	2,4	60,1
1	20	10	0	S	4,47	12400	1110	4,67	11700	298	5,6	73,2
22	50	20	0	S	4,47	12400	1110	4,98	11700	313	5,6	71,8
25	50	30	0	F	4,47	12400	1110	4,97	11600	343	6,5	69,1
18	35	30	10	F	4,38	12900	1075	4,76	11300	480	12,4	55,3
27	50	30	10	F	4,38	12900	1075	4,91	11000	340	14,7	68,4
17	35	30	5	F	4,38	12900	1075	4,70	11400	343	11,6	68,1
10	35	10	0	F	4,38	12900	1075	4,71	11200	327	13,2	69,6
19	50	10	0	F	4,38	12900	1075	4,86	11700	310	9,3	71,2
4	20	20	0	F	4,38	12900	1075	4,57	11600	333	10,1	69,0
9	20	30	10	F	4,53	14000	915	4,74	12600	440	10,0	51,9
5	20	20	5	F	4,53	14000	915	4,74	12300	470	12,1	48,6
16	35	30	0	F	4,53	14000	915	4,86	12600	437	10,0	52,2
11	35	10	5	F	4,53	14000	915	4,88	12100	443	13,6	51,6
2	20	10	5	F	4,53	14000	915	4,73	12300	363	12,1	60,3
6	20	20	10	F	4,53	14000	915	7,74	12400	463	11,4	49,4
8	20	30	5	S	4,43	11800	1045	4,59	12100	368	-2,5	64,8
26	50	30	5	S	4,43	11800	1045	4,90	xxx	345	xxx	67,0
21	50	10	10	F	4,43	11800	1045	4,86	11000	343	6,8	67,2

Com este procedimento obteve-se a sedimentação dos sólidos formados em cerca de 80% dos experimentos realizados. Percebeu-se, entretanto, uma grande instabilidade dos flocos formados, uma vez que, em alguns casos e após um período de repouso, ocorria a flotação dos sólidos anteriormente sedimentados. As Figuras 4.18 e 4.19 apresentam os valores médios para as remoções (%) de DQO, SST e PROT obtidas, nesta série de experimentos, em função das concentrações de agente químico (50, 150 e 250 ppm) e de polímero catiônico (0, 5 e 10 ppm), respectivamente.

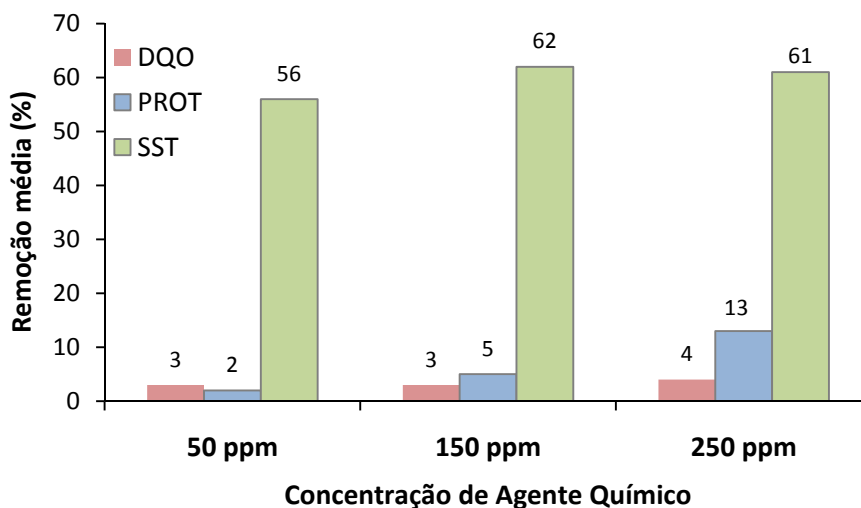


Figura 4.18: Efeito da concentração de agente químico (50, 150 e 250 ppm) nas remoções médias (%) de DQO, SST e PROT.

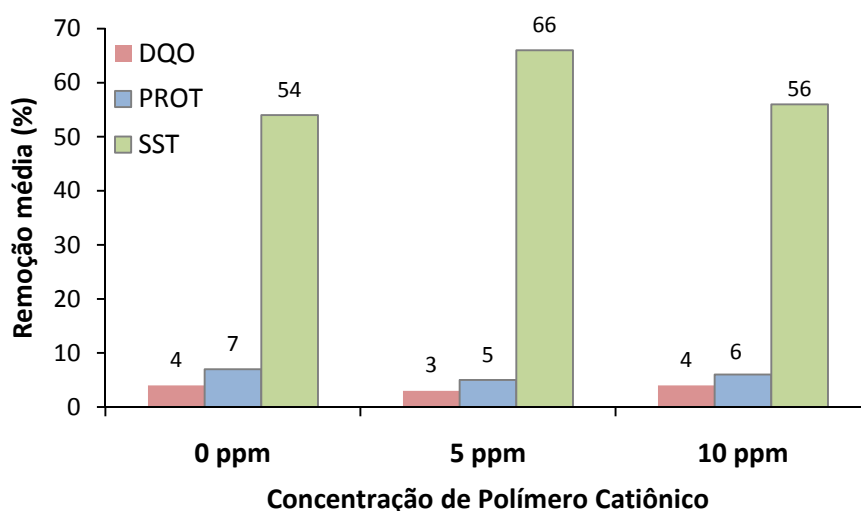


Figura 4.19: Efeito da concentração de polímero catiônico (0, 5 e 10 ppm) nas remoções médias (%) de DQO, SST e PROT.

Como pode ser observado nestas figuras, a remoção de proteína e DQO foi baixa, indicando que, nas condições investigadas, a utilização deste novo agente químico para o pré-tratamento do efluente bruto em estudo não foi adequada.

O efeito do pH do efluente bruto na eficiência da remoção de DQO, proteína e SST também foi estudado e, para tanto, foram realizados Testes de Jarros variando-se não apenas as concentrações de agente químico (50, 150 e 25 ppm) e polímero catiônico (0, 10 e 20 ppm), mas, também, o pH inicial do efluente a ser tratado (3,50, 4,25 e 5,00, ajustados com NaOH ou H₂SO₄ 5 g.mol.L⁻¹). A Figura 4.20 apresenta estes resultados.

Como pode ser observado nesta figura, o valor de pH que proporcionou os maiores percentuais de remoção foi o pH de 4,25. Como o pH do efluente bruto se aproxima muito

deste valor, torna-se desnecessário, portanto, o ajuste do pH do efluente bruto antes deste ser submetido ao tratamento com o agente químico estudado. Os experimentos anteriores estavam sendo, portanto, conduzidos na melhor condição de pH possível.

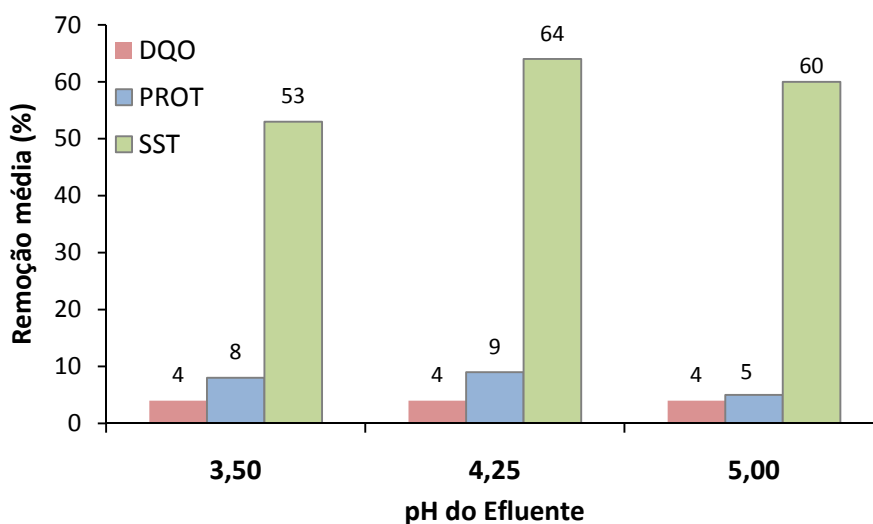


Figura 4.20: Efeito do pH inicial do efluente bruto (3,50, 4,25 e 5,00) nas remoções médias (%) de DQO, SST e proteína.

Testes de Jarros comparativos foram realizados com os reagentes utilizados atualmente no tratamento de efluentes industrial: cloreto férrico, na concentração de $0,6 - 0,7 \text{ L.m}^{-3}$ de efluente e polímero aniônico (poliacrilamida de elevada massa molar) na concentração de $1,0 - 2,0 \text{ L.m}^{-3}$. Para tanto, concentrações similares às utilizadas industrialmente foram adicionadas a jarros contendo 2 L de efluente, nas mesmas condições dos testes anteriores.

Vale ressaltar, entretanto, que, conforme comentado anteriormente (na seção 2.6.3), no sistema industrial de tratamento de efluentes, esses reagentes convencionais (cloreto férrico e polímero aniônico) são adicionados após uma etapa prévia de biodigestão anaeróbia, na qual são precipitadas parte das proteínas presentes no efluente bruto. Este procedimento é adotado devido a estudos anteriores no próprio sistema de tratamento, no qual se observou que a adição direta dos reagentes convencionais não fornecia bons resultados de floculação / coagulação. Os testes com o novo agente químico a base de sílica foram realizados, entretanto, diretamente com o efluente bruto, pois a utilização direta deste agente vem apresentando resultados promissores na floculação / coagulação protéica de efluentes provenientes do processamento de carnes (DUPONT, 2006)

Com a aplicação dos reagentes convencionais, foram obtidas remoções médias em torno de 8% de DQO, 6% de proteína e 70% de SST, valores ainda bem abaixo dos obtidos quando da adição dos reagentes convencionais após a etapa de biodigestão anaeróbia, mas superiores aos obtidos com a aplicação do agente químico estudado. Além disso, é importante

salientar que os flocos formados após a adição do cloreto férrico e do polímero aniônico mostraram-se muito mais estáveis do que aqueles formados após a adição do agente químico.

É importante salientar que os dados experimentais obtidos durante o estudo da aplicação do agente químico a base de sílica no pré-tratamento do efluente bruto são apresentados no Apêndice I.

4.3.1 ANÁLISE ECONÔMICA DA UTILIZAÇÃO DO NOVO AGENTE QUÍMICO A BASE DE SÍLICA NO PRÉ-TRATAMENTO DO EFLUENTE BRUTO EM ESTUDO

Conforme comentado anteriormente, o novo agente químico em estudo seria utilizado em uma etapa diferente da qual os reagentes químicos convencionais são atualmente adicionados. Os reagentes químicos convencionais (cloreto férrico e polímero aniônico) são eficientes no processo de floculação protéica após uma etapa inicial de digestão anaeróbia – na qual os compostos orgânicos presentes no efluente bruto são convertidos em compostos de cadeias menores – e após o ajuste do pH do efluente para um valor próximo ao ponto isoelétrico das proteínas. O novo agente químico, por sua vez, pode ser adicionado diretamente no pré-tratamento do efluente bruto; isso se dá devido à estrutura química deste agente, capaz de proporcionar a floculação de compostos orgânicos de cadeias mais extensas, as quais estão presentes no efluente proveniente da produção de isolados protéicos. Uma vez que um dos principais gastos no sistema primário de tratamento de efluentes atual relaciona-se ao consumo de hidróxido de sódio para ajuste do pH, esta seria uma das principais vantagens da aplicação deste novo agente químico.

Uma análise econômica do consumo de reagentes químicos no sistema primário de tratamento de efluentes industrial atual deve considerar, principalmente, os gastos com o NaOH e FeCl₃. Na época em que se iniciou o estudo do pré-tratamento do efluente bruto com o novo agente químico a base de sílica (06/2005), o consumo de NaOH e FeCl₃, pelo sistema primário de tratamento de efluentes industrial, era de, respectivamente, 1,72 e 1,54 kg por m³ de efluente tratado. Isso gerava um custo em torno de R\$ 71,00 e R\$ 43,00, respectivamente, por tonelada de proteína isolada de soja produzida. Somando-se a estes, o custo do polímero aniônico utilizado (R\$ 6,50 por tonelada de PIS), pode-se estimar um gasto mensal de aproximadamente R\$ 121,00 por tonelada de PIS produzida. Uma vez que são produzidas em torno de 2200 toneladas de PIS por mês, pode-se estimar o gasto mensal em reagentes químicos pelo sistema primário existente em aproximadamente R\$ 266.000,00 (US\$ 520.000,00).

A análise econômica do uso do novo agente químico a base de sílica no pré-tratamento do efluente proveniente da produção de isolados protéicos a base de soja deve considerar o aluguel do equipamento para a produção do reagente (R\$ 33.000,00 por mês), o custo para a produção do mesmo (84% devido à aquisição do silicato de sódio, 6% devido ao consumo de

NaOH e 10% devido ao consumo de CO₂) e o consumo de polímero catiônico para o adequado funcionamento do sistema.

O custo para a produção do reagente pode ser estimado em, aproximadamente, R\$ 47,00 por tonelada de PIS; o consumo de polímero catiônico implica em um gasto em torno de R\$ 10,00 por tonelada de PIS. Pode-se estimar, portanto, um gasto mensal de, aproximadamente, R\$ 160.000,00 (US\$ 312.000,00) com o pré-tratamento do efluente bruto com o novo agente químico a base de sílica (já contabilizado o aluguel do equipamento).

Comparando-se os gastos obtidos com cada tratamento, pode-se observar uma economia em torno de R\$ 106.000,00 (US\$ 208.000,00) por mês em reagentes, se o pré-tratamento do efluente em estudo com o novo agente químico a base de sílica apresentasse bons resultados e fosse implementado. Entretanto, os testes realizados até o momento apresentaram resultados muito ruins, não apenas em relação à remoção dos parâmetros considerados, mas também, em relação à estabilidade dos flocos formados. Pelos resultados obtidos a implementação deste pré-tratamento pode levar, até mesmo, ao colapso do sistema.

Em função disto, alguns estudos foram realizados diretamente na planta do sistema de tratamento de efluentes industrial a fim de reduzir o volume de reagentes químicos utilizados pelo sistema primário convencional de tratamento de efluentes. Foram alterados sensores e bombas dosadoras, mas a principal alteração consistiu no ponto de ajuste de pH. Como explicado anteriormente, no sistema primário convencional, o pH inicial do efluente era em torno de 4,3. Durante a digestão anaeróbia, o pH do efluente reduzia-se para um valor em torno de 3,7 e era ajustado, no início do reator tubular, para um valor de 4,5. Percebeu-se, entretanto, que este efluente possuía uma capacidade de tamponamento em um pH por volta de 3,9, o que aumentava consideravelmente o volume de soda necessário para elevá-lo de 3,7 para 4,5. Adotou-se, portanto, a partir destas observações, o controle do pH no interior do segundo reator acidogênico, a fim de evitar que o efluente atingisse valores de pH inferiores a 4,0 (BEAL, 2007). Conseguiu-se, a partir daí, uma redução significativa no volume de NaOH (de 1,72 kg.m⁻³ de efluente para 0,8 kg.m⁻³) e FeCl₃ (de 1,54 kg.m⁻³ de efluente para 1,45 kg.m⁻³) utilizados no sistema. A partir desta redução, o custo mensal de reagentes químicos utilizados no sistema primário industrial de tratamento de efluentes em estudo reduziu-se para um valor em torno de R\$ 175.000,00 (US\$ 341.000,00).

Comparando-se este valor com o valor estimado para o custo do pré-tratamento com o novo agente químico a base de sílica, pode-se observar que a implementação deste último já não representaria uma economia significativa para a empresa.

Considerando-se os motivos financeiros e, em grande parte, os resultados obtidos com a utilização do novo agente químico a base de sílica no pré-tratamento do efluente bruto em estudo, a implementação deste projeto foi considerada inviável e sua continuação, desnecessária.

4.4 DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA PRIMÁRIO INDUSTRIAL EM ESCALA DE BANCADA (TRATANDO EFLUENTE BRUTO)

Após a avaliação de dois processos alternativos para o pré-tratamento do efluente bruto em estudo, partiu-se para o desenvolvimento de um sistema primário de bancada que reproduzisse, da melhor maneira possível os resultados do sistema primário industrial. O equipamento de bancada utilizado nestes experimentos encontra-se descrito na seção 3.2. Cada experimento, em batelada, durou em torno de 7 h: aproximadamente 6 h de tempo de residência no reator anaeróbio de bancada e em torno de 1 h para a sedimentação e separação do efluente clarificado. As condições de operação do reator foram: temperatura de 48 °C (± 2 °C) e agitação (magnética) constante, a fim de manter as mesmas características do processo industrial.

Nestes experimentos, comparou-se a eficiência do sistema de bancada na remoção de DQO, proteína e sólidos suspensos totais e voláteis do efluente bruto com o sistema primário industrial. Para tanto, análises dos parâmetros mencionados foram realizadas no efluente antes e após cada experimento. Além disso, monitorou-se o volume de gás gerado, o pH e o teor de alcalinidade e AOV do sistema. Os dados experimentais obtidos durante o desenvolvimento do sistema primário industrial em escala de bancada (tratando o efluente bruto) são apresentados no Apêndice J.

A Figura 4.21 apresenta a variação de pH do efluente bruto (P1) e a variação do pH final, ou seja, após a passagem pelo reator anaeróbio de bancada (P2f(B)).

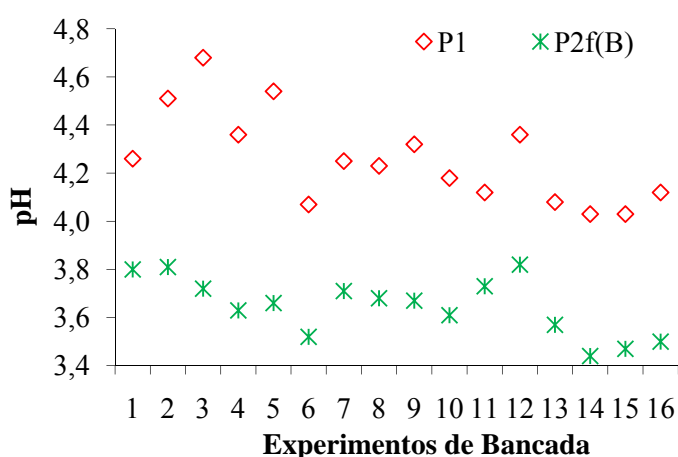


Figura 4.21: Variação de pH no efluente bruto (P1) e após passagem pelo reator anaeróbio de bancada (P2f(B)).

Observa-se que o pH final do efluente apresentou uma variação menor que a apresentada pelo efluente bruto. O pH do efluente bruto utilizado nos experimentos de bancada variou entre 4,0 e 4,7 (média de $4,3 \pm 0,18$), enquanto que o pH final do efluente variou entre 3,4 e 3,8 (média de $3,7 \pm 0,14$). Pode-se observar, também, comparando estes

valores com os valores industriais (apresentados anteriormente na seção 4.1), que o decaimento do pH seguiu a tendência apresentada pelo efluente no RAA industrial, indicando uma possível hidrólise dos biopolímeros presentes no efluente bruto e a produção dos AOV pelas bactérias acidogênicas, responsáveis pela diminuição do pH.

A Figura 4.22 apresenta o resultado de pH *versus* tempo de residência para três experimentos (cada experimento está representado por um símbolo). Os demais experimentos apresentaram um comportamento bastante semelhante aos apresentados e não foram incluídos na figura a fim de evitar um acúmulo de pontos.

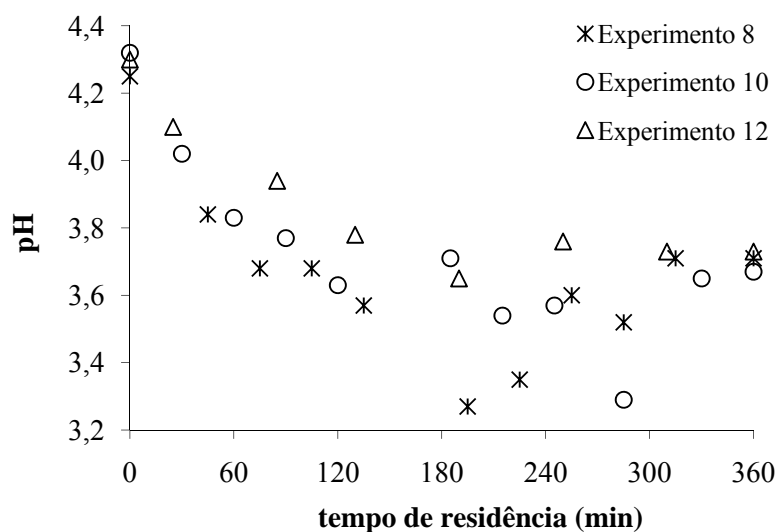


Figura 4.22: Variação do pH do efluente ao longo do tempo de residência no reator anaeróbio de bancada.

De acordo com os resultados apresentados nesta figura, o efluente entra no processo com um pH por volta de 4,3 e a sua maior diminuição ocorre no período inicial do experimento, ou seja, nas primeiras 2 h, quando o pH do efluente atinge valores por volta de 3,6. Após este período, dois comportamentos foram observados: em alguns casos, o pH continuava a diminuir, atingindo valores abaixo de 3,4, mas, com o decorrer do tempo, este valor novamente se elevava, acabando, após 6 h de experimento, por volta de 3,7; em outros casos, após as primeiras 2 h de decaimento, o pH do efluente acabava se estabilizando por volta de 3,6 encerrando as 6 h de experimento também por volta de 3,7. Isso indica que a maior produção de ácidos orgânicos voláteis se dá nas primeiras 2 h de experimento, causando o decaimento do pH do sistema, devido à rápida hidrólise dos compostos facilmente degradáveis presentes no meio.

Especula-se, neste momento, que nos experimentos em que ocorre o aumento do pH após determinado tempo, possa estar ocorrendo o consumo dos ácidos orgânicos voláteis formados durante a fase acidogênica, ou seja, é possível que esteja iniciando-se o processo de

metanogênese no interior do reator anaeróbio. Essa hipótese será melhor avaliada e discutida posteriormente, em função da produção gasosa durante a digestão anaeróbia.

A Figura 4.23 apresenta uma comparação dos dados de variação do pH do efluente com os dados do teor de ácidos orgânicos voláteis gerados durante as 6 h de experimento. As linhas pontilhadas foram inseridas apenas para fins de melhor visualização.

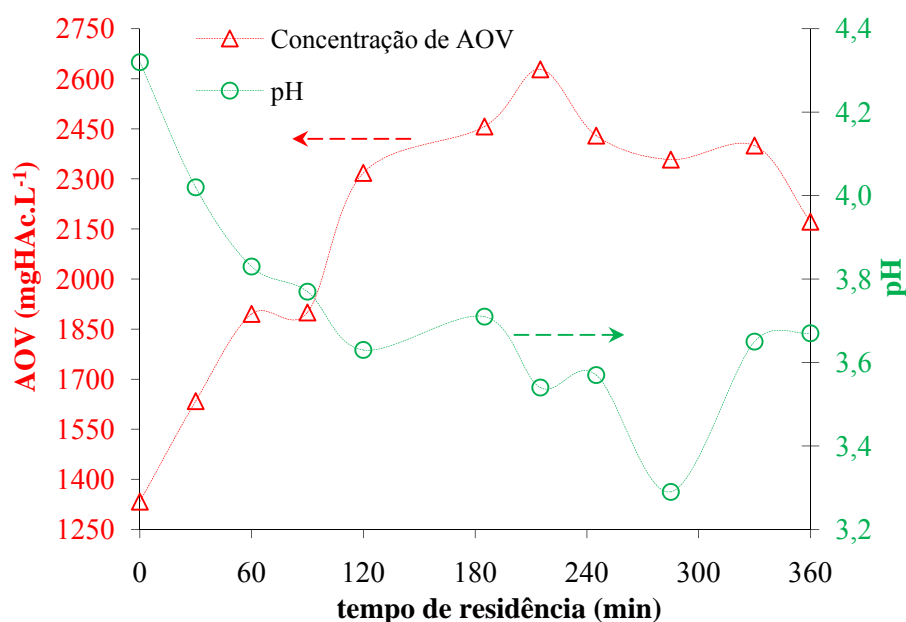


Figura 4.23: Relação entre a variação de pH e a formação de ácidos orgânicos voláteis em função do tempo de residência no reator anaeróbio de bancada.

Observa-se que a diminuição do pH acompanha, em sentido oposto, a formação dos ácidos orgânicos voláteis pelas bactérias acidogênicas, indicando que o decaimento do pH deve, realmente, ser causado pela hidrólise dos biopolímeros presentes no meio a AOV, CO₂ e H₂. Além disso, pode-se observar que o valor mínimo da concentração de AOV presente no sistema foi em torno de 1.300 mg.L⁻¹. Uma vez que a concentração destes ácidos está relacionada com a atividade das bactérias acidogênicas e metanogênicas e que concentrações superiores a 1.000 mg.L⁻¹ indicam a predominância da acidogênese no interior do reator, em detrimento da metanogênese (BEAL, 1995; NETO, 1992), pode-se comprovar que o reator anaeróbio de bancada está cumprindo sua função principal que depende da atividade das bactérias acidogênicas.

A predominância da acidogênese no reator anaeróbio também pode ser comprovada através do monitoramento do volume de gás gerado durante o experimento. Conforme visto anteriormente, durante a acidogênese ocorre a formação dos ácidos orgânicos voláteis e a conversão destes em acetato, CO₂ e H₂. Na metanogênese, entretanto, ocorre a formação de metano e CO₂ a partir do acetato e H₂ anteriormente formados (NETO, 1992; METCALF e EDDY, 1991). Assim, nos primeiros experimentos, adaptou-se, ao sistema de medição do

volume de gás gerado no reator anaeróbico de bancada, um sistema de lavagem dos gases gerados para que apenas o volume de gás metano produzido fosse medido (conforme explicado previamente, na seção 3.2.4).

Percebeu-se nos experimentos que utilizaram o sistema de lavagem de gases que não foi detectada a liberação de gás metano durante as 6 h de experimento, confirmando a total predominância da acidogênese, em detrimento da metanogênese no reator anaeróbico.

Este resultado concorda com o apresentado por GUERREIRO *et al.* (1999) que não detectaram a produção de metano durante a operação de um reator anaeróbico, sob constante agitação, nas temperaturas de 37 e 55 °C, com TRH de até 48 h.

Após confirmar a hipótese de que gás metano não é gerado, removeu-se o sistema de lavagem de gases e mediu-se, a partir daí, o volume de gás total gerado durante o experimento.

A Figura 4.24 apresenta os dados gerados através do monitoramento do volume de gás total produzido nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) durante 6 h para cinco experimentos.

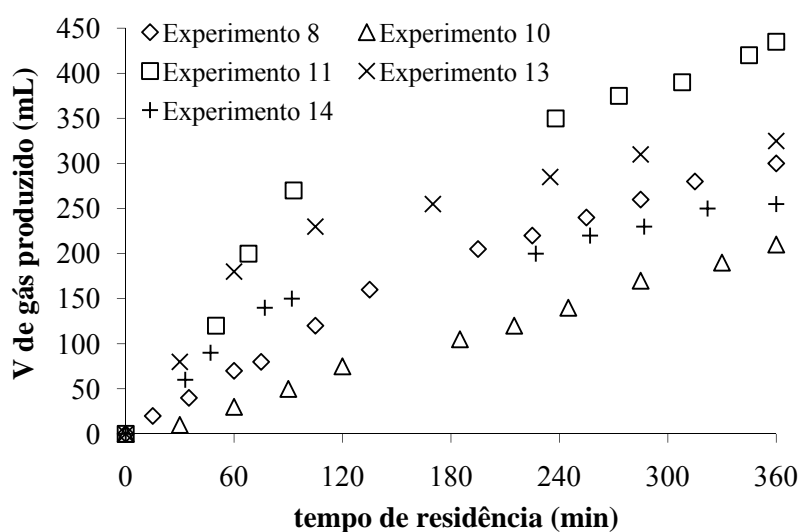


Figura 4.24: Volume de gás total gerado durante a digestão anaeróbica de bancada em função do tempo de residência.

Observa-se que a produção de gás total foi bastante variada para os diferentes experimentos (todos sob as mesmas condições de operação). Ao estimar o fator de produção de gás, ou seja, o quanto de gás (m^3) foi produzido em função da quantidade de DQO (kg) removida do sistema, também se percebe uma variação bastante elevada entre as diversas repetições do mesmo experimento; das curvas apresentadas na Figura 4.24, pôde-se estimar um fator de produção gasosa (em m^3 de gás produzido por kg de DQO removida) de 0,054 (Δ), 0,232 (+), 0,279 (\diamond), 0,135 (\times) e 0,110 (\square). Acredita-se que estas variações sejam

resultado das diferenças na atividade do lodo coletado a cada experimento e utilizado como inóculo do reator anaeróbio de bancada. Além disso, as variações apresentadas pelo efluente bruto – devido às alterações desejadas e/ou necessárias no processo de produção da PIS – também afetam a produção gasosa no reator anaeróbio.

Os resultados de cada experimento, entretanto, apresentaram uma tendência parecida: uma produção gasosa mais significativa nas primeiras 2 h e a continuidade desta produção, mesmo que em menor volume, até o final do experimento. Considerações adicionais a respeito da produção gasosa durante a digestão anaeróbia serão discutidas mais adiante.

A remoção de DQO total nos experimentos de bancada ficou em torno de 24% ($\pm 10\%$). A Figura 4.25 apresenta os valores iniciais (P1), intermediários (após a passagem pelo reator anaeróbio, P2f(B)) e finais (efluente clarificado, P3(B)) de DQO obtidos em diversos experimentos. Na figura, as linhas pontilhadas têm a única função de facilitar a visualização.

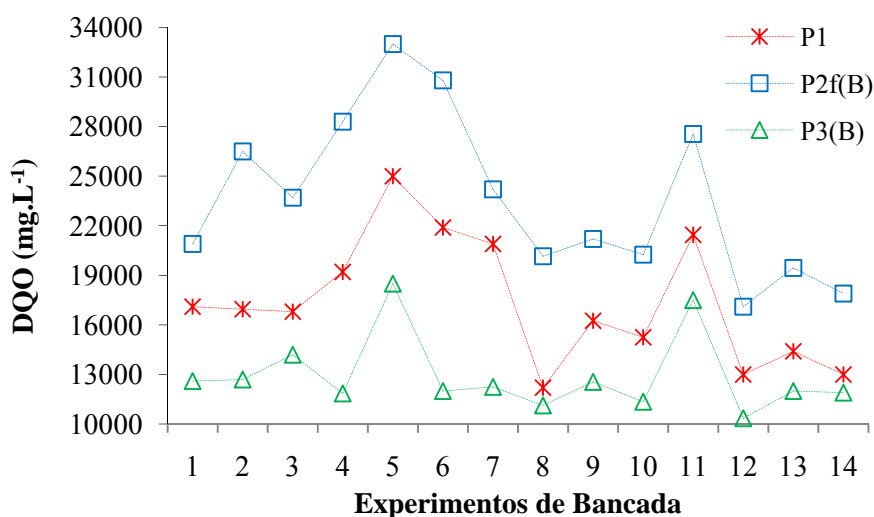


Figura 4.25: Valores iniciais, intermediários e finais de DQO para os experimentos de bancada.

Como pode ser observado nesta figura, os valores de DQO do efluente bruto (P1) mostraram-se bastante variáveis. Os valores mais elevados de DQO de P2f(B) em relação à DQO afluyente (P1) podem ser explicados pelo fato de esta englobar a carga orgânica adicionada ao sistema quando da adição do inóculo (composto de microrganismos e, portanto, de elevada carga orgânica). Assim, a DQO do sistema não aumentou devido às reações ocorridas no interior do reator anaeróbio, mas ficou mais elevada devido à adição do inóculo. Comparando-se os pontos das duas seqüências (P1 e P2f(B)) pode-se perceber certa proporcionalidade entre elas. Isso era esperado, uma vez que, em todos os experimentos, a mesma quantidade de lodo foi adicionada ao sistema.

Uma comparação entre estas duas seqüências e a seqüência inferior (P3(B)) também demonstra certa proporcionalidade, indicando uma eficiência na remoção de DQO mais ou menos constante nos diversos experimentos do sistema de bancada.

Em diversos experimentos, determinou-se também a DQO solúvel de cada ponto analisado. Resultados muito semelhantes aos obtidos industrialmente foram alcançados para a fração de DQO solúvel do efluente em relação à DQO total do mesmo. O efluente bruto, conforme esperado, apresentou, em média, os mesmos 97% de DQO solúvel em relação à DQO total do efluente; o efluente clarificado também apresentou resultados compatíveis com os obtidos industrialmente, quando praticamente 100% de sua DQO total mostrou-se solúvel; o efluente do ponto P2f(B), por sua vez, apresentou uma fração um pouco menor de DQO solúvel em relação à DQO total do que o efluente coletado em uma etapa semelhante do processo industrial, 73%. A Figura 4.26 apresenta os valores iniciais (P1), intermediários (após a passagem pelo reator anaeróbico, P2f(B)) e finais (efluente clarificado, P3(B)) de DQO solúvel obtidos nos diversos experimentos.

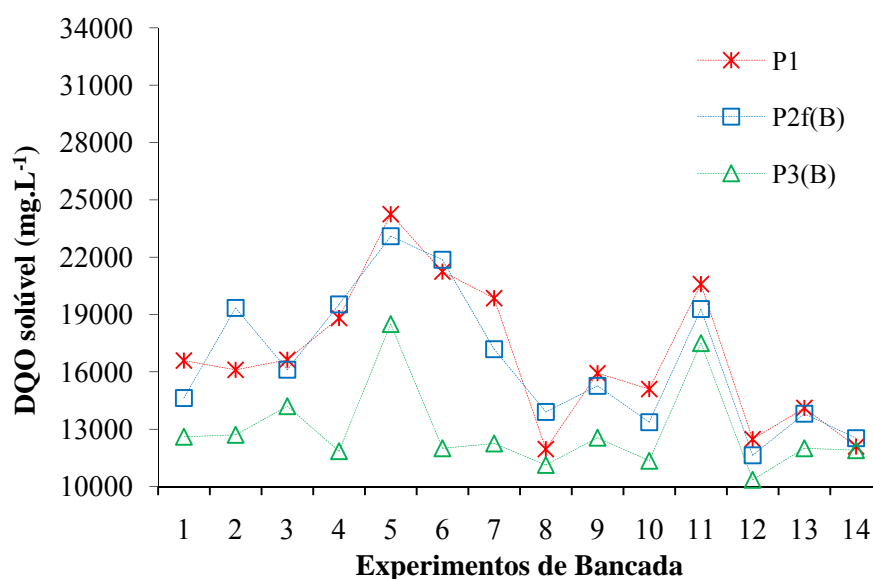


Figura 4.26: Valores iniciais, intermediários e finais de DQO solúvel obtidos para os experimentos de bancada.

Através da observação desta figura, torna-se claro que o valor mais elevado de DQO total do ponto P2f(B) deve-se, praticamente, apenas à adição da matéria orgânica, sob a forma de inóculo, ao reator no início da digestão anaeróbia, uma vez que os valores de DQO solúvel destes dois pontos (P1 e P2f(B)) permanecem muito semelhantes.

A fim de avaliar a eficiência na remoção de sólidos do sistema primário de bancada, analisaram-se os parâmetros de SST e SSV do efluente bruto (P1), do efluente após a passagem pelo reator anaeróbico de bancada (P2f(B)) e do efluente clarificado (P3(B)). A Figura 4.27 apresenta os valores de SSV (em mg.L⁻¹) obtidos em diferentes experimentos.

Nesta figura, são apresentados também os valores calculados de SSV P1+L, os quais foram obtidos a partir da soma ponderada do SSV referente à P1 com o SSV do inóculo correspondente a cada experimento.

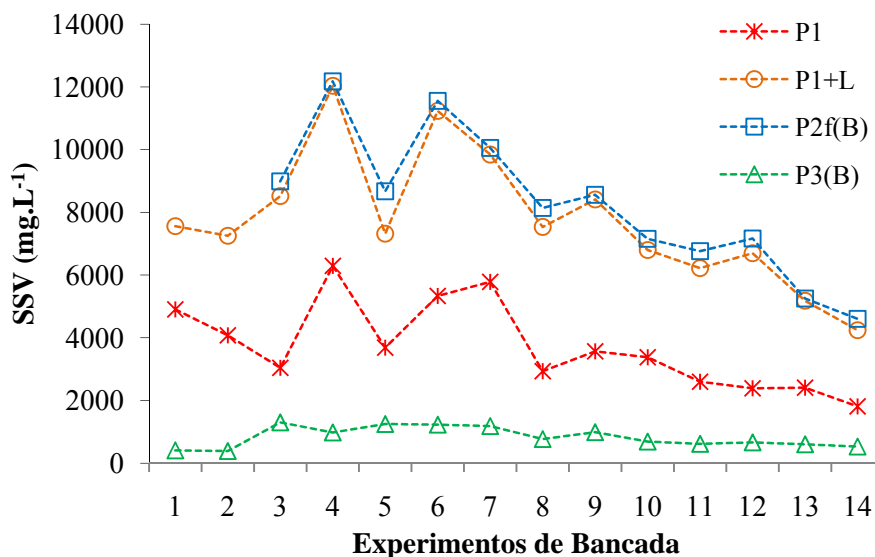


Figura 4.27: Valores de SSV (em mg.L⁻¹) estimados para os experimentos de bancada.

Como pode ser observado, o aumento na concentração de SSV do efluente causado pela adição do lodo (inóculo) no início do experimento de bancada é bastante significativo. Observa-se, além disso, que, em praticamente todos os experimentos de bancada, os teores de SSV das amostras P2f(B) se mostraram um pouco superiores aos teores de SSV das amostras de P1+L; esse aumento no teor de SSV durante a digestão anaeróbia pode ser decorrente do processo de insolubilização protéica que promove o aumento no teor de sólidos suspensos da amostra.

A partir da Figura 4.27 também é possível observar a elevada eficiência do sistema de bancada na remoção do SSV do efluente, a qual fica em torno de 76% (remoção média). Esse percentual de remoção, entretanto, é um pouco inferior ao percentual de remoção obtido pelo sistema primário industrial (86%).

Em relação à proporção entre os teores de SST e SSV dos diferentes pontos analisados, pôde-se perceber que, em média, em torno de 93% dos sólidos suspensos totais do lodo utilizado como inóculo eram voláteis; os teores de SSV do efluente bruto e do efluente clarificado, por sua vez, representaram, em média, em torno de 97 e 95% dos sólidos suspensos totais do efluente, respectivamente.

Em relação à fração dos sólidos suspensos *versus* a fração dos sólidos totais do efluente, resultados muito semelhantes aos obtidos industrialmente foram alcançados. Estimou-se, nos experimentos de bancada, que os sólidos suspensos representam em torno de

20% dos sólidos totais presentes no efluente bruto (P1), 46 % dos sólidos totais presentes no efluente que deixa o reator anaeróbico acidogênico de bancada (P2f(B)) e 6% dos sólidos totais presentes no efluente clarificado (P3(B)).

Finalmente, uma vez que o objetivo principal do sistema primário industrial é a insolubilização, precipitação e remoção das proteínas presentes no efluente bruto, avaliou-se a remoção destas pelo sistema primário de bancada.

A Figura 4.28 apresenta a variação do teor protéico do efluente bruto (P1), após este passar pelo reator anaeróbico de bancada (P2f(B)) e deste, após o final do sistema primário de bancada, ou seja, após a remoção dos sólidos sedimentados (P3(B)).

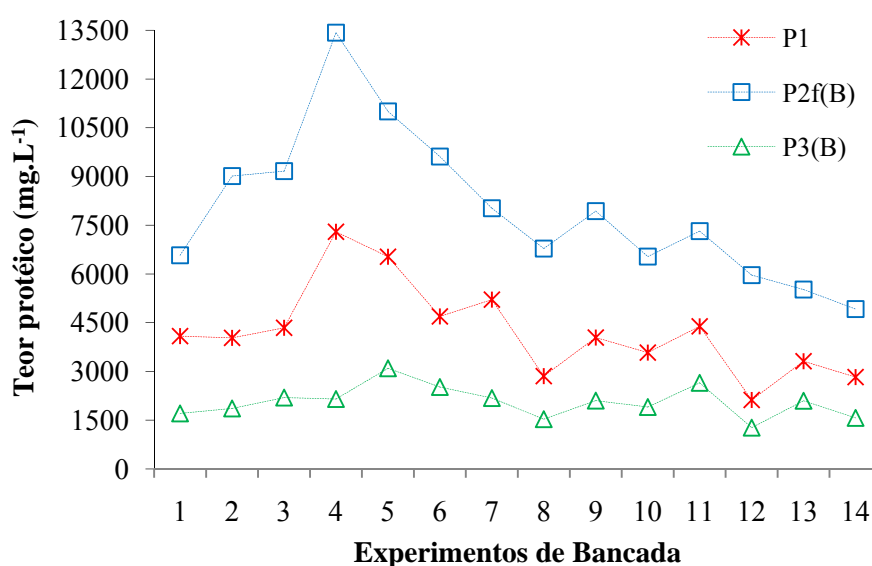


Figura 4.28: Teor protéico apresentada pelo efluente bruto, após passagem pelo reator anaeróbico e após sedimentação dos sólidos, nos experimentos de bancada.

A partir dos dados apresentados na Figura 4.28, observa-se a eficiência do sistema primário de bancada na remoção de grande parte da proteína presente no efluente. Semelhantemente ao comportamento da DQO do sistema anaeróbico, também se percebe um aumento significativo do teor protéico quando se compara o seu valor no efluente (P1) com o valor após a digestão anaeróbia (P2f(B)). Novamente, isso pode ser explicado pela adição do lodo biológico ao reator anaeróbico de bancada: o teor de proteína se eleva devido à proteína adicionada ao meio. Além disso, ao se comparar estas duas seqüências com a última delas (P3(B)), verifica-se a eficiência da etapa de sedimentação e remoção das proteínas anteriormente insolubilizadas e precipitadas. O sistema primário de bancada apresentou uma eficiência média de remoção protéica em torno de 49% ($\pm 10\%$), que pode ser considerada muito boa, mesmo que um pouco inferior ao obtido pelo sistema primário industrial (55%).

Os teores de proteína solúvel dos pontos coletados também foram estimados para alguns experimentos de bancada. Os resultados das análises indicaram que, em média, 70% da

proteína total do efluente bruto (P1), 40% da proteína total do efluente proveniente do reator anaeróbio acidogênico de bancada (P2f(B)) e 80% da proteína total do efluente clarificado (P3(B)) eram solúveis. A fração baixa de proteína solúvel em relação à proteína total do ponto P2f(B) indica a eficiência do processo de bancada na insolubilização das proteínas presentes no meio. Por outro lado, a elevada fração de proteína solúvel em relação à proteína total do efluente clarificado indica que a etapa de sedimentação está removendo boa parte das proteínas presentes. A eficiência na remoção da proteína solúvel do efluente pelo sistema de bancada ficou, em média, em torno de 44%.

Semelhantemente à análise feita na determinação dos teores de DQO total e solúvel do efluente, observou-se que os teores de proteína solúvel do ponto P1 e do ponto P2f(B) mostraram-se muito semelhantes. Desta forma, comprovou-se que, também neste caso, o aumento no teor de proteína total percebido no ponto P2f(B) deve-se à adição da matéria orgânica, sob a forma de inóculo.

4.5 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO SISTEMA PRIMÁRIO DE BANCADA AO TRATAR O PERMEADO DO SISTEMA DE MEMBRANAS

Conforme comentado anteriormente, após a avaliação de dois processos alternativos de pré-tratamento do efluente bruto e do desenvolvimento de um sistema primário de bancada capaz de reproduzir, com bons resultados, o sistema primário industrial, partiu-se para a avaliação deste sistema tratando o permeado obtido do sistema de membranas. Isso ocorreu uma vez que o pré-tratamento com o novo agente químico a base de sílica não apresentou bons resultados. Foram realizados diversos experimentos, sob as mesmas condições de operação, utilizando o permeado do sistema de membranas como alimentação. Em todos eles, o pré-tratamento do efluente bruto com o sistema de membranas e a coleta do permeado gerado foi realizado em um dia e, no dia seguinte, realizou-se o tratamento do permeado com o sistema primário de bancada. Os dados experimentais obtidos durante a avaliação do comportamento do sistema primário de bancada ao tratar o permeado do sistema de membranas são apresentados no Apêndice K.

Nos experimentos de pré-tratamento do efluente bruto com o sistema de membranas, foi utilizada a membrana de UF com MMC de 5 kDa (em função dos resultados obtidos anteriormente e descritos na seção 4.2) com as seguintes condições de operação: temperatura de 48 °C, ΔP de 6 bar e v de 2,4 m.s⁻¹.

A Figura 4.29 apresenta os teores médios de sólidos (ST/SV e SST/SSV) das amostras coletadas nas diferentes etapas dos experimentos: efluente bruto (P1), permeado obtido após o pré-tratamento com a membrana de 5 kDa (P), ponto inicial da digestão anaeróbia, ou seja,

amostra contendo permeado + inóculo (P2i(B)), ponto final da digestão anaeróbia (P2f(B)) e efluente clarificado proveniente do sistema primário de bancada (P3(B)).

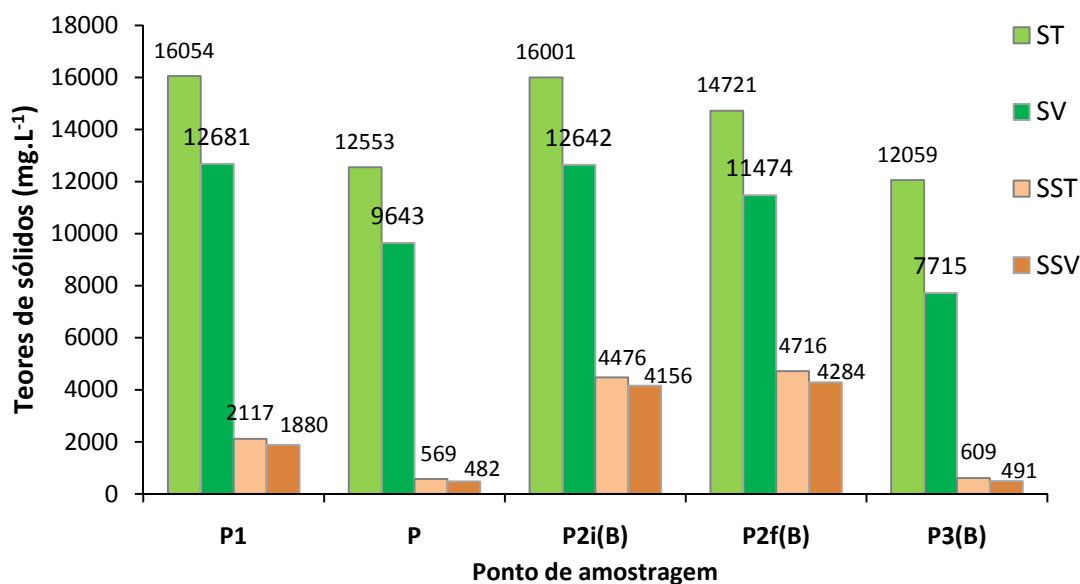


Figura 4.29: Teores de sólidos das amostras de efluente bruto (P1), permeado (P), início (P2i(B)) e fim (P2f(B)) da digestão anaeróbia de bancada e efluente clarificado (P3(B)).

Conforme pode ser observado, a diferença entre os teores de sólidos dos dois tipos de efluentes utilizados neste estudo como alimentação do sistema primário de bancada é bastante significativa. Nesta série de experimentos, o pré-tratamento com a membrana de 5 kDa proporcionou retenções de 26% de ST, 29% de SV, 73% de SST e 74% SSV, gerando um efluente pré-tratado (P) com teores de sólidos bem inferiores aos do efluente bruto (P1). Os valores de retenção obtidos nesta série de experimentos mostraram-se um pouco superiores aos obtidos anteriormente (apresentados na seção 4.2) em relação aos teores de ST/SV, mas um pouco inferiores em relação aos teores de SST/SSV.

Conforme o esperado, o teor de sólidos aumentou consideravelmente do ponto P para o ponto P2i(B) e esse aumento é muito mais significativo em relação aos sólidos suspensos presentes na amostra. Isso é decorrência da adição do inóculo ao efluente bruto (no início da digestão anaeróbia), o qual contém, basicamente, matéria orgânica em suspensão. Os teores de sólidos suspensos em relação aos totais confirmam este resultado, uma vez que os sólidos suspensos voláteis representam em torno de 15% dos SV do efluente bruto (P1), em torno de 5% dos SV do permeado (P) e sobem para 33% dos SV do efluente no início da digestão.

Durante a digestão anaeróbia – do ponto P2i(B) ao ponto P2f(B) – percebe-se uma pequena diminuição nos sólidos totais da amostra e um aumento nos sólidos suspensos da mesma; isto indica o consumo de parte dos sólidos solúveis presentes na amostra (causando a diminuição do teor de ST/SV) e, também, a transformação de parte dos sólidos solúveis em

sólidos suspensos. O aumento dos sólidos suspensos voláteis (e o aumento do percentual de SSV em relação aos SV) pode indicar, também, o crescimento microbiano no interior do reator anaeróbio.

A comparação entre os teores de sólidos ao final da digestão anaeróbia de bancada (P2f(B)) com os teores de sólidos do efluente clarificado (P3(B)) mostra uma diminuição significativa entre eles, principalmente no teor de sólidos suspensos (SST/SSV), indicando que toda a matéria orgânica adicionada como inóculo permaneceu em suspensão e foi removida na etapa de bancada de clarificação do efluente.

Por outro lado, a comparação entre os teores de sólidos do permeado (P) e do efluente clarificado (P3(B)) revela que o tratamento com o sistema primário de bancada acarretou em uma redução muito pequena nos teores de sólidos da amostra. Tal fato pode indicar que, a partir do pré-tratamento do efluente com a membrana de UF, as fases do tratamento primário do efluente não sejam mais tão importantes, não exercendo uma influência muito significativa no efluente que passa por este tratamento. Uma análise criteriosa desta hipótese, entretanto, deve levar em consideração não apenas os teores de sólidos, mas, sobretudo, os teores de DQO, proteína e carboidrato presentes na amostra.

A Figura 4.30 apresenta os teores médios de DQO total e solúvel (DQO sol), carboidrato (CARB) e proteína total e solúvel (PROT sol) das amostras nas diferentes etapas dos experimentos: efluente bruto (P1), permeado obtido após o pré-tratamento com a membrana de 5 kDa (P), ponto inicial da digestão anaeróbia (P2i(B)), ponto final da digestão anaeróbia (P2f(B)) e efluente clarificado proveniente do sistema primário de bancada (P3(B)).

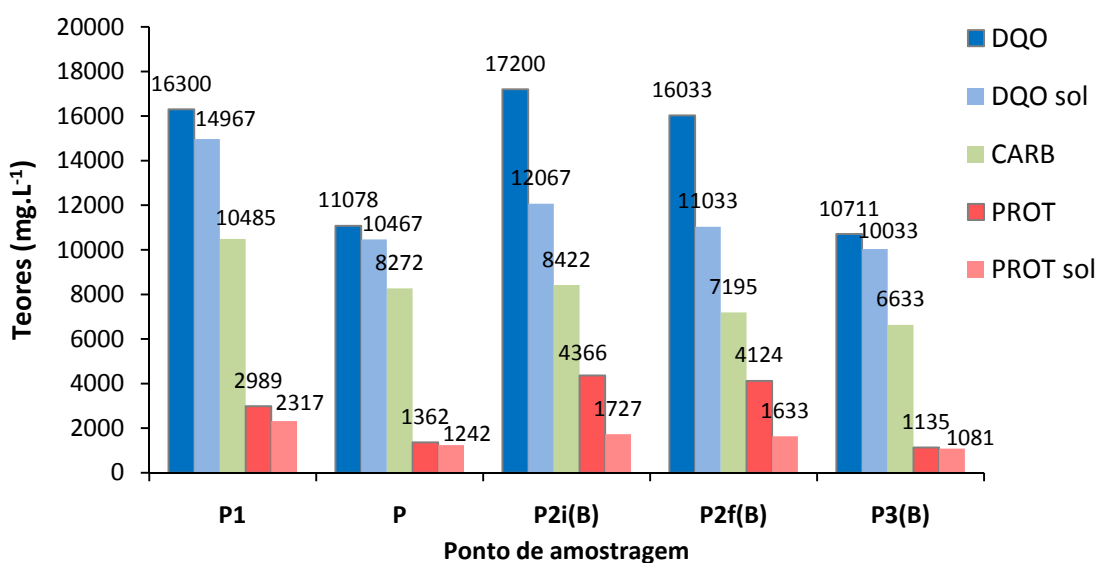


Figura 4.30: Teores de DQO, carboidrato e proteína das amostras de efluente bruto (P1), permeado (P), início (P2i(B)) e fim (P2f(B)) da digestão anaeróbia de bancada e efluente clarificado (P3(B)).

A análise da Figura 4.30 mostra que existe diferença significativa entre os dois tipos de efluente utilizados como alimentação do sistema primário de bancada. Nesta série de experimentos, foram obtidas retenções de 32% de DQO (30% de DQO solúvel), 21% de carboidrato e 54% de proteína (46% de proteína solúvel), gerando-se, portanto, um efluente pré-tratado com carga orgânica significativamente menor que a do efluente bruto.

Semelhantemente ao comportamento dos teores de sólidos da amostra, os teores de DQO e proteína também aumentam consideravelmente após a adição do inóculo. Conforme esperado, os teores de carboidrato, DQO solúvel e proteína solúvel, entretanto, pouco se alteram com a adição do inóculo. Durante a digestão anaeróbia de bancada percebe-se uma pequena diminuição em todos os parâmetros: 7% de DQO, 9% de DQO solúvel, 15% de carboidrato, 6% de proteína e 5% de proteína solúvel. Esse resultado confirma a maior facilidade e rapidez de consumo dos carboidratos em relação ao consumo das proteínas pelas bactérias acidogênicas. A diminuição na DQO da amostra decorre do consumo do substrato presente, mas estes dois parâmetros não apresentam uma relação direta, visto que um aumento dos sólidos voláteis da amostra (crescimento microbiano) causa um aumento da DQO.

A etapa de bancada de clarificação é responsável pela remoção de 33% da DQO, 8% do carboidrato e 72% da proteína da amostra que deixa o reator anaeróbio de bancada. A análise da eficiência do sistema primário de bancada (comparação entre P e P3(B)), por sua vez, indica uma remoção de apenas 3% de DQO, 4% de DQO solúvel, 20% de carboidrato, 16% de proteína e 13% de proteína solúvel.

Adicionalmente, a comparação entre os teores de DQO e proteína solúvel com os teores de DQO e proteína totais, mostra que no efluente bruto, 92% da DQO e 77% da proteína total eram solúveis e que no permeado esses valores aumentam para, respectivamente, 95 e 91%. Com a adição do inóculo, os percentuais de DQO e proteína solúvel em relação à DQO e proteína total caem para 70 e 40%, respectivamente; estes teores se mantêm mais ou menos constantes até o final da digestão anaeróbia e voltam a aumentar significativamente após a etapa de clarificação (94 e 95%, respectivamente).

Os resultados anteriores confirmam diferenças significativas entre os dois tipos de efluentes utilizados na alimentação do sistema primário de bancada e no comportamento deste sistema ao tratar cada tipo de efluente. A fim de melhor fundamentar as comparações entre estes comportamentos, três experimentos foram realizados (experimentos 7, 8 e 9, doravante denominados de “experimentos completos”). Nestes experimentos, a mesma amostra de efluente bruto era utilizada para a obtenção do permeado (que seria tratado pelo sistema primário de bancada no dia seguinte) e para o tratamento no sistema primário de bancada. No primeiro dia era feita a coleta do efluente bruto e do lodo destinado ao inóculo do reator anaeróbio de bancada: 1,8 L do efluente bruto eram tratados no sistema primário de bancada (semelhantemente aos experimentos cujos resultados foram descritos anteriormente na seção

4.4) e o volume restante era pré-tratado no sistema de membranas; ao final do pré-tratamento, coletava-se o permeado gerado que, no dia seguinte, era tratado no sistema primário de bancada. Com este procedimento, descartam-se dois dos fatores de erro comum aos outros experimentos: a variação na concentração do lodo (inóculo) e a variação nas características do efluente bruto.

A seguir são apresentados e comparados os resultados do controle dos parâmetros da digestão anaeróbia obtidos durante os três experimentos completos realizados. A Figura 4.31 apresenta os dados do volume de gás total produzido durante a digestão anaeróbia do efluente bruto (experimentos 7E, 8E e 9E) e do permeado (experimentos 7P, 8P e 9P) nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

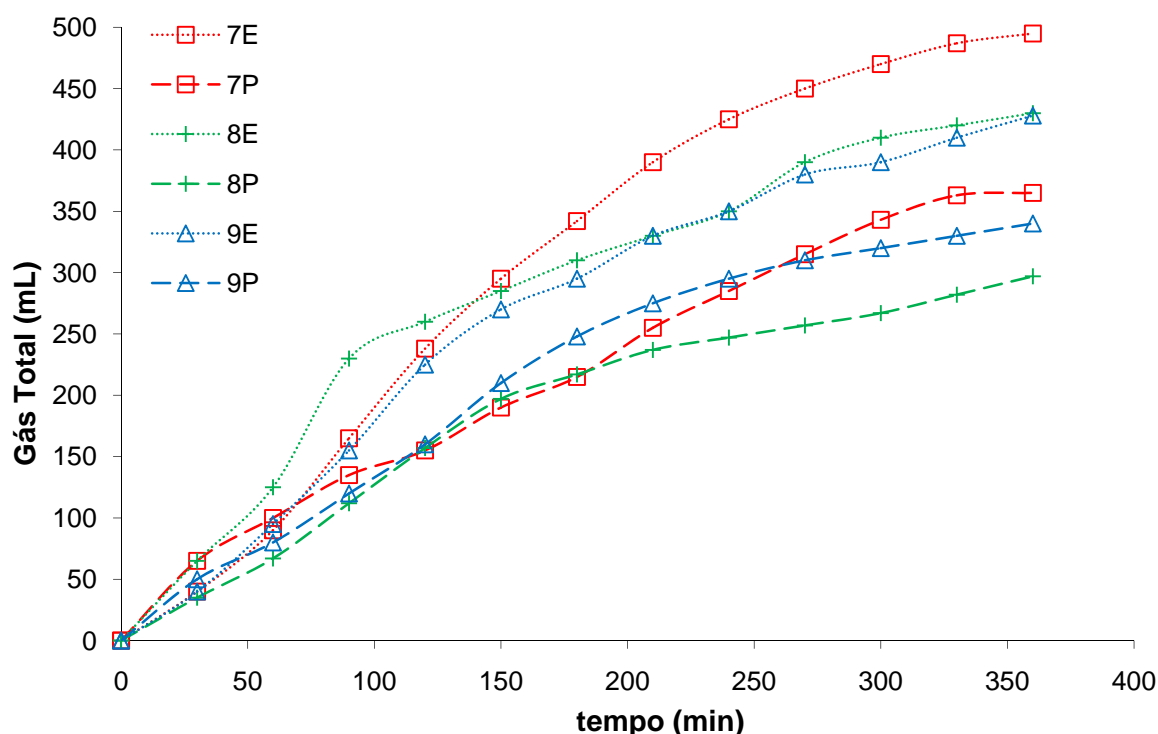


Figura 4.31: Volume de gás total gerado durante a digestão anaeróbia de bancada do efluente bruto (7E, 8E e 9E) e do permeado (7P, 8P e 9P).

Conforme pode ser observado, produções gasosas sempre mais elevadas foram obtidas durante a digestão anaeróbia do efluente bruto (E) quando comparadas à produção gasosa do efluente pré-tratado (permeado, P). Nestes experimentos, é possível estimar uma produção gasosa média de $42 \text{ mL} \cdot (\text{h.L})^{-1}$ para o efluente bruto, frente a uma produção gasosa de $31 \text{ mL} \cdot (\text{h.L})^{-1}$ para o permeado; nos experimentos 7 e 8, por exemplo, quase 30% a menos de gás total foram produzidos durante o tratamento primário de bancada do permeado. Como os gases gerados são os principais produtos da etapa de hidrólise ácida do efluente, percebe-se uma maior atividade dos microrganismos presentes ao tratar o efluente bruto.

A partir dos dados apresentados na Figura 4.31 e dos dados médios de DQO inicial e final da digestão anaeróbia do efluente bruto (23.133 mg.L^{-1} e 22.200 mg.L^{-1} , respectivamente) e do permeado (15.533 mg.L^{-1} e 14.933 mg.L^{-1} , respectivamente), é possível a determinação do fator de produção de gás de cada experimento. Na digestão anaeróbia do efluente bruto obteve-se um fator de produção de gás médio em torno de $0,48 \text{ m}^3$ de gás por kg de DQO removida ($0,48 \text{ m}^3 \cdot \text{kgDQO}^{-1}$), um pouco inferior, entretanto, ao fator de produção de gás médio obtido na digestão anaeróbia do permeado, de $0,54 \text{ m}^3 \cdot \text{kgDQO}^{-1}$. Isso demonstra que a diferença entre o consumo de DQO durante a digestão anaeróbia do efluente bruto e do permeado é mais significativa do que a diferença obtida na produção gasosa nestes processos.

Vale ressaltar ainda que, nesta etapa do trabalho (com o tratamento primário de bancada tratando o permeado das membranas), foram realizados quatro testes nos quais o volume de gás metano produzido foi monitorado. Semelhantemente ao que já havia ocorrido na etapa anterior (com o sistema primário de bancada tratando o efluente bruto), não foi percebida a produção deste gás durante a digestão anaeróbia, sob as condições estudadas.

A Figura 4.32 apresenta o comportamento do pH do sistema durante a digestão anaeróbia de bancada do efluente bruto (experimentos 7E, 8E e 9E) e do permeado (experimentos 7P, 8P e 9P) em cada experimento completo.

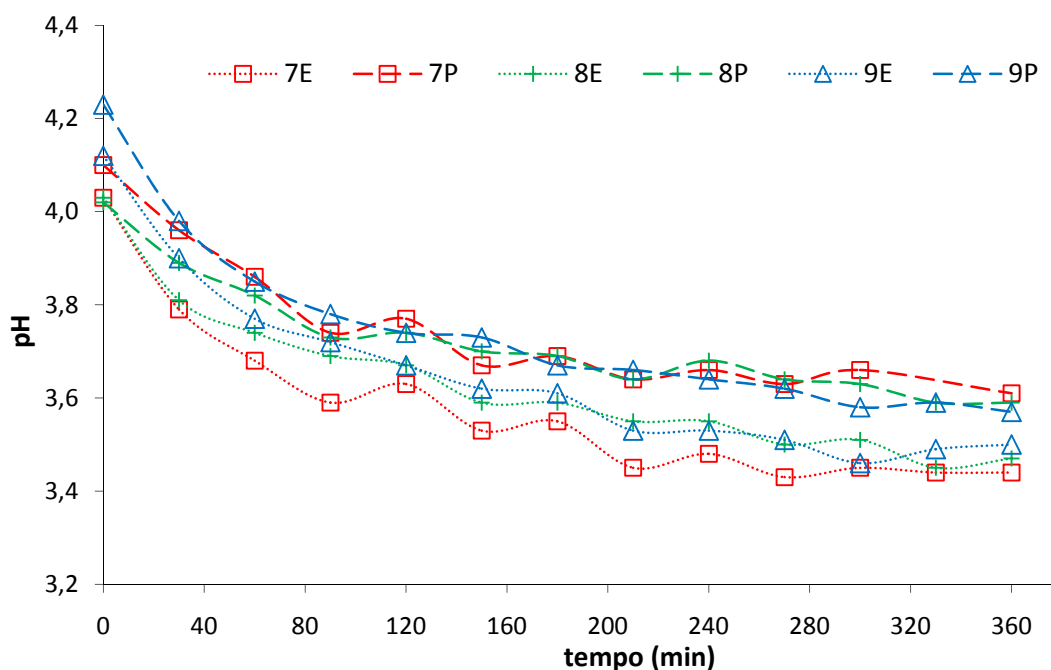


Figura 4.32: Comportamento do pH do sistema durante a digestão anaeróbia de bancada do efluente bruto (7E, 8E e 9E) e do permeado (7P, 8P e 9P).

A análise desta figura mostra que o pH do sistema apresentou comportamento bastante semelhante nas três repetições realizadas; a diferença de pH entre os pontos inicial e final foi

pequena, tanto nos experimentos com efluente bruto como nos experimentos com efluente pré-tratado. O pH inicial nos experimentos envolvendo o tratamento do efluente bruto (4,03, 4,03 e 4,12) mostrou-se levemente inferior ao pH inicial nos experimentos envolvendo o tratamento do permeado (4,10, 4,02 e 4,23); da mesma forma, o pH final nos experimentos com o efluente bruto (3,44, 3,47 e 3,50) mostrou-se levemente inferior ao pH final nos experimentos com o permeado (3,61, 3,59 e 3,57). Estes resultados indicam que está ocorrendo, no tratamento de ambos os tipos de efluente, a conversão dos biopolímeros presentes em produtos responsáveis pela diminuição do pH (AOV, CO_2 e H_2).

Ao comparar os resultados aqui apresentados para a digestão anaeróbia do efluente bruto (Figura 4.32) com os resultados apresentados anteriormente, na seção 4.4 (Figura 4.22), percebe-se similaridade entre algumas curvas apresentadas. Da mesma forma que nos experimentos anteriores com efluente bruto (Figura 4.22), a diminuição do pH do efluente, nesta série de experimentos com o efluente bruto, também foi mais significativa nas primeiras 2 h de digestão anaeróbia. Nenhum destes últimos três experimentos, entretanto, apresentou aumento no pH do efluente na fase final de digestão anaeróbia, como havia ocorrido em alguns dos experimentos anteriores com o efluente bruto, demonstrando que o consumo dos AOV não está ocorrendo nesta fase da digestão.

Na Figura 4.33 são apresentadas as curvas de produção de AOV (em mgHAc.L^{-1}) em função do tempo de digestão anaeróbia do efluente bruto (experimentos 7E, 8E e 9E) e do permeado (experimentos 7P, 8P e 9P), para os três experimentos completos realizados.

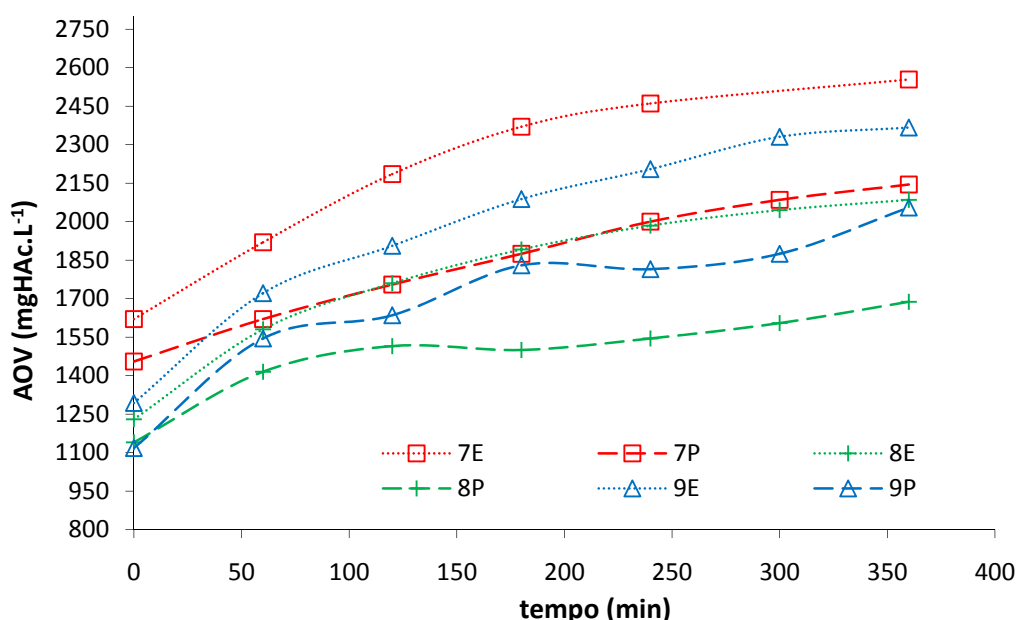


Figura 4.33: Produção de AOV (em mgHAc.L^{-1}) durante a digestão anaeróbia de bancada do efluente bruto (7E, 8E e 9E) e do permeado (7P, 8P e 9P).

Como pode ser observado, a produção de AOV durante a digestão anaeróbia do efluente bruto foi um pouco superior à produção de AOV durante a digestão anaeróbia do permeado. Estimando-se o fator de formação de produto (r_P , em $\text{g} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$), obtém-se um valor médio de 0,088 para a digestão anaeróbia do efluente bruto e um valor médio de 0,067 para a digestão anaeróbia do efluente pré-tratado. A partir destes valores, é possível a determinação de um importante parâmetro cinético: a velocidade específica de formação de produto (μ_P). Este é obtido dividindo-se o fator de produção de AOV (r_P) pela concentração de SSV do sistema. Uma vez que esta concentração praticamente não se altera durante a digestão anaeróbia de ambos os tipos de efluente (como já pôde ser observado na Figura 4.29 e também poderá ser visto, posteriormente, na Figura 4.34), utilizou-se, para o cálculo de μ_P a concentração de SSV no ponto P2i(B) tanto para a digestão anaeróbia do efluente bruto (P2i(B)E) como para a digestão anaeróbia do permeado (P2i(B)P). Estimou-se, portanto, uma velocidade específica de formação de AOV de $0,4248 \text{ d}^{-1}$ durante a digestão anaeróbia do efluente bruto e de $0,5064 \text{ d}^{-1}$ durante a digestão anaeróbia do permeado. Este resultado indica que, mesmo com uma produção menor de AOV durante a digestão anaeróbia do permeado, a atividade das bactérias acidogênicas parece um pouco superior nestes experimentos. Os valores obtidos são inferiores aos valores citados em literatura para a velocidade específica máxima de bactérias acidogênicas ($\mu_P > 1,33 \text{ d}^{-1}$ para cultura mista (HENZE e HARREMOES, 1983) e $\mu_P = 2 \text{ d}^{-1}$ para esgoto doméstico (METCALF e EDDY, 1991)).

Ao considerar o fator de conversão de carboidrato em AOV (g de AOV produzidas por g de carboidrato consumido e considerando que os biopolímeros mais consumidos são os carboidratos), foram obtidos valores muito baixos: média de 0,058 e 0,027 para a digestão do efluente bruto e do permeado, respectivamente. Estes baixos valores podem indicar a predominância da formação de biomassa, em detrimento à formação dos demais produtos da digestão anaeróbia.

Semelhantemente aos resultados obtidos anteriormente, tanto para o efluente bruto como para o permeado, nesta série de experimentos a concentração mínima de AOV presente no sistema foi sempre superior a $1.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ indicando, novamente, a predominância da acidogênese no interior do reator, em detrimento da metanogênese (BEAL, 1995; NETO, 1992).

A Figura 4.34 apresenta os teores (médios, de três repetições) de sólidos (ST/SV e SST/SSV) das amostras coletadas nas diferentes etapas dos experimentos. Nesta figura, tem-se os resultados do experimento de bancada com o efluente bruto (P1, P2i(B)E, P2f(B)E e P3(B)E) e os resultados do experimento de bancada com o permeado obtido do pré-tratamento do próprio efluente bruto P1 com a membrana de 5 kDa (P, P2i(B)P, P2f(B)P e P3(B)P).

Como pode ser observado na Figura 4.34, os resultados obtidos nos experimentos de bancada tratando o permeado da membrana de UF foram muito semelhantes aos descritos anteriormente (Figura 4.29, média dos experimentos anteriores): de P1 para P foram obtidas

retenções de ST, SV, SST e SSV de, respectivamente, 31%, 34%, 71% e 74%; houve um aumento considerável nos teores de sólidos de P para P2i(B)P, sendo o aumento dos sólidos suspensos bem mais significativo que o aumento dos sólidos totais; de P2i(B)P para P2f(B)P ocorreu uma pequena diminuição nos teores de ST/SV e um pequeno aumento nos teores de SST/SSV; a etapa de bancada de clarificação do permeado mostrou-se eficiente, sendo responsável pela remoção de cerca de 10% de ST, 30% de SV e 90% de SST e SSV; do ponto P para o ponto P3(B)P, entretanto, foram obtidas remoções novamente baixas: 4%, 24%, 41% e 43%, respectivamente.

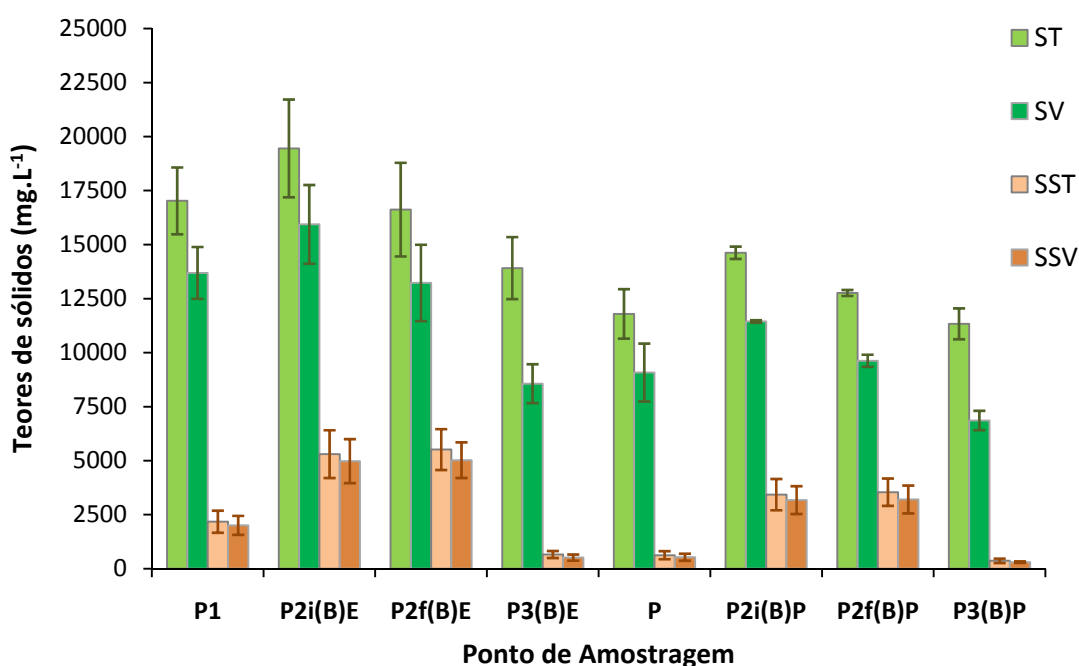


Figura 4.34: Teores de sólidos das amostras de efluente bruto (P1), do permeado (P) e do resultado dos dois ciclos de experimentos de bancada: tratando o efluente bruto (P2i(B)E, P2f(B)E e P3(B)E) e tratando o efluente pré-tratado (P2i(B)P, P2f(B)P e P3(B)P).

Nos experimentos de bancada realizados com o efluente bruto, por sua vez, percebe-se resultados um pouco diferentes daqueles obtidos durante o tratamento primário de bancada do permeado. O aumento no teor de sólidos de P1 para P2i(B)E, por exemplo, ocorre, mas não é tão expressivo quanto nesta mesma etapa do tratamento do permeado. Isso pode ser explicado pelo teor mais elevado de sólidos totais e suspensos que o efluente bruto contém, em relação ao permeado, sólidos, estes, que são removidos do efluente durante o tratamento com a membrana de 5 kDa. Além disso, enquanto que no efluente bruto, 12% dos ST e 15% dos SV são sólidos suspensos, no permeado, apenas 5% dos ST e 6% são sólidos em suspensão. O comportamento dos teores de sólidos do efluente bruto e do permeado durante a etapa de digestão anaeróbia de bancada, entretanto, se mostrou muito semelhante, podendo indicar que a menor concentração de nutrientes presentes no permeado possa não estar influenciando no crescimento microbiano no interior do reator anaeróbio.

Um balanço de massa em relação à matéria orgânica adicionada ao sistema através da adição do inóculo indica que o volume de efluente bruto adicionado ao reator continha, em média, 30 g de ST (3,9 g de SST); destes, 24 g eram SV (3,6 g de SSV). Conforme pode ser observado, praticamente todos os sólidos suspensos do efluente eram voláteis. Com a adição dos 0,18 L de inóculo (contendo, em média, 8 g de ST, 6,4 g de SV, 6 g de SST e 5,4 g de SSV), no início da fase de digestão anaeróbia, a amostra a ser digerida (1,98 L) continha, portanto, 38 g de ST (10 g de SST), das quais 31 g eram de SV (9 g de SSV). Desta forma, o inóculo era responsável pelo aumento de 27% dos ST, 29% dos SV e 150% dos SST/SSV.

O volume de permeado adicionado ao reator continha, por sua vez, uma média de 21 g de ST (1,0 g SST), das quais 16 g eram SV (0,9 g de SSV). A amostra a ser digerida, já contendo o inóculo, apresentava, em média, 28% de ST, 22% de SV, 6% de SST e 5% de SSV. O inóculo era, portanto, responsável pelo aumento de 33% dos ST, 37,5% dos SV e 500% dos SST e SSV.

A fim de estudar mais detidamente a influência da menor concentração de nutrientes do permeado na digestão anaeróbia de bancada, foi construída a Figura 4.35, que apresenta os teores (médios, de três repetições) de DQO, DQO solúvel (DQO sol), carboidrato (CARB), proteína (PROT) e proteína solúvel (PROT sol) das amostras coletadas nas diferentes etapas dos experimentos. Novamente, tem-se os resultados do experimento de bancada com o efluente bruto (P1, P2i(B)E, P2f(B)E e P3(B)E) e os resultados do experimento de bancada com o permeado obtido a partir do pré-tratamento do próprio efluente bruto P1 com a membrana de 5 kDa (P, P2i(B)P, P2f(B)P e P3(B)P).

A análise desta figura mostra que retenções médias de 38% de DQO (37% de DQO solúvel), 25% de carboidrato e 62% de proteína (56% de proteína solúvel) foram obtidas nesta série de experimentos com a membrana de 5 kDa (de P1 para P); resultados ainda melhores que os obtidos anteriormente (Figura 4.30).

Do ponto P2i(B)E para o ponto P2f(B)E percebe-se que, no tratamento do efluente bruto, o teor de proteína total manteve-se constante, enquanto que o teor de proteína solúvel diminuiu em torno de 12%; durante a digestão anaeróbia do permeado (pontos P2i(B)P a P2f(B)P), percebe-se que a proteína total também aumenta levemente, mas a proteína solúvel não diminui. Isso pode ser explicado pela relação proteína/carboidrato presente no efluente bruto e no permeado: o efluente bruto contém uma proporção maior de proteína em relação ao teor de carboidrato, fazendo com que uma maior parte da proteína presente acabe sendo consumida pelos microrganismos, no lugar dos carboidratos; como a concentração destes é muito maior no permeado, em relação à concentração protéica, estes se encontram mais disponíveis aos microrganismos, sendo consumidos preferencialmente. Uma diminuição levemente maior do teor de carboidratos da amostra de permeado durante a digestão anaeróbia (em relação ao teor de carboidratos do efluente bruto durante a mesma etapa) corrobora este

resultado e está de acordo com os resultados obtidos por GUERREIRO *et al.* (1999) e BREURE e VAN HANDEL (1985) que perceberam, em seus experimentos, que quanto maior a razão entre os teores de proteína e carboidrato presentes no efluente, maior é eficiência nas fases de hidrólise e acidificação das proteínas.

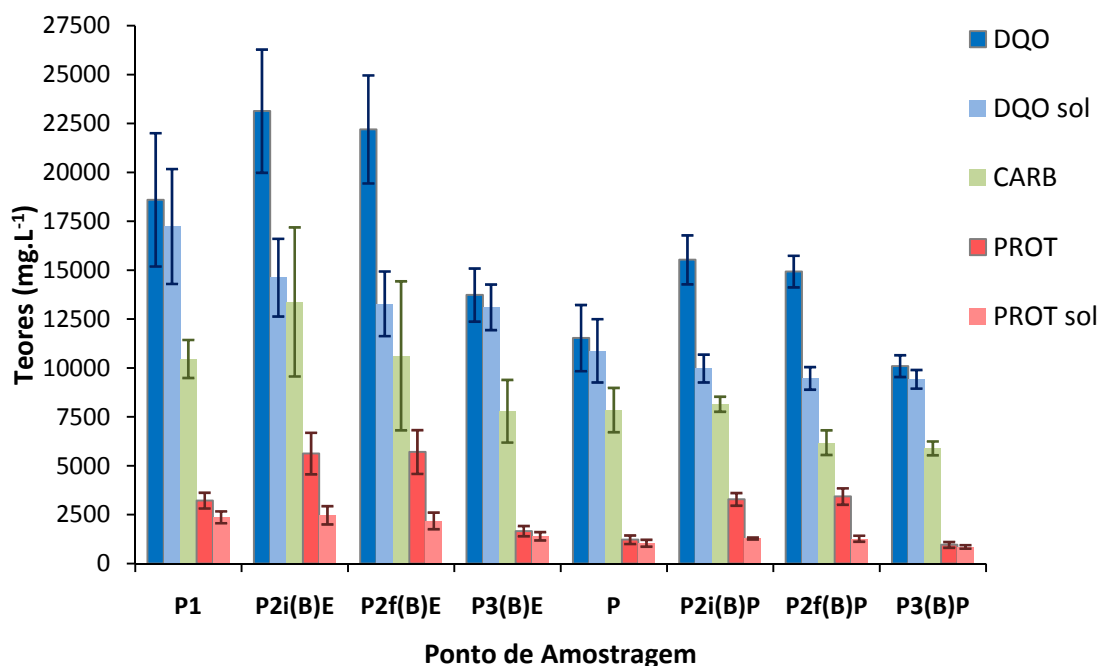


Figura 4.35: Teores de DQO, carboidrato e proteína das amostras de efluente bruto (P1), do permeado (P) e do resultado dos dois ciclos de experimentos de bancada: tratando o efluente bruto (P2i(B)E, P2f(B)E e P3(B)E) e tratando o permeado (P2i(B)P, P2f(B)P e P3(B)P).

De forma análoga, ao se comparar a remoção de nutrientes durante o tratamento primário de bancada do efluente bruto (P1 a P3(B)E) com a remoção de nutrientes durante o tratamento primário de bancada do permeado (P a P3(B)P) percebe-se valores muito superiores no primeiro caso: do efluente bruto removeu-se, em média, 26% de DQO (24% de DQO solúvel), 25% de carboidrato e 48% de proteína (41% de proteína solúvel); do permeado, foram removidos, em média, 12% de DQO (13% de DQO solúvel), 25% de carboidrato e 21% de proteína (18% de proteína solúvel).

A discussão apresentada a respeito dos percentuais de remoção obtidos com o tratamento primário do efluente bruto e do permeado proveniente do pré-tratamento deste efluente bruto com a membrana de 5 kDa mostra que o tratamento primário do efluente bruto promoveu percentuais de remoção bastante superiores ao tratamento primário do permeado e isso se deve ao maior teor de nutrientes contido naquele. Uma análise dos valores brutos dos parâmetros estudados (a partir da Figura 4.35), entretanto, também é válida. Uma comparação entre os teores de DQO, DQO solúvel, carboidrato, proteína e proteína solúvel do ponto P3(B)E – clarificado proveniente do tratamento primário de bancada do efluente bruto – e do ponto P – permeado proveniente do pré-tratamento do efluente bruto com membrana de

5 kDa, permite concluir que o pré-tratamento do efluente bruto com a membrana é mais eficiente na remoção destes parâmetros que o próprio tratamento primário. Assim, no caso da implementação deste pré-tratamento, o efluente que chegaria ao sistema primário industrial, apresentaria uma carga orgânica menor que a do efluente atual que deixa este mesmo sistema como efluente clarificado.

Os resultados obtidos indicam que poderia ser considerada a eliminação do sistema primário de tratamento, a partir da implementação de um eficiente pré-tratamento com um sistema de membranas de UF. Uma questão a ser avaliada, contudo, seria se a eliminação do sistema primário não afetaria o tratamento secundário anaeróbio de efluentes (composto por um reator anaeróbio acidogênico e três reatores anaeróbios metanogênicos), uma vez que, como visto anteriormente, a menor relação proteína/carboidrato presente no efluente prejudica a fase de hidrólise protéica. Ao se observar esta relação, entretanto, percebe-se que a diferença entre P1 (0,308) e P (0,156) – os dois tipos estudados de alimentação do sistema primário de bancada – é bem superior à diferença entre P3(B)E (0,213) e P (0,156), a atual e a hipotética alimentação do sistema secundário anaeróbio. Este resultado indica, portanto, que o efeito da diminuição do teor protéico durante o pré-tratamento do efluente bruto com a membrana de UF pode não ser tão significativo a ponto de prejudicar o sistema secundário anaeróbio de tratamento de efluente.

Por outro lado, os resultados obtidos mostram também que a manutenção do sistema primário de tratamento não seria prejudicial ao sistema, e que este não entraria em colapso devido à alimentação com efluente de menor carga orgânica. A eficiência desta etapa seria reduzida, mas os parâmetros atingidos seriam ainda inferiores aos apresentados pelo efluente clarificado que não foi submetido ao pré-tratamento (P3(B)E), possivelmente facilitando o tratamento deste nas etapas posteriores do sistema. Um balanço de massa em relação aos teores de sólidos e nutrientes presentes em cada amostra analisada e removidos em cada uma das três principais etapas envolvidas: de P1 para P (pré-tratamento) de P1 para P3(B)E (tratamento primário do efluente bruto) e de P para P3(B)P (tratamento primário do permeado) comprova este fato; o resultado destes balanços está apresentado na Tabela 4.8.

Conforme pode ser observado, a massa de sólidos e de nutrientes removida durante o pré-tratamento do efluente bruto com a membrana de UF (P1 – P) se aproxima muito da massa de sólidos e de nutrientes removida durante o tratamento primário do efluente bruto (P1 – P3(B)E), indicando que a implementação deste pré-tratamento geraria um “novo” efluente (P) muito semelhante ao efluente clarificado gerado pelo sistema primário atual (P3(B)E).

Vale lembrar que no sistema primário atual de tratamento de efluentes, os sólidos e nutrientes removidos durante a etapa de sedimentação, de P1 para P3(B)E, são descartados no solo, sob a forma de fertilizante. Pode-se concluir, portanto, que a implementação do pré-tratamento com a membrana de UF, seguido pelo reaproveitamento dos componentes retidos

pela membrana (de P1 para P) no processo produtivo da PIS, reduziria, consideravelmente, os teores de sólidos e nutrientes descartados no solo, bem como as perdas no processo produtivo da PIS. Se, após o pré-tratamento com o sistema de membranas, o efluente (permeado do sistema de membrana) fosse direcionado ao sistema primário industrial, a massa de sólidos e nutrientes descartada no solo, sob a forma de fertilizante seria semelhante à massa apresentada na coluna (G) da Tabela 4.8

Tabela 4.8: Balanço de massa em relação aos teores de sólidos e nutrientes removidos durante o pré-tratamento com membrana de UF (P1 para P) e durante o tratamento primário do efluente bruto (P1 para P3(B)E) e do permeado (P para P3(B)P).

	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	Soma
	P1	P	P3(B)E	P3(B)P	P1 - P3(B)E	P1 - P	P - P3(B)P	(F) + (G)
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
ST	30,6	21,2	19,5	15,9	11,2	9,4	5,4	14,8
SV	24,6	16,3	12,0	9,6	12,7	8,3	6,7	15,0
SST	3,9	1,1	0,9	0,5	3,0	2,8	0,6	3,4
SSV	3,6	0,9	0,7	0,4	2,9	2,7	0,5	3,2
DQO	33,5	20,8	19,2	14,1	14,3	12,7	6,6	19,3
DQO _s	31,0	19,6	18,3	13,2	12,7	11,4	6,4	17,8
PROT	5,8	2,2	2,3	1,3	3,5	3,6	0,9	4,5
PROT _s	4,3	1,9	2,0	1,2	2,3	2,4	0,7	3,1
CARB	18,8	14,1	10,9	8,3	7,9	4,7	5,9	10,6

A análise da última coluna desta tabela, que representa a soma das massas de sólidos e nutrientes removidas durante o pré-tratamento com a membrana de UF com as massas removidas durante o tratamento primário do permeado da membrana, mostra uma remoção bem mais efetiva, em todos os parâmetros, destes dois processos conjuntos em relação ao processo único de pré-tratamento com a membrana de UF (coluna (F)), sem o posterior tratamento primário do permeado); a remoção de sólidos e nutrientes durante os dois processos conjuntos também mostrou-se superior às remoções obtidas durante o tratamento primário do efluente bruto (coluna (E)).

Pode-se concluir que a implementação do sistema de membranas de UF no pré-tratamento do efluente bruto seria de grande valia para o sistema atual de tratamento de efluentes, diminuindo a carga orgânica do efluente que chega a este sistema e, por consequência, facilitando as etapas posteriores do mesmo. Além disso, a partir do desenvolvimento de um sistema de reaproveitamento dos nutrientes removidos durante o pré-tratamento, no processo de produção da PIS, esta implementação possibilitaria, também, uma diminuição significativa nas perdas e, por consequência, ganhos econômicos.

Por fim, tendo em vista os resultados obtidos com os processos conjuntos de pré-tratamento com as membranas de UF seguido pelo tratamento primário do permeado destas membranas, sugere-se a manutenção do sistema primário, mesmo após a implementação do pré-tratamento com o sistema de membranas. Futuramente, poder-se-ia avaliar, industrialmente, o comportamento do sistema secundário anaeróbico ao receber, diretamente, o permeado do sistema de membranas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta a avaliação da aplicação de dois processos alternativos no pré-tratamento do efluente bruto proveniente da produção de isolados protéicos. Ambos os processos estudados – pré-tratamento com membranas de UF e pré-tratamento com agente químico a base de sílica – visaram à diminuição da carga orgânica e, principalmente, do teor protéico deste efluente. Para tanto, além da avaliação da aplicação de cada processo, a caracterização do efluente em estudo e o desenvolvimento de um sistema primário de bancada que reproduzisse da forma mais exata possível o sistema primário industrial consistiram de etapas fundamentais para este trabalho.

A caracterização do efluente bruto indicou que o mesmo apresenta características bastante variáveis em função do processo produtivo da PIS. Dentre suas principais características pode-se citar a elevada carga orgânica (em torno de $17.000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$), o elevado teor protéico (4.200 mg.L^{-1}), o pH ácido (4,3), a elevada temperatura ($48 \text{ }^\circ\text{C}$) e teores consideráveis de sólidos (em torno de $3.800 \text{ mgSST.L}^{-1}$ e $18.000 \text{ mgST.L}^{-1}$). Após a passagem pelo sistema primário industrial, o efluente passa a apresentar características mais estáveis: pH de 3,7 após o RAA e de 4,2 após sedimentador primário; DQO final de aproximadamente 13.000 mg.L^{-1} , teor protéico final em torno de 1.800 mg.L^{-1} e 550 mgSST.L^{-1} . Estes resultados indicam, portanto, uma eficiência de remoção de 25% de DQO, 55% de proteína e 86% de SST no sistema primário industrial de tratamento de efluentes.

O estudo da utilização do agente químico a base de sílica no pré-tratamento do efluente bruto não gerou resultados satisfatórios em relação à remoção das proteínas e da DQO presente no efluente e, sobretudo, em relação à estabilidade dos flocos formados durante o processo de coagulação / floculação. Estes flocos, em grande parte dos experimentos acabaram flotando ao invés de sedimentar, o que poderia acarretar sérios problemas ao sistema atual de tratamento. Uma análise econômica da utilização deste processo também não

mostrou resultados satisfatórios. Como consequência, a utilização desta alternativa de pré-tratamento foi considerada tecnicamente inviável.

A aplicação de membranas de UF no pré-tratamento do efluente se mostrou bastante promissora em relação à qualidade final do efluente obtido. A membrana com MMC de 20 kDa apresentou o menor fluxo permeado em decorrência dos fenômenos de compactação, polarização por concentração e *fouling*, que se mostraram bastante significativos para esta membrana. A membrana que proporcionou os menores percentuais de retenção (de proteína, DQO e sólidos), por sua vez, foi a membrana de 50 kDa, devido à proximidade do seu tamanho nominal de poros ao tamanho das moléculas presentes no efluente bruto. A membrana que apresentou os melhores resultados no pré-tratamento do efluente bruto, nas condições avaliadas neste trabalho foi a membrana de 5 kDa, a qual foi selecionada para a continuidade do trabalho. Essa membrana apresentou a menor diminuição do fluxo permeado em função do tempo, indicando um efeito menos significativo dos fenômenos de compactação, polarização por concentração e *fouling* em relação às outras duas membranas. A utilização desta membrana resultou nos melhores percentuais de retenção: 34% de DQO, 52% de proteína, 21% de ST e 86% de SST, tendo o permeado obtido uma carga orgânica e teores de sólidos e proteína bastante inferiores aos do efluente bruto.

A fim de avaliar o que ocorreria com o sistema primário de tratamento ao receber o “novo” efluente gerado a partir do pré-tratamento com a membrana de UF, um sistema primário de bancada foi desenvolvido. Quando este sistema foi utilizado no tratamento do efluente bruto, resultados muito satisfatórios foram obtidos, pois este tratamento apresentou comportamento bastante semelhante ao sistema primário industrial. Remoções em torno de 24% de DQO, 49% de proteína e 76% de SST foram obtidas com o sistema primário de bancada. Além disso, o pH final do efluente apresentou-se por volta de 3,7 e um pouco menos variável que o pH inicial. A diminuição mais significativa de pH ocorreu nas primeiras 2 h de experimento, indicando a rápida hidrólise dos carboidratos presentes no meio a ácidos orgânicos voláteis, CO₂ e H₂. Isso também pode ser comprovado pela maior produção de AOVs percebida nas primeiras 2 h de experimento. Nos experimentos em que se mediu a produção de gás metano observou-se que não houve produção de gás; naqueles em que a produção de gás total foi monitorada, percebeu-se uma grande variação no volume de gás produzido em diferentes experimentos sob as mesmas condições. Acredita-se que estas variações sejam resultado das diferenças na atividade do lodo (inóculo) e das variações apresentadas pelo efluente bruto, devido às alterações no processo de produção da PIS.

O sistema primário de bancada previamente desenvolvido para o tratamento do efluente bruto foi utilizado para o tratamento do permeado da membrana de UF. Em função da menor carga orgânica e da menor relação proteína/carboidrato apresentada pelo permeado, reduções muito menores do que as obtidas durante o tratamento primário de bancada do efluente bruto foram obtidas: apenas 4% de ST, 41% de SST, 12% de DQO, 13% de DQO

solúvel, 21% de proteína e 18% de proteína solúvel foram removidos. Os teores de sólidos do efluente bruto e do permeado obtidos durante a etapa de digestão anaeróbia de bancada, entretanto, se mostraram muito semelhantes, indicando que a menor concentração de nutrientes presentes no permeado não estava influenciando no crescimento microbiano no interior do reator.

Uma análise dos valores brutos dos parâmetros estudados, por sua vez, permite concluir que o pré-tratamento do efluente bruto com a membrana é mais eficiente na remoção dos teores de sólidos, proteína e DQO quando comparado ao próprio tratamento primário. Ou seja, no caso da implementação deste pré-tratamento, o efluente que chegaria ao sistema primário de tratamento possuiria uma carga orgânica menor que o efluente que atualmente deixa este mesmo sistema (clarificado). Além disso, comparando-se a relação proteína/carboidrato do clarificado do sistema primário atual (0,213) com a do permeado (0,156), percebe-se que o efeito da diminuição do teor protéico durante o pré-tratamento do efluente bruto com a membrana de UF pode não ser tão significativo a ponto de prejudicar o sistema secundário anaeróbio de tratamento de efluente, caso este recebesse o permeado do processo de UF.

O comportamento do pH do sistema durante a digestão anaeróbia do permeado mostrou-se muito semelhante ao pH do sistema durante a digestão anaeróbia do efluente bruto, indicando, portanto, que está ocorrendo, no tratamento de ambos os tipos de efluente, a conversão dos biopolímeros presentes em produtos responsáveis pela diminuição do pH (AOV, CO₂ e H₂); a produção de AOV durante a digestão anaeróbia do efluente bruto foi superior à produção de AOV durante a digestão anaeróbia do permeado.

Um balanço de massa em relação aos teores de sólidos e nutrientes removidos em cada uma das principais etapas envolvidas comprovou que a implementação do pré-tratamento com membranas geraria um “novo” efluente muito semelhante ao efluente clarificado gerado pelo sistema primário atual. Pode-se concluir, portanto, que a implementação deste pré-tratamento traria benefícios ao sistema de tratamento de efluentes atual, diminuindo a carga orgânica do efluente que chega a este sistema e, por conseqüência, facilitando as etapas posteriores do mesmo. Associado a isto, a partir do desenvolvimento de um sistema de reaproveitamento dos nutrientes removidos durante o pré-tratamento, no processo de produção da PIS, esta implementação possibilitaria uma significativa diminuição nos teores de sólidos e nutrientes descartados no solo (sob a forma de fertilizante), bem como nas perdas no processo produtivo da PIS.

Em função da elevada remoção de sólidos e nutrientes obtida durante os dois processos conjuntos (pré-tratamento com membrana de UF e posterior tratamento primário do permeado), sugere-se a manutenção do sistema primário atual, mesmo com a implementação do pré-tratamento estudado.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como projeto futuro, sugere-se uma análise econômica da implementação industrial de um sistema de membranas de UF para o pré-tratamento do efluente bruto proveniente da produção de isolados protéicos. Esta análise, entretanto, deve considerar a viabilidade de reaproveitamento do material recuperado pela membrana no processo produtivo da PIS, e todos os benefícios que este reaproveitamento acarretaria, bem como a possibilidade de remoção do sistema primário atual de tratamento de efluentes.

Outra análise que poderia ser realizada para dar continuidade a este trabalho refere-se ao estudo de outras membranas para o tratamento do efluente bruto, avaliando-se características de fluxo e retenção e o efeito destas sobre a digestão anaeróbia. Além disso, a viabilidade de utilização de um pré-tratamento anterior ao sistema de UF (filtração, centrifugação, precipitação, entre outros) poderia ser estudada a fim de remover os sólidos insolúveis presentes na solução de alimentação do sistema de UF; um processo conjunto, que utilize, primeiramente, uma membrana de MF (para remoção da porção de sólidos de maior massa molar), seguido por uma membrana de UF para a remoção da proteína poderia ser avaliado com a mesma finalidade (o que possivelmente diminuiria os problemas relacionados aos fenômenos de *fouling* no processo de UF).

Finalmente, a fim de implementar industrialmente o pré-tratamento com a membrana de UF, outros processos de limpeza do sistema de membranas poderiam ser avaliados, visando a minimização da utilização de reagentes químicos e da geração de resíduos.

CAPÍTULO 7

BIBLIOGRAFIA

AFONSO, M.D., FERRER, J. e BÓRQUEZ, R. *An economic assessment of proteins recovery from fish meal effluents by ultrafiltration*. Trends in Food Science and Technology, 15, 506 – 512, 2004.

AHN, K.-H., SONG, K.-G. *Treatment of domestic wastewater using microfiltration for reuse of wastewater*. Desalination, 126, 7 – 14, 1999.

ALIBHAI, Z., MONDOR, M., MORESOLI, C., IPPERSIEL, D., LAMARCHE, F. *Production of soy protein concentrates/isolates: traditional and membrane technologies*. Desalination, 191, 351 – 358, 2006.

ALICIEO, T.V.R., MENDES, E.S., PEREIRA, N.C. e LIMA, O.C.M. *Membrane ultrafiltration of crude soybean oil*. Desalination, 148, 99 – 102, 2002.

ALONSO, E., SANTOS, A., SOLIS, G.J. e RIESCO, P. *On the feasibility of urban wastewater tertiary treatment by membranes: a comparative assessment*. Desalination, 141, 39 – 51, 2001.

ANDRES, L.J., ALVAREZ, R. e COCA, J. *Polarización de concentración em los procesos con membranas: aplicación a la ultrafiltración*. Ingeniería Química, 263, 211 – 219, 1991.

ASTRACO WATER ENGINEERING. *Sedimentador Lamelar: Folheto informativo*. Holanda, 1999.

BALANNEC, B., VOURCH, M., RABILLER-BAUDRY, M. e CHAUFER, B. *Comparative Study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration*. Separation and Purification Technology, 42, 195 – 200, 2005.

BEAL, C.N. *Avaliação do tratamento primário da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de derivados de soja*. Trabalho de Conclusão de Curso. Porto Alegre: UFRGS, 2007.

BEAL, L.B. *Avaliação de proceso anaeróbico em duas fases tratando efluente de curtume*. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: UFRGS, 1995.

- BELHOCINE, D., GRIB, H., ABDESSMED, D., COMEAU, Y. e MAMERI, N. *Optimization of plasma protein concentration by ultrafiltration*. *Journal of Membrane Science*, 142, 159 – 171, 1998.
- BORJA, R., SÁNCHEZ, B., RINCÓN, B., RAPOSO, F., MARTÍN, M.A. e MARTÍN, A. *Study and optimization of the anaerobic acidogenic fermentation of two-phase olive pomace*. *Process Biochemistry*, 40, 281 – 291, 2005.
- BOWEN, W.R., CALVO, J.I., HERNÁNDEZ, A. *Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration*. *Journal of Membrane Science*, 101, 153 – 165, 1995.
- BREURE, A.M. e VAN HANDEL, J.G. *The fermentation of gelatin in the absence and presence of glucose*. *Antonie van Leeuwenhoek*, 51(4), 439, 1985. In: GUERREIRO, L.; OMIL, F.; MÉNDEZ, R. e LEMA, J.M. *Anaerobic hidrolisis and acidogenesis of wastewater from food industries with high content of organic solids and protein*. *Water Research*, 33, 15, 3281 – 3290, 1999.
- CAMPOS, J.R. *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. Rio de Janeiro: ABES, 464 p. (Cap. 2, 3, 9 e 10), 1999.
- CHAI, X., MI, Y., YUE, P. e CHEN, G. *Bean curd wastewater treatment by membrane separation*. *Separation and Purification Technology*, 15, 175 – 180, 1999.
- CHAN, R., CHEN, V. e BUCKNALL, M.P. *Ultrafiltration of protein mixtures: measurement of apparent critical flux, rejection performance, and identification of protein deposition*. *Desalination*, 146, 83 – 90, 2002.
- CHERNICARO, C.A.L. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Reatores anaeróbios*. Belo Horizonte: Depto. De Eng. Sanitária e Ambiental (UFMG), V.5. 246p., 1997.
- CHOLLANGI, A. e HOSSAIN, MD. M. *Separation of proteins and lactose from dairy wastewater*. *Chemical Engineering Processes*, 46, 398 – 404, 2007.
- DEMIRER, G. N. e CHEN, S. *Two-phase anaerobic digestion of unscreened dairy manure*. *Process Biochemistry*, 40, 3542 – 3549, 2005.
- DRISSEN, W. *New development in Anaerobic Reactor Design for the Treatment of Industrial Effluents*. In: WISA CONFERENCE, Port Elisabeth, 1996.
- DUPONT, *Particlear[®] Sílica Microgel: Folheto Informativo*. Disponível em: http://www.dupont.com/particlear/particlear_brochure.pdf. Acessado em dez, 2006.
- EATON, A.D., CLESCERI, L.S. e GREENBERG, A.E., *Standards Methods for the examination of water and wastewater*. 19th edition. Washington: American Public Health Association (p.1.4-1.8; 1.18-1.24; 2.53-2.58; 5.12-5.16), 1995.
- ELLOUZE, E., AMAR, R.B. e SALAH, A.H.B. *Cross-flow microfiltration using ceramic membranes applied to the cuttlefish effluents treatment: effect of operating parameters and the addition of pre or post-treatment*. *Desalination*, 177, 229 – 240, 2005.

- FÉRIS, L.A. *Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD*. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre: UFRGS, 2001.
- FERSI, C. e DHABHI, M. *Treatment of textile effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse*. *Desalination*, 222, 263 – 271, 2008.
- FÖRSTNER, U., MURPHY, R.J., RULKENS, W.H. *Wastewater treatment: biological and chemical process*. 2 ed. Berlin: Springer. 384 p., 1997.
- FUKUSHIMA, D. *Soy proteins*. In: YADA, R.Y. *Proteins in Food Processing*. Cambridge: Woodhead Publishing, p. 123 – 145, 2004.
- GALAMBOS, I., MOLINA, J.M., JÁRAY, P., VATAI, G. e BEKÁSSY-MOLNÁR, E. *High organic content industrial wastewater treatment by membrane filtration*. *Desalination*, 162, 117 – 120, 2004.
- GUERREIRO, L.; OMIL, F.; MÉNDEZ, R. e LEMA, J.M. *Anaerobic hidrólisis and acidogenesis of wastewater from food industries with high content of organic solids and protein*. *Water Research*, 33, 15, 3281 – 3290, 1999.
- HABERT, A.C., BORGES, C.P. e NÓBREGA, R. *Processos de separação com membranas*. Cap. 1. Aspectos gerais dos processos com membranas. COOPPE, UFRJ, 2003.
- HANAKI, K. e MATSUO, T. *Evaluation of effectiveness of two-phase anaerobic digestion process degrading complex substrate*. *Water Science and Technology*, 39, 958, 1986.
- HERMIA, J. *Constant pressure blocking filtration laws-application to power-law non-newtonian fluids*. *Trans. Institute of Chemical Engineering*, 60, 183 – 187, 1982.
- HO, W.S.W. e SIRKAR, K.K. *Membrane Handbook*. 2 ed. New York: Chapman&Hall (Cap. I, VII e VIII), 1992.
- HUANG, L. e MORRISEY, M.T. *Fouling of membranes during microfiltration of surimi wash water: roles of pore blocking surface cake formation*. *Journal of Membrane Science*, 114, 113 – 123, 1998.
- HUI, Y.H. *Soybeans and soybean processing*. In: FRANCIS, F.J. *Encyclopedia of food science and technology, Second Edition*. New York: John Wiley & Sons, Inc., p. 2185 – 2190, 1999.
- JANS, T.J.M.; MAN, G.D. *Reactor design considerations and experiences with various wastewaters*. In: THORPY, M.F. *Anaerobic Treatment of Industrial Wastewaters*. New Jersey: Noyes data corporation, p.49 – 55, 1988.
- JUANG, L.C., TSENG, D.H. e LIN, H.Y. *Membrane processes for water reuse from the effluent of industrial park wastewater treatment plant: a study on flux and fouling of membrane*. *Desalination*, 202, 302 – 309, 2007.
- JUNIOR, A.F. e CEREDA, M.P. *Influência do tempo de retenção hidráulica (TRH) sobre a fase acidogênica da digestão anaeróbia de manipueira*. *Energia na Agricultura*, 11(2), 1 – 4, 1996.

- KASPAR, H.F., WUHRMANN, K. *Product inhibition in sludge digestion*. Microbial Ecology, 4, 241-248, 1978. In: BEAL, L.B. *Avaliação de processo anaeróbio em duas fases tratando efluente de curtume*. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: UFRGS, 1995.
- KATO, M.T., FIELD, J.A. LETTINGA, G. *Anaerobic tolerance to oxygen and the potentials of anaerobic and aerobic cocultures for wastewater treatment*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, São Paulo, 14, 4, 1997.
- KEMMER, F.N. *NALCO Water Handbook*. 2nd Ed. New York: McGraw-Hill. Cap. 8, 9 e 10, 1988. Online at: www.knovel.com/knovel2/Toc.jsp?BookID=699&VerticalID=0Kemmer
- KHIDER, K., AKRETICHE, D.E. e LARBOT, A. *Purification of water effluent from a milk factory by ultrafiltration using Algerian clay support*. Desalination, 167, 147 – 151, 2004.
- KIM, K., SUN, P., CHEN, V., WILEY, D. e FANE, A. *The cleaning of ultrafiltration membranes fouled by protein*. Journal of Membrane Science, 80, 241 – 249, 1993.
- LETTINGA, G. *Anaerobic treatment of very low strength and cold industrial and domestic wastewaters*. In: Taller y seminario Latinoamericano, 3, 1994, Montevideo. Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales. Montevideo: Univ de la Republica, p.155-167, 1994.
- LIM, A.L. e BAI, R. *Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater*. Journal of Membrane Science, 216, 279 – 290, 2003.
- LIU, D.H.F. e LIPTÁK, B.G. *Wastewater Treatment*. New York: CRC Press LLC, 2000.
- MAARTENS, A., SWART, P. e JACOBS, E. *An enzymatic approach to the cleaning of ultrafiltration membranes fouled in abattoir effluent*. Journal of Membrane Science, 117, 175 – 187, 1996.
- MADAENI, S., MOHAMAMDI, T. e MOGHADAM, M. *Chemical cleaning of reverse osmosis membranes*. Desalination, 134, 77 – 82, 2001.
- METCALF e EDDY, INC., *Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1334 p., 1991.
- MOHAMMADI, T. e ESMAEELIFAR, A. *Wastewater treatment using ultrafiltration at a vegetable oil factory*. Desalination, 166, 329 – 337, 2004.
- MOHAMMADI, T., KAZEMIMOGHADAM, M. e SAADABADI, M. *Modeling of membrane fouling and flux decline in reverse osmosis during separation of oil in water emulsions*. Desalination, 157, 369 – 375, 2003.
- MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2 ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 564 p., 1996.
- MUÑOZ-AGUADO, M., WILEY, D. e FANE, A. *Enzymatic and detergent cleaning of a polysulfone ultrafiltration membrane fouled with BSA and whey*. Journal of Membrane Science, 117, 175 – 187, 1996.
- NETO, V.M. *Processos Anaeróbios*. Estância Velha: Senai-RS, 78p., 1992.

NETO, B.B., SCARMINIO, I.S. e BRUNS, R.E., *Planejamento e Otimização de Experimentos*, (2ª Ed.), Ed. Unicamp, 299 p., 1995.

NIKOLOV, Z.L.; FUENTES-GRANADOS, R. *Soybean (fermentation, meal oil)*. In: FLICKINGER, M.C.; DREW, S.W. *Encyclopedia of bioprocess technology: fermentation, biocatalysis and bioseparation*. New York: John Wiley & Sons, Inc., p. 2462 – 2479, 1999.

PAIK, B.C. *et al.* *Enhanced operation of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors degrading complex soluble substrate*. In: International Symposium on Anaerobic Digestion, 6, 1991, São Paulo. Posters-Abstracts, p.25, 1991.

PELEG, M., *Assessment of a Semi Empirical Four Parameter General Model for Sigmoid Moisture Sorption Isotherms*. Journal of Food Process Engineering, 16(1), 21 – 37, 1993.

PENAUD, V., DELGENES, J.P., TORRIJOS, M., MOLETTA, R., VANHOUTTE, B. e CANS, P. *Definition of optimal conditions for the hydrolysis and acidogenesis of a pharmaceutical microbial biomass*. Process Biochemistry, 32, 6, 515 – 521, 1997.

PLATT, S. e NYSTRÖM, M. *Cleaning of membranes fouled by proteins to evaluate the importance of fully developed flow*. Desalination, 208, 19 – 33, 2007.

RAUTENBACH, R. e ALBRECHT, R. *Membrane Processes*. John Wiley & Sons, New York, USA, 459 p, 1989.

RISCHBIETER, I. *Tratamento anaeróbio reduz custos do sistema*. Engenharia de Alimentos, São Paulo, p.20, mai.-jun, 1996.

SALLADINI, A., PRISCIANDARO, M. e BARBA, D. *Ultrafiltration of biologically treated wastewater by using backflushing*. Desalination, 207, 24 – 34, 2007.

SCHNEIDER, I.A.H. *Tratamento primário de um efluente contendo proteínas de soja por flotação por ar dissolvido e sedimentação*. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre: UFRGS, 120p., 1991.

SCHNEIDER, I.A.H., MANERA NETO, V., SOARES, A., RECH, R.L. e RUBIO, J. *Primary treatment of a soybean protein bearing effluent by dissolved air flotation and by sedimentation*. Water Research, 29, 1, 69 – 75, 1995.

SCOTT, K, MAHMOOD, A.J., JACHUCK, R.J. e HU, B. *Intensified membrane filtration with corrugated membranes*. Journal of Membrane Science, 173, 1, 2000.

SEGATTO, E. *Tratamento de efluente de curtume por contactores biológicos rotatórios com opção de pré-tratamento por reator acidogênico*. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: UFRGS, 2002.

SINCERO, A.P. e SINCERO, G.A. *Physical-chemical treatment of water and wastewater*. Boca Raton, Fla.: CRC Press. 832 p., 2003.

SOARES, H.M. e ZAIAT, M. *Cap. 5.2 - Sistemas de Tratamento*. In: Schmidell, W., Soares, H.M., Etchebehere, C., Menes, R.J., Bertola, N.C. e Contreras, E.M. *Tratamento Biológico de Águas Residuárias*. Florianópolis: Gráfica PaperPrint, 58 p., 2007.

SONG, L. *Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling*. Journal of Membrane Science, 139, 183 – 200, 1998.

SOUZA, J.T.; VAZOLLER, R.F.; FORESTI, E. *Phosphate removal in an UASB reactor treating synthetic substrate simulating domestic sewage*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, São Paulo, 14, 4, 1997.

SPEECE, R.E. *Anaerobic Biotechnology*. Nashville: Archae Press, 1996.

SPRICIGO, C.B., BOLZAN, A., MACHADO, R.A.F., CARLSON, L.H.C. e PETRUS, J.C.C. *Separation of nutmeg essential oil and dense CO₂ with a cellulose acetate reverse osmosis membrane*. Journal of Membrane Science, 188, 173, 2001.

SUN ET, D., DUAN, X., LI, W. e ZHOU, D. *Demulsification of water-in-oil emulsion by using porous glass membrane*. Journal of Membrane Science, 146, 64, 1998.

SUNDSTROM, D.W.; KLEI, H.E. *Wastewater treatment*. Englewood Cliffs: Prentice Hall, Inc., 444 p., 1979.

TORPY, M.F. *Anaerobic treatment of industrial wastewaters*. Park Ridge : Noyes Data Corporation. 122p, 1988.

URKIAGA, A. *Métodos de caracterización de membranas*. Ingeniería Química, 342, 191 – 198, 1998.

VAN DEN BERG, G.B. *Concentration polarization in ultrafiltration – models and experiments*. Proefschrift. 150 p., 1988.

VAN HAANDEL, A.C., LETTINGA, G. *Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente*. Campina Grande: EPGRAF, 1994.

VELA, M.C.V.; BLANCO, S.A.; GARCÍA, J.L.; RODRÍGUEZ, E.B. *Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG*. Separation and Purification Technology, 62, 491 – 500, 2008.

WANG, P., XU, N. e SHI, J. *A pilot study of the treatment of waste rolling emulsion using zirconia microfiltration membranes*. Journal of Membrane Science, 173, 158, 2000.

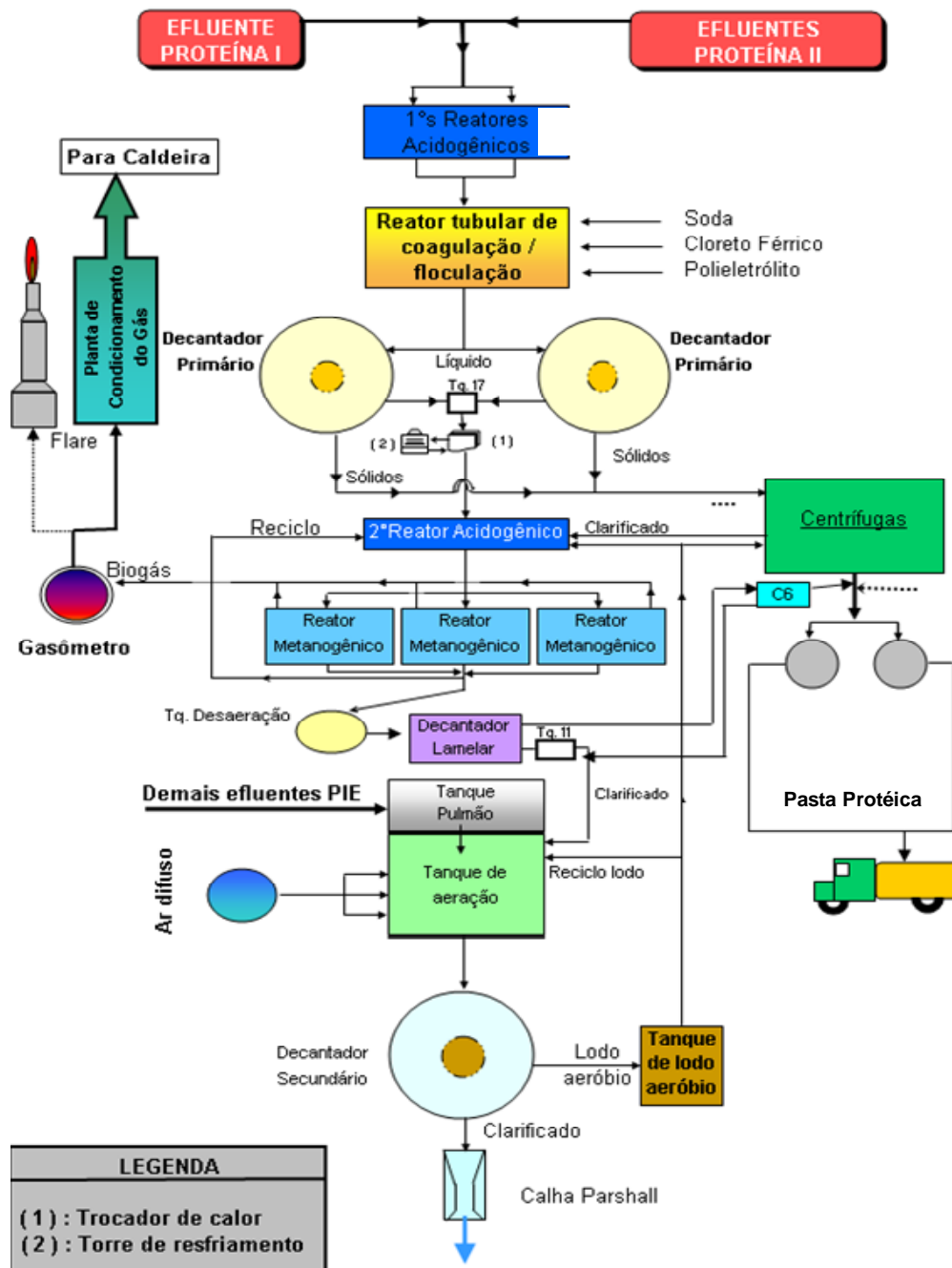
WILKIE, A.; COLLERAN, E. *Microbiological aspects of anaerobic digestion*. In: THORPY, M.F. *Anaerobic Treatment of Industrial Wastewaters*: Pollution Technology Review n° 154. New Jersey: Noyes data corporation, p. 35 – 45, 1988.

WU, T.Y., MOHAMMAD, A.W., JAHIM, J.MD. e ANUAR, N. *Palm oil mill effluent (POME) treatment and bioresources recovery using ultrafiltration membrane: effect of pressure on membrane fouling*. Biochemical Engineering Journal, 35, 309 – 317, 2007.

XCEL EQUIPAMENTOS LTDA. *Sedimentadores: Folheto informativo*. Brasil, 1998.

ANEXO A

FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO DO SISTEMA INDUSTRIAL DE TRATAMENTO DE EFLUENTES



ANEXO B

FOLHA DE DADOS DAS MEMBRANAS DE UF

MEMBRANAS CERÂMICAS – FOLHA DE DADOS

Geometria..... Elementos Mono/Multicanais

Material de Suporte..... α - Al₂O₃

Material da Membrana

Microfiltração 1,2 / 0,8 / 0,4 / 0,2 / 0,1 μ m..... α - Al₂O₃

Ultrafiltração 20 kD / 5 kD / 0,05 μ m..... ZrO₂ / TiO₂

Pressão Transmembrana..... 15 bar

Fluxo de Permeado com H₂O destilada (l/m².h)cfe membrana

Temperatura de Operação (máx.)..... 120°C

Estabilidade Físico- Químico

Solução de limpeza..... sob consulta

Faixa de pH..... 1 – 14

Faixa de temperatura..... é função do material das vedações

Prescrições de lavagemSem limitações com respeito ao
agente de limpeza e temperatura.

Exceção: Não utilizar ácido fluorídrico.

OBSERVAÇÕES ESPECIAIS

PARA LAVAGEM / REGENERAÇÃO UTILIZAR AS SEGUINTESSOLUÇÕES

Solução de NaOH..... Concentração de 0,5 a 3,0%..... Temperatura 80°C

Solução de HNO₃..... Concentração de 0,5 a 2,0%..... Temperatura 40°C Máx.

ANDRITZ Separation Indústria e Comércio de Equipamentos de Filtração Ltda.

Rua Progresso,450 – CEP 89.107-000 – Pomerode – SC

Tel.: 47 3387-9100 - Fax: 47 3387-9103 - Home page: www.andritz.com

APÊNDICE A

RESULTADOS DAS ANÁLISES REALIZADAS NA ETAPA DE CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO

	Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
T (°C)	P1	49	50	45	46	48	48	50	50	47	46	49	50	44	46	50	50	48	48
pH	P1	4.2	4.6	4.0	4.3	4.8	4.8	4.2	4.4	4.0	4.1	4.1	4.1	4.0	4.2	4.6	4.5	4.4	4.2
	P2(l)	3.7	3.6	3.7	3.7	3.7	3.8	3.7	3.7	3.6	3.6	3.7	3.7	3.7	3.6	3.6	3.7	3.7	3.7
	P3(l)	4.2	4.2	4.2	4.4	4.2	4.2	4.3	4.3	4.1	4.1	4.2	4.2	4.3	4.2	4.2	4.4	4.3	4.2

P1						
	DQO tot (mg.L ⁻¹)	DQO sol (mg.L ⁻¹)	PROT tot (mg.L ⁻¹)	ST (mg.L ⁻¹)	SST (mg.L ⁻¹)	SSV (mg.L ⁻¹)
1	17200	16550	4520	19985	3850	3800
2	20500	19350	3840	16428	4110	4036
3	15300	14600	4260	18460	3438	3345
4	19000	18150	4870	20474	4002	3922
5	19450	18650	4050	19105	3987	3891
6	14250	14050	3600	16086	3634	3565
7	15850	15550	4490	16645	4202	4126
8	14600	14250	4220	17560	3489	3430
9	20250	19400	4320	19785	3660	3616
P2(l)						
	DQO tot (mg.L ⁻¹)	DQO sol (mg.L ⁻¹)	PROT tot (mg.L ⁻¹)	ST (mg.L ⁻¹)	SST (mg.L ⁻¹)	SSV (mg.L ⁻¹)
1	16900	13550	4350	17253	8354	7945
2	18700	15000	3893	19654	8003	7587
3	20150	16000	4025	20864	7356	7018
4	20100	15950	5104	18298	7958	7608
5	19800	15800	5267	17412	7286	6958
6	16850	13750	4983	19105	8369	8034
7	16750	13600	3987	20054	8100	7727
8	20450	16050	4854	18990	8554	8143
9	17750	14200	4780	19105	7345	7051
P3(l)						
	DQO tot (mg.L ⁻¹)	DQO sol (mg.L ⁻¹)	PROT tot (mg.L ⁻¹)	ST (mg.L ⁻¹)	SST (mg.L ⁻¹)	SSV (mg.L ⁻¹)
1	13100	13150	1980	14220	553	545
2	12450	12350	1664	13874	526	521
3	12600	12500	2020	13223	578	570
4	13050	13000	1954	15104	594	583
5	13750	13600	1740	15458	581	575
6	12400	12300	1795	14975	535	527
7	12950	12800	1805	13394	544	537
8	13300	13200	2076	13912	562	554
9	13850	13750	1820	14654	566	550

APÊNDICE B

DADOS EXPERIMENTAIS COLETADOS DURANTE A DETERMINAÇÃO DO FLUXO PERMEADO DE ÁGUA DESTILADA E DE EFLUENTE BRUTO

V amostra (mL - L)			40	0.04	
MMC = 50 kDa					
J_{H_2O} antes experimento			Fluxo de Efluente		
ΔP (bar)	t (s)	J ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	ΔP (bar)	t (s)	J_E ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
1			2.5	117.11	260.93
2	33.19	920.69	3.5	84.24	362.75
3	22.66	1348.53	4.5	63.4	481.98
4	17.65	1731.32	5.5	50.23	608.36
5	15.7	1946.35	6.5	41.19	741.87
6	13.65	2238.66	7.5	36.63	834.23
7	12.28	2488.42			
8					
MMC = 20 kDa					
ΔP (bar)	t (s)	J ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	ΔP (bar)	t (s)	J_E ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
1	105.18	290.53	3.5	148.78	205.39
2	55.54	550.19	4.5	114.8	266.18
3	38.78	787.98	5.5	94.15	324.56
4	31.44	971.94	6.5	77.49	394.34
5	26.42	1156.61	7.5	69.96	436.79
6	23.59	1295.37	8.5	65.95	463.35
7	20.17	1515.01			
8	18.46	1655.35			
MMC = 5 kDa					
ΔP (bar)	t (s)	J ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	ΔP (bar)	t (s)	J_E ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
1	90,63	337,17	2,5	344,02	88,83
2	50,54	604,63	3,5	241,89	126,33
3	35,67	856,68	4,5	170,95	178,75
4	27,45	1113,21	5,5	123,19	248,05
5	24,63	1240,67	6,5	93,02	328,51
6	21,91	1394,69	7,5	75,56	404,42
7	20,25	1509,02	8,5	64,49	473,84
8	18,74	1630,62			

MMC = 5 kDa (Exp 1)			Continuação (Exp 1)			MMC = 5 kDa (Exp 2)			Continuação (Exp 2)		
ΔP	t	J	ΔP	t	J	ΔP	t	J	ΔP	t	J
(bar)	(s)	(L.m ² .h ⁻¹)	(bar)	(s)	(L.m ² .h ⁻¹)	(bar)	(s)	(L.m ² .h ⁻¹)	(bar)	(s)	(L.m ² .h ⁻¹)
1	58,74	520,22	8	65,34	467,67	1	136,65	223,62	8	46,55	656,45
2	32,09	952,25	8	65,92	463,56	2	71,59	426,84	8	48,04	636,09
3	24,35	1254,94	8	66,49	459,58	3	50,97	599,52	8	48,97	624,01
4	19,53	1564,66	8	66,52	459,38	4	42,02	727,22	8	49,35	619,20
5	19,16	1594,87	8	68,33	447,21	5	35,06	871,58	8	50,20	608,72
6	24,85	1229,69	8	67,82	450,57	6	31,87	958,82	8	50,46	605,58
7	23,84	1281,78	8	71,70	426,19	7	29,06	1051,54	8	51,57	592,55
8	23,47	1301,99	8	72,44	421,84	8	27,47	1112,40	8	50,04	610,67
8	26,25	1164,10	8	73,31	416,83	8	32,45	941,69	8	52,39	583,27
8	29,09	1050,46	8	74,12	412,27	8	34,45	887,02	8	50,95	599,76
8	30,89	989,24	8	73,29	416,94	8	36,05	847,65	8	52,79	578,85
8	32,09	952,25	8	74,91	407,93	8	37,88	806,70	8	52,27	584,61
8	33,99	899,02	8	74,20	411,83	8	39,05	782,53	8	52,24	584,95
8	36,28	842,28	7	84,77	360,48	8	39,98	764,33	7	58,02	526,68
8	37,34	818,36	6	99,00	308,66	8	40,49	754,70	6	68,52	445,97
8	39,02	783,13	5	119,82	255,03	8	41,54	735,62	5	79,13	386,17
8	41,37	738,65	4	149,65	204,19	8	43,02	710,31	4	97,06	314,83
8	41,90	729,30	3	185,56	164,68	8	43,01	710,48	3	126,02	242,48
8	42,16	724,80	2	260,36	117,37	8	43,18	707,68	2	183,84	166,22
8	43,88	696,39	1	442,47	69,06	8	43,66	699,90	1	335,59	91,06
8	45,53	671,16				8	44,10	692,92			
8	45,88	666,04				8	44,20	691,35			
8	45,97	664,73				8	45,16	676,66			
8	47,44	644,13				8	45,00	679,06			
8	49,05	622,99				8	45,70	668,66			
8	50,27	607,87				8	46,80	652,94			
8	51,74	590,60				8	47,91	637,82			
8	54,06	565,26				8	47,52	643,05			
8	56,39	541,90				8	46,71	654,20			
8	57,13	534,88				8	47,66	641,16			
8	59,31	515,22				8	47,36	645,22			
8	60,33	506,51				8	48,20	633,98			
8	61,56	496,39				8	50,38	606,55			
8	62,09	492,15				8	50,17	609,08			
8	63,49	481,30				8	43,52	702,15			
8	63,33	482,52				8	44,78	682,40			
8	65,04	469,83				8	44,29	689,95			
8	64,22	475,83				8	45,31	674,42			

APÊNDICE D

DADOS EXPERIMENTAIS COLETADOS DURANTE A DETERMINAÇÃO DO FATOR DE CONCENTRAÇÃO DAS MEMBRANAS DE UF

MMC = 20 kDa (Exp 1)					
t espera	Vp remov	Vconc	FC	Fluxo Permeado	
(min)	(mL)	(mL)	(Vi/Vi-Vp)	t (s)	J_E (L.m ⁻² .h ⁻¹)
0	0	15650	1.00	126.67	241.24
63.3	900	14710	1.06	194.45	157.15
150	1800	13770	1.14	309.87	98.61
352	2700	12830	1.22	1094.69	27.91
MMC = 20 kDa (Exp 2)					
t espera	Vp remov	Vconc	FC	Fluxo Permeado	
(min)	(mL)	(mL)	(Vi/Vi-Vp)	t (s)	J_E (L.m ⁻² .h ⁻¹)
0	0	17910	1.00	143.34	213.18
37	450	17460	1.03	154.20	198.17
68	900	17010	1.05	170.73	178.98
107	1390	16520	1.08	194.39	157.20
145	1840	16070	1.11	230.95	132.31
199	2330	15580	1.15	292.06	104.63
260	2780	15130	1.18	360.87	84.68
355	3270	14640	1.22	543.30	56.24
425	3720	14190	1.26	697.84	43.79
MMC = 20 kDa (Exp 3)					
t espera	Vp remov	Vconc	FC	Fluxo Permeado	
(min)	(mL)	(mL)	(Vi/Vi-Vp)	t (s)	J_E (L.m ⁻² .h ⁻¹)
0	0	12000	1.00	118.27	258.37
30	400	11600	1.03	137.62	222.04
54	800	11200	1.07	143.59	212.81
79	1200	10800	1.11	162.42	188.14
108	1600	10400	1.15	177.01	172.63
140	2000	10000	1.20	195.52	156.29
176	2400	9600	1.25	214.54	142.43
219	2840	9120	1.32	233.84	130.68
262	3240	8720	1.38	261.97	116.65
309	3640	8320	1.44	285.53	107.02
360	4040	7920	1.52	315.08	96.98
420	4480	7440	1.61	417.63	73.17

MMC = 50 kDa (Exp 1)					
t espera	Vp remov	Vconc	FC	Fluxo Permeado	
(min)	(mL)	(mL)	(Vi/Vi-Vp)	t (s)	J_E (L.m ⁻² .h ⁻¹)
0	0	17300	1.00	41.34	739.18
22	1000	16300	1.06	52.27	584.61
47	2040	15220	1.14	63.06	484.58
77	3080	14140	1.22	79.26	385.54
117	4120	13060	1.32	107.07	285.40
173	5160	11980	1.44	156.73	194.97
261	6200	10940	1.58	265.00	115.31
427	6990	10190	1.70	484.13	23.67
MMC = 50 kDa (Exp 2)					
t espera	Vp remov	Vconc	FC	Fluxo Permeado	
(min)	(mL)	(mL)	(Vi/Vi-Vp)	t (s)	J_E (L.m ⁻² .h ⁻¹)
0	0	14990	1.00	54.82	557.42
18	550	14440	1.04	61.26	498.82
30	1000	13990	1.07	67.67	451.57
46	1540	13450	1.11	73.06	418.26
62	2040	12950	1.16	77.45	394.55
80	2580	12410	1.21	84.87	360.05
98	3080	11910	1.26	91.97	332.26
120	3620	11370	1.32	100.47	304.15
142	4120	10870	1.38	109.46	279.17
168	4660	10330	1.45	122.61	249.23
195	5160	9830	1.52	138.66	220.38
228	5700	9290	1.61	159.02	192.16
263	6200	8790	1.71	188.93	161.74
311	6740	8250	1.82	233.75	130.73
368	7240	7750	1.93	330.25	34.70
MMC = 50 kDa (Exp 3)					
t espera	Vp remov	Vconc	FC	Fluxo Permeado	
(min)	(mL)	(mL)	(Vi/Vi-Vp)	t (s)	J_E (L.m ⁻² .h ⁻¹)
0	0	12500	1,00	62,38	489,90
25	800	11700	1,07	72,45	421,78
40	1200	11300	1,11	87,31	349,99
55	1600	10900	1,15	94,44	323,57
72	2000	10500	1,19	99,95	305,73
90	2400	10100	1,24	106,36	287,30
119	2800	9700	1,29	112,03	272,76
138	3400	9100	1,37	122,27	249,92
171	3800	8700	1,44	140,44	217,59
201	4200	8220	1,52	159,49	191,60
229	4600	7820	1,60	169,32	180,47
259	5000	7420	1,68	177,46	172,20
292	5400	7020	1,78	202,60	150,83
330	5800	6620	1,89	217,49	140,50

MMC = 5 kDa (Exp 1)					
t espera	Vp remov	Vconc	FC	Fluxo Permeado	
(min)	(mL)	(mL)	(Vi/Vi-Vp)	t (s)	J_E (L.m ⁻² .h ⁻¹)
0	0	18670	1.00	56.30	542.77
60	2040	16580	1.13	84.20	362.92
100	3080	15490	1.21	92.03	332.04
140	4120	14400	1.30	93.57	326.58
190	5240	13230	1.41	102.80	297.25
245	6280	12140	1.54	127.45	239.76
310	7320	11050	1.69	150.97	202.41
MMC = 5 kDa (Exp 2)					
t espera	Vp remov	Vconc	FC	Fluxo Permeado	
(min)	(mL)	(mL)	(Vi/Vi-Vp)	t (s)	J_E (L.m ⁻² .h ⁻¹)
0	0	17420	1.00	61.54	496.55
18	500	16920	1.03	63.91	478.14
31	1000	16420	1.06	68.16	448.32
48	1540	15840	1.10	72.57	421.08
63	2040	15340	1.14	76.57	399.08
77	2580	14800	1.18	80.29	380.59
100	3080	14300	1.22	89.37	341.92
121	3620	13760	1.27	99.95	305.73
142	4120	13260	1.31	104.48	292.47
168	4660	12720	1.37	120.51	253.57
193	5160	12220	1.43	129.81	235.40
224	5700	11680	1.49	149.75	204.06
258	6200	11180	1.56	177.06	172.58
301	6740	10640	1.64	220.70	138.46
357	7240	10140	1.72	265.03	115.30
MMC = 5 kDa (Exp 3)					
t espera	Vp remov	Vconc	FC	Fluxo Permeado	
(min)	(mL)	(mL)	(Vi/Vi-Vp)	t (s)	J_E (L.m ⁻² .h ⁻¹)
0	0	10000	1.00	75.71	403.62
17	400	9600	1.04	78.31	390.22
31	800	9200	1.09	82.99	368.21
44	1200	8800	1.14	86.76	352.21
59	1600	8400	1.19	90.37	338.14
74	2000	8000	1.25	94.29	324.08
90	2400	7600	1.32	99.15	308.20
110	2800	7100	1.41	103.04	296.56
126	3200	6700	1.49	106.62	286.60
145	3600	6300	1.59	107.70	283.73
166	4000	5900	1.69	114.86	266.04
188	4400	5400	1.85	127.67	239.35

APÊNDICE E

DADOS EXPERIMENTAIS COLETADOS DURANTE A REALIZAÇÃO DOS TESTES DE *FOULING* EM FUNÇÃO DA PERMEABILIDADE DAS MEMBRANAS DE UF

Fluxo permeado de água destilada antes do experimento com efluente								
MMC = 5 kDa			MMC = 20 kDa			MMC = 50 kDa		
ΔP	t	J	ΔP	t	J	ΔP	t	J
(bar)	(s)	(L/m ² h)	(bar)	(s)	(L/m ² h)	(bar)	(s)	(L/m ² h)
8	74,20	411,83	8	57,69	529,69	8	66,70	458,14
7	84,77	360,48	7	64,95	470,48	7	72,48	421,60
6	99,00	308,66	6	75,45	405,01	6	83,59	365,57
5	119,82	255,03	5	88,40	345,68	5	95,91	318,61
4	149,65	204,19	4	106,99	285,61	4	115,31	265,01
3	185,56	164,68	3	130,87	233,50	3	142,85	213,91
2	260,36	117,37	2	176,06	173,56	2	187,04	163,38
1	442,47	69,06	1	291,35	104,88	1	325,81	93,79
$y = 48,782x + 16,892$			$y = 59,914x + 48,936$			$y = 51,787x + 54,458$		
Fluxo permeado de água destilada após o experimento com efluente								
MMC = 5 kDa			MMC = 20 kDa			MMC = 50 kDa		
ΔP	t	J	ΔP	t	J	ΔP	t	J
(bar)	(s)	(L/m ² h)	(bar)	(s)	(L/m ² h)	(bar)	(s)	(L/m ² h)
6	278,49	109,73	6	266,01	114,87	6	384,33	79,51
5	326,33	93,64	5	355,45	85,97	5	450,43	67,84
4	405,77	75,31	4	437,91	69,78	4	559,56	54,61
3	536,14	57,00	3	586,49	52,10	3	730,88	41,81
2	791,15	38,62	2	841,75	36,30	2	1017,24	30,04
1	1101,20	27,75	1	1516,84	20,15	1	1361,95	16,83
$y = 16,95x + 7,6829$			$y = 18,295x - 0,8362$			$y = 12,56x + 4,4783$		

APÊNDICE F

**DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS A PARTIR DO AJUSTE ÀS
EQUAÇÕES LINEARIZADAS DO MODELO DE HERMIA**

MMC = 5 kDa															
t	J	t	v	Experimentais				Preditos							
(min)	(L.m ⁻² .h ⁻¹)	(s)	(m.s ⁻¹)	ln (J)	1 / J	1 / (J ^{0.5})	1 / (J ²)	ln (J)	EMR (%)	1 / J	EMR (%)	1 / (J ^{0.5})	EMR (%)	1 / (J ²)	EMR (%)
0	542,77	0	1,51E-04	6,297	0,0018	0,0429	3,39E-06	6,175	0,2761	0,0019	0,4465	0,045	0,6912	2,00E-06	5,8687
60	362,92	3600	1,01E-04	5,894	0,0028	0,0525	7,59E-06	5,995	0,2444	0,0026	0,7022	0,049	1,0593	5,60E-06	3,7489
100	332,04	6000	9,22E-05	5,805	0,0030	0,0549	9,07E-06	5,875	0,1716	0,0031	0,4190	0,051	1,0097	8,00E-06	1,6856
140	326,58	8400	9,07E-05	5,789	0,0031	0,0553	9,38E-06	5,755	0,0831	0,0036	2,4163	0,053	0,4998	1,04E-05	1,5597
190	297,25	11400	8,26E-05	5,695	0,0034	0,0580	1,13E-05	5,605	0,2247	0,0042	3,4646	0,056	0,3943	1,34E-05	2,6289
245	239,76	14700	6,66E-05	5,480	0,0042	0,0646	1,74E-05	5,440	0,1034	0,0048	2,2922	0,060	1,0798	1,67E-05	0,5712
310	202,41	18600	5,62E-05	5,310	0,0049	0,0703	2,44E-05	5,245	0,1756	0,0056	1,9649	0,064	1,3594	2,06E-05	2,2290
EMR (%)									1,28		11,71		6,09		18,29
t	J	t	v	Experimentais				Preditos							
(min)	(L.m ⁻² .h ⁻¹)	(s)	(m.s ⁻¹)	ln (J)	1 / J	1 / (J ^{0.5})	1 / (J ²)	ln (J)	EMR (%)	1 / J	EMR (%)	1 / (J ^{0.5})	EMR (%)	1 / (J ²)	EMR (%)
0	496,55	0	1,38E-04	6,208	0,0020	0,0449	4,06E-06	6,246	0,0410	0,0014	2,0322	0,042	0,4719	5,00E-06	1,5521
18	478,14	1080	1,33E-04	6,170	0,0021	0,0457	4,37E-06	6,170	0,0004	0,0017	1,1713	0,044	0,2729	8,24E-06	5,8919
31	448,32	1860	1,25E-04	6,106	0,0022	0,0472	4,98E-06	6,116	0,0111	0,0020	0,8145	0,045	0,2553	1,06E-05	7,5101
48	421,08	2880	1,17E-04	6,043	0,0024	0,0487	5,64E-06	6,044	0,0016	0,0023	0,3112	0,047	0,1741	1,36E-05	9,4565
63	399,08	3780	1,11E-04	5,989	0,0025	0,0501	6,28E-06	5,981	0,0088	0,0025	0,0752	0,049	0,1062	1,63E-05	10,6828
77	380,59	4620	1,06E-04	5,942	0,0026	0,0513	6,90E-06	5,923	0,0216	0,0028	0,4022	0,051	0,0415	1,89E-05	11,5459
100	341,92	6000	9,50E-05	5,835	0,0029	0,0541	8,55E-06	5,826	0,0099	0,0032	0,6277	0,054	0,0468	2,30E-05	11,2598
121	305,73	7260	8,49E-05	5,723	0,0033	0,0572	1,07E-05	5,738	0,0175	0,0036	0,6260	0,056	0,1132	2,68E-05	10,0210
142	292,47	8520	8,12E-05	5,678	0,0034	0,0585	1,17E-05	5,650	0,0339	0,0040	1,0469	0,059	0,0304	3,06E-05	10,7610
168	253,57	10080	7,04E-05	5,536	0,0039	0,0628	1,56E-05	5,540	0,0056	0,0044	0,8120	0,062	0,0997	3,52E-05	8,4390
193	235,40	11580	6,54E-05	5,461	0,0042	0,0652	1,80E-05	5,435	0,0317	0,0049	0,9824	0,065	0,0324	3,97E-05	8,0146
224	204,06	13440	5,67E-05	5,318	0,0049	0,0700	2,40E-05	5,305	0,0167	0,0054	0,7230	0,069	0,1356	4,53E-05	5,9141
258	172,58	15480	4,79E-05	5,151	0,0058	0,0761	3,36E-05	5,162	0,0148	0,0060	0,2873	0,073	0,3030	5,14E-05	3,5477
301	138,46	18060	3,85E-05	4,931	0,0072	0,0850	5,22E-05	4,982	0,0691	0,0068	0,3733	0,078	0,5620	5,92E-05	0,8968
357	115,30	21420	3,20E-05	4,748	0,0087	0,0931	7,52E-05	4,747	0,0014	0,0078	0,6511	0,085	0,6149	6,93E-05	0,5284
EMR (%)									0,29		10,94		3,26		106,02

MMC = 5 kDa															
t	J	t	v	Experimentais				Preditos							
(min)	(L.m ⁻² .h ⁻¹)	(s)	(m.s ⁻¹)	ln (J)	1 / J	1 / (J ^{0,5})	1 / (J ²)	ln (J)	EMR (%)	1 / J	EMR (%)	1 / (J ^{0,5})	EMR (%)	1 / (J ²)	EMR (%)
0	403,62	0	1,12E-04	6,000	0,0025	0,0498	6,14E-06	5,989	0,0159	0,0025	0,0753	0,050	0,0041	6,00E-06	0,1880
17	390,22	1020	1,08E-04	5,967	0,0026	0,0506	6,57E-06	5,948	0,0258	0,0026	0,1278	0,051	0,0324	6,92E-06	0,4449
31	368,21	1860	1,02E-04	5,909	0,0027	0,0521	7,38E-06	5,915	0,0084	0,0027	0,0916	0,052	0,0726	7,67E-06	0,3369
44	352,21	2640	9,78E-05	5,864	0,0028	0,0533	8,06E-06	5,883	0,0272	0,0028	0,2208	0,052	0,1320	8,38E-06	0,3255
59	338,14	3540	9,39E-05	5,823	0,0030	0,0544	8,75E-06	5,847	0,0343	0,0029	0,2912	0,053	0,1596	9,19E-06	0,4193
74	324,08	4440	9,00E-05	5,781	0,0031	0,0555	9,52E-06	5,811	0,0438	0,0029	0,3825	0,054	0,1963	1,00E-05	0,4156
90	308,20	5400	8,56E-05	5,731	0,0032	0,0570	1,05E-05	5,773	0,0615	0,0030	0,5257	0,055	0,2578	1,09E-05	0,2629
110	296,56	6600	8,24E-05	5,692	0,0034	0,0581	1,14E-05	5,725	0,0479	0,0032	0,5239	0,056	0,2395	1,19E-05	0,4176
126	286,60	7560	7,96E-05	5,658	0,0035	0,0591	1,22E-05	5,687	0,0420	0,0033	0,5568	0,057	0,2411	1,28E-05	0,4312
145	283,73	8700	7,88E-05	5,648	0,0035	0,0594	1,24E-05	5,641	0,0104	0,0034	0,3652	0,059	0,1217	1,38E-05	0,9446
166	266,04	9960	7,39E-05	5,584	0,0038	0,0613	1,41E-05	5,591	0,0104	0,0035	0,5826	0,060	0,2105	1,50E-05	0,4928
188	239,35	11280	6,65E-05	5,478	0,0042	0,0646	1,75E-05	5,538	0,0911	0,0036	1,0970	0,061	0,4586	1,62E-05	0,6223
EMR (%)									0,42		4,84		2,13		5,30
MMC = 20 kDa															
t	J	t	v	Experimentais				Preditos							
(min)	(L.m ⁻² .h ⁻¹)	(s)	(m.s ⁻¹)	ln (J)	1 / J	1 / (J ^{0,5})	1 / (J ²)	ln (J)	EMR (%)	1 / J	EMR (%)	1 / (J ^{0,5})	EMR (%)		
0	241,24	0	6,70E-05	5,486	0,0041	0,0644	1,72E-05	5,475	0,0496	0,0010	18,9690	0,058	2,6341		
63,3	157,15	3798	4,37E-05	5,057	0,0064	0,0798	4,05E-05	5,095	0,1874	0,0086	8,7715	0,080	0,1935		
150	98,61	9000	2,74E-05	4,591	0,0101	0,1007	1,03E-04	4,575	0,0889	0,0190	21,8420	0,112	2,7061		
352	27,91	21120	7,75E-06	3,329	0,0358	0,1893	1,28E-03	3,363	0,2535	0,0432	5,1756	0,184	0,6540		
EMR (%)									0,58		54,76		6,19		
t	J	t	v	Experimentais				Preditos							
(min)	(L.m ⁻² .h ⁻¹)	(s)	(m.s ⁻¹)	ln (J)	1 / J	1 / (J ^{0,5})	1 / (J ²)	ln (J)	EMR (%)	1 / J	EMR (%)	1 / (J ^{0,5})	EMR (%)	1 / (J ²)	EMR (%)
0	213,18	0	5,92E-05	5,362	0,0047	0,0685	2,20E-05	5,428	0,1354	0,0026	4,9525	0,062	1,0852	2,00E-04	89,8828
37	198,17	2220	5,50E-05	5,289	0,0050	0,0710	2,55E-05	5,294	0,0109	0,0042	1,9645	0,068	0,4030	3,33E-04	134,2795
68	178,98	4080	4,97E-05	5,187	0,0056	0,0747	3,12E-05	5,183	0,0098	0,0055	0,2608	0,074	0,1051	4,45E-04	147,2124
107	157,20	6420	4,37E-05	5,058	0,0064	0,0798	4,05E-05	5,042	0,0334	0,0071	1,2796	0,081	0,1813	5,85E-04	149,5670
145	132,31	8700	3,68E-05	4,885	0,0076	0,0869	5,71E-05	4,906	0,0462	0,0087	1,6645	0,088	0,1232	7,22E-04	129,3323
199	104,63	11940	2,91E-05	4,650	0,0096	0,0978	9,13E-05	4,711	0,1450	0,0110	1,6280	0,098	0,0163	9,16E-04	100,3546
260	84,68	15600	2,35E-05	4,439	0,0118	0,1087	1,39E-04	4,492	0,1318	0,0135	1,6094	0,109	0,0073	1,14E-03	79,3948
355	56,24	21300	1,56E-05	4,030	0,0178	0,1333	3,16E-04	4,150	0,3303	0,0175	0,1684	0,126	0,6366	1,48E-03	40,8400
425	43,79	25500	1,22E-05	3,779	0,0228	0,1511	5,22E-04	3,898	0,3473	0,0205	1,1613	0,138	0,9425	1,73E-03	25,7471
EMR (%)									1,19		14,69		3,50		896,61

MMC = 20 kDa															
t	J	t	v	Experimentais				Preditos							
(min)	(L.m ⁻² .h ⁻¹)	(s)	(m.s ⁻¹)	ln (J)	1 / J	1 / (J ^{0.5})	1 / (J ²)	ln (J)	EMR (%)	1 / J	EMR (%)	1 / (J ^{0.5})	EMR (%)	1 / (J ²)	EMR (%)
0	258,37	0	7,18E-05	5,554	0,0039	0,0622	1,50E-05	5,484	0,1064	0,0036	0,5821	0,063	0,0653	2,00E-07	8,2221
30	222,04	1800	6,17E-05	5,403	0,0045	0,0671	2,03E-05	5,394	0,0145	0,0041	0,6728	0,066	0,1004	1,10E-05	3,8138
54	212,81	3240	5,91E-05	5,360	0,0047	0,0685	2,21E-05	5,322	0,0605	0,0046	0,2252	0,069	0,0767	1,96E-05	0,9210
79	188,14	4740	5,23E-05	5,237	0,0053	0,0729	2,83E-05	5,247	0,0148	0,0050	0,4597	0,072	0,0829	2,86E-05	0,1147
108	172,63	6480	4,80E-05	5,151	0,0058	0,0761	3,36E-05	5,160	0,0135	0,0055	0,3577	0,076	0,0492	3,91E-05	1,3722
140	156,29	8400	4,34E-05	5,052	0,0064	0,0800	4,09E-05	5,064	0,0194	0,0061	0,3626	0,080	0,0510	5,06E-05	1,9665
176	142,43	10560	3,96E-05	4,959	0,0070	0,0838	4,93E-05	4,956	0,0057	0,0068	0,3001	0,084	0,0030	6,36E-05	2,4122
219	130,68	13140	3,63E-05	4,873	0,0077	0,0875	5,86E-05	4,827	0,0791	0,0075	0,1202	0,089	0,1431	7,90E-05	2,9145
262	116,65	15720	3,24E-05	4,759	0,0086	0,0926	7,35E-05	4,698	0,1079	0,0083	0,2498	0,094	0,1395	9,45E-05	2,3839
309	107,02	18540	2,97E-05	4,673	0,0093	0,0967	8,73E-05	4,557	0,2078	0,0092	0,1623	0,100	0,2686	1,11E-04	2,3032
360	96,98	21600	2,69E-05	4,575	0,0103	0,1015	1,06E-04	4,404	0,3116	0,0101	0,1867	0,106	0,3576	1,30E-04	1,8407
420	73,17	25200	2,03E-05	4,293	0,0137	0,1169	1,87E-04	4,224	0,1345	0,0112	1,5286	0,113	0,2713	1,51E-04	1,5787
EMR (%)									1,08		5,21		1,61		29,84
MMC = 50 kDa															
t	J	t	v	Experimentais				Preditos							
(min)	(L.m ⁻² .h ⁻¹)	(s)	(m.s ⁻¹)	ln (J)	1 / J	1 / (J ^{0.5})	1 / (J ²)	ln (J)	EMR (%)	1 / J	EMR (%)	1 / (J ^{0.5})	EMR (%)	1 / (J ²)	EMR (%)
0	739,18	0	2,05E-04	6,606	0,0014	0,0368	1,83E-06	6,529	0,1448	0,0008	5,1082	0,036	0,4014	8,00E-06	42,1389
22	584,61	1320	1,62E-04	6,371	0,0017	0,0414	2,93E-06	6,397	0,0511	0,0015	1,8308	0,041	0,1446	1,33E-05	44,2343
47	484,58	2820	1,35E-04	6,183	0,0021	0,0454	4,26E-06	6,247	0,1288	0,0022	0,8866	0,047	0,3998	1,93E-05	44,0916
77	385,54	4620	1,07E-04	5,955	0,0026	0,0509	6,73E-06	6,067	0,2359	0,0031	2,4878	0,054	0,7733	2,65E-05	36,6997
117	285,40	7020	7,93E-05	5,654	0,0035	0,0592	1,23E-05	5,827	0,3827	0,0043	2,8759	0,064	0,9474	3,61E-05	24,2353
173	194,97	10380	5,42E-05	5,273	0,0051	0,0716	2,63E-05	5,491	0,5172	0,0060	2,0984	0,077	0,9605	4,95E-05	11,0304
261	115,31	15660	3,20E-05	4,748	0,0087	0,0931	7,52E-05	4,963	0,5670	0,0086	0,0607	0,098	0,6867	7,06E-05	0,7588
427	23,67	25620	6,57E-06	3,164	0,0422	0,2055	1,78E-03	3,967							
EMR (%)									2,03		15,35		4,31		203,19

50 FC															
t	J	t	v	Experimentais				Preditos							
(min)	(L.m ⁻² .h ⁻¹)	(s)	(m.s ⁻¹)	ln (J)	1 / J	1 / (J ^{0,5})	1 / (J ²)	ln (J)	EMR (%)	1 / J	EMR (%)	1 / (J ^{0,5})	EMR (%)	1 / (J ²)	EMR (%)
0	557,42	0	1,55E-04	6,323	0,0018	0,0424	3,22E-06	6,269	0,0578	0,0015	1,0925	0,042	0,1032	3,00E-06	0,4523
18	498,82	1080	1,39E-04	6,212	0,0020	0,0448	4,02E-06	6,182	0,0324	0,0018	0,6010	0,044	0,1361	6,24E-06	3,6843
30	451,57	1800	1,25E-04	6,113	0,0022	0,0471	4,90E-06	6,125	0,0128	0,0020	0,5253	0,045	0,2491	8,40E-06	4,7526
46	418,26	2760	1,16E-04	6,036	0,0024	0,0489	5,72E-06	6,048	0,0128	0,0023	0,1753	0,047	0,2286	1,13E-05	6,4886
62	394,55	3720	1,10E-04	5,978	0,0025	0,0503	6,42E-06	5,971	0,0076	0,0026	0,2143	0,049	0,1595	1,42E-05	8,0284
80	360,05	4800	1,00E-04	5,886	0,0028	0,0527	7,71E-06	5,885	0,0020	0,0029	0,3904	0,051	0,1772	1,74E-05	8,3714
98	332,26	5880	9,23E-05	5,806	0,0030	0,0549	9,06E-06	5,798	0,0090	0,0033	0,5633	0,053	0,1702	2,06E-05	8,5237
120	304,15	7200	8,45E-05	5,718	0,0033	0,0573	1,08E-05	5,693	0,0292	0,0037	0,7545	0,056	0,1442	2,46E-05	8,5043
142	279,17	8520	7,75E-05	5,632	0,0036	0,0599	1,28E-05	5,587	0,0532	0,0041	0,8820	0,059	0,1237	2,86E-05	8,1721
168	249,23	10080	6,92E-05	5,518	0,0040	0,0633	1,61E-05	5,462	0,0680	0,0045	0,8500	0,062	0,1561	3,32E-05	7,0978
195	220,38	11700	6,12E-05	5,395	0,0045	0,0674	2,06E-05	5,333	0,0777	0,0050	0,6940	0,065	0,2239	3,81E-05	5,6693
228	192,16	13680	5,34E-05	5,258	0,0052	0,0721	2,71E-05	5,174	0,1068	0,0056	0,5125	0,069	0,2845	4,40E-05	4,1750
263	161,74	15780	4,49E-05	5,086	0,0062	0,0786	3,82E-05	5,006	0,1047	0,0062	0,0553	0,073	0,4553	5,03E-05	2,1127
311	130,73	18660	3,63E-05	4,873	0,0076	0,0875	5,85E-05	4,776	0,1333	0,0071	0,4806	0,079	0,6434	5,90E-05	0,0531
368	34,70	22080	9,64E-06	3,547	0,0288	0,1698	8,31E-04	4,502							
EMR (%)									0,71		7,79		3,25		76,09
t	J	t	v	Experimentais				Preditos							
(min)	(L.m ⁻² .h ⁻¹)	(s)	(m.s ⁻¹)	ln (J)	1 / J	1 / (J ^{0,5})	1 / (J ²)	ln (J)	EMR (%)	1 / J	EMR (%)	1 / (J ^{0,5})	EMR (%)	1 / (J ²)	EMR (%)
0	489,90	0	1,36E-04	6,194	0,0020	0,0452	4,17E-06	6,040	0,1776	0,0021	0,2057	0,048	0,3984	2,00E-06	3,7142
25	421,78	1500	1,17E-04	6,044	0,0024	0,0487	5,62E-06	5,950	0,1114	0,0026	0,5395	0,051	0,2945	5,00E-06	0,7894
40	349,99	2400	9,72E-05	5,858	0,0029	0,0535	8,16E-06	5,896	0,0467	0,0028	0,0930	0,053	0,1273	6,80E-06	1,1931
55	323,57	3300	8,99E-05	5,779	0,0031	0,0556	9,55E-06	5,842	0,0776	0,0031	0,0013	0,054	0,1661	8,60E-06	0,7115
72	305,73	4320	8,49E-05	5,723	0,0033	0,0572	1,07E-05	5,781	0,0728	0,0034	0,2733	0,056	0,1063	1,06E-05	0,0391
90	287,30	5400	7,98E-05	5,661	0,0035	0,0590	1,21E-05	5,716	0,0702	0,0037	0,4912	0,059	0,0601	1,28E-05	0,4040
119	272,76	7140	7,58E-05	5,609	0,0037	0,0605	1,34E-05	5,612	0,0041	0,0042	1,1219	0,062	0,1688	1,63E-05	1,5088
138	249,92	8280	6,94E-05	5,521	0,0040	0,0633	1,60E-05	5,543	0,0288	0,0046	1,0402	0,064	0,1134	1,86E-05	1,1376
171	217,59	10260	6,04E-05	5,383	0,0046	0,0678	2,11E-05	5,425	0,0557	0,0052	0,9047	0,068	0,0450	2,25E-05	0,4727
201	191,60	12060	5,32E-05	5,255	0,0052	0,0722	2,72E-05	5,317	0,0832	0,0057	0,6825	0,072	0,0420	2,61E-05	0,2940
229	180,47	13740	5,01E-05	5,196	0,0055	0,0744	3,07E-05	5,216	0,0278	0,0062	0,8779	0,075	0,0712	2,95E-05	0,2844
259	172,20	15540	4,78E-05	5,149	0,0058	0,0762	3,37E-05	5,108	0,0566	0,0068	1,1742	0,079	0,2413	3,31E-05	0,1367
292	150,83	17520	4,19E-05	5,016	0,0066	0,0814	4,40E-05	4,989	0,0386	0,0074	0,7821	0,083	0,1153	3,70E-05	1,1241
330	140,50	19800	3,90E-05	4,945	0,0071	0,0844	5,07E-05	4,852	0,1344	0,0080	0,9260	0,087	0,2486	4,16E-05	1,2770
EMR (%)									0,99		9,11		2,20		13,09

APÊNDICE G

DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS A PARTIR DO AJUSTE ÀS EQUAÇÕES LINEARIZADAS DO MODELO DE HERMIA

MMC = 5 kDa				MMC = 20 kDa				MMC = 50 kDa			
t (h)	Vp (L)	dt/dV	d ² t/dV ²	t (h)	Vp (L)	dt/dV	d ² t/dV ²	t (h)	Vp (L)	dt/dV	d ² t/dV ²
0,00	0,00	0,480	0,015	0,00	0,00	1,541	-1,444	0,00	0,00	0,853	-0,538
1,00	2,04	0,551	0,054	1,06	0,90	1,102	0,469	0,37	1,00	0,439	-0,289
1,67	3,08	0,617	0,074	2,50	1,80	2,385	2,383	0,78	2,04	0,274	-0,030
2,33	4,12	0,704	0,094	5,87	2,70	5,391	4,296	1,28	3,08	0,378	0,230
3,17	5,24	0,821	0,115	t (h)	Vp (L)	dt/dV	d ² t/dV ²	1,95	4,12	0,751	0,489
4,08	6,28	0,951	0,135	0,00	0,00	1,151	-0,047	2,88	5,16	1,395	0,748
5,17	7,32	1,102	0,155	0,62	0,45	1,167	0,120	4,35	6,20	2,308	1,008
t (h)	Vp (L)	dt/dV	d ² t/dV ²	1,13	0,90	1,259	0,286	7,12	6,99	3,182	1,205
0,00	0,00	0,589	-0,106	1,78	1,39	1,443	0,468	t (h)	Vp (L)	dt/dV	d ² t/dV ²
0,30	0,50	0,544	-0,071	2,42	1,84	1,691	0,634	0,00	0,00	0,594	-0,117
0,52	1,00	0,517	-0,037	3,32	2,33	2,047	0,816	0,30	0,55	0,542	-0,075
0,80	1,54	0,508	0,001	4,33	2,78	2,451	0,982	0,50	1,00	0,515	-0,041
1,05	2,04	0,517	0,036	5,92	3,27	2,977	1,164	0,77	1,54	0,505	0,001
1,28	2,58	0,546	0,073	7,08	3,72	3,538	1,331	1,03	2,04	0,515	0,039
1,67	3,08	0,591	0,108	t (h)	Vp (L)	dt/dV	d ² t/dV ²	1,33	2,58	0,547	0,080
2,02	3,62	0,660	0,145	0,00	0,00	0,981	0,109	1,63	3,08	0,597	0,119
2,37	4,12	0,741	0,180	0,50	0,40	1,033	0,149	2,00	3,62	0,672	0,160
2,80	4,66	0,848	0,217	0,90	0,80	1,100	0,188	2,37	4,12	0,762	0,198
3,22	5,16	0,966	0,252	1,32	1,20	1,183	0,228	2,80	4,66	0,880	0,240
3,73	5,70	1,112	0,290	1,80	1,60	1,283	0,268	3,25	5,16	1,010	0,278
4,30	6,20	1,265	0,324	2,33	2,00	1,398	0,307	3,80	5,70	1,171	0,320
5,02	6,74	1,451	0,362	2,93	2,40	1,528	0,347	4,38	6,20	1,340	0,358
5,95	7,24	1,640	0,396	3,65	2,84	1,691	0,391	5,18	6,74	1,545	0,399
t (h)	Vp (L)	dt/dV	d ² t/dV ²	4,37	3,24	1,855	0,430	6,13	7,24	1,754	0,438
0,00	0,00	0,599	-0,015	5,15	3,64	2,035	0,470	t (h)	Vp (L)	dt/dV	d ² t/dV ²
0,28	0,40	0,597	0,002	6,00	4,04	2,231	0,509	0,00	0,00	0,479	0,107
0,52	0,80	0,601	0,020	7,00	4,48	2,464	0,553	0,42	0,80	0,573	0,130
0,73	1,20	0,613	0,038					0,67	1,20	0,627	0,141
0,98	1,60	0,632	0,055					0,92	1,60	0,686	0,152
1,23	2,00	0,657	0,073					1,20	2,00	0,749	0,164
1,50	2,40	0,690	0,091					1,50	2,40	0,817	0,175
1,83	2,80	0,730	0,108					1,98	2,80	0,889	0,186
2,10	3,20	0,776	0,126					2,30	3,40	1,006	0,203
2,42	3,60	0,830	0,143					2,85	3,80	1,089	0,214
2,77	4,00	0,891	0,161					3,35	4,20	1,177	0,226
3,13	4,40	0,959	0,179					3,82	4,60	1,270	0,237
								4,32	5,00	1,367	0,248
								4,87	5,40	1,469	0,260
								5,50	5,80	1,575	0,271

APÊNDICE H

DADOS EXPERIMENTAIS REFERENTES À DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE SELETIVA DAS MEMBRANAS DE UF

		MMC = 50 kDa	MMC = 20 kDa	MMC = 5 kDa
Experimento 1	DQO (%)	16,00	33,17	27,03
	PROT (%)	23,92	41,83	54,70
	CARB (%)	12,30	6,59	10,00
	ST (%)	12,48	11,40	18,45
	SV (%)	14,46	14,18	20,49
	SST (%)	76,34	75,41	83,64
	SSV (%)	77,11	75,07	84,79
Experimento 2	DQO (%)	11,56	25,15	39,39
	PROT (%)	30,16	43,64	62,85
	CARB (%)	4,33	21,83	9,23
	ST (%)	8,84	24,17	21,90
	SV (%)	10,17	26,37	26,29
	SST (%)	68,69	56,97	88,87
	SSV (%)	71,41	59,59	87,73
Experimento 3	DQO (%)	18,00	37,98	36,00
	PROT (%)	35,00	53,44	53,00
	CARB (%)		35,42	16,25
	ST (%)		37,17	23,52
	SV (%)		39,49	27,24
	SST (%)		79,00	88,14
	SSV (%)		79,60	89,02
Experimento 4	DQO (%)	23,66	23,78	33,08
	PROT (%)	29,71	41,83	38,79
	CARB (%)	10,43	12,35	20,00
	ST (%)	19,03	16,52	21,85
	SV (%)	14,32	18,46	23,71
	SST (%)	66,02	82,13	81,85
	SSV (%)	66,95	80,65	83,06
Média	DQO (%)	17,31	30,02	33,87
	PROT (%)	29,70	45,19	52,33
	CARB (%)	9,02	19,05	13,87
	ST (%)	13,45	22,32	21,43
	SV (%)	12,98	24,62	24,43
	SST (%)	70,35	73,38	85,62
	SSV (%)	71,83	73,73	86,15

APÊNDICE I

DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS DURANTE O ESTUDO DA APLICAÇÃO DE AGENTE QUÍMICO A BASE DE SÍLICA NO PRÉ-TRATAMENTO DO EFLUENTE BRUTO

Exp	AQ	PC	PA	pH		Sólidos		DQO total		Nitrogênio total		
	ppm	ppm	ppm	pH (i)	pH (f)	SST (i)	SST (f)	DQO (i)	DQO (f)	N (i)	N (f)	
4	350	20	4	4,30	5,04	1223	567	17700	16800	730	640	
8	350	10	8	4,30	4,96	1223	493	17700	16900	730	650	
1	50	0	4	4,30	4,37	1223	673	17700	18100	730	650	
9	200	0	0	4,30	4,64	1223	740	17700	17600	730	490	
15	200	10	4	4,30	4,62	1223	597	17700	17100	730	640	
13	200	10	4	4,30	4,72	1977	513	16330	15900	640	570	
3	50	20	4	4,30	4,37	1977	590	16330	16300	640	710	
7	50	10	8	4,30	4,38	1977	663	16330	16300	640	460	
2	350	0	4	4,30	5,23	1977	997	16330	15700	640	680	
12	200	20	8	4,30	4,79	1977	1530	16330	15700	640	650	
6	350	10	0	4,33	5,20	1133	867	18360	17400	720	500	
5	50	10	0	4,33	4,43	1133	913	18360	18800	720	770	
14	200	10	4	4,33	4,76	1133	913	18360	17600	720	490	
11	200	0	8	4,33	4,77	1133	1037	18360	18100	720	790	
10	200	20	0	4,33	4,77	1133	920	18360	18300	720	690	
Exp	FeCl ₃	AQ	PC	PA	pH		Sólidos		DQO total		N total	
	ppm	ppm	ppm	ppm	pH (i)	pH (f)	SST (i)	SST (f)	DQO (i)	DQO (f)	N (i)	N (f)
1	0	300	15	0	4,33	5,83	783	390	10900	10400	280	280
2	250	200	15	2	4,33	4,83	783	377	10900	9500	280	230
3	500	100	8	4	4,33	3,78	783	617	10900	9400	280	200
4	750	0	0	4	4,33	2,76	783	430	10900	9300	280	220
5	0	300	15	0	4,34	5,78	833	413	13700	10500	270	330
6	250	200	15	2	4,34	4,70	833	397	13700	10300	270	420
7	500	100	8	4	4,34	3,98	833	397	13700	9600	270	220
8	750	0	0	4	4,34	2,94	833	437	13700	9700	270	220

Exp	pH		AQ	PC	pH	Sólidos		DQO total		N total	
	pH (i)	Ajust p/	ppm	ppm	pH (f)	SST (i)	SST (f)	DQO (i)	DQO (f)	N (i)	N (f)
1	4,40	3,50	150	0		1870	1125	11000	10500	263	238
2	4,40	3,50	250	10	4,14	1870	975	11000	10600	263	221
3	4,40	4,25	50	0	4,33	1870	910	11000	10900	263	260
4	4,40	4,25	150	10	4,60	1870	785	11000	10500	263	252
5	4,40	4,25	50	20	4,38	1870	935	11000	10700	263	258
6	4,40	5,00	150	0	5,74	1870	810	11000	10600	263	249
7	4,40	4,25	150	10	4,63	1870	695	11000	10700	263	251
8	4,40	5,00	150	20	5,65	1870	880	11000	10600	263	261
9	4,40	4,25	150	10	4,63	1870	585	11000	10800	263	245
10	4,40	3,50	150	20	3,89	1870	700	11000	10600	263	242
11	4,40	3,50	50	10	3,64	1870	715	11000	10700	263	262
12	4,40	5,00	250	10	6,05	1870	555	11000	10600	263	234
13	4,40	4,25	250	0	4,90	1870	600	11000	10400	263	235
14	4,40	5,00	50	10	5,18	1870	720	11000	10600	263	255
15	4,40	4,25	250	20	4,91	1870	805	11000	10500	263	229
Exp	pH		AQ	PC/PA	pH	Sólidos		DQO total		N total	
	pH (i)	Ajust p/	ppm	ppm	pH (f)	SST (i)	SST (f)	DQO (i)	DQO (f)	N (i)	N (f)
1	4,50	3,50*	200	10 PC	3,93	1080	1035	14300	13300	307	273
2	4,50	-	200	10 PC	5,02	1080	815	14300	13200	307	286
3	4,50	3,50*	200	10 PC	3,93	1080	640	14300	11700	307	91
4	4,50	-	200	10 PA	5,00	1080	1065	14300	13100	307	276
5	4,50	4,25*	0	5 PA	4,28	1080	645	14300	12400	307	127

APÊNDICE J

**DADOS EXPERIMENTAIS COLETADOS DURANTE O DESENVOLVIMENTO
DO SISTEMA PRIMÁRIO INDUSTRIAL EM ESCALA DE BANCADA
TRATANDO O EFLUENTE BRUTO**

Sólidos Totais - ST (mg.L ⁻¹)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
P1	16737	17865	17775	19645	25562	21493	19823	15040	17695	18325	22368	11227	17435	14950
P2	18020	22360	21055	27052	-	27030	22220	16780	21990	19083	19798	16353	18503	15307
P3	12027	13133	14838	14112	19817	17795	17728	10700	16263	12957	15693	10918	13108	11308
Sólidos - SST (mg.L ⁻¹)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
P1	5153	4205	3205	6628	3880	4923	5993	2955	3898	3575	2580	2285	2245	1660
L	32975	37610	60810	74910	42140	69175	48455	52460	58080	-	42195	50525	32095	26745
,9P1+,1L	7935	7546	8966	13456	7706	11348	10239	7906	9316	-	6542	7109	5230	4169
P2	-	-	9463	12820	9130	12013	10527	8427	9323	7773	6833	7193	5107	4610
P3	435	411	1370	1034	1315	1324	1304	771	1173	802	646	690	640	518
Sólidos - SSV (mg.L ⁻¹)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
P1	4908	4080	3045	6296	3686	5337	5788	2938	3567	3380	2598	2388	2410	1813
L	31410	35840	57770	63674	40033	64305	46340	48930	52020	-	38875	45495	30155	26125
,9P1+,1L	7558	7256	8517	12034	7321	11234	9843	7537	8413	6800	6225	6698	5185	4244
P2	-	-	8990	12179	8674	11557	10057	8143	8560	7157	6763	7167	5250	4603
P3	413	390	1302	982	1249	1229	1186	770	990	692	620	666	605	534
DQO (mg.L ⁻¹)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
P1	17100	16950	16800	19200	25000	21900	20900	12200	16250	15250	21450	13000	14400	13000
P2	20900	26500	23700	28300	33000	30800	24200	20150	21200	20250	27550	17100	19450	17900
P3	12600	12700	14200	11850	18500	12000	12250	11125	12550	11350	17500	10350	12000	11900

DQO solúvel (mg.L ⁻¹)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
P1	16587	16102.5	16632	18816	24250	21243	19855	11956	15925	15098	20592	12480	14112	12090
P2	14630	19345	16116	19527	23100	21868	17182	13904	15264	13365	19285	11628	13809	12530
P3	12550	12630	14190	11820	18485	12010	12250	11105	12500	113350	17510	10340	11965	11875
Teor protéico (mg.L ⁻¹)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
P1	4091	4036	4345	7301	6531	4693	5211	2856	4045	3581	4388	2123	3315	2828
P2	6577	9012	9163	13424	11000	9613	8021	6781	7934	6537	7317	5963	5523	4922
P3	1711	1864	2200	2154	3098	2521	2184	1534	2103	1907	2651	1273	2101	1571
P2-0.9P1	2896	5380	5253	6853	5123	5390	3332	4211	4293	3315	3368	4053	2539	2377
Proteína solúvel (mg.L ⁻¹)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
P1	2864	2785	3041	5184	4702	3191	3648	1999	2791	2471	3071	1422	2288	2036
P2	2631	3785	3757	5235	4290	3941	3209	2713	3094	2484	3073	2385	2209	1969
P3	1369	1509	1826	1680	2478	2017	1769	1243	1661	1487	2147	1018	1681	1273

pH							
1		8		10		12	
t (min)	pH	t (min)	pH	t (min)	pH	t (min)	pH
0	4,26	0	4,25	0	4,32	0	4,30
347	3,80	45	3,84	30	4,02	25	4,10
2		75	3,68	60	3,83	85	3,94
t (min)	pH	105	3,68	90	3,77	130	3,78
0	4,51	135	3,57	120	3,63	190	3,65
367	3,81	195	3,27	185	3,71	250	3,76
3		225	3,35	215	3,54	310	3,73
t (min)	pH	255	3,60	245	3,57	360	3,73
0	4,40	285	3,52	285	3,29	13	
362	4,11	315	3,71	330	3,65	t (min)	pH
4		360	3,71	360	3,67	0	4,36
t (min)	pH	9		11		30	4,32
0	4,68	t (min)	pH	t (min)	pH	60	4,26
360	3,72	0	4,23	0	4,18	105	4,11
5		30	4,17	50	3,97	170	3,85
t (min)	pH	60	4,03	93	3,88	235	3,89
0	4,36	90	3,88	238	3,69	285	3,88
365	3,63	120	3,92	283	3,68	355	3,82
6		175	3,77	328	3,68	14	
t (min)	pH	205	3,70	360	3,61	t (min)	pH
0	4,54	235	3,63			0	4,08
380	3,66	265	3,78			47	4,10
7		315	3,72			92	3,76
t (min)	pH	340	3,58			227	3,52
0	4,07	360	3,68			287	3,55
395	3,52					360	3,57

Produção de Gás							
1		8		10		12	
t (min)	CH ₄ (mL)	t (min)	total (mL)	t (min)	total (mL)	t (min)	total (mL)
0	0	0	0	0	0	0	0
347	0	15	20	30	10	25	35
2		35	40	60	30	85	40
t (min)	CH ₄ (mL)	60	70	90	50	130	45
0	0	75	80	120	75	190	50
367	0	105	120	185	105	250	50
3		135	160	215	120	310	55
t (min)	CH ₄ (mL)	195	205	245	140	360	60
0	0	225	220	285	170	13	
362	0	255	240	330	190	t (min)	total (mL)
4		285	260	360	210	0	0
t (min)	CH ₄ (mL)	315	280	11		30	80
0	0	360	300	t (min)	total (mL)	60	180
360	0	9		0	0	105	230
5		t (min)	total (mL)	50	120	170	255
t (min)	CH ₄ (mL)	0	0	68	200	235	285
0	0	20	20	93	270	285	310
365	0	60	25	238	350	360	325
6		90	25	273	375	14	
t (min)	CH ₄ (mL)	120	30	308	390	t (min)	total (mL)
0	0	175	40	345	420	0	0
380	0	205	45	360	435	33	60
7		235	45				
t (min)	total (mL)	264	60				
0	0	315	65				
20	15	340	75				
225	20	360	90				
375	35						
395	35						
						47	90
						77	140
						92	150
						227	200
						257	220
						287	230
						322	250
						360	255

Alcalinidade e AOV					
10			12		
t	Alcalinidade	AOV	t	Alcalinidade	AOV
(min)	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	(mgHac.L ⁻¹)	(min)	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	(mgHac.L ⁻¹)
0	267	1333	25	88	1125
30	0	1634	85	25	1185
60	0	1895	130	0	1230
90	0	1900	190	0	1365
120	0	2318	250	0	1440
185	0	2457	310	0	1485
215	0	2629	360	0	1577
245	0	2430	13		
285	0	2358	t	Alcalinidade	AOV
330	0	2400	(min)	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	(mgHac.L ⁻¹)
360	0	2172	30	229	2006
11			60	81	2238
t	Alcalinidade	AOV	95	0	2503
(min)	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	(mgHac.L ⁻¹)	170	0	2647
0	103	1877	235	0	2637
5	0	2571	285	0	2745
93	0	2660	355	0	2923
238	0	2883	14		
283	0	2520	t	Alcalinidade	AOV
328	0	2250	(min)	(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	(mgHac.L ⁻¹)
366	0	2495	0	0	1262
			47	0	1646
			92	0	1769
			227	0	2077
			287	0	1935
			357	0	2015

APÊNDICE K

**DADOS EXPERIMENTAIS COLETADOS DURANTE A AVALIAÇÃO DO
COMPORTAMENTO DO SISTEMA PRIMÁRIO DE BANCADA AO TRATAR O
PERMEADO DO SISTEMA DE MEMBRANAS**

Sólidos Totais - ST (mg.L ⁻¹)												
	1	2	3	4	5	6	7E	7P	8E	8P	9E	9P
P1	13310	16200	12700	17270	16290	17640	-	18800	-	15960	-	16320
P	-	13210	-	13730	12680	12870	18800	12730	15960	10520	16320	12130
P2i	14150	16910	-	22790	13860	16430	22020	14940	18600	14540	17740	14390
P2f	13090	16730	-	22220	12970	14470	19080	12720	15780	12920	15000	12650
P3	11450	13180	-	14580	11640	11620	15570	12090	13150	10670	13020	11240
L	-	28140	-	120630	37080	60570	53460	33780	45990	47030	35900	36430
Sólidos Totais - SV (mg.L ⁻¹)												
	1	2	3	4	5	6	7	7P	8E	8P	9E	9P
P1	10500	13090	8330	13680	13140	14320	-	15050	-	12780	-	13240
P	-	10160	-	10500	9850	9750	15050	10310	12780	7650	13240	9280
P2i	11450	13830	-	17650	10700	13190	18000	11440	15270	11380	14540	11500
P2f	10350	13600	-	17430	9950	11590	15220	9300	12610	9820	11850	9750
P3	7440	9600	-	9660	7200	7240	9590	7180	7910	6350	8190	7050
L	-	23490	-	92820	28860	48050	42920	26710	35350	36070	28450	29220
Sólidos - SST (mg.L ⁻¹)												
	1	2	3	4	5	6	7	7P	8E	8P	9E	9P
P1	2130	1340	1845	2510	2590	-	-	2760	-	1936	-	1828
P	327	660	410	558	783	-	2760	492	1936	755	1828	-
P2i	3576	4477	2730	10305	3390	-	6345	2915	5420	3940	4145	-
P2f	3760	4520	3870	10535	3245	-	6380	3095	5660	3990	4505	-
P3	540	750	910	830	503	-	840	293	586	437	540	-
L	29010	42410	24350	107660	27820	-	40310	22290	35140	34320	25690	-

Sólidos - SSV (mg.L ⁻¹)												
	1	2	3	4	5	6	7	7P	8E	8P	9E	9P
P1	1640	1240	1675	2200	2270	-	-	2505	-	1832	-	1680
P	300	548	368	453	647	-	2505	416	1832	645	1680	-
P2i	3441	4285	2607	9365	3047	-	5905	2720	5140	3630	3890	-
P2f	3745	4290	3345	9160	3035	-	5810	2750	5095	3660	4165	-
P3	430	597	797	587	427	-	676	278	454	326	409	-
L	25800	39400	21700	95680	23950	-	37720	16900	30570	29900	22560	-
Teor protéico (mg.L ⁻¹)												
	1	2	3	4	5	6	7	7P	8E	8P	9E	9P
P1	2431	2994	2563	3225	2869	3144	3600	3600	3275	3275	2800	2800
P	1331	1531	1331	1506	1650	1231	1463	1463	1031	1031	1181	1181
P2i	4188	4063		9081	3338	4394	6531	3350	5900	3575	4463	2938
P2f	3150	4031	2888	8494	3456	4788	6638	3775	6019	3563	4469	2969
P3	1200	1294	1163	1456	1119	1094	1831	1131	1800	856	1363	900
Proteína solúvel (mg.L ⁻¹)												
	1	2	3	4	5	6	7	7P	8E	8P	9E	9P
P1	-	2375	2256	-	-	-	2700	2700	2319	2319	2100	2100
P	-	1413	1413	-	-	-	1244	1243	900	900	1004	1004
P2i	-	2175	1713	-	-	-	2874	1340	2588	1294	1964	1233
P2f	-	2081	1550	-	-	-	2589	1435	2231	1269	1743	1128
P3	-	1294	1138	-	-	-	1593	962	1444	813	1172	801

DQO (mg.L ⁻¹)												
	1	2	3	4	5	6	7	7P	8E	8P	9E	9P
P1	13600	15800	14600	15900	14500	16500	22500	22500	17100	17100	16200	16200
P	10800	11300	11000	11300	10000	10700	13400	13400	10100	10100	11100	11100
P2i	18900	17000	14500	28400	13600	15800	26300	16100	23100	16400	20000	14100
P2f	14600	17000	13700	25000	14200	15000	24800	15400	22500	15400	19300	14000
P3	10300	11000	9900	11200	10000	12200	15300	10700	12900	10000	13000	9600
DQO solúvel (mg.L ⁻¹)												
	1	2	3	4	5	6	7	7P	8E	8P	9E	9P
P1	-	14300	14100	-	-	-	20475	20475	16500	16500	14742	14742
P	-	11200	10700	-	-	-	12663	12663	9500	9500	10490	10490
P2i	-	12700	13800	-	-	-	16569	10787	14700	9700	12600	9447
P2f	-	12200	11000	-	-	-	14880	9702	13400	9900	11580	8820
P3	-	10800	10000	-	-	-	14382	9951	12850	9300	12090	9024
CARBOIDRATO (mg.L ⁻¹)												
	1	2	3	4	5	6	7	7P	8E	8P	9E	9P
P1	-	10096	-	10455	10271	11176	11450	11450	9505	9505	10440	10440
P	-	8629	-	8994	8200	8519	8847	8847	6619	6619	8099	8099
P2i	-	9768	-	8569	7362	8796	16955	8090	9370	7805	13826	8562
P2f	-	9569	-	8936	6494	6802	14158	5525	6591	6257	11135	6781
P3	-	8306	-	8204	6081	6146	9297	6049	6110	5494	7972	6150

pH											
1		3		5		7 Ef Bruto		8 Ef Bruto		9 Ef Bruto	
t (min)	pH	t (min)	pH	t (min)	pH	t (min)	pH	t (min)	pH	t (min)	pH
0	4,22	0	4,17	0	4,19	0	4,03	0	4,03	0	4,12
180	3,57	30	3,99	30	3,93	30	3,79	30	3,81	30	3,9
360	3,46	60	3,96	60	3,84	60	3,68	60	3,74	60	3,77
2		90	3,76	90	3,73	90	3,59	90	3,69	90	3,72
t (min)	pH	120	3,77	120	3,74	120	3,63	120	3,67	120	3,67
0	4,28	180	3,63	150	3,68	150	3,53	150	3,59	150	3,62
30	4,24	210	3,57	180	3,69	180	3,55	180	3,59	180	3,61
60	4,18	240	3,56	212	3,63	210	3,45	210	3,55	210	3,53
90	4,13	270	3,51	240	3,68	240	3,48	240	3,55	240	3,53
120	4,09	300	3,5	274	3,59	270	3,43	270	3,50	270	3,51
150	4,09	330	3,48	300	3,61	300	3,45	300	3,51	300	3,46
180	4,02	360	3,49	330	3,57	330	3,44	330	3,45	330	3,49
210	4,00	4		360	3,61	360	3,44	360	3,47	360	3,50
240	3,99	t (min)	pH	6		7 Permeado		8 Permeado		9 Permeado	
270	4,00	0	4,09	t (min)	pH	t (min)	pH	t (min)	pH	t (min)	pH
300	3,94	30	3,96	0	4,08	0	4,1	0	4,02	0	4,23
330	3,98	60	3,87	30	3,89	30	3,96	30	3,89	30	3,98
360	3,93	90	3,80	60	3,80	60	3,86	60	3,82	60	3,85
		120	3,71	90	3,71	90	3,74	90	3,73	90	3,78
		150	3,69	120	3,68	120	3,77	120	3,74	120	3,74
		187	3,61	150	3,65	150	3,67	150	3,70	150	3,73
		210	3,59	180	3,65	180	3,69	180	3,69	180	3,67
		247	3,55	210	3,64	210	3,64	210	3,64	210	3,66
		270	3,56	240	3,67	240	3,66	240	3,68	240	3,64
		304	3,51	270	3,61	270	3,63	270	3,64	270	3,62
		330	3,49	300	3,58	300	3,66	300	3,63	300	3,58
		360	3,49	330	3,59	360	3,61	330	3,59	330	3,59
				360	3,57			360	3,59	360	3,57

Alcalinidade e AOV											
1			4			7 Ef Bruto			8 Permeado		
t	Alcalinidade	AOV	t	Alcalinidade	AOV	t	Alcalinidade	AOV	t	Alcalinidade	AOV
(min)	(mgCacO ₃ .L ⁻¹)	(mgHac.L ⁻¹)	(min)	(mgCacO ₃ .L ⁻¹)	(mgHac.L ⁻¹)	(min)	(mgCacO ₃ .L ⁻¹)	(mgHac.L ⁻¹)	(min)	(mgCacO ₃ .L ⁻¹)	(mgHac.L ⁻¹)
0	0	827	0	51	-	0	0	1620	0	0	1140
180	0	1320	40	0	1170	60	0	1920	60	0	1415
360	0	1500	90	0	1378	120	0	2186	120	0	1515
2			150	0	1485	180	0	2370	180	0	1500
t	Alcalinidade	AOV	210	0	1589	240	0	2461	240	0	1545
(min)	(mgCacO ₃ .L ⁻¹)	(mgHac.L ⁻¹)	270	0	1641	360	0	2554	300	0	1605
30	136	982	360	0	1755	7 Permeado			360	0	1688
90	88	1095	5			t	Alcalinidade	AOV	9 Ef Bruto		
150	46	1175	t	Alcalinidade	AOV	(min)	(mgCacO ₃ .L ⁻¹)	(mgHac.L ⁻¹)	t	Alcalinidade	AOV
210	25	1140	(min)	(mgCacO ₃ .L ⁻¹)	(mgHac.L ⁻¹)	0	44	1455	(min)	(mgCacO ₃ .L ⁻¹)	(mgHac.L ⁻¹)
270	0	1233	0	95	1125	60	0	1620	0	97	1294
330	0	1250	60	0	1465	120	0	1755	60	0	1721
3			120	0	1557	180	0	1875	120	0	1906
t	Alcalinidade	AOV	180	0	1695	240	0	2000	180	0	2088
(min)	(mgCacO ₃ .L ⁻¹)	(mgHac.L ⁻¹)	240	0	1725	300	0	2085	240	0	2205
0	100	1020	300	0	1815	360	0	2145	300	0	2331
60	0	1200	360	0	1875	8 Ef Bruto			360	0	2367
120	0	1336	6			t	Alcalinidade	AOV	9 Permeado		
180	0	1455	t	Alcalinidade	AOV	(min)	(mgCacO ₃ .L ⁻¹)	(mgHac.L ⁻¹)	t	Alcalinidade	AOV
240	0	1482	(min)	(mgCacO ₃ .L ⁻¹)	(mgHac.L ⁻¹)	0	0	1230	(min)	(mgCacO ₃ .L ⁻¹)	(mgHac.L ⁻¹)
300	0	1628	0	25	1335	60	0	1580	0	150	1118
360	0	1678	60	0	1575	120	0	1760	60	0	1545
			120	0	1860	180	0	1892	120	0	1635
			180	0	1950	240	0	1985	180	0	1830
			240	0	2085	300	0	2045	240	0	1815
			360	0	2250	360	0	2085	300	0	1875
									360	0	2055