

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE - UNICENTRO SETOR DE  
CIÊNCIAS AGRÁRIAS E AMBIENTAIS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
*STRICTO SENSU* EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

ROGERIO ORTH

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ELETROCOAGULAÇÃO EM UM  
BIORREATOR À MEMBRANA APLICADO AO TRATAMENTO DE EFLUENTE DA  
INDÚSTRIA DE PAPEL**

IRATI

2020

ROGERIO ORTH

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ELETROCOAGULAÇÃO EM UM  
BIORREATOR A MEMBRANA APLICADO AO TRATAMENTO DE EFLUENTE DA  
INDÚSTRIA DE PAPEL**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Sanitária e Ambiental, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, área de concentração em Tratamento de Águas de Abastecimento e Águas residuais, da Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Magno de Sousa Vidal

Coorientador: Prof. Dr. Tiago José Belli

IRATI

2020

Catálogo na Publicação  
Rede de Bibliotecas da Unicentro

O77a Orth, Rogerio  
Avaliação do efeito da eletrocoagulação em um biorreator à membrana aplicado ao tratamento de efluente da indústria de papel / Rogerio Orth. -- Irati, 2020.  
xii, 81 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, área de concentração em Tratamento de Águas de Abastecimento e Águas Residuais, 2020.

Orientador: Carlos Magno de Sousa Vidal  
Coorientador: Tiago José Belli  
Banca examinadora: Carlos Magno de Sousa Vidal, André Aguiar Battistelli, Kely Viviane de Souza

Bibliografia

1. Biorreator a membrana. 2. Eletrocoagulação. 3. Eletroestimulação. 4. Remoção de fenol. 5. Efluente de indústria papeleira. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental.

CDD 628.4

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-  
OESTE/UNICENTRO Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-  
Graduação - PROPESP**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e  
Ambiental Associação ampla entre a UNICENTRO e  
UEPG**

**TERMO DE APROVAÇÃO**

Rogério Orth

Avaliação do efeito da eletrocoagulação em um biorreator à membrana  
aplicado ao tratamento de efluente da indústria de papel

Dissertação aprovada em 30/11/2020, como requisito parcial para obtenção  
do grau de Mestre, no Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em  
Engenharia Sanitária e Ambiental, área de concentração em Saneamento  
Ambiental e Recursos Hídricos, da Universidade Estadual do Centro-Oeste, pela  
seguinte Banca Examinadora:



**Dr. Carlos Magno de Sousa  
Vidal** Universidade Estadual  
do Centro-Oeste Orientador  
e Presidente da Banca



**Dr. André Aguiar  
Battistelli** Universidade  
Estadual de Maringá



**Dra. Kely Viviane de Souza**  
Universidade Estadual do  
Centro-Oeste

Irati-PR, 30 de novembro de 2020.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à Deus por iluminar meus caminhos, mesmo nos momentos mais difíceis, e me permitir chegar até aqui.

Agradeço imensamente aos meus pais, Amida e Edinor, agradeço aos meus nove irmãos, muita gente para nomear, brincadeira, nossa união nunca deixa ninguém desamparado.

A minha esposa Joana, pelo incentivo, pelas palavras de apoio, sou imensamente grato, te amo.

Aos meus filhos, Cecilia, Helena, Raul e Bernardo (em memória), vocês são a razão do meu viver, vocês me enchem de orgulho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Magno de Sousa Vidal, pela oportunidade e confiança em mim depositada para a execução desse trabalho, por toda dedicação e ensinamentos proporcionados.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Tiago Belli, obrigado pelo auxílio durante toda a pesquisa, pelas dicas e conselhos que foram essenciais para a elaboração e execução do projeto.

À técnica do Laboratório de Saneamento Ambiental e Qualidade da Água, Ana Maria, pelo auxílio e ajuda com o manuseio dos equipamentos do laboratório. Agradeço também a Karol pelos ensinamentos e ajuda com as metodologias e análises diárias.

À secretária do PPGESA, Joelma

Às alunas de IC, Damires Figurski, Letícia Gueri e Aline Trog, pelo auxílio prestado durante a operação do reator.

Ao amigo e companheiro de laboratório, Carlos Raphael Pedroso pela convivência, troca de informações, revezamento no cuidado do reator nos finais de semana pelas descontrações e trabalhos realizados conjuntamente.

Á grande amiga, orientadora nas dúvidas e angústias da pesquisa, pioneira na pesquisa com tecnologia EBRM na PPGESA- UNICENTRO, Mirelly Manica.

A empresa de papel que cedeu o efluente para o experimento, na pessoa da Gisielli, que sempre atendeu com gentileza e cordialidade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental (PPGESA) pela oportunidade em realizar o Mestrado e pela estrutura física disponibilizada.

A todos que de alguma forma participaram e contribuíram para a realização deste trabalho. Muito Obrigado!

## RESUMO

Os eletrobiorreatores a membrana (EBRM), são considerados uma tecnologia nova com elevado potencial para o tratamento de efluentes industriais e sanitários, por promoverem a união entre processos eletroquímicos de biodegradação e de filtração por membranas em um reator de câmara única, no qual se obtém um efluente final de elevada qualidade, passível de reuso. Nesse contexto, o principal objetivo desse estudo foi avaliar o desempenho de um sistema EBRM aplicado ao tratamento de efluente indústria de papel, com ênfase na remoção de matéria orgânica, fenol, cor e nutrientes, tendo como parâmetro de comparação o desempenho de um BRM convencional. O trabalho foi dividido em duas etapas, denominadas de E1 e E2. Na etapa 1, o reator foi operado como um BRM convencional (sem eletrocoagulação) por 60 dias e avaliado para fins de comparação com a etapa subsequente. A etapa 2 por sua vez envolveu a integração do processo de eletrocoagulação ao BRM (EBRM), aplicando-se corrente elétrica intermitente de 5 minutos ligado, 20 minutos desligado sob densidade de  $10 \text{ A.m}^{-2}$  ao longo de 60 dias. Os resultados obtidos revelaram que o reator apresentou um desempenho similar em ambas as etapas quanto a remoção de DQO,  $\text{N-NH}_4^+$ , fenol e cor, com eficiências médias de remoção de 90% para 92%, 84% para 81 %, 80% para 88% e 86% para 92 %, E1 e E2 respectivamente. Por outro lado, a remoção de fósforo apresentou grande melhoria com a utilização da eletrocoagulação, passando de 66% para 99%, sendo essencial na remoção deste contaminante. Assim, observa-se que a aplicação da corrente elétrica teve maior influência na remoção de fósforo, enquanto que o impacto sobre a de matéria orgânica, nitrogênio amoniacal, cor verdadeira e fenol foi secundário. Observou-se ainda, que a taxa de crescimento e atividade da biomassa foram maiores na estratégia com aplicação da corrente elétrica, o que foi atribuído ao fenômeno de eletroestimulação. A operação do reator em ambas as etapas foi bastante estável em relação a pressão transmembrana, não tendo sido necessário a realização de limpeza química, para recuperação da permeabilidade. Tal resultado foi atribuído ao baixo fluxo de permeação utilizado ( $5,7 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ) e a distância entre os filamentos da membrana, no qual a aeração pôde promover com eficiência o arraste das partículas e minimizar a deposição sobre as membranas.

**Palavras-chave:** biorreator a membrana; eletrocoagulação; eletroestimulação; remoção de fenol; efluente de indústria papelreira.

## ABSTRACT

The membrane electro-bioreactors (EMBR) are considered a new technology with high potential for the treatment of industrial and sanitary effluents, for promoting the union between electrochemical processes of biodegradation and filtration by membranes in a single-chamber reactor with the obtainment of effluent of excellent quality, with the possibility of reuse. The main objective of this study is to evaluate the performance of an EMBR system applied to the treatment of industrial paper wastewater, emphasizing on the removal of organic matter and nutrients, having as a comparison parameter the performance of a conventional MBR. For this, before collecting data, preliminary tests were made to determine the membrane aeration rate and critical membrane flow. Then, the work was divided into two steps, strategies E1 and E2. In the first strategy, the conventional MBR was operated for 60 days and evaluated for comparison with the subsequent step. In strategy 2, the effects of applying an electric current equal to  $10 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  on the (EMBR) performance were evaluated. In strategies E1 (without the application of electric current) and E2 (with the application of electric current), respectively, average removal efficiencies of 90% and 92% for COD were achieved, 66% and 100% for phosphorus, 84% and 81% for  $\text{NH}_4^+$ , 86% and 92% for color and 80% and 88% for phenol. Comparing the results obtained in E1 and E2, it was found that the application of an electric current did not provide a significant improvement in the efficiency of the bioreactor regarding the removal of organic matter, ammoniacal nitrogen, true-color, and phenol, only improving in phosphorus removal. It was also observed that the growth rate and activity of biomass were higher in strategies with the application of an electric current, which was attributed to the phenomenon of electrostimulation. Regarding the membrane clogging process, there was the formation of a gel layer on the membrane that may have contributed to the quality of the permeate produced. Despite the formation of this layer, the operation of MBR and EMBR were quite stable and did not require cleaning during the strategies, which was attributed mainly to the configuration of the membrane, reduced permeation flow ( $5.7 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ), and distance between the filaments of the membrane where the aeration was able to efficiently drag the particles. Therefore, it is concluded that the application of an electric current is not an alternative in the treatment of wastewater from the paper industry, considering the cost involved in the electrocoagulation process.

**Keywords:** Membrane bioreactor; electrocoagulation; electrostimulation; phenol removal; wastewater from the paper industry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processo de filtração por membrana.....	18
Figura 2. Tipos de filtração empregados nos sistemas de membrana: a) frontal ou dead-end, e b) tangencial ou cross-flow.....	19
Figura 3. Caracterização morfológica das membranas.....	19
Figura 4. Sistema biorreator de membranas (MBR).....	22
Figura 5. Reações que ocorrem durante a eletrocoagulação.....	26
Figura 6. Representação esquemática de um EBRM circular: vista superior.....	29
Figura 7. Fluxograma simplificado do tratamento de efluentes de fábrica de papel.....	36
Figura 8. Fluxograma esquemático da unidade experimental.....	37
Figura 9. Vista superior do reator antes do início da operação.....	38
Figura 10. Vista superior do reator em operação.....	39
Figura 11. Reator vista lateral do reator antes do início da operação.....	39
Figura 12. Painel de controle de automação.....	40
Figura 13. Módulo de membrana utilizado no estudo.....	40
Figura 14. Representação esquemática para a determinação das TCOs.....	44
Figura 15. Curva de calibração para determinação do tempo de mistura do reator.....	51
Figura 16. Tempo de mistura do reator com as diferentes taxas de aeração testadas.....	52
Figura 17. Permeabilidade hidráulica do módulo de membrana.....	53
Figura 18. Comportamento da PTM em função do fluxo aplicado.....	54
Figura 19. Concentração de DQO no esgoto afluente e no permeado e as respectivas eficiências de remoção ao longo das estratégias estudadas (E1 e E2).....	55
Figura 20. Concentração de fosfato solúvel no esgoto afluente, no permeado e as respectivas eficiências de remoção nas duas estratégias estudadas (E1 e E2).....	56
Figura 21. Concentração de nitrogênio amoniacal no esgoto afluente e as eficiências de remoção ao longo das estratégias E1 e E2.....	58
Figura 22. Cor verdadeira (a) e turbidez (b) do esgoto afluente e do permeado, juntamente com as respectivas eficiências de remoção ao longo da E1 e E2.....	59
Figura 23. Concentração de Fenol no esgoto afluente e as eficiências de remoção ao longo das estratégias E1 e E2.....	60
Figura 24. Evolução das concentrações de SST e SSV do licor misto e relação SSV/SST ao longo das três estratégias (E1 e E2).....	62
Figura 25. Comparação entre a taxa de consumo específico de oxigênio endógena, heterotrófica e autotrófica das duas estratégias estudadas.....	64
Figura 26. Microrganismos observados no licor misto durante estratégia E1.....	65
Figura 27. Microrganismos observados no licor misto durante estratégia E2.....	67
Figura 28. Velocidade média de colmatação nas estratégias E1 e E2.....	68
Figura 29. Concentrações médias de SMP na forma de proteínas e polissacarídeos durante E1 e E2.....	70

Figura 30. Concentrações médias de EPS na forma de proteínas e polissacarídeos durante E1 e E2. ....	71
--	----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Taxa de consumo específico de oxigênio em cada estratégia estudada (em $\text{mgO}_2 \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ).....	63
Tabela 2. Valores médios de concentração de SMP e EPS, e das relações $\text{SMP}_{\text{pr}}/\text{SMP}_{\text{po}}$ e $\text{EPS}_{\text{pr}}/\text{EPS}_{\text{po}}$ , durante as estratégias E1 e E2. ....	69

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Classificação dos sistemas de filtração e espécies removidas. ....	20
Quadro 2 . Estratégias de operação.....	46
Quadro 3. Pontos de coleta e respectivas análises realizadas. ....	48
Quadro 4. Frequência de amostragem e técnicas utilizadas na determinação. ....	48

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	14
2. OBJETIVOS .....	17
2.1. Objetivo geral .....	17
2.2. Objetivos específicos.....	17
3. REFERENCIAL TEÓRICO .....	18
3.1. Filtração por membrana.....	18
3.2. Aplicação da tecnologia por membranas.....	22
3.3. Biorreatores a membranas (BRM) .....	23
3.4. Eletrocoagulação .....	25
3.5. Eletrobiorreator (EBRM) .....	28
3.6. Aspectos operacionais do EBRM. ....	30
3.6.1 Densidade de corrente aplicada e modo de exposição.....	30
3.6.2. Taxa de aeração da membrana (TAM).....	31
3.6.3. Tempo de detenção hidráulica (TDH).....	32
3.6.4. Idade do Lodo .....	33
3.6.5. Substâncias poliméricas extracelulares (EPS) e produtos microbianos solúveis (SMP) .....	34
3.6.6. Pressão transmembrana (PTM) e fluxo de permeado.....	34
3.6.7. Fluxo crítico .....	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1. Confecção da unidade experimental .....	37
4.2. Caracterização das membranas .....	40
4.3. Ensaio preliminares .....	41
4.4. Definição das condições operacionais.....	41
4.4.1. Determinação do Tempo de Mistura.....	41
4.4.2. Coeficiente de transferência de oxigênio (KLA).....	42
4.4.3. Determinação do fluxo crítico .....	42
4.4.4. Determinação das características iniciais da membrana e do inóculo.....	43
4.4.5. Permeabilidade hidráulica .....	43
4.4.6. Respirometria .....	43

4.5. Operação do BRM e EBRM.....	45
4.5.1. Estratégias operacionais .....	45
4.6.2. Inoculação e alimentação do reator .....	46
4.6.3. Procedimento de limpeza da membrana .....	47
4.6.4. Monitoramento do sistema.....	47
4.6.5. Métodos analíticos.....	48
4.6.6. Avaliação das características da biomassa .....	49
4.6.7. Velocidade média de colmatação da membrana .....	50
4.6.8. Determinação de EPS e SMP .....	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	51
5.1. Ensaio preliminares para determinação das condições operacionais do reator	
51	
5.1.1. Determinação da Taxa de Aeração da Membrana (TAM) .....	51
5.1.2. Permeabilidade hidráulica e fluxo crítico da membrana .....	52
5.2. Comportamento da PTM em função do fluxo aplicado.....	53
5.3. Efeitos da aplicação de corrente elétrica de 10 Am <sup>-2</sup> no desempenho do EBRM.	
54	
5.4. Avaliação da remoção de matéria orgânica .....	55
5.5. Remoção de Fósforo .....	56
5.6. Remoção de nitrogênio.....	57
5.7. Remoção de cor verdadeira e turbidez.....	59
5.8. Remoção de compostos fenólicos .....	60
5.9. Comportamento da temperatura, pH, e oxigênio dissolvido no licor misto .....	61
5.10. Avaliação das características da biomassa .....	62
5.10.1. Evolução da biomassa .....	62
5.10.2. Respirimetria .....	63
5.10.3. Avaliação qualitativa da biomassa .....	64
5.11. Avaliação do processo de colmatação da membrana .....	67
5.11.1. Comportamento da pressão transmembrana (PTM). .....	67
5.12. Concentração dos produtos microbianos solúveis (SMP) e das substâncias poliméricas extracelulares (EPS) .....	68
6. CONCLUSÃO .....	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	73

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil, desde 2017, encontra-se na segunda posição do ranking mundial de produção de papel e celulose atrás apenas dos Estados Unidos, com uma produção nacional superando 18 milhões de toneladas (IBÁ, 2019). Entre as características das indústrias de celulose, tem-se o alto consumo de água em seus processos, onde são consumidos valores superiores a 20 m<sup>3</sup> por tonelada de celulose produzida, conseqüentemente gerando grandes volumes de efluentes (BACHMANN, 2009; BUYUKKAMACI E KOKEN, 2010; KAMALI E KHODAPARAST, 2015; IBÁ, 2019).

Esse efluente é rico em matéria orgânica com elevados valores de demanda química de oxigênio (DQO) e demanda biológica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>), além de apresentar alto teor de sólidos suspensos (SS), ácidos resínicos, cor, fitoesteróis (principalmente β-sitosterol e estigmasterol), lignina e seus derivados (KREETACHAT et al., 2007; TOCZYŁOWSKA-MAMIŃSKA, 2017).

A lignina e seus derivados são extraídos da madeira durante o processo de fabricação de celulose Kraft, sendo uma das principais responsáveis pela cor e pela recalitrância do efluente gerado (SINGH E THAKUR, 2006). Nesse processo, as condições são alcalinas e a lignina é fragmentada e dissolvida, apresentando-se na forma coloidal junto com as fibras de polpa que são predominantemente compostas de celulose e hemicelulose (PERISSOTTO, 2005). Apesar de ser extraída durante a polpação e ser recuperada juntamente com os demais compostos utilizados no processo (ALMEIDA et al., 2004), parte importante desta é arrastada para o efluente durante a lavagem das fibras de celulose (RODRIGUES, 2004). Os derivados gerados durante o processo de polpação incluem: os compostos aromáticos, lignossulfônicos e lignínicos.

Nas referidas indústrias, usualmente tem-se a utilização de processos biológicos para o tratamento dos efluentes, em que se destacam os lodos ativados, reatores de leito móvel e lagoas, os quais demonstram satisfatória eficiência não apenas nas remoções de nutrientes, compostos aromáticos, lignínicos, fenol e matéria orgânica, mas também na remoção de compostos tóxicos (XAVIER et al., 2011; KAMALI E KHODAPARAST, 2015).

Observa-se, todavia, a necessidade de melhoria no tratamento dos efluentes da indústria papelreira, sobretudo quando se almeja a implantação de práticas de reúso.

A indústria tem necessidade de novas tecnologias aplicadas ao tratamento, as quais devem proporcionar elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica, nutrientes e demais poluentes, aliadas à viabilidade técnica e econômica, menor requisito de área do sistema, produzindo efluente para reúso e que gere reduzido impacto ambiental aos corpos receptores.

Dentre as alternativas em potencial para tratamento de efluentes, os biorreatores a membrana (BRM) têm ganhado grande destaque devido às suas vantagens frente aos sistemas convencionais de tratamento. Os BRM's operam de maneira semelhante ao sistema de lodos ativados convencional, porém, com a substituição da etapa de sedimentação pelo processo de filtração em membranas, no qual os sólidos são efetivamente removidos em um menor período de tempo (JUDD, 2006; HO et al., 2017). Além da elevada qualidade dos efluentes produzidos, esses sistemas possuem ainda outras vantagens como a redução da área requerida para instalação, devido a eliminação do decantador secundário, a redução na quantidade de lodo gerado e a elevada retenção de biomassa no interior do reator, garantindo melhora na remoção da matéria orgânica e nutrientes (DREWS, 2010; SANTOS; MA; JUDD, 2011).

Apesar das vantagens reportadas, o processo de colmatação das membranas apresenta-se como um fator limitante a aplicação dessa tecnologia, dado que este processo implica em perda de fluxo de permeado ou no aumento da pressão transmembrana (PTM) (LIN et al., 2014). Conseqüentemente, tem-se nesse cenário um aumento no custo de operação do sistema, tendo em vista os gastos adicionais necessários a realização do procedimento de limpeza das membranas.

Em geral, o processo de colmatação das membranas é atribuído à deposição de partículas na superfície da membrana ou ao entupimento interno dos poros da mesma (WANG; WU; TANG, 2009), o que resulta na redução do fluxo de permeado e aumento da PTM, limitando assim sua maior aplicação (BOREA; NADDEO; BELGIORNO, 2016). Dentre os fatores apontados como determinantes para o processo colmatação das membranas, pode-se destacar, as características do licor misto, como tamanho do floco, materiais dissolvidos e concentração de produtos microbianos solúveis e de substâncias poliméricas extracelulares, são as principais,

sendo que estas podem ser modificadas por meio de processos de coagulação, levando ao aumento da filtrabilidade do licor misto e conseqüentemente a redução ou o retardamento da colmatação da membrana (JI et al., 2010; WANG et al., 2014). Porém, a coagulação convencional, com adição de produtos químicos, traz consigo alguns inconvenientes, como por exemplo a necessidade de correção do pH do licor misto, a toxicidade à biomassa e a maior geração de lodo no processo (MOUSSA et al., 2016).

Nesse viés, como alternativa aos processos de coagulação convencionais, diversos estudos têm sido realizados integrando-se, principalmente, a eletrocoagulação com sistemas de tratamento utilizando membranas.

Essa tecnologia, que permite a aplicação simultânea de processos biológicos aeróbios, fenômenos eletroquímicos e filtração por membranas, em um reator de câmara única, é conhecida como eletrobiorreator a membrana (EBRM). Em comparação com os BRM's convencionais, esse tipo de reator tem sido considerado uma tecnologia de elevado potencial uma vez que, representa possibilidade de melhoria nas condições de desidratação do lodo, redução da área construída necessária, redução dos custos operacionais, possibilidade de remoção de nitrogênio e fósforo sem a necessidade de adição de produtos químicos e maior estabilidade operacional do sistema devido à redução da colmatação da membrana (LIU et al., 2013; ELEKTOROWICZ; ARIAN; IBEID, 2014; BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2010; ZHANG et al., 2015; HASAN; ELEKTOROWICZ; OLESZKIEWICZ, 2014; BANIMELHEM; SMITH, 2012).

Embora existam diversos estudos reportados na literatura sobre a aplicação de BRM's no tratamento de efluentes industriais há pouca informação acerca dos EBRM's, sobretudo quanto sua utilização como alternativa ao tratamento de efluentes da indústria papelreira, o que evidencia a necessidade do desenvolvimento de pesquisas nessa temática.

Desta forma o presente trabalho visa avaliar a potencialidade do sistema EBRM no tratamento de efluente de indústria papelreira, por meio da avaliação da eficiência de remoção de DQO, Fenóis, cor, turbidez, fósforo e nitrogênio amoniacal. Tal avaliação foi conduzida de maneira comparativa, a partir da operação do reator sem (estratégia 1) e com exposição a eletrocoagulação (estratégia 2).

Por fim, ressalta-se que o presente estudo inclui-se na linha de pesquisa de tratamento de águas residuárias do Laboratório de Saneamento Ambiental e

Qualidade de Água do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO), sendo o segundo trabalho com objetivo de investigar o emprego da eletrocoagulação associada à um biorreator a membrana (EBRM) no tratamento de efluentes.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

Avaliar o desempenho de um eletrobiorreator a membrana (EBRM) no tratamento de efluente de indústria papaleira.

### **2.2. Objetivos específicos**

- a) Avaliar o desempenho do reator quanto a remoção de matéria orgânica, fenol, nitrogênio amoniacal e fósforo sob condições distintas: com e sem aplicação de eletrocoagulação.
- b) Avaliar o impacto da eletrocoagulação sobre a atividade autotrófica e heterotrófica da biomassa do reator.
- c) Avaliar o uso da eletrocoagulação como atenuante do processo de colmatação das membranas.

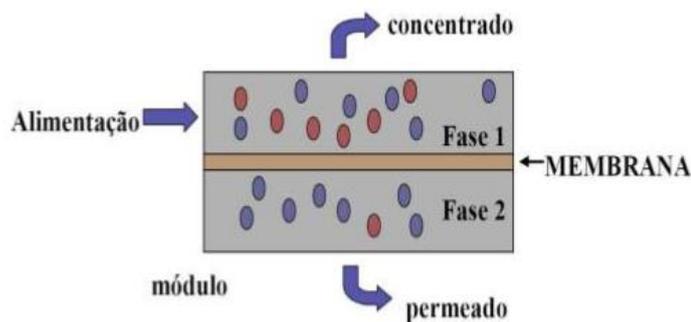
### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1. Filtração por membrana

A tecnologia de filtração por membranas pode ser amplamente utilizada, pois pode ser operada em condições brandas de pressão e temperatura, resiste a grandes variações da alimentação e pode ser associada com outras técnicas de remediação, tais como biorreatores e processos físico-químicos. No entanto, esta tecnologia apresenta algumas limitações, tais como ocorrência de incrustações nas superfícies das membranas e a baixa resistência química em condições variadas de pressão e temperatura (FIELD; WU, 2011).

Habert (2006) define sistema de membranas, como uma barreira seletiva que retém e separa total ou parcialmente compostos de uma mistura, separando duas fases da solução (Figura 01) a partir da ação de uma força motriz. Esta filtração resulta em uma linha de rejeitos da membrana (concentrado), e outra denominado permeado ou filtrado.

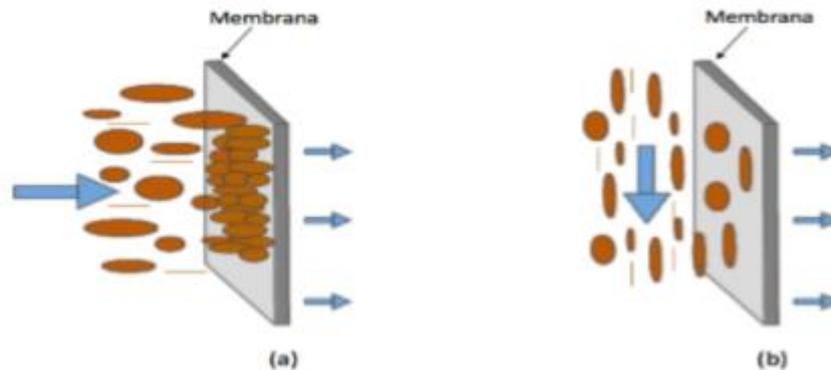
Figura 1. Processo de filtração por membrana.



Fonte: (HABERT, 2006)

O campo de alimentação é dependente do fluxo e da pressão no sistema, além disso, o escoamento do fluido pode ser perpendicular Figura 2 (a) ou tangencial Figura 2 (b) em relação à superfície da membrana (HABERT, 2006).

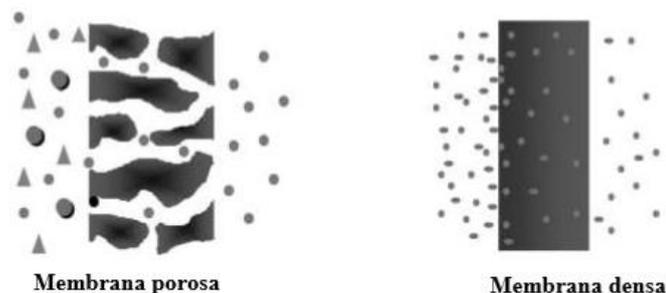
Figura 2. Tipos de filtração empregados nos sistemas de membrana: a) frontal ou *dead-end*, e b) tangencial ou *cross-flow*.



Fonte: Adaptado de HABERT; BORGES e NÓBREGA (2006).

As membranas são classificadas segundo os parâmetros e características de natureza morfológica, sendo estas porosas ou densas, simétricas ou assimétricas na distribuição e espessura dos poros, Figura 3.

Figura 3. Caracterização morfológica das membranas.



Fonte: Adaptado de Habert, 2006.

Além dos aspectos morfológicos, as membranas podem ser classificadas quanto aos parâmetros de propriedade de transporte, ou seja, força motriz responsável pelo processo de filtração, podendo ser pressão, concentração ou potencial elétrico. A morfologia da membrana define sua capacidade seletiva e esta é dependente da força motriz de filtração.

A constituição do material de fabricação da membrana pode ser de materiais poliméricos orgânicos (acetato de celulose, polisulfona, policarbonato) e outros materiais não poliméricos inorgânicos (cerâmicas, carbono, óxidos metálicos e metais). Em membranas sintéticas comerciais, os materiais mais utilizados são os poliméricos.

Além do material de fabricação da membrana outro parâmetro de importância é a seleção da geometria, que é classificada segundo o controle de escoamento, relação área/volume do módulo e custo de fabricação, podendo esta ser construída na forma tubular, placas, cartuchos, espirais, capilares e de fibras oca (FIELD; WU, 2011). A seleção do material e da geometria está sempre associada à viabilidade econômica e tipo de composto a ser filtrado (KOWALSKA; MAJEWSKA-NOWAK; KABSCH-KORBUTOWICZ, 2006).

Quanto à geometria, as membranas de fibra oca correspondem a feixes de cartuchos com membranas de poros com diâmetro reduzido, sendo que o fluxo de alimentação é tangencial feito de fora para dentro. A grande vantagem desse grupo de membranas de fibra oca é o baixo custo em relação a outros grupos, pequeno espaço requerido e baixo tempo de retenção. No entanto, existem algumas limitações, como maior sensibilidade ao entupimento ou *fouling* perante a presença de sólidos na solução.

As dimensões dos poros das membranas retêm os sólidos em uma faixa útil, as diferenças entre os sistemas de filtração são descritas no Quadro 1. Os principais processos de separação por membranas são microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa.

Quadro 1. Classificação dos sistemas de filtração e espécies removidas.

Espécies	Massa molecular (Da)	Tamanho (nm)	Espécies retidas (faixa útil)			
			MF	UF	NF	OI
Leveduras e Fungos		$10^3 - 10^4$	■			
Células bacterianas		$300 - 10^4$	■	■		
Colóides		$100 - 10^3$	■	■	■	
Vírus		3 – 300		■	■	
Proteínas	$10^4 - 10^6$	2 – 10		■	■	
Polissacarídeos	$10^4 - 10^6$	2 – 10		■	■	
Enzimas	$10^4 - 10^6$	2 – 5		■	■	
Açúcares	200 - 400	0,8 – 1,0			■	■
Íons inorgânicos	10 - 100	0,2 – 0,4				■

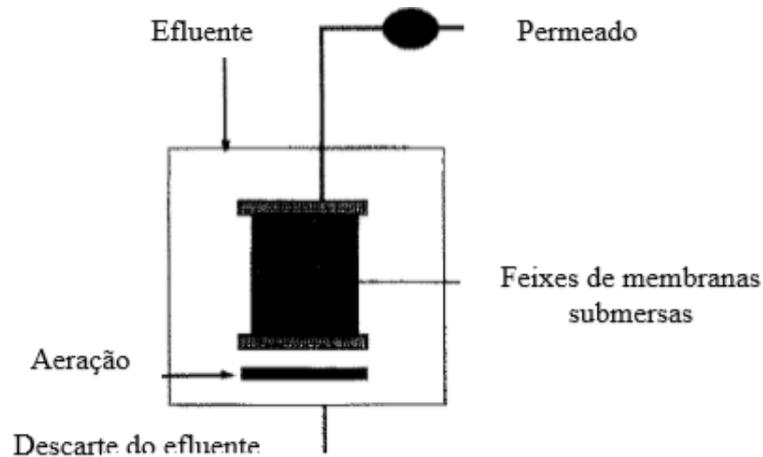
Fonte: Adaptado de Fane, 1994.

A seleção do tipo de membrana a ser escolhida para os diversos fins em que a tecnologia BRM pode ser aplicada, será descrita a seguir.

A microfiltração é empregada para filtrações de matérias em suspensão, cistos e ocistos de protozoários, algumas bactérias e vírus mostos fermentados, vinhos e cervejas além da esterilização de água, com força motriz de pressão menor que 2,0 bar, sob transporte convectivo tangencial (HABERT, BORGES, 2006; SCHNEIDER E TSUTUYA, 2001; METCALF e EDDY). A ultrafiltração é aplicada para purificação de proteínas e enzimas, recuperação de corantes e pigmentos, coloides, macromoléculas, vírus, e a maioria das bactérias e proteínas com força motriz de pressão de 2,0 - 10,0 bar (HABERT, BORGES, 2006; SCHNEIDER E TSUTUYA, 2001; METCALF e EDDY, 2007). A nanofiltração também é aplicada para purificação de enzimas e acoplada a biorreatores, moléculas pequenas, vírus, com força motriz de pressão de 5,0 a 40,0 bar. Por fim, a osmose reversa é bastante utilizada para fins de dessalinização de águas marinhas e salobras, concentração de antibióticos e de suco de frutas em escalas industriais, praticamente toda matéria orgânica, sob força motriz de pressão de 8,0 a 200,0 bar, com transporte difusivo.

A aplicação da tecnologia de membranas submersas para reatores, aeróbios ou anaeróbios, é conhecida como BRM e é bastante difundida em sistemas de tratamento de efluentes industriais e domésticos. As mais frequentemente empregadas são montadas por feixes de membranas de fibra oca e submersas no tanque de alimentação, dispostas em módulo, Figura 4. No sistema operacional o permeado é retirado por sucção por meio da despressurização do módulo da membrana, enquanto que o borbulhamento feito no reator serve para manter a oxigenação e é usado para controlar o “*foulling*” (entupimento) e as incrustações entre as fibras.

Figura 4. Sistema biorreator de membranas (MBR)



Fonte: FANE, 2002.

### 3.2. Aplicação da tecnologia por membranas

A viabilização da tecnologia de filtração em membranas nas estações de tratamento ainda continua sendo um desafio, devido ao custo de implantação e de manutenção do sistema. Considerando a relevância desta tecnologia é fundamental conhecer todos os fatores intervenientes na operação desses sistemas.

De modo geral, os módulos de membranas devem apresentar características que atendam aos requisitos estabelecidos para um bom desempenho do sistema, os principais requisitos são elevada área de filtração, facilidade de limpeza, baixo consumo de energia, simplicidade de manuseio, alta turbulência, baixa produção de lodo e baixo preço de aquisição (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001; GALLEGUILLOS, 2011).

Existem vários tipos e configurações de módulos de membrana sendo os mais comuns e utilizados os de placa plana e de fibra oca, esses dois são os mais empregados em sistemas de biorreatores de membrana submersa, existem ainda configurações em espiral e tubular (VIGNESWARAN et al., 2012; GALLEGUILLOS, 2011; MORORÓ, 2013).

Nas configurações de placa plana as membranas são paralelas, tem boa condição de escoamento, porém apresentam uma baixa razão entre a área superficial da membrana e o volume do módulo. Os módulos de fibra oca são formados por feixes

de membranas de pequeno diâmetro, condicionando ao sistema alta densidade volumétrica. A elevada relação entre a área da membrana e volume do módulo, somando a possibilidade de retrolavagem, dão às configurações de membrana de fibra oca vantagens na sua utilização, por serem mais compactas, utilizam melhor o espaço, reduzem a colmatação, conseqüentemente há uma redução dos custos, sendo a de fibra oca a mais utilizada em sistema de BRM (MORORÓ, 2013; SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001; JUDD; JEFFERSON, 2003).

### 3.3. Biorreatores a membranas (BRM)

Dentro do contexto que se insere as tecnologias avançadas de tratamento de efluentes, como os processos de separação por membranas (PSM), vale destacar a dos biorreatores a membrana (BRM). Esses reatores biológicos com biomassa em suspensão, assemelham-se muito ao sistema de lodos ativados, com a diferença que a separação de sólidos se dá por microfiltração ou ultrafiltração (METCALF *et al.*, 2003).

Segundo Provenzi (2005), o BRM consiste na união de um tratamento biológico, normalmente lodos ativados, a um processo de separação por membranas de micro ou ultrafiltração. Desta forma, biorreator à membrana é um processo híbrido que combina um processo biológico, geralmente aeróbio, a um processo físico de filtração por membranas.

O sistema BRM oferece vantagens em relação às tecnologias usuais, como sistema de lodo ativado, de tal forma que o efluente tratado, ou seja, o permeado, possui qualidade elevada, ausência de sólidos suspensos. Suas características são superiores, na maioria dos casos, àquelas obtidas por uma estação convencional de tratamento de efluentes (VIANA, 2004).

No entanto, o BRM apresenta problemas e limitações no seu uso, entre os principais fatores que causam estas limitações cita-se o *fouling*, polarização por concentração e compactação da membrana (MAESTRI, 2007; MENDRET, *et al.*, 2009). Estes problemas podem agir separadamente ou em conjunto, prejudicando a eficiência e implantação do sistema.

A operação econômica da tecnologia de membranas depende da capacidade de garantir um fluxo elevado na menor pressão de operação possível, por longos

períodos de tempo, sem necessidade de interrupções no sistema para limpeza e manutenção (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

Segundo Viana (2004), a compactação é um fenômeno físico que provoca queda no fluxo do permeado devido à deformação mecânica da membrana, estando vinculada à pressão aplicada e às suas características estruturais. Portanto, a compactação da membrana deve ser realizada antes da filtração propriamente dita, para evitar que este processo ocorra durante a operação e seja confundido com o *fouling*. Para compactar uma membrana é necessário utilizar uma pressão transmembrana (PTM) igual ou levemente superior à pressão de trabalho e deixar o sistema permeando água até atingir fluxo de permeado constante.

A polarização por concentração caracteriza-se pelo aumento da concentração de soluto na interface membrana/solução, gerando o retroespelhamento, que é a reflexão das partículas de volta em direção da qual elas vieram, ou seja, do soluto em direção à solução. Este fenômeno tende a aumentar a concentração do soluto na região próxima à interface membrana/solução, dificultando a filtração (PROVENZI, 2005). O *fouling*, ao contrário da polarização por concentração, geralmente é de natureza irreversível e dependente do tempo. Este fenômeno, também conhecido como incrustação ou colmatação, caracteriza-se pela deposição, adsorção e/ou acúmulo de partículas coloidais suspensas sobre a superfície ou no interior dos poros da membrana, incluindo interação química entre os solutos e a membrana (RÄDER, 2003).

Pelos fenômenos relatados, torna-se necessário estudar aqueles que provocam a queda no fluxo permeado, a fim de otimizar os parâmetros do processo, possibilitando uma operação eficaz. Diante de tal finalidade, faz-se necessário o planejamento adequado dos ensaios a serem realizados, aumentando a confiabilidade dos mesmos. Para aumentar a eficiência, diminuir os efeitos dos fenômenos que tendem a minimizar o fluxo do permeado, faz-se necessário um planejamento experimental de acordo com metodologias pré-estabelecidas.

O uso de coagulante químico aplicados à BRM's aeróbios resultaram em melhor sedimentabilidade do lodo, menor taxa de colmatação da membrana, e aumento na remoção de nitrogênio e fósforo (GUO et al., 2015; SONG; KIM; AHN, 2008). Contudo, apesar da grande eficiência na remoção de poluentes, a aplicação desta técnica tem sido limitada pelo aumento significativo da produção de lodo e por

utilizar reagentes químicos, os quais podem se apresentar como fonte de poluição secundária (TCHAMANGO et al., 2016).

Como alternativa aos processos de coagulação química convencional, a eletrocoagulação (EC) tem se destacado nos últimos anos, principalmente pela simplicidade operacional, alta confiabilidade, elevado desempenho na remoção de poluentes sem adição de produtos químicos, redução da quantidade de lodo gerado, e pela prevenção da transferência de íons indesejáveis para o efluente tratado (ŞENGİL; ÖZACAR, 2009; HASAN, 2014).

### **3.4. Eletrocoagulação**

Embora a eletrocoagulação tenha uma simplicidade operacional, é um processo complexo onde ocorre a combinação sequencial ou paralela de diversos mecanismos eletroquímicos, químicos e físicos, utilizando eletrodos metálicos para fornecer íons à uma solução (HAKIZIMANA et al., 2017). A tecnologia da EC tem sido aplicada no tratamento de diversos tipos de efluente por ser um método com baixo consumo de energia, eficiente na remoção de metais, cor, partículas coloidais, e poluentes inorgânicos solúveis, além de produzir menor quantidade de lodo em comparação com a coagulação convencional. (SAHU; MAZUMDAR; CHAUDHARI, 2014; SOUZA et al., 2016).

A EC ocorre em três etapas na formação de coagulantes pela oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício (ânodo); desestabilização dos contaminantes, partículas em suspensão e quebra de emulsão e a agregação das fases desestabilizadas com a formação de flocos.

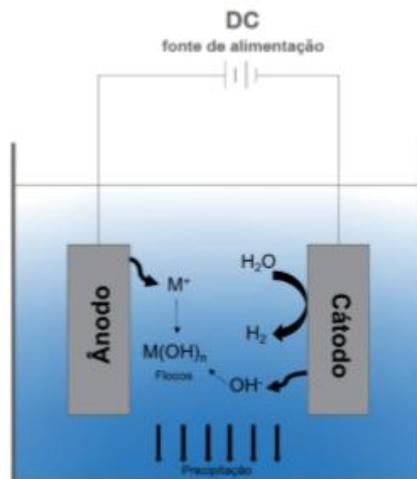
Diversos metais têm sido testados como eletrodos, dentre eles o alumínio, ferro, aço inoxidável, níquel, grafite e a platina (RUBACH; SAUR, 1997; SAHU; MAZUMDAR; CHAUDHARI, 2014).

Dentre estes, o alumínio, como ânodo de sacrifício, tem sido apontado o de maior eficiência, devido à maior área superficial dos hidróxidos gerados a partir do processo de eletrocoagulação, o que aumenta a capacidade de adsorção de compostos solúveis e a retenção de materiais particulados (LIN et al., 2005; ENSANO et al., 2016). Os mesmos autores citam como desvantagem do processo o consumo do ânodo de sacrifício, o qual necessita regularmente de substituição. Para o cátodo

é utilizado o aço inoxidável (VASUDEVAN; LAKSHMI; SOZHAN, 2010; BUKHARI, 2008).

Todo o processo se baseia unicamente na aplicação de uma corrente elétrica contínua (CC), na forma intermitente ou contínua entre os eletrodos que estão submersos na solução a ser tratada, causando a eletrólise da superfície e oxidação do ânodo metálico (M) para o seu cátion ( $M^+$ ), liberando íons livres para o meio. Já no cátodo ocorre a redução, ou a quebra, da molécula da água ( $H_2O$ ) liberando para o meio gás hidrogênio ( $H_2$ ) e hidroxilas ( $OH^-$ ) (HAKIZIMANA et al., 2017). Na Figura 5 estão esboçadas as reações eletroquímicas que ocorrem durante o processo de eletrocoagulação, estando descritas também nas equações 3.1 a 3.4, (SAHU; MAZUMDAR; CHAUDHARI, 2014).

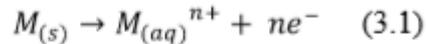
Figura 5. Reações que ocorrem durante a eletrocoagulação.



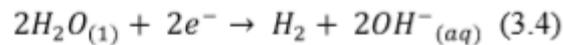
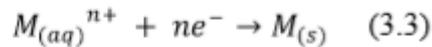
Fonte: Adaptado de MOUSSA (2017)

Equações. Reações ânodo e cátodo.

Reações no ânodo de sacrifício:



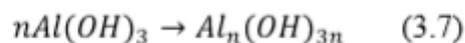
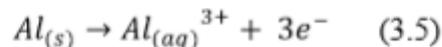
Reações no cátodo:



Quando usado ânodo de alumínio, ocorre a liberação de  $Al^{3+}$  para o meio, caracterizando a geração do agente coagulante *in situ*.

Os íons  $Al^{3+}$  e o  $OH^{-}$  gerados nas reações dos eletrodos, reagem entre si formando diferentes espécies monoméricas e poliméricas, as quais levam à formação do  $Al(OH)_3$ , conhecidos como flocos de varredura, que possuem consideráveis áreas superficiais, favorecendo a rápida adsorção de compostos orgânicos solúveis e coloidais. Em pH próximo à neutralidade são formados os compostos descritos nas equações 3.5 a 3.7, (MOLLAH et al., 2004; RUBACH; SAUR, 1997; HAKIZIMANA et al., 2017):

Equações. Formação dos compostos.



Destaca-se que os complexos catiônicos formados, são altamente eficazes, pela polaridade, na remoção de materiais orgânicos carregados negativamente, devido a sua elevada capacidade de neutralização das cargas (SAHU; MAZUMDAR; CHAUDHARI, 2014). Estes compostos com grande área superficial podem adsorver e capturar partículas coloidais e poluentes orgânicos solúveis, formando flocos que podem ser facilmente removidos do meio líquido por processos de separação de fases (MOLLAH et al., 2004).

Devido à oxidação da água, ocorre à quebra da molécula e são gerados radicais hidroxila ( $OH\bullet$ ), os quais podem reagir com diversos poluentes orgânicos

formando derivados desidrogenados ou hidroxilados (BOREA; NADDEO; BELGIORNO, 2016; GIWA; HASAN, 2015; HASAN; ELEKTOROWICZ; OLESZKIEWICZ, 2014).

Na superfície do catodo são geradas bolhas de hidrogênio, por ação física podem promover o arraste de sólidos na superfície da membrana, ajudando assim no tratamento. (GIWA; AHMED; HASAN, 2015).

No processo de eletrocoagulação em EBRM a corrente aplicada induz outros mecanismos que ajudam na degradação de poluentes e na minimização da deposição de partículas na superfície da membrana, entre esses mecanismos destaca-se a eletroforese e a eletrosmose (ENSANO et al., 2016). A eletroforese é um fenômeno em que o movimento das partículas carregadas em solução é influenciado pela aplicação de um campo elétrico, gerado entre dois eletrodos (catodo e ânodo), faz com que as partículas carregadas negativamente sejam direcionadas para o eletrodo de carga oposta, afastando-se da superfície da membrana. Já a eletrosmose, consiste na liberação de água do floco, com isso tem-se diminuição do diâmetro do floco, diminuindo o volume do lodo (IBEID; ELEKTOROWICZ; OLESZKIEWICZ, 2013a).

Desta forma, a eletrocoagulação aliada aos processos eletrocínéticos de eletrosmose, eletroforese e eletrocoagulação são capazes de diminuir a colmatação da membrana e aprimorar o fluxo de permeado por meio da melhoria da filtrabilidade do licor misto, além de degradar poluentes do meio.

### **3.5. Eletrobiorreator (EBRM)**

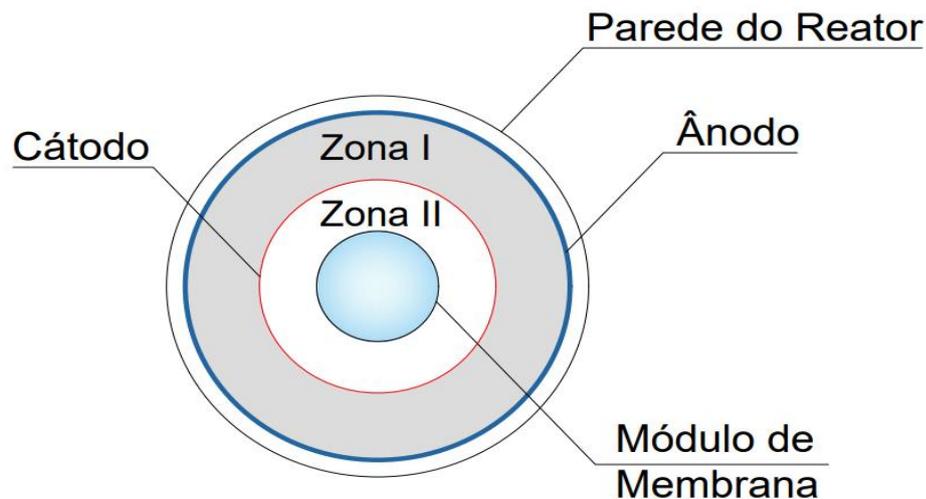
Várias abordagens têm sido tentadas para impedir a incrustação da membrana (LORHEMEN et al., 2017). No entanto, pode-se concluir que as tentativas de pesquisa sobre um método eficaz para reduzir a incrustação da membrana em um intervalo de tempo aceitável permanece um desafio. Em pesquisas recentes foi introduzido corrente contínua (CC) em BRM para o aumento da remoção de poluentes e redução de incrustação, baseando-se em um reator de câmara única que permite a aplicação simultânea de processos biológicos aeróbios, eletrocoagulação e separação por membranas (BANI-MELHEM e ELEKTOROWICZ, 2011; JIANG *et al.*, 2017).

Ibeid, Elecktorowicz e Oleszkiewicz (2015) em estudos comparativos entre EBRM e BRM convencional mostraram que, no eletrobiorreator a membrana (EBRM) ocorreu redução na resistência específica à filtração e menor taxa de colmatação da

membrana, destacando-se ainda que a aplicação de corrente elétrica na faixa de 15 a 35 A.m<sup>-2</sup> aprimora consideravelmente a filtrabilidade do licor misto.

O EBRM consiste basicamente em um reator, que possui dois eletrodos perfurados (cátodo e ânodo), conectados a uma fonte de corrente contínua (CC), imersos em torno de um módulo de membranas conforme Figura 6.

Figura 6. Representação esquemática de um EBRM circular: vista superior.



Fonte: Adaptado de Bani-Melhem e Elektorowicz (2011)

Verifica-se, pela Figura 8, que o sistema pode ser dividido em duas zonas: zona I que compreende o intervalo entre a parede interna do biorreator e o cátodo; e a zona II que fica localizada entre o cátodo e o módulo da membrana. A zona I é caracterizada pelo domínio dos processos eletroquímicos de biodegradação, enquanto na zona II ocorrem principalmente os processos de biodegradação e filtração por membrana (BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2011).

De acordo com Ensano et al., (2016), entre todas as reações e processos que ocorrem no reator, a eletrocoagulação é o processo eletroquímico mais importante que ocorre nos EBRM, todavia, os processos de eletroforese e eletrosmose, são processos auxiliares do desempenho do sistema. Devido à ocorrência destes processos, os EBRM apresentam diversas vantagens frente aos BRM convencionais, tais como: a melhoria das condições de desidratação do lodo; redução da área construída necessária; redução dos custos operacionais; possibilidade de remoção de nitrogênio, fósforo e matéria orgânica sem a necessidade de adição de produtos

químicos; e maior estabilidade operacional devido à redução da colmatação (LIU et al., 2013; BANIMELHEM; ELEKTOROWICZ, 2010; ZHANG et al., 2015; WEI; ELEKTOROWICZ; OLESZKIEWICZ, 2012; HASAN; ELEKTOROWICZ; OLESZKIEWICZ, 2012; TAFTI et al., 2015).

### **3.6. Aspectos operacionais do EBRM.**

#### **3.6.1 Densidade de corrente aplicada e modo de exposição.**

Em se tratando de parâmetros operacionais de grande importância, o tempo de exposição e a densidade de corrente aplicada são considerados os fatores de maior relevância no processo de eletrocoagulação, especialmente quando associados a reatores biológicos, como é o caso dos EBRM (IBEID; ELEKTOROWICZ; OLESZKIEWICZ, 2013).

Baixos tempos de exposição podem levar a diminuição da eficiência de remoção de poluentes, enquanto que tempos de exposição acima dos valores ótimos podem elevar a produção de lodo sem incremento nas eficiências de remoção (HASAN, 2011).

A exposição a CC (corrente contínua) exercida sobre a comunidade microbiana apresenta evolução distinta, com o aperfeiçoamento da riqueza e diversidade da comunidade microbiana. Um relativo aumento de gêneros funcionais podem ocorrer em EBRM, a atividade da maioria dos microrganismos poder ser promovida por estimulação elétrica de campo adequada, levando à melhoria do desempenho do tratamento (LIU et al., 2012).

As condições usualmente empregadas em processos de eletrocoagulação para o tratamento de efluentes encontram-se em uma faixa entre 10 a 150 A m<sup>-2</sup>. Densidades elevadas de corrente são necessárias para sistemas de flotação, enquanto que para processos de eletrocoagulação a densidade de corrente é baixa, (CHEN, 2004). Considerando os processos envolvidos, existe uma grande vantagem dos EBRM frente aos processos de eletrocoagulação tradicionais, considerando que a densidade de corrente utilizada em EBRM é baixa, tendo baixo consumo de energia e maior durabilidade dos eletrodos com menor desgaste pela exposição a corrente.

Autores recomendam a aplicação de densidades de corrente abaixo de 20 A.m<sup>-2</sup> e a relação do tempo ligado e desligado igual a 2, ou seja, duas vezes o tempo

desligado para tempo em funcionamento, para menor colmatação da membrana e maior eficiência de remoção de matéria orgânica. Ibeid, Elektorowicz e Oleszkiewicz (2013), por sua vez, recomendam que o tempo desligado seja de pelo menos três vezes o tempo ligado, para concentração de sólidos suspensos variando de 2000 a 3000 mg.L<sup>-1</sup>.

### 3.6.2. Taxa de aeração da membrana (TAM)

Como em todo processo de tratamento biológico a aeração encontra-se dentre as condições operacionais de grande importância na degradação aeróbia, é primordial para o provimento de oxigênio aos microrganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica e nutrientes, para manter os flocos em suspensão, colaborar na limpeza da membrana pela geração de fluxo cruzado ao longo da sua superfície, reduzindo a formação da torta, possibilitando aumento do fluxo do permeado (RAHIMI, *et al.*, 2011). A aeração no sistema EBRM, deve receber atenção pelo elevado consumo energético (WANG *et al.*, 2013; RAHIMI *et al.*, 2011).

O borbulhamento do ar no reator gera uma tensão perpendicular às fibras, e uma tensão de cisalhamento capaz de evitar a deposição de partículas de maiores dimensões na superfície da membrana, evitando a formação da torta, por outro lado, elevadas intensidades de aeração podem levar à quebra dos flocos em partículas coloidais e solúveis que acentuam a colmatação (MONSALVO *et al.*, 2015). Além disso, segundo Yan *et al.* (2015), a energia utilizada para a aeração é responsável por cerca de 30-50% do custo total de operação de um BRM. Assim, a utilização de uma aeração adequada e otimizada resulta no sucesso operacional do sistema.

Neste contexto, um parâmetro de grande importância é a demanda específica de aeração (SAD), também conhecida como taxa de aeração da membrana (TAM), que é o fluxo de ar necessário para promover o arraste das sujidades aderidas a membrana, promovendo a limpeza física da membrana. Este parâmetro pode ser expresso pelo fluxo de ar por unidade de área de membrana (m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>) ou por volume de permeado produzido (m<sup>3</sup> de ar.m<sup>-3</sup> de permeado) (HASAN, 2011).

O controle da TAM deve levar em consideração principalmente a adequada oxigenação da microbiota, a suspensão adequada da biomassa e a otimização do processo de aeração. Conforme Judd e Judd (2011), ainda não existem correlações exatas entre fluxo de permeado e taxa de aeração, para calcular com precisão o valor

adequado para a aeração. A TAM tem sido baseada nas experiências encontradas na literatura ou nos valores fornecidos pelos fabricantes das membranas (JUDD e JUDD, 2006), o autor relata ainda que para TAM em  $\text{m}^3$  de ar/ $\text{m}^3$  de permeado, valores entre 10 e 100 são frequentemente indicados pelos fabricantes para operação de BRMs.

### **3.6.3. Tempo de detenção hidráulica (TDH)**

O tempo de detenção hidráulica (TDH), é definido pelo tempo médio que o volume do líquido passa pelo reator. Dentro desta perspectiva, estudos têm sido realizados variando o TDH de 1,1 h (TRUSSEL et al., 2006) a 80 h (BELLI et al., 2012), sendo que a maior parte dos trabalhos são realizados com TDH na faixa de 10 a 40 h (GIWA et al., 2016; REBOLEIRO-RIVAS et al., 2016; BELLI et al., 2017).

Segundo Hong et al., (2012) o TDH é um fator de elevada importância que determina as características do licor misto, o qual determina a carga orgânica volumétrica aplicada e conseqüentemente a relação alimento/micro-organismo, A/M. Quanto menor o TDH maior será a carga orgânica aplicada e maior será a relação A/M, que levará a maior produção de polissacarídeos EPS e SMP pela biomassa, levando a maior tendência à colmatação das membranas.

Ibeid, Elektorowicz e Oleszkiewicz (2013) ao aumentar o TDH de 12 h para 24 h observaram uma redução no processo de colmatação da membrana, o que pode ser explicado pela maior concentração EPS e SMP no licor misto com TDH de 12 h. Observa-se que a literatura ainda apresenta contradições em relação ao TDH recomendado para a operação de BRM e pouca informação é encontrada quanto aos efeitos do TDH em EBRM.

Em se tratando de remoção de poluentes, Hasan (2014) operou um eletrobiorreator com TDH variando de 6 a 15 horas, obtendo resultados satisfatórios em todas as configurações. No entanto, o autor destacou que os melhores resultados com relação à remoção de DQO e nutrientes foram alcançados à medida que o TDH aumentou.

### 3.6.4. Idade do Lodo

A idade do lodo ( $\theta_c$ ) ou o tempo de retenção celular (TRC) é um parâmetro fundamental para a concepção e o funcionamento do sistema de lodo ativado. É definido como a massa de lodo contido no reator em relação ao lodo descartado por dia (METCALF; EDDY, 2016). Esse parâmetro está relacionado com a produção de lodo em excesso, o consumo de oxigênio, as eficiências de nitrificação e desnitrificação, bem como a eficiência de remoção biológica (ARTAN; ORHON, 2005; VON SPELRING, 2007). Elevados valores da idade do lodo no sistema também garantem uma maior remoção do substrato, pois a biomassa tem tempo suficiente para metabolizar praticamente toda a matéria orgânica dos efluentes (METCALF; EDDY, 2016). Contudo, favorece o aumento dos sólidos em suspensão do licor misto, na viscosidade do lodo e no acúmulo de produtos microbianos solúveis (SMP) (LIN et al., 2012; JIANG et al., 2008).

Da mesma forma tempos de detenção hidráulica reduzidos podem também trazer uma redução no desempenho do BRM, especificamente devido à baixa concentração de biomassa e ao aumento da concentração de EPS solúvel (MENG et al., 2009; LE-CLECH; CHEN; FANE, 2006).

Fraga et al., (2016) salientam que a concentração de sólidos (biomassa) é um dos principais parâmetros a ser monitorado nos BRM, devido aos impactos destes na permeabilidade da membrana e na eficiência de transferência de oxigênio, podendo influenciar nos custos do sistema. Geralmente os BRM's são operados à elevadas concentrações de sólidos suspensos no licor misto, possuindo assim inúmeros materiais incrustantes (FAN; ZHOU; HUSAIN, 2007).

Lodo ativado com  $\theta_c$  inferior a 20 dias são caracterizados pela proliferação de bactérias filamentosas (LIAO et al., 2006), implicando em uma má sedimentação do lodo, que pode comprometer a qualidade do efluente tratado (CHON, 2005; SCHULER e JANG, 2007).

Para a definição da idade do lodo a ser adotada em um determinado sistema deve-se considerar as características do efluente, bem como a necessidade de remoção de nutrientes. Com esses fatores definidos, diferentes idades do lodo podem ser adotadas (VON SPERLING, 2007; METCALF; EDDY, 2016).

### **3.6.5. Substâncias poliméricas extracelulares (EPS) e produtos microbianos solúveis (SMP)**

Segundo Sheng et al. (2010), as substâncias poliméricas extracelulares (EPS), do inglês Extracellular Polymeric Substances), secretadas pelas bactérias com a finalidade de aumentar a sua chance de sobrevivência em um determinado meio, são compostas por polissacarídeos, proteínas, lipídeos e ácidos nucleicos, que podem estar presentes fora das células ou no interior dos agregados microbianos.

As EPS são caracterizadas pela extensa área superficial, dando maior estabilidade aos flocos e protegendo as células bacterianas de influências externas. Desta forma, os autores destacam que os EPS's afetam significativamente a colmatação da membrana a partir da influência sobre as características físico-químicas dos flocos do licor misto. Algumas das propriedades influenciadas pelos EPS's são a hidrofobicidade, adesão, sedimentação, floculação e desidratação. Meng et al. (2009) salientam que o EPS mantém os flocos mais firmes na membrana, dificultando a sua remoção pela aeração.

As substâncias poliméricas solúveis (SMP) presentes em suspensão no licor misto são consideradas como produtos microbianos solúveis (SMP), sendo que o EPS solúvel é considerado o mesmo que SMP.

Lin et al. (2014) afirmam que os EPS e SMP são considerados a principal causa do processo de colmatação da membrana, e a produção desses compostos pode ser afetada pelas características do afluente, aditivos e pelas condições operacionais.

### **3.6.6. Pressão transmembrana (PTM) e fluxo de permeado.**

Nos processos de separação por membrana os elementos de maior importância, que devem ser entendidos, controlados e monitorados são: pressão transmembrana, fluxo do permeado, resistência e a permeabilidade. De acordo com Park, Cheng e Lee (2015) a pressão transmembrana (PTM) é definida como a diferença de pressão entre o interior e o exterior da membrana, gerada por uma bomba no exterior da membrana de modo a promover a retirada do permeado, a PTM é gerada pela bomba para retirada do permeado por sucção, pressão negativa, portanto, quanto maior a pressão negativa aplicada ao sistema, maior será o fluxo do

permeado, até certo ponto, a partir do qual o fluxo torna-se independente da pressão devido ao processo de colmatação.

O fluxo de permeado é a vazão que passa em uma unidade de área por uma unidade de tempo. Já a resistência da membrana é o inverso da permeabilidade, estando relacionada com o tipo de material da membrana, com os fenômenos de formação de torta e colmatação, e com a viscosidade do permeado (JUDD; JUDD, 2011).

Bachin, Aimar e Field (2006) afirmam em seus estudos que o sistema de filtração por membranas deve ser operado com baixas pressões, de modo a manter o fluxo de permeado mais estável. BRM submersos são geralmente operados com fluxos de permeado variando entre 5,0 e 25,0 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, que resultam em pressões transmembrana próximas a 0,5 bar (LECLECH; CHEN; FANE, 2006).

### **3.6.7. Fluxo crítico**

Definido por Field et al., (1995) são os valores de fluxo abaixo do qual não é observada deposição de partículas na superfície da membrana, ou seja, quando sistema BRM é operado abaixo do fluxo crítico, o processo de colmatação da membrana é reduzido.

Para a determinação do fluxo crítico geralmente são utilizados os métodos *flux-step* ou *pressure-step*. No método *flux-step* o fluxo é mantido constante enquanto observa-se a PTM, enquanto que no *pressure-step* mantém-se a PTM constante e observa-se o fluxo do permeado. Em decorrência da maior facilidade de controle do fluxo, o método *flux-step* é o mais comumente utilizado (VAN DER MAREL *et al.*, 2009). O método *flux-step* consiste no monitoramento da PTM enquanto o fluxo de filtração é gradativamente aumentado. Cada incremento de fluxo é mantido por uma duração fixa, proporcionando uma PTM estável nos fluxos baixos e uma taxa de aumento cada vez maior de PTM em fluxos mais altos. Esse método define o fluxo mais alto no qual a PTM permanece estável, ou seja, aquele fluxo em que a PTM não mais se estabilizar após novo incremento, é considerado o fluxo crítico (JUDD; JUDD, 2011).

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

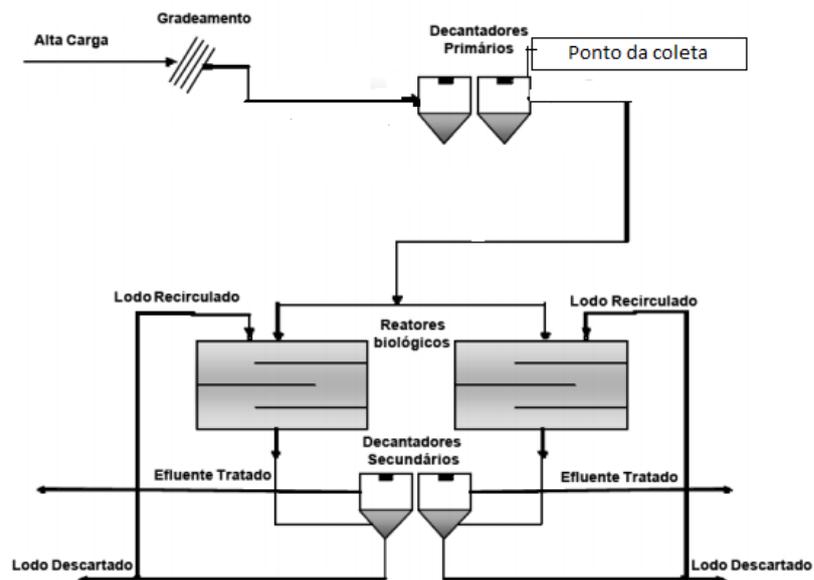
Na indústria, o tratamento dos efluentes é realizado por um sistema de lodos ativados convencional (Figura 7). A ETE é dividida em três etapas, a saber:

Pré-tratamento - Remoção de sólidos grosseiros, flutuantes e areia, por grades e desarenadores, respectivamente.

Tratamento primário – Remoção de sólidos em suspensão e flutuantes, bem como parcela da matéria orgânica em suspensão, por meio de decantadores primários.

Tratamento secundário - Remoção da matéria orgânica em reatores biológicos (tanque de aeração) com posterior separação da biomassa em decantadores secundários.

Figura 7. Fluxograma simplificado do tratamento de efluentes de fábrica de papel.



Fonte: adaptada de Rabelo (2005).

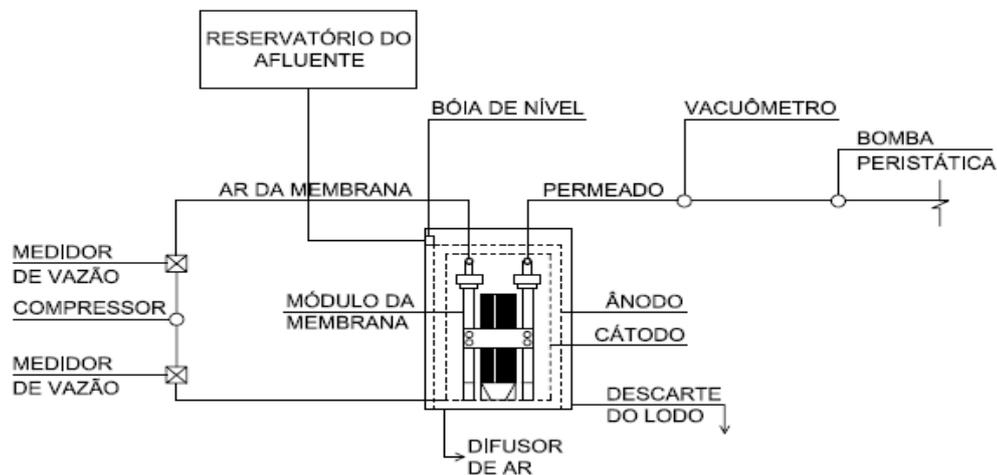
A Figura 9 é um esquema genérico de tratamento de efluentes de indústria de papel, não se trata especificamente do tratamento utilizado pela indústria referida no presente estudo.

A pesquisa foi desenvolvida no campus de Irati da Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO), no laboratório de Saneamento Ambiental e Qualidade da Água do Departamento de Engenharia Ambiental. Os experimentos e análises foram divididos em ensaios preliminares e de operação do BRM e EBRM.

#### 4.1. Confeção da unidade experimental

A unidade experimental, é composta por um tanque retangular construído em acrílico, com volume total de 60,0 L e volume útil de 57,0 L, e com as seguintes dimensões: 40,0 cm de comprimento, 35,0 cm de largura, e 47,0 cm de altura. No centro do reator foi instalado um módulo de membrana de microfiltração do tipo submersa, Figura 8.

Figura 8. Fluxograma esquemático da unidade experimental.



Fonte: O autor (2019).

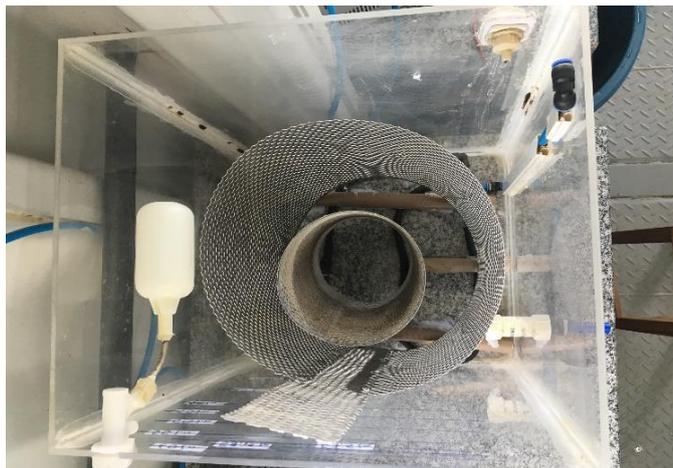
Durante o período em que a eletrocoagulação foi aplicada, foram instalados dois eletrodos cilíndricos (ânodo e cátodo), cada um com espessura de 1 mm, envolto ao módulo da membrana. O cátodo, composto de uma chapa de aço inoxidável com perfuração de 45% da superfície, foi fixado a 5,0 cm do módulo de membrana. O ânodo, constituído de uma chapa de alumínio com perfuração de 45% da superfície, foi instalado a 5,0 cm do cátodo. Para a promoção da eletrocoagulação, introduzia-se corrente elétrica ao sistema, por meio da conexão dos eletrodos a uma fonte de alimentação de corrente contínua ajustável (Minipa MPS-3005), com variação de 0 a 5 A e tensão de 0 a 30 V.

O sistema de aeração foi alimentado por um compressor de ar. O controle da vazão era feito por rotômetros, no qual se ajustava de forma independente a vazão de ar introduzido diretamente na membrana, visando à minimização da colmatação, e a vazão para os difusores localizados na base do reator (mangueira porosa), destinados ao fornecimento de oxigênio ao processo biológico.

A alimentação do sistema foi feita por gravidade, controlada por bóia de nível a qual se mantém constante no sistema. A retirada do permeado, por sua vez foi realizada através de uma bomba peristáltica digital (MILAN BPD/2), possibilitando a operação com vazão de entrada e saída constante. Acoplado à tubulação de saída do permeado, estava um sensor de pressão conectado a um vacuômetro digital, que permitia o acesso contínuo dos valores de pressão na membrana. O sistema era dotado ainda de uma placa de Arduino, que possibilitou a automação do modo de exposição à corrente elétrica e do funcionamento da bomba peristáltica, responsável pela retirada do permeado.

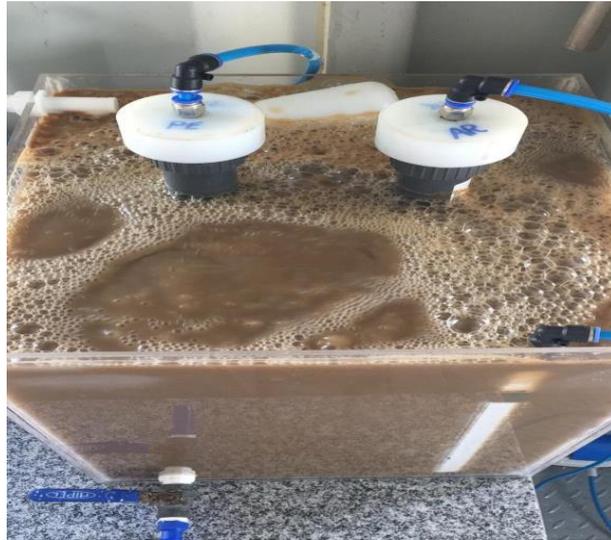
A seguir são apresentadas algumas imagens (Figuras 9,10,11,12 e 13) da unidade experimental utilizada na presente pesquisa, em que se pode visualizar o reator com os eletrodos, o painel de controle e placa de Arduino, o módulo de membranas, e os rotômetros para controle de ar.

Figura 9. Vista superior do reator antes do início da operação.



Fonte: o autor (2019).

Figura 10. Vista superior do reator em operação.



Fonte: O autor (2019).

Figura 11. Reator vista lateral do reator antes do início da operação.



Fonte: O autor (2019)

Figura 12. Painel de controle de automação.



Fonte: O autor (2019).

Figura 13. Módulo de membrana utilizado no estudo.



Fonte: O autor (2019).

#### 4.2. Caracterização das membranas

O módulo de membrana utilizadas no trabalho são fabricadas pela Empresa Koch Membrane Systems®. São membranas de ampla aplicação industrial em sistemas de limpezas, e também muito utilizadas em pesquisas na retenção de sólidos dissolvidos e particulados. Quanto à morfologia, são porosas assimétricas e o seu material constituinte é fluoreto de polivinilideno (PVDF).

O módulo de membrana de fibra oca utilizado tem as seguintes dimensões: altura de 0,37 m; diâmetro de 0,26 m com tamanho médio dos poros ou diâmetro de corte de  $3,0 \times 10^{-8}$  m, e área útil de permeação de 0,5 m<sup>2</sup>.

### **4.3. Ensaios preliminares**

Antes da partida do reator, foram realizados os seguintes ensaios preliminares: determinação da taxa de aeração da membrana; determinação do tempo de mistura e determinação do coeficiente de transferência de oxigênio (KLa). A seguir são descritos cada um dos referidos ensaios.

### **4.4. Definição das condições operacionais**

Buscou-se nesses ensaios determinar as melhores condições hidrodinâmicas de operação do reator, sendo o experimento dividido em 3 etapas:

- a) Determinação da taxa de aeração na membrana (TAM) por meio do coeficiente de transferência de oxigênio e do tempo de mistura do reator, buscando-se um melhor controle da colmatação da membrana;
- b) Determinação do fluxo crítico da membrana, visando o melhor desempenho e estabilidade do sistema;
- c) Determinação da permeabilidade hidráulica da membrana e da atividade biológica do inóculo.

#### **4.4.1. Determinação do Tempo de Mistura**

O tempo de mistura do reator, necessário para que uma substância se distribua de forma homogênea, foi determinado através da adição de um pulso de um traçador salino (NaCl), estímulo e resposta, e posteriormente realizou-se o monitoramento da condutividade da solução.

A partir dos ensaios de tempo de mistura e do coeficiente de transferência de oxigênio foi possível determinar a TAM. Para a determinação do tempo de mistura do

reator, foram testadas 4 taxas de aeração. Primeiramente foi elaborada uma curva de calibração que correlaciona a concentração de NaCl e a condutividade da solução. O procedimento consiste em utilizar uma curva de calibração, que permite correlacionar a condutividade com a concentração do traçador.

Para realização do ensaio, o reator foi inoculado com 57 L de água de torneira e os sistemas de aeração, de fundo e da membrana, foram acionados. Em seguida, adicionou-se um pulso com concentração conhecida do traçador salino na parte superior do reator, e monitorou-se a condutividade na parte inferior do mesmo, onde foi instalado a sonda do condutivímetro (BATTISTELLI,2016).

#### **4.4.2. Coeficiente de transferência de oxigênio (KLa)**

Para determinação do coeficiente de transferência de oxigênio (KLa), completou-se o reator com 57 L de água de torneira e foi adicionado sulfito de sódio ( $0,16 \text{ gL}^{-1}$ ) e cloreto de cobalto como catalisador ( $2 \text{ mgL}^{-1}$ ) de modo que o OD no tanque atingisse o valor de  $0,00 \text{ mgL}^{-1}$ . Em seguida, os sistemas de aeração do reator foram ligados, e a concentração de OD monitorada com auxílio de um oxímetro, até que a saturação fosse atingida.

O valor de KLa pode então ser calculado através da Equação (1) (PUSKEILER; WEUSTER-BOTZ, 2005).

$$\ln(C^*-C) = KLa.t \text{ Equação 1}$$

onde:

$C^*$  = concentração de saturação de OD ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C$  = concentração de OD do meio líquido ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$t$  = tempo (horas)

KLa = coeficiente de transferência de oxigênio

#### **4.4.3. Determinação do fluxo crítico**

O reator foi inoculado com licor misto, em seguida, o sistema de aeração foi acionado de acordo com as condições otimizadas e procedeu-se filtração sob fluxo

constante de  $3,6 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  durante 1 hora, a fim de realizar a compactação das membranas. Posteriormente, foram testados sequencialmente cinco diferentes fluxos (3,6; 4,85; 7,2; 10,9;  $14,5 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ), durante 8 minutos para cada fluxo aplicado. A PTM foi monitorada continuamente utilizando-se um vacuômetro digital (VDR 920).

#### **4.4.4. Determinação das características iniciais da membrana e do inóculo**

Constituiu-se nos ensaios realizados para determinação da permeabilidade hidráulica da membrana e na caracterização do inóculo utilizado para dar a partida no reator, utilizando-se a técnica de respirometria. Os referidos ensaios são aplicados visando a observação nas mudanças da permeabilidade da membrana e nas características do inóculo, ensaios realizados também no final de cada estratégia operacional.

#### **4.4.5. Permeabilidade hidráulica**

A permeabilidade hidráulica da membrana foi determinada pelo método de monitoramento da PTM, enquanto o fluxo é aumentado gradativamente. Para o ensaio, o módulo foi submetido à filtração, com água de torneira, sob fluxo constante por um período de 1 hora, a fim de realizar a compactação da membrana. Após, ajustou-se o fluxo para um valor inicial baixo, que foi gradualmente aumentado enquanto a PTM era monitorada. A PTM foi monitorada durante 8 minutos para cada fluxo de filtração testado. O valor da permeabilidade hidráulica da membrana (em  $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ ) foi obtido a partir do coeficiente angular da reta do gráfico que relaciona o fluxo aplicado e a PTM monitorada.

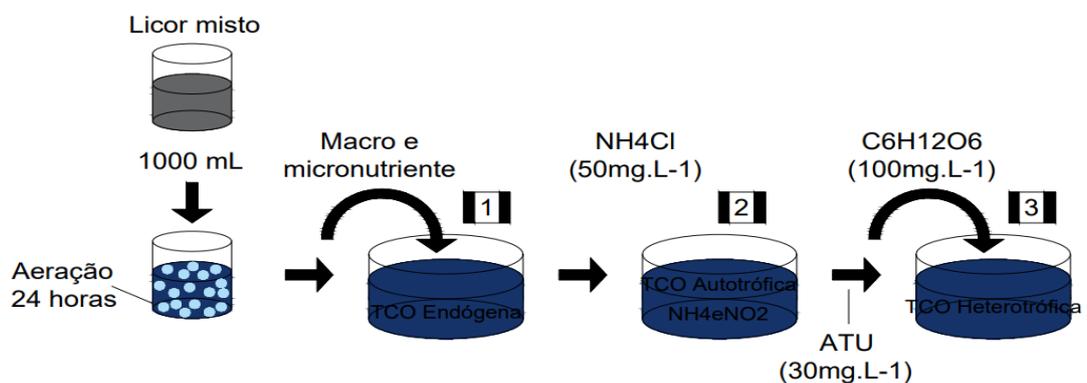
#### **4.4.6. Respirometria**

O método consiste no monitoramento da concentração de oxigênio dissolvido (OD) do lodo, submetido à aeração durante um período de tempo até atingir a saturação. Em determinado momento a aeração é interrompida, com isso a concentração de OD tende a diminuir, devido ao consumo de oxigênio pelas bactérias, até atingir um determinado valor ( $2 \text{ mg.L}^{-1}$ ), onde ativa-se novamente a aeração (SCHMIDELL, 2001). Portanto, durante os ensaios de respirometria a concentração de OD no licor misto fica oscilando de um valor máximo a um valor mínimo, sendo

estes pré-estabelecidos. O procedimento utilizado nos testes baseou-se na metodologia proposta por Wolff et al. (2003). Desta forma, o consumo de OD foi mensurado em três condições distintas, visando a obtenção de:

- a) Consumo endógeno (TCO Endógena): consiste na energia necessária para garantir as funções celulares; ausência de substrato;
- b) Consumo exógeno autotrófico (TCO Autotrófica): trata-se do consumo de OD para a metabolização de substratos específicos às bactérias autotróficas (compostos nitrogenados,  $N-NH^4$ ). Foi avaliado o decaimento do OD durante o processo de nitrificação: consumo de OD para a oxidação da amônia ( $TCONH_4$ );
- c) Consumo exógeno heterotrófico (TCO Heterotrófica): refere-se ao consumo de OD após a adição de substrato (fonte de carbono) para as bactérias heterotróficas. Para a execução do ensaio é necessário que a atividade microbiológica esteja estabilizada (fase endógena). Assim sendo, inicialmente coletou-se 1000 mL de licor misto, que foram submetidos a aeração constante por um período de 24 horas, sem adição de substrato exógeno, visando a degradação de eventual presença de matéria orgânica e nutrientes. O restante da amostra foi submetido a aeração, que ficou ligada até que o OD atingisse seu ponto de saturação, e então desligou-se a aeração, até que o OD atingisse  $2 \text{ mgL}^{-1}$ . Para a determinação da TCO endógena foi adicionado um pulso da solução de macro e micronutrientes ao licor misto, enquanto que para a determinação da TCO autotrófica e TCO heterotrófica, adicionou-se  $NH_4Cl$  e glicose, respectivamente. Na última etapa (3) foi adicionado ainda um inibidor de nitrificação (ATU). A sequência de procedimentos para a determinação das TCOs está esquematizada na Figura 14.

Figura 14. Representação esquemática para a determinação das TCOs.



Fonte: O autor (2019).

As amostras foram introduzidas em um respirômetro, equipado com sonda de oxigênio dissolvido, pHmetro, agitador magnético e sistema de aeração, e submetidas a aeração e agitação constante. Durante todo o ensaio a temperatura do licor misto foi mantida entre 20 e 25°C e o pH entre 7,0 e 7,5, adicionando-se solução básica (NaOH) ou ácida (HCl) se necessário. Os valores obtidos de OD ( $\text{mgL}^{-1}$ ) foram plotados graficamente, em função do tempo (minutos), e as velocidades de consumo de OD de cada etapa foram obtidas a partir do coeficiente angular da reta de melhor ajuste. O comportamento da TCO ( $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ), expressa na forma de gráfico, dá a indicação de como a biomassa presente no licor misto está respondendo a cada condição avaliada.

#### **4.5. Operação do BRM e EBRM**

A operação do BRM e EBRM ocorreu em escala piloto e fluxo contínuo por 60 dias em cada estratégia sob condições pré-definidas, a operação foi definida em duas etapas:

Etapa 1 (**E1**): período em que o reator foi operado como um BRM convencional, portanto sem a aplicação de eletrocoagulação. Essa etapa foi utilizada como período controle para fins de comparação com a etapa subsequente.

Etapa 2 (**E2**): período no qual o reator foi exposto a eletrocoagulação, com densidade de corrente elétrica de  $10 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , operando assim como um eletrobiorreator a membrana.

Salienta-se que todos os demais parâmetros vinculados a operação do reator foram mantidos constantes durante as duas etapas, com exceção apenas à aplicação da eletrocoagulação.

##### **4.5.1. Estratégias operacionais**

A estratégia operacional de aplicação de corrente elétrica no sistema EBRM pode auxiliar na redução da colmatação da membrana na remoção de matéria

orgânica e nutrientes do efluente. O período total de operação do sistema foi de 120 dias, sendo estes divididos em duas estratégias operacionais, Quadro 2.

Quadro 2 . Estratégias de operação.

Etapa	Estratégia operacional	DCE(A.m <sup>-2</sup> )	Campo Elétrico (V.cm <sup>-1</sup> )	Duração(dias)	Período (dias)
1	E1	--	--	60	1-63
2	E2	10	0,76	60	64-120

DCE = Densidade da corrente elétrica

Fonte: O autor (2019)

Durante todo o período de monitoramento do sistema, o reator foi operado em fluxo contínuo, porém o modo de filtração aplicado foi intermitente, permitindo o relaxamento da membrana, a cada 8 minutos de filtração e 1 minuto sem filtração (JUDD; JUDD, 2006; WU et al., 2008), a bomba peristáltica era controlada pela placa de Arduino.

Com relação à idade do lodo, o reator foi operado com idade de 20 dias, com descartes diários de 2,85 litros de lodo do reator.

O tempo de detenção hidráulica aplicado foi de 20 horas em todo período de operação, estando este dentro da faixa de TDH da literatura para a operação de biorreatores a membrana (HASAN, 2014; GIWA *et al.*, 2016). O TDH foi calculado dividindo-se o volume útil do reator, 57 litros, pela vazão de saída do permeado, 2,85 l h<sup>-1</sup>.

O modo e o tempo de exposição da corrente contínua, foram baseados nos estudos de Ibeid, Elektorowicz e Oleszkiewicz (2017), operando-se o reator em modo de exposição intermitente e tempo de exposição de 5 minutos ligado e 20 minutos desligado (relação ligado/desligado igual a 4).

Durante o período de operação do reator a temperatura foi mantida entre 20 e 25°C, controlado com ajuda de climatizadores instalados no laboratório, o pH do licor misto se manteve entre 7,2 e 8,0 sem adição de produtos de correção de pH.

#### 4.6.2. Inoculação e alimentação do reator

O efluente utilizado ao longo da pesquisa foi gentilmente cedido por uma indústria de papel da cidade de Mallet-PR, sendo as amostras coletadas na saída dos

decantadores primários antes dos reatores biológicos. Após a coleta, este foi armazenado em duas bombonas de 1000 L cada.

Para dar início à operação do sistema, o reator foi inoculado com lodo proveniente ETE da indústria em que foram coletadas as amostras de efluente. Antecedendo o período de operação, o lodo foi aclimatado por 3 semanas, para após esse período dar início a coleta de dados para o presente trabalho.

Após a inoculação, o reator foi alimentado com efluente real da indústria de papel, o qual era coletado mensalmente e armazenado em dois reservatórios com capacidade de 1000 litros cada. A partir dos reservatórios, o efluente era encaminhado para uma caixa acima do nível do reator, o qual era alimentado por gravidade, e controlado por bóia de nível.

#### **4.6.3. Procedimento de limpeza da membrana**

A limpeza da membrana foi conduzida ao final de cada estratégia operacional, visando remover materiais acumulados. Este procedimento foi empregado para assegurar as mesmas condições operacionais para cada estratégia, e foi realizado de acordo com as recomendações do fabricante. Antes de iniciar a limpeza química, foi feita retirada de partículas aderidas com uso de água de torneira, em seguida, a membrana foi submetida a limpeza química, utilizando-se hipoclorito de sódio com concentração  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  por período de 1 hora. No final da operação de limpeza a membrana foi submetida a filtração com água de torneira para remoção do residual de hipoclorito de sódio.

#### **4.6.4. Monitoramento do sistema**

O monitoramento da unidade experimental era realizado em três pontos distintos:

**Ponto 1** – Reservatório de esgoto para alimentação (afluente);

**Ponto 2** – Tanque de aeração (licor misto);

**Ponto 3** – Reservatório de permeado (efluente).

No quadro 3 estão apresentados os parâmetros analisados em cada ponto de coleta.

Quadro 3. Pontos de coleta e respectivas análises realizadas.

Pontos de coleta	Análises realizadas
1) Reservatório de afluente (licor bruto)	DQO <sub>s</sub> , Fenóis totais, P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , pH, cor verdadeira e turbidez.
2) Tanque de aeração (licor misto)	DQO <sub>s</sub> , Fenóis totais, N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , EPS, SMP, SSV, SST, temperatura, pH e OD
3) Permeado	DQO, Fenóis totais, P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , pH, cor verdadeira e turbidez.

EPS= substância polimérica extracelular SMP= substância microbiana solúvel SSV= sólidos suspensos voláteis SST= sólidos suspensos totais OD = oxigênio dissolvido

Fonte: O autor (2019).

As amostras coletadas no ponto 2 foram previamente filtradas para posterior análises laboratoriais de DQO, fenóis, nitrogênio e fósforo.

#### 4.6.5. Métodos analíticos

A avaliação, o monitoramento e o desempenho de cada estratégia foram realizadas por meio da análise dos seguintes parâmetros: Demanda química de oxigênio ( DQO), Fenóis total, Nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), Fósforo (P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), sólidos (SSV, SST), pH, Oxigênio dissolvido (OD), cor verdadeira, turbidez, temperatura e PTM.

Os parâmetros OD, e temperatura foram medidas diretamente no reator, utilizando-se sondas, enquanto que a PTM era monitorada a partir de um vacuômetro à linha do permeado. Para os demais parâmetros, procedia-se a coleta de amostras para posteriores análises laboratoriais. No quadro 4 estão descritas as análises e a respectiva técnica utilizada, realizadas duas vezes por semana.

Quadro 4. Frequência de amostragem e técnicas utilizadas na determinação.

Parâmetro	Técnica
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	(5220-A) Método colorimétrico (APHA, 2017) e leitura em espectrofotômetro UV-Vis HACH DR 6000
Fosfato P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	(4500-P) Método colorimétrico do ácido ascórbico (APHA, 2017) e leitura em espectrofotômetro UVVis HACH DR 6000

Fenóis	Calorimetria e redução do Folin (APHA,2017)
Nitrogênio Amoniacal N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	Método colorimétrico de Nessler (VOGEL, 1992) e leitura em espectrofotômetro UV-Vis HACH DR 6000
SST e SSV (mgL <sup>-1</sup> )	(2540) Método gravimétrico (APHA, 2017)
pH	(4500-H+ B) Método potenciométrico de eletrodo combinado (APHA, 1999) e leitura em pHmetro PHS-38
OD (mg.L <sup>-1</sup> )	Oxímetro, leitura com sonda Orion 081010MD.
Cor verdadeira (uC)	(2120 C) Método espectrofotométrico (APHA, 2017) e leitura em espectrofotômetro UV-Vis HACH DR 6000
Turbidez (UNT)	(2130 B) Nefelometria (APHA, 2017) e leitura em turbidímetro HACH 2100Q
Temperatura (°C)	(2550) Método termométrico com filamento de mercúrio (APHA, 2017)
PTM (bar)	Diferença de pressão (vacuômetro)

SSV= sólidos solúveis voláteis SST= sólidos solúveis totais OD = oxigênio dissolvido PTM= pressão transmembrana

Fonte: O autor (2019)

Além das análises apresentadas no quadro 4, outras análises complementares, descritas nos tópicos subsequentes, foram feitas para avaliar a influência do processo de eletrocoagulação na modificação das características do licor misto, e no potencial de incrustação do licor misto, respirometria, a cada mês de operação, determinação semanal de EPS e SMP, microscopia óptica a cada 15 dias.

#### 4.6.6. Avaliação das características da biomassa

A biomassa do licor misto no sistema foi avaliada quanto ao crescimento, composição e atividade. A taxa de crescimento, conhecida como coeficiente de produção celular (Yobs), foi calculada por meio da regressão linear entre a massa acumulada de SSV gerada e a massa acumulada de DQO consumida (Chon et al., 2011).

A atividade microbiana foi determinada a partir da taxa de consumo de oxigênio (TCO) via bactérias autotróficas e heterotróficas (ensaio de respirometria), descrito no tópico 4.4.6. Já a composição da microfauna do licor misto foi identificada por meio de microscopia óptica.

#### **4.6.7. Velocidade média de colmatação da membrana**

A velocidade média de colmatação foi calculada para cada estratégia (E1 e E2): utilizando-se os valores diários de pressão transmembrana, a cada 5 dias aproximadamente, subtraindo-se o valor inicial (primeiro dia) do valor final (último dia), e dividindo-se pelo número de dias, encontrando assim a velocidade de colmatação para aquele determinado período. Ao final das estratégias calculou-se a média das velocidades, encontrando a velocidade média de colmatação para cada estratégia.

#### **4.6.8. Determinação de EPS e SMP**

Para a determinação da concentração de SMP e EPS presente no licor misto utilizou-se o método de quantificação de proteínas e polissacarídeos contidos tanto no SMP quanto no EPS. Para a análise dos polissacarídeos seguiu-se o protocolo proposto por Dubois et al. (1956), com a utilização de glicose para curva padrão, e baseando-se na formação de um composto amarelo devido ao contato da solução de ácido sulfúrico com os fenóis.

Já para análise das proteínas foi adotado o método descrito por Lowry et al. (1951), que utiliza albumina de soro bovino para elaboração da curva padrão, e se baseia na formação de um complexo azul devido ao contato das ligações peptídicas e as curvas de sais com o reagente *Folin*.

Para o SMP, as amostras coletadas semanalmente foram submetidas a centrifugação a 4000 RPM por 15 minutos, o sobrenadante foi filtrado em membrana de acetato de celulose de poro de 0,45  $\mu\text{m}$  e congelado para análise posterior (3 ml).

Enquanto para o EPS, que está aderido aos flocos biológicos, foi necessário a extração para posterior filtração. Assim sendo, procedeu-se com a ressuspensão do lodo sedimentado após o processo de centrifugação. Para tanto, utilizou-se uma solução de NaCl a 0,05% e aquecido a 60°C por 30 minutos. Em seguida, a solução era submetida novamente a centrifugação. O sobrenadante era filtrado em membrana

de acetato de celulose de poro de 0,45  $\mu\text{m}$  e o permeado (3 ml) congelado para análise posterior. As análises tanto de proteínas quanto de polissacarídeos foram mensuradas por meio de um espectrofotômetro.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

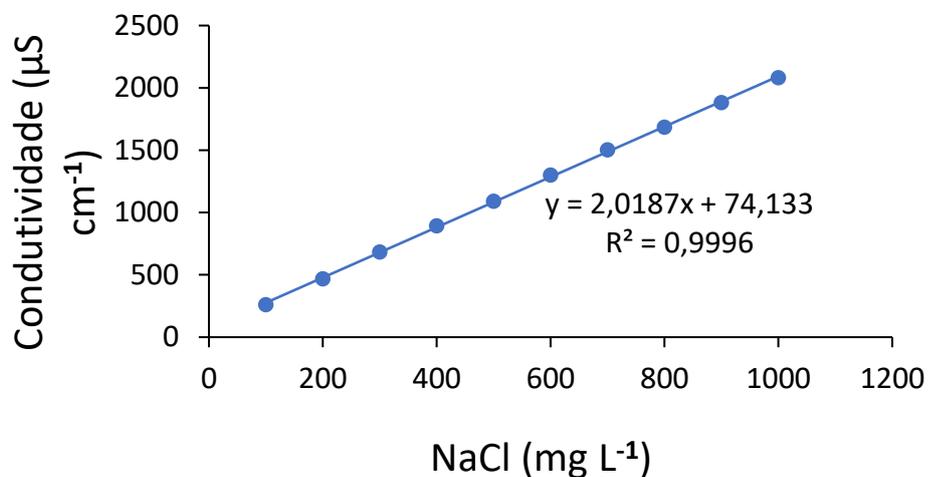
### 5.1. Ensaio preliminares para determinação das condições operacionais do reator

Os ensaios preliminares objetivaram determinar as condições operacionais do reator, quanto à taxa de aeração, determinação do fluxo crítico e a permeabilidade hidráulica da membrana.

#### 5.1.1. Determinação da Taxa de Aeração da Membrana (TAM)

A escolha da taxa de aeração da membrana se deu a partir dos ensaios de tempo de mistura e de coeficiente de transferência de oxigênio. Para a determinação do tempo de mistura do reator, para as diferentes taxas de aeração testadas, primeiramente foi elaborada uma curva de calibração que correlaciona a concentração de NaCl e a condutividade da solução (Figura 15).

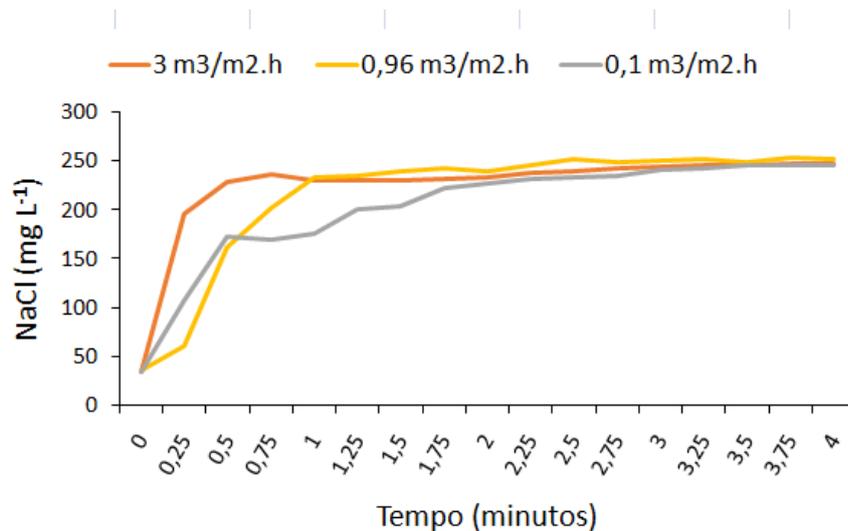
Figura 15. Curva de calibração para determinação do tempo de mistura do reator.



Fonte: O autor (2019).

Como na curva de calibração o valor de  $R^2$  teve um valor muito próximo a 1, pode-se correlacionar a concentração de NaCl com a condutividade da solução do reator, por meio da medição desta ao longo do tempo, e assim determinar o tempo necessário para que a concentração de NaCl permaneça constante na solução, o que corresponde ao tempo de mistura (Figura 16).

Figura 16. Tempo de mistura do reator com as diferentes taxas de aeração testadas.



Fonte: O autor (2019).

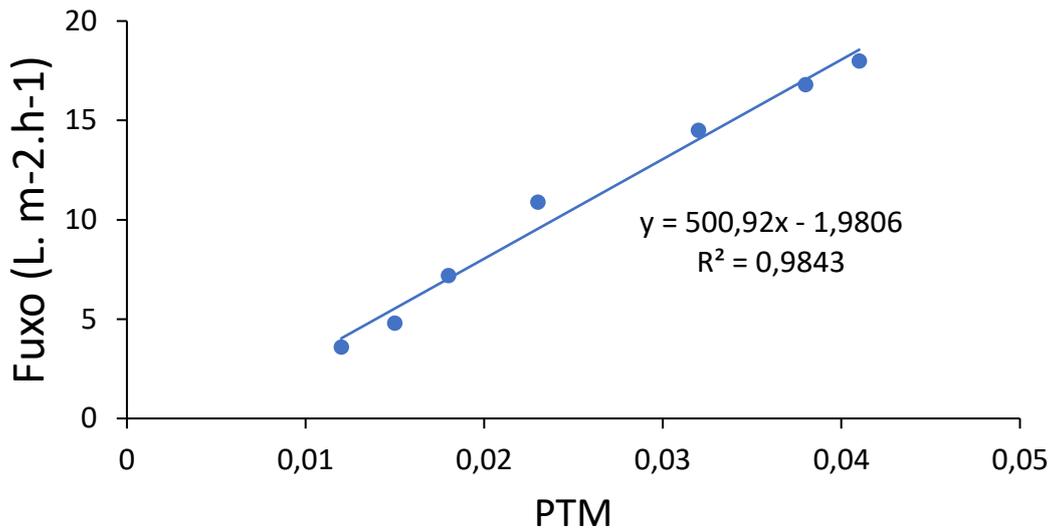
Observa-se que as taxas de aeração de  $3,0$  e de  $0,96 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  foram as que apresentaram menores tempos de mistura, sendo que o menor tempo de mistura (0,5 minutos) foi alcançado quando utilizou-se a taxa de aeração de  $3 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , que corresponde a maior vazão de ar testada ( $1,98 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ). Em seus estudos Wang *et al.* (2013) observaram melhora nas condições operacionais do reator quando aumentaram a TAM de  $0,3 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  para  $0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ . IvanovicandLeiknes (2008), por sua vez, afirmaram que a taxa de colmatação da membrana é reduzida com o aumento da taxa de aeração da membrana até o limite máximo de  $3,37 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , a partir da qual não mais se observou efeito significativo da TAM no desempenho da filtração da membrana. Com base nos estudos e ensaios o a TAM adotada no presente estudo foi de  $0,45 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ .

### 5.1.2. Permeabilidade hidráulica e fluxo crítico da membrana

Apresenta-se na Figura 17 o comportamento da PTM em função do fluxo aplicado na filtração de água da torneira durante o ensaio para a determinação da

permeabilidade hidráulica ( $L_p$ ) do módulo de membrana utilizado. A partir do coeficiente angular da reta, observa-se que a, permeabilidade hidráulica, ( $L_p$ ) obtida foi de  $500,92 \text{ L.m}^{-2} .\text{h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ .

**Figura 17.** Permeabilidade hidráulica do módulo de membrana.



Fonte:

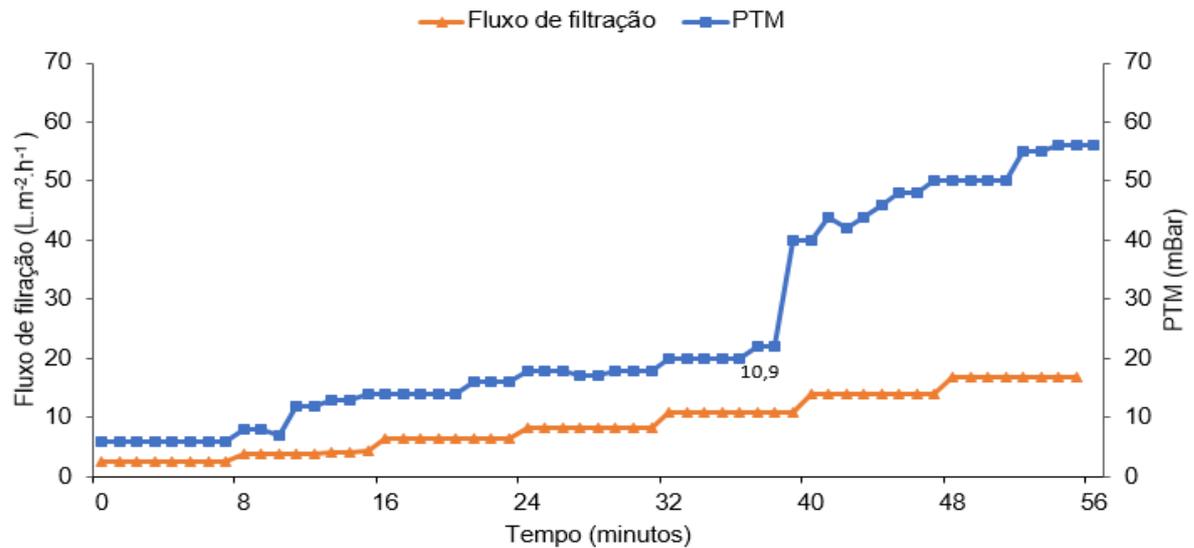
O autor (2019).

O ensaio da permeabilidade hidráulica da membrana permite verificar se o fluxo original será reestabelecido após a limpeza da membrana, ou se haverá redução do fluxo, que é um indicativo de colmatção irreversível da membrana.

## 5.2. Comportamento da PTM em função do fluxo aplicado.

Observou-se pouca alteração na PTM para os primeiros fluxos testados, conforme pode-se observar na Figura 18. Como os fluxos mantiveram-se constante, sem grandes variações, apresentando tendência de crescimento a partir do fluxo de  $10,9 \text{ L.m}^{-2} .\text{h}^{-1}$  a PTM, caracterizando o início do processo de colmatção, foi adotado para esse estudo o fluxo crítico de  $10,9 \text{ L.m}^{-2} .\text{h}^{-1}$ , desta forma o fluxo de permeado não poderá exceder esse valor.

Figura 18. Comportamento da PTM em função do fluxo aplicado.



Fonte: O autor (2019).

Baseado nos valores do fluxo crítico e TDH, optou-se por operar o EBRM com um fluxo de filtração de  $5,7 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  e TDH de 20 horas, corresponde a uma vazão de entrada e saída de  $2,85 \text{ L.h}^{-1}$ . O valor adotado de  $5,7 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  fica abaixo da faixa aplicada em biorreatores de membrana submersos, de  $8\text{-}20 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  (KORNEL e KRAUSE, 2006).

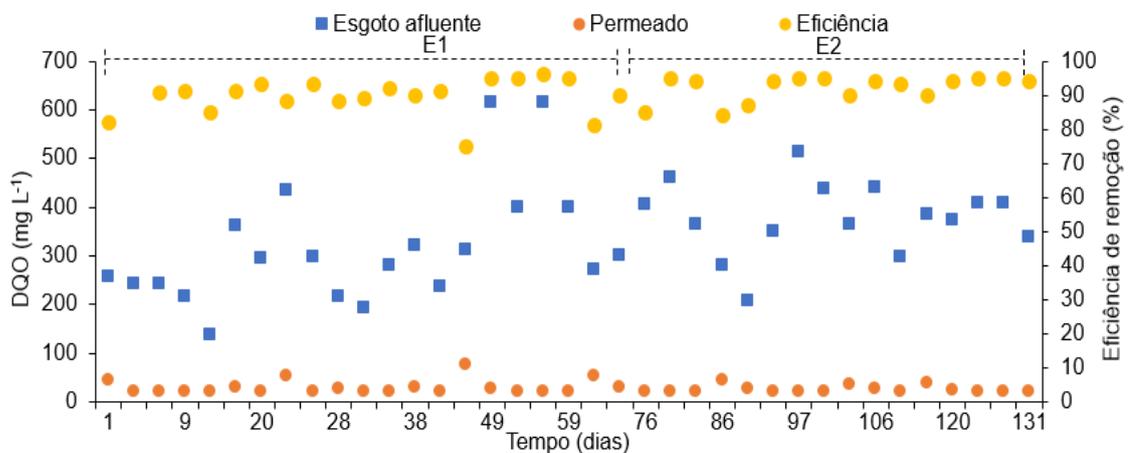
### 5.3. Efeitos da aplicação de corrente elétrica de $10 \text{ Am}^{-2}$ no desempenho do EBRM.

Os resultados obtidos ao longo das duas etapas (E1 e E2) são apresentados e comparados nos tópicos subsequentes. Ressalta-se que em ambas as etapas o reator operou sob as mesmas condições, com exceção a aplicação da eletrocoagulação ao longo da segunda etapa. Com isso, buscou-se analisar se o uso da eletrocoagulação poderia contribuir para a remoção dos poluentes do efluente bem como para atenuar o processo de colmatação das membranas.

#### 5.4. Avaliação da remoção de matéria orgânica

Na Figura 19 estão apresentados resultados da concentração de DQO no esgoto afluyente e no permeado, bem como as respectivas eficiências de remoção para cada etapa avaliada.

Figura 19. Concentração de DQO no esgoto afluyente e no permeado e as respectivas eficiências de remoção ao longo das estratégias estudadas (E1 e E2).



Fonte: o Autor (2019).

Verifica-se que o afluyente, apresentou grande variabilidade nos valores de DQO durante todo o período de operação, com valores abaixo de  $200 \text{ mgL}^{-1}$  e acima de  $600 \text{ mgL}^{-1}$ , em determinadas ocasiões. Por sua vez, a eficiência de remoção se manteve com elevada estabilidade, permanecendo sempre acima de 80%. Em decorrência, o permeado não sofreu grande variação, exibindo valores abaixo de  $40 \text{ mgL}^{-1}$ , com média de  $27 \text{ mgL}^{-1}$ .

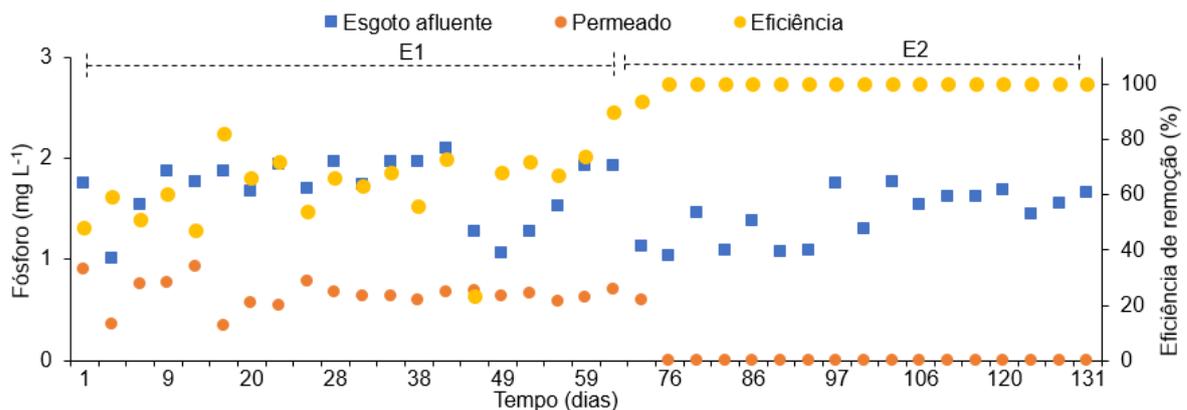
Em uma análise comparativa das eficiências das estratégias, o valor médio de DQO no permeado foi de  $29 \text{ mgL}^{-1}$  e  $25 \text{ mgL}^{-1}$ , para as etapas E1 e E2, respectivamente. Battistelli et. Al (2018) em estudos com esgoto sanitário alcançaram valores semelhantes para a concentração de DQO no permeado, com valor abaixo de  $35 \text{ mg L}^{-1}$  ao longo de duas estratégias operacionais, com médias de remoção de 94,9% e de 98,5% com BRM e EBRM, respectivamente. Portanto, não se observou grandes diferenças de remoção de matéria orgânica com a aplicação da eletrocoagulação. Consequentemente, o reator foi capaz de apresentar um elevado

desempenho na remoção de DQO mesmo durante o período em que a eletrocoagulação não era aplicada.

### 5.5. Remoção de Fósforo

Na Figura 20 são apresentadas as variações das concentrações de fósforo na forma de fosfato solúvel ( $P-PO_4^{3-}$ ), no afluente e no permeado e suas respectivas eficiências de remoção.

Figura 20. Concentração de fosfato solúvel no esgoto afluente, no permeado e as respectivas eficiências de remoção nas duas estratégias estudadas (E1 e E2).



Fonte: O autor (2019).

Observa-se que a concentração de fosfato no afluente sofreu variação durante o período analisado, oscilando entre 1,0 e 2,0 mgL<sup>-1</sup>. A concentração média de fosfato no permeado para a estratégia E1 foi de 0,54 mgL<sup>-1</sup>, correspondendo assim a uma eficiência de remoção média de 66 %. Por outro lado, com a aplicação da eletrocoagulação na segunda etapa, a concentração de fosforo no permeado decaiu acentuadamente, atingindo valores abaixo do limite de detecção do método (<0,1mg L<sup>-1</sup>).

A maior remoção de fosforo observada durante a E2 já era esperada. De acordo com Mollah (2004), Bani-Melhem e Smith (2012), a remoção de fósforo é favorecida com a aplicação da eletrocoagulação devido aos íons de alumínio dissociados que reagem com os íons fosfatos formando complexos insolúveis que possuem grande

área superficial facilitando a separação desses pelo processo de filtração em membranas.

Resultados similares foram descritos por Hasan, Elektorowicz e Oleszkiewicz (2012) que estudaram a aplicação de densidade de corrente elétrica de  $12 \text{ A.m}^{-2}$  em sistemas BRM tratando esgoto sanitário municipal, alcançando-se remoção de 99% de fósforo do esgoto no estudo. Esse comportamento foi atribuído como sendo não somente resultado do processo de eletrocoagulação, mas também do fato que parte do fósforo pode ter sido depositado na superfície dos eletrodos, maximizando a remoção do fósforo solúvel. Além disso, destaca-se também a possibilidade de remoção de fósforo via assimilação pela biomassa.

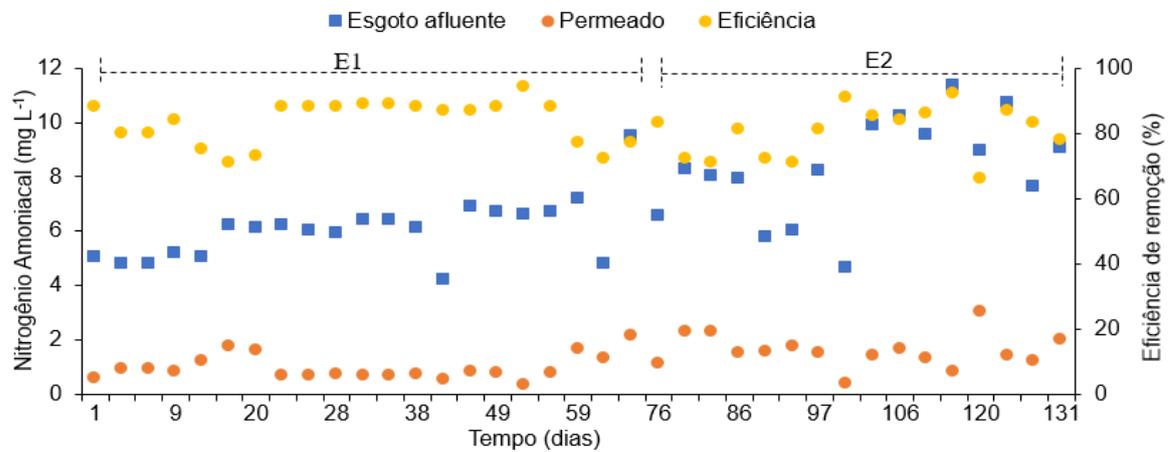
Os resultados obtidos no presente estudo sugerem que o tempo de exposição foi suficiente para que a remoção de fósforo ocorresse satisfatoriamente, considerando o TDH e idade do lodo adotados.

Como se sabe, a remoção de fósforo solúvel via assimilação celular é bastante limitada em sistemas de tratamento de efluentes sanitários convencionais, representando baixa eficiência de remoção de fosforo global do processo (METCALF; EDDY, 2014).

## **5.6. Remoção de nitrogênio**

Os resultados referentes às concentrações de nitrogênio amoniacal no esgoto afluente e no permeado, bem como com as respectivas eficiências de remoção, para todo o período experimental, são apresentados na Figura 21.

Figura 21. Concentração de nitrogênio amoniacal no esgoto afluente e as eficiências de remoção ao longo das estratégias E1 e E2.



Fonte: O autor (2019).

Os resultados obtidos revelaram que não houve diferença comparativa entre as eficiências de remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  entre as estratégias E1 e E2, exibindo nesses casos as médias de remoções de 83,7% e 81,4%, respectivamente. Observa-se um ligeiro aumento na concentração de nitrogênio amoniacal no esgoto afluente durante a E2, fazendo com que o reator experimentasse uma carga volumétrica nitrogenada (CNV), 26% maior na E2 em comparação com a E1. Dessa forma, a ligeira queda na eficiência do reator pode ser atribuída ao aumento nas concentrações de  $\text{N-NH}_4^+$  durante o período em que a eletrocoagulação foi aplicada, dado que o reator foi alimentado com efluente real, tais variações em sua composição podem ocorrer ao longo do monitoramento do reator.

Acredita-se que a maior parcela de remoção se deu pelo processo de transformação de nitrogênio amoniacal em nitrato (nitrificação). Outra parcela pode ser atribuída à assimilação de nitrogênio necessário ao crescimento celular microbiano, que pode representar até 30% do nitrogênio total afluente em sistemas biológicos de tratamento de efluentes sanitários (METCALF; EDDY, 2014).

Esses resultados indicam que a densidade da corrente aplicada ( $10 \text{ A.m}^{-2}$ ) não prejudicou a atividade das bactérias nitrificantes, acredita-se que a eficiência observada possa estar relacionada às condições ambientais favoráveis à atividade das bactérias envolvidas no processo de nitrificação, como por exemplo: a manutenção da temperatura (controlada em 20 e 25 °C) e do pH em uma faixa adequada (7,5 – 8,0), além da alta concentração de oxigênio dissolvido no reator (5,5

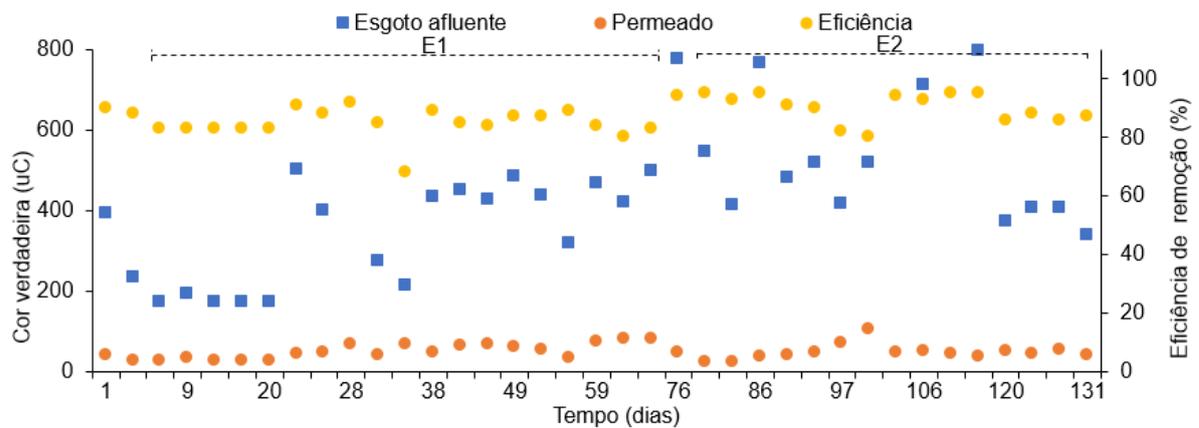
–  $6,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) (GRAY, 2004). Manica (2019), em seus estudos com EBRM tratando esgoto sanitário sintético, também não observou melhora significativa nas eficiências de remoção de  $\text{N-NH}_4^+$ , quando comparado ao BRM convencional, o que foi atribuído ao fato de que a corrente não tenha sido suficiente ( $5 \text{ A.m}^2$ ) para uma bioestimulação dos microrganismos nitrificantes, resultando em uma menor remoção de  $\text{N-NH}_4^+$ .

### 5.7. Remoção de cor verdadeira e turbidez

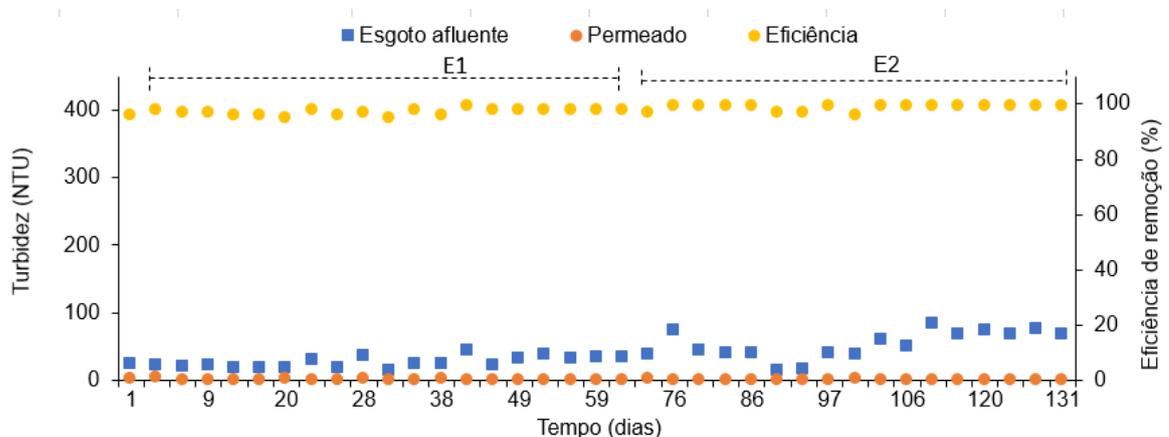
Na Figura 22 são apresentados resultados de turbidez e cor verdadeira, bem como a eficiência de remoção para cada etapa avaliada.

Figura 22. Cor verdadeira (a) e turbidez (b) do esgoto afluyente e do permeado, juntamente com as respectivas eficiências de remoção ao longo da E1 e E2.

a)



b)



Fonte: O autor (2019).

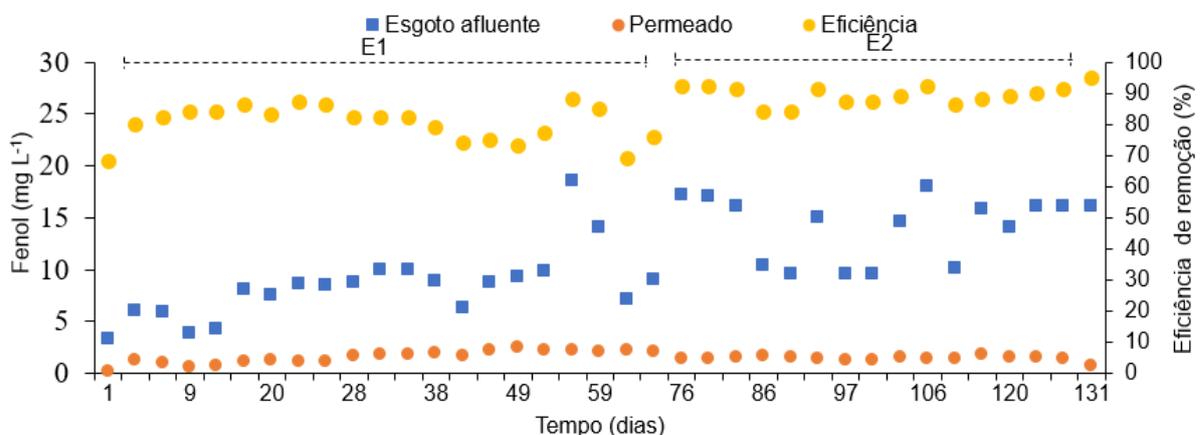
Não foram observadas diferença significativas, comparando as eficiências, quanto a remoção de turbidez entre as etapas 1 e 2, as quais apresentaram eficiência média de 97,1% e 98,4%, respectivamente. Tal comportamento era esperado, tendo em vista a elevada retenção imposta pela membrana do reator à passagem de sólidos em suspensão (PADAKI et al., 2015). Em relação a remoção de cor, observou-se que a estratégia E2 teve desempenho ligeiramente superior, alcançando uma eficiência média de 91,5 %, ao passo que na E1 tal eficiência foi de 85,5%. Segundo Sahu, Mazundar e Chaudhari (2014) a dissolução do anodo, causada pela aplicação de corrente elétrica, leva a formação de complexos catiônicos tais como  $Al(OH)_2^+$  e  $Al_2(OH)_2^{4+}$  que são eficazes na remoção da cor do efluente, devido sua elevada capacidade de neutralização das cargas e consequente aglomeração das partículas coloidais, facilitando assim a sua remoção.

Suganthi, Mahalakshmi e Balasubramanian (2013), estudaram o desempenho de um eletrobiorreator no tratamento de efluentes de curtume e alcançaram eficiência de remoção de 92,75% da cor, frente a 75,82% alcançado pelo BRM convencional.

## 5.8. Remoção de compostos fenólicos

A Figura 23 apresenta as concentrações de fenol no afluente e no permeado do reator. Bem como as respectivas eficiências de remoção para cada etapa avaliada.

Figura 23. Concentração de Fenol no esgoto afluente e as eficiências de remoção ao longo das estratégias E1 e E2.



Fonte: O autor (2019).

A estratégia E2 apresentou desempenho superior na remoção de fenol, com uma média de remoção de 88,4 %, ao passo que na E1 a eficiência média obtida foi 80,3%. A eficiência de remoção na E2 foi ampliada, o que permite imaginar a possibilidade de alguma mudança da biomassa com aplicação a corrente elétrica. Algumas espécies de microrganismo são capazes de degradar fenóis em baixa concentração. Embora fenóis possam ser metabolizados por estes microrganismos, os mesmos podem ter seu crescimento inibido quando tais derivados estão em altas concentrações, Cunha (2014). Portanto, para a viabilização da degradação biológica, faz-se necessário que a concentração de fenóis esteja abaixo do limite tóxico para o microrganismo. Em concentrações maiores que 50 mg. L<sup>-1</sup> são inibidoras de crescimento e em torno de 2 g/L são bactericidas. Como a concentração de fenol ao longo de todo experimento a ficou abaixo de 30 mg. L<sup>-1</sup>, pode -se concluir que houve degradação biológica do efluente.

Em seus estudos Vieiro et al., (2007), obtiveram uma remoção média de 85% de fenol, em um trabalho com biorreator de membrana (BRM), com tratamento terciário de efluente de petróleo, onde a concentração média de fenol no afluente era de 1,8 mgL<sup>-1</sup>, e no permeado de 0,27 mgL<sup>-1</sup>, embora a concentração na entrada era baixa, foi observada uma alta eficiência de remoção de compostos fenólicos.

Nesse sentido, o tratamento utilizado se mostrou atrativo para remoção desse contaminante, com média de concentrações residuais no permeado de 1,54 mg.L<sup>-1</sup> e 1,41 mg.L<sup>-1</sup> em E1 e E2 respectivamente.

Considerando que o Fenol é poluente de difícil degradação biológica, os resultados obtidos podem ser considerados satisfatórios.

No âmbito das regulamentações federais, aquela aplicada a indústria e seu gerenciamento e descarte de água produzida, destaca-se a resolução CONAMA 430 de 2011, a qual estabelece o valor máximo de 0,5 mg.L<sup>-1</sup> de fenol no efluente final, todavia, embora tenha-se obtido bons resultados, não atende a legislação para lançamento do permeado diretamente no corpo hídrico.

### **5.9. Comportamento da temperatura, pH, e oxigênio dissolvido no licor misto**

Em sistemas biológicos, fatores ambientais são de grande importância para a manutenção da eficiência do tratamento, dentre esses fatores, pode-se citar a

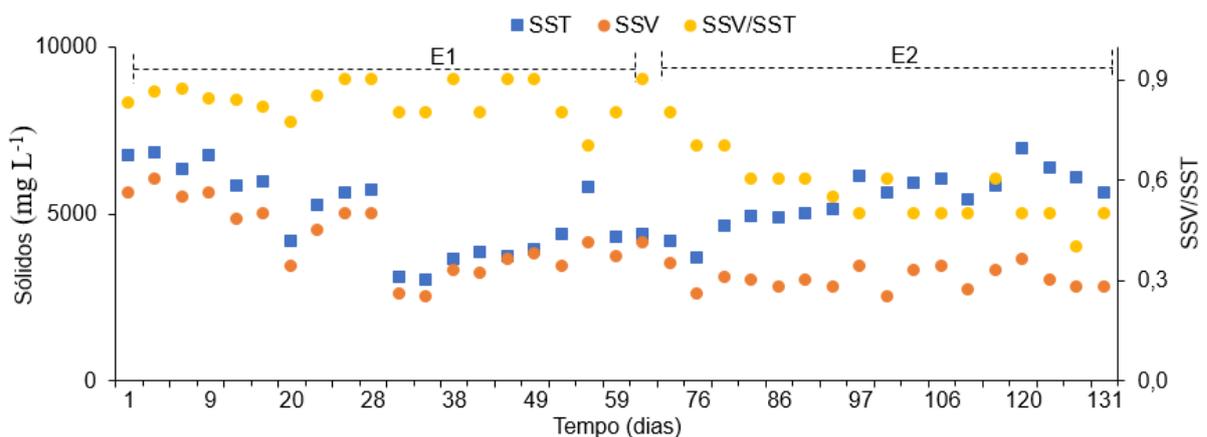
temperatura e o pH, os quais devem ser mantidos em valores ideais para a maior atividade microbiana e melhor funcionamento do sistema como um todo. Lacasa *et al.* (2011) destacam ainda que estes parâmetros apresentam efeitos diretos na remoção biológica de nitrogênio. Desta forma, durante todo o período de operação do sistema, fez-se o monitoramento do pH e verificou-se que os valores ficaram durante toda operação entre 7,5 e 8,0, sem adição de produto químico para correção. A temperatura, por sua vez, permaneceu entre 20 e 25°C a partir do uso de climatizadores. Por fim, o oxigênio dissolvido no licor misto do reator oscilou entre, 5,5 e 6,5 mgL<sup>-1</sup>, permanecendo assim dentro de uma faixa adequada ao crescimento da biomassa aeróbia.

## 5.10. Avaliação das características da biomassa

### 5.10.1. Evolução da biomassa

Na Figura 24 é vista a evolução das concentrações de SST e SSV do licor misto e a respectiva relação de SSV/SST ao longo de todo o período operacional.

Figura 24. Evolução das concentrações de SST e SSV do licor misto e relação SSV/SST ao longo das três estratégias (E1 e E2).



Fonte: O autor (2019).

As análises de SSV do licor misto indicaram maior concentração de biomassa na estratégia E1, com valor média de 4,23 g. L<sup>-1</sup>, ao passo que na E2 o valor médio correspondente foi de 3,03 g. L<sup>-1</sup>.

Por outro lado, a concentração de SST aumentou na E2 em relação a E1, com média de 5,41 g. L<sup>-1</sup> e 4,97 g. L<sup>-1</sup> respectivamente. Tal comportamento pode ser explicado pelo contínuo desgaste do ânodo, e o conseqüente acúmulo de alumínio no licor misto. Em decorrência disso, a relação SSV/SST apresentou comportamento decrescente no decorrer do experimento, com valores médios de 0,9 e 0,5 na E1 e E2, respectivamente. Também se observa que a relação SSV/SST ao final do período experimental ficou abaixo do valor recomendado para operação de reatores biológicos, como sendo de 0,85 referenciado por (METCALF; e EDDY,(- 2014). Apesar de estar abaixo do valor recomendado, salienta-se que, conforme abordado nos tópicos anteriores o reator não teve perda de desempenho quanto à remoção dos poluentes avaliados.

### 5.10.2. Respirometria

A atividade microbiológica foi avaliada por meio da taxa de consumo de oxigênio, mensurada através do teste de respirometria. Conforme Tabela 2, o reator apresentou uma maior atividade da biomassa heterotrófica na estratégia E2, com o uso da eletrocoagulação. O aumento da demanda de oxigênio para manutenção das funções das células foi cerca de 58% maior no EBRM no fim da estratégia quando comparado com o BRM convencional.

Houve também um aumento no oxigênio requerido na E2 para a degradação da matéria orgânica carbonácea e para a oxidação da amônia. A TCO para oxidação de nitritos foi baixa em todos os ensaios, o que representa um baixo número de organismos nitratantes no reator.

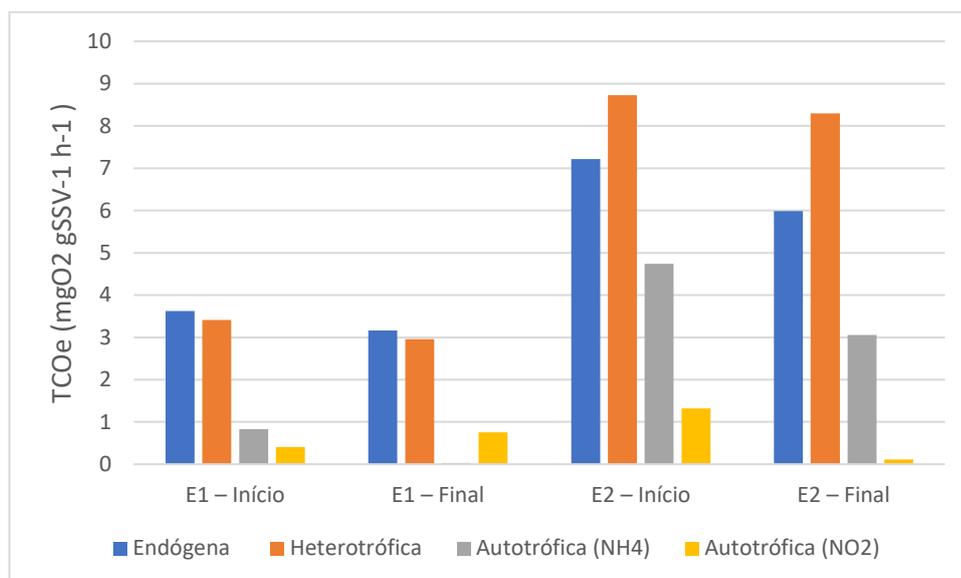
Tabela 1. Taxa de consumo específico de oxigênio em cada estratégia estudada (em mgO<sub>2</sub>.gSSV<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>).

	E1 – Início	E1 – Final	E2 – Início	E2 – Final
TCO <sub>heterotrófica</sub>	3,41	2,96	8,73	8,3
TCO <sub>endógena</sub>	3,62	3,16	7,22	5,99
TCO <sub>autotrófica</sub> (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	0,83	0,03	4,74	3,06
TCO <sub>autotrófica</sub> (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	0,41	0,75	1,32	0,11

Fonte: O autor (2019).

Esse aumento na atividade da biomassa heterotrófica pode ser explicado pelo fenômeno da eletroestimulação, que atribui o aumento da atividade microbiana à aplicação de corrente elétrica intermitente no reator que estimula o transporte de elétrons intracelular. Resultados semelhantes foram obtidos por Manica (2019), que observou um aumento na atividade da biomassa endógena, heterotrófica e autotrófica em ambas as densidades de corrente aplicadas,  $5 \text{ A.m}^{-2}$  e  $15 \text{ A.m}^{-2}$  quando comparado ao reator sendo operado sem corrente elétrica. Battistelli et al. (2018) também observaram uma maior atividade da biomassa após a aplicação de corrente elétrica no sistema. A diferença entre as atividades microbianas nas estratégias pode ser observada na Figura 25.

Figura 25. Comparação entre a taxa de consumo específico de oxigênio endógena, heterotrófica e autotrófica das duas estratégias estudadas.



Fonte: O autor (2019).

### 5.10.3. Avaliação qualitativa da biomassa

O conhecimento da comunidade microbiológica presente no reator é importante para entender os processos de degradação e avaliar as condições operacionais do sistema. Além das bactérias, outros organismos podem contribuir para a depuração dos compostos e, são ótimos bioindicadores das características do reator.

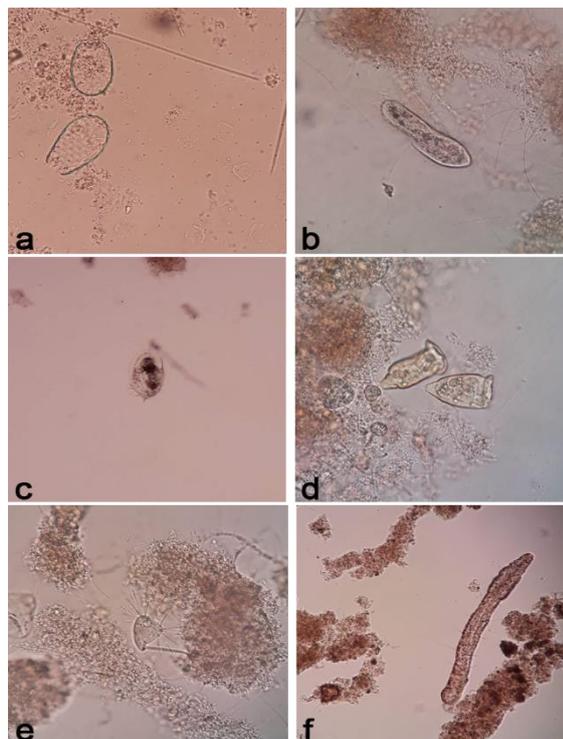
Foi realizado o acompanhamento da biomassa presente no licor misto do reator durante a execução das duas estratégias. Na estratégia E1 foi observada uma grande diversidade de organismos, Figura 28.

Entre os organismos observados destacam-se a presença de vários grupos de protozoários como ciliados sésseis e de vida livre, amebas e protozoários flagelados. A diversidade de organismos, sem a predominância de determinado grupo indica um equilíbrio na ecologia do reator, com boa disponibilidade de alimento e ação predatória (NASTRO; GAMBINO; LIU, 2017).

Também na E1 foi observada a presença de bactérias do tipo espiraladas e uma baixa concentração de bactérias filamentosas. Bactérias espiraladas normalmente se desenvolvem em ambientes aeróbios e com presença de ácidos orgânicos, provenientes do metabolismo de outras bactérias (GRABOVICH; DUBININA,2014). Bactérias filamentosas são importantes para a formação de flocos, mas sua presença em excesso indica má qualidade do efluente e deficiência de nutrientes.

Figura 26. Microrganismos observados no licor misto durante estratégia E1.

a) *Bactérias espiraladas*; b) *Carchesium sp*; c) *Euplotes sp*; d) *protozoário flagelado*; e) *Rotaria sp*; f) *Vermes nematoides e anelídeos*.



Fonte: O autor (2019).

A presença de uma microfauna composta por micrometazoários da classe rotífera, nematoides e anelídeos indicam boas condições de aeração e de disponibilidade de alimento (SOWINSKA et al., 2017; SOBCZYK et al., 2018).

Com a adição da eletrocoagulação na estratégia E2, observou-se que o desenvolvimento de algumas espécies foi favorecido, ocorrendo um aumento no número de indivíduos de alguns grupos e o desaparecimento de outros. Isto demonstra a alteração nas condições do ambiente, que afetou espécies mais sensíveis e estimulou o crescimento das mais resistentes.

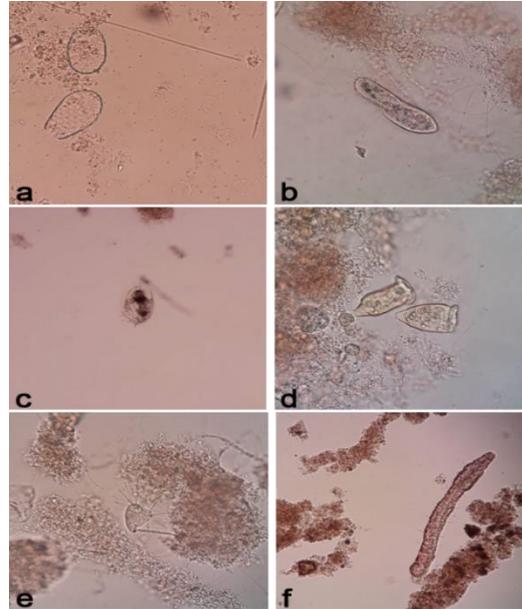
Notou-se uma diminuição no número de bactérias espiraladas, que foram consideradas sensíveis à corrente elétrica aplicada. Houve também um pequeno aumento de bactérias filamentosas nos flocos do licor misto.

Ocorreu uma proliferação de indivíduos do gênero *Euglypha sp*, grande número de indivíduos do gênero *Euplotes sp* e uma diminuição da diversidade de protozoários pedunculados, com predominância do gênero *Vorticella sp* e o aparecimento de ciliados *suctórios*. Essas mudanças na distribuição de protozoários podem ser explicadas pela alteração na atividade bacteriana devido à aplicação de corrente elétrica, que é a fonte de alimento de ciliados de vida livre e sésseis (MADONI, 2011).

Ocorreu também o desenvolvimento de microcrustáceos do filo *Cladocera*, além da permanência de rotíferos, nematoides e anelídeos, que são indicadores de boas condições de aeração e depuração do reator. A Figura 27 apresenta os principais organismos observados durante a estratégia E2.

Figura 27. Microrganismos observados no licor misto durante estratégia E2.

- a) *Euglypha* sp; b) *Paramecium* sp; c) Microcrustáceo do Filo Cladocera; d) *Vorticella* sp; e) Protozoário ciliado suctório; f) *Aelosoma* sp.



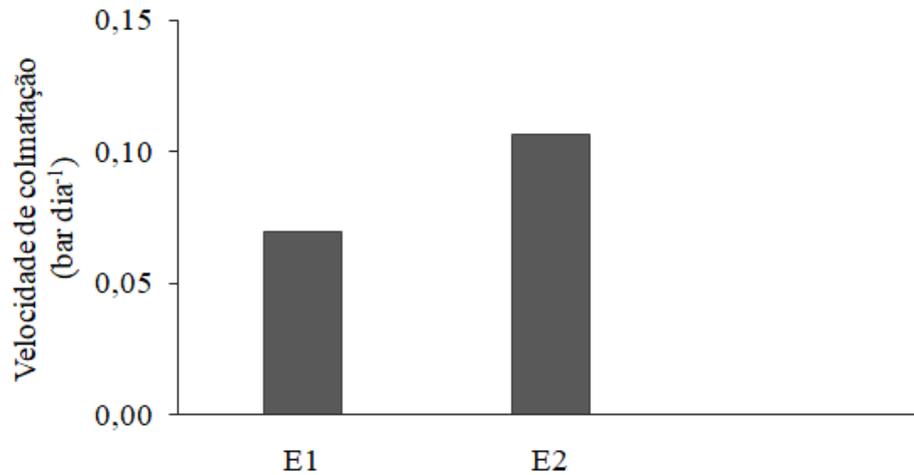
Fonte: O autor (2019).

## 5.11. Avaliação do processo de colmatação da membrana

### 5.11.1. Comportamento da pressão transmembrana (PTM).

Na Figura 28 estão apresentados os valores médios da velocidade de colmatação (VC) da membrana durante as estratégias E1 e E2.

Figura 28. Velocidade média de colmatação nas estratégias E1 e E2.



Fonte: O autor (2019).

Observou-se baixas velocidades de colmatação nas estratégias estudadas, alcançando valores médios de 0,07 bar.d<sup>-1</sup> e 0,11 bar.d<sup>-1</sup> para as estratégias E1 e E2, respectivamente. Tais valores são inferiores àqueles obtidos por Manica (2019), que observou em sua pesquisa velocidades médias de colmatação de 0,19 bar.d<sup>-1</sup> e 0,22 bar.d<sup>-1</sup> para a condição de BRM operando sem e com eletrocoagulação, respectivamente. Era esperado uma velocidade de colmatação menor na E2, o que não ocorreu. Uma explicação plausível pode estar vinculada ao aumento dos sólidos inorgânicos na E2. Apesar do aumento da velocidade de colmatação, destaca-se que não foram necessários procedimentos de limpeza física ou química, seja na etapa 1 ou 2. Velocidades semelhantes de colmatação também foram observadas por Battistelli et al. (2018), quando estudaram a influência do TDH na taxa de colmatação da membrana, onde, os autores obtiveram uma velocidade média de colmatação da membrana de 0,0345 bar. d<sup>-1</sup>, em operação com esgoto sanitário.

A estabilidade da PTM durante as etapas do estudo, possivelmente podem ser explicados pela configuração da membrana, fluxo baixo de operação (5,7 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>), distância entre os filamentos da membrana, no qual a aeração pode promover o arraste das partículas.

## 5.12. Concentração dos produtos microbianos solúveis (SMP) e das substâncias poliméricas extracelulares (EPS)

A concentração de SMP não teve variação significativa durante as estratégias E1 e E2, conforme pode-se observar na Tabela 3. Geralmente, a aplicação de corrente elétrica em biorreatores leva a redução das concentrações de SMP (ZHANG et. Al., 2015), que são removidos por complexação com íons de alumínio, aglomerando-se com os flocos na forma de EPS, aumentando a sua concentração. Tal fato não foi observado no presente estudo. Embora SMP tivesse um pequeno aumento das substâncias microbianas na E2, o que pode ser consequência das condições operacionais, ou seja, aplicação da corrente elétrica, por essa estimular a produção de SMP e levado a quebra das células bacterianas, levando ao aumento de sua biodegradabilidade (IBEID; ELEKTOROWICS e OLESZKIEWICZ, 2013). Huang, Ong e Ng (2011), em seus estudos reportam maior concentração de SMP no reator, quando operados sem descarte de lodo, uma explicação para estabilidade dos valores de SMP nas duas etapas estudadas no presente trabalho, pode ser atribuída a idade do lodo adotado ( $\Theta_C$  20 dias), comportamento observado pela redução no teor de microrganismos, ocorrida devido ao volume de lodo descartado diariamente. Drews (2010), concluiu em seus estudos que a correlação entre a concentração de EPS e SMP e a colmatação nem sempre é observada.

Tabela 2. Valores médios de concentração de SMP e EPS, e das relações SMPpr/SMPpo e EPSpr/EPspo, durante as estratégias E1 e E2.

	SMP(mg\L <sup>-1</sup> )	SMPpr/SMPpo	EPS mg Gssv <sup>-1</sup>	EPSpr/EPspo
E1	32,43	2,03	85,02	2,08
E2	39,69	2,02	96,52	1,90

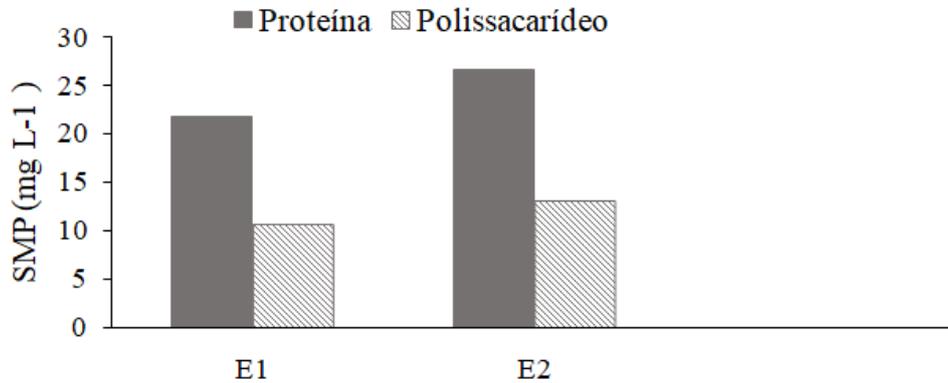
Fonte: O autor (2019).

SMPpr/SMPpo: relação entre a parcela de proteínas e a parcela de polissacarídeos dos produtos microbianos solúveis (SMP). EPSpr/EPspo: relação entre a parcela de proteínas e a parcela de polissacarídeos das substâncias poliméricas extracelular (EPS).

A relação SMPpr/SMPpo, não apresentou redução nas estratégias, indicando que não houve melhora na remoção de proteína com a aplicação da corrente elétrica.

Verifica-se que a parcela de proteína do SMP teve um pequeno aumento na E2, assim como os polissacarídeos, o que pode explicar o aumento da velocidade de colmatação na E2 (0,11 bar.d<sup>-1</sup>), Figura 29.

Figura 29. Concentrações médias de SMP na forma de proteínas e polissacarídeos durante E1 e E2.

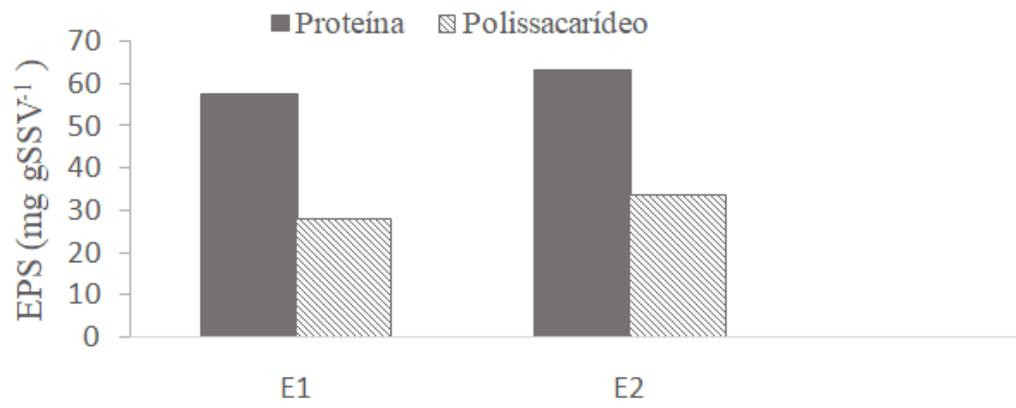


Fonte: O autor (2019).

Quanto ao conteúdo de EPS, não houve redução da concentração com aplicação da corrente elétrica, não apresentando diferença estatística significativa, observa-se também que o valor da relação  $EPS_{pr}/EPS_{po}$ , não teve aumento indicando que os polissacarídeos não foram removidos com maior facilidade frente as proteínas.

Portanto, além dos fatores citados anteriormente, os valores muito semelhantes de colmatção da membrana nas duas estratégias podem estar associados à concentração de polissacarídeos e a relação  $EPS_{pr}/EPS_{po}$  apresentarem valores próximos. Na Figura 30 temos o gráfico das concentrações de EPS, nas estratégias estudadas.

Figura 30. Concentrações médias de EPS na forma de proteínas e polissacarídeos durante E1 e E2.



Fonte: O autor (2019).

## 6. CONCLUSÃO

No presente trabalho, avaliou-se comparativamente o desempenho de um biorreator a membrana alimentado com efluente de indústria papeleira e operado sem (E1) e com exposição ao processo de eletrocoagulação (E2).

Os resultados revelam que a aplicação da eletrocoagulação proporcionou uma melhoria na remoção de fósforo e fenol do esgoto afluente, ao passo que a remoção de matéria orgânica, nitrogênio amoniacal, cor verdadeira foram semelhantes nas duas estratégias avaliadas. Para a estratégia E1 as eficiências médias de remoção de DQO, fósforo,  $N-NH_4^+$ , fenol e cor foram de 90, 66, 83, 80 e 85%, respectivamente, enquanto que para a E2 as eficiências médias correspondentes foram de 92, 99, 81, 88 e 91%, respectivamente.

Observou-se ainda que a taxa de crescimento e atividade da biomassa foram maiores na estratégia com aplicação da eletrocoagulação (E2), resultado que foi atribuído ao fenômeno de eletroestimulação decorrente da aplicação da corrente elétrica.

De maneira geral, entende-se que a associação da eletrocoagulação ao BRM poderia ter levado a uma melhora de desempenho mais expressivo caso o afluente utilizado apresentasse maior concentração de poluentes, fazendo com que a carga aplicada ao reator fosse maior. Nesse cenário, o uso da eletrocoagulação integrado ao BRM poderia resultar em um melhor custo-benefício. Para as condições estudadas na presente pesquisa, entende-se que apenas o BRM já é capaz de alcançar um desempenho de tratamento satisfatório em relação aos parâmetros avaliados.

Desta forma, sugere-se para trabalhos futuros avaliar o aumento da carga aplicada ao reator a partir da redução do seu TDH, de modo evidenciar até que ponto apenas o BRM seria mais vantajoso em relação ao EBRM. Sugere-se também analisar a possibilidade de reúso da água na indústria em um circuito fechado, dado a elevada qualidade do permeado obtido tanto no BRM quanto no EBRM.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, J. Introdução a indústria de papel FURG CTI, Rio Grande, 2004.
- BACHIN, P.; AIMAR, P; FIELD, R.W. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and application. **Jornal of Membrane Science**. v. 286, p. 42-69,2006.
- BACHMANN, D. L. 2009. Benchmarking ambiental na indústria de celulose e papel. O Papel, 70(6): 57-61. [http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1251302938\\_d9dd1703fb7ee71abcc8e5c37473a806\\_27356785.pdf](http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1251302938_d9dd1703fb7ee71abcc8e5c37473a806_27356785.pdf)
- BANI-MELHEM, K; ELEKTOROWICZ, M. Development of a novel submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR): performance for fouling reduction. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 9, p. 3298-3304, 2010.
- BANI-MELHEM, K.; ELEKTOROWICZ, M. Performance of the submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) with iron electrodes for wastewater treatment and fouling reduction. **Journal of Membrane Science**, v. 379, n. 1–2, p. 434–439, 2012.
- BANI-MELHEM, K.; ELEKTOROWICZ, M. Performance of the submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) with iron electrodes for waste water treatment and fouling reduction. **Journal of Membrane Science**, v. 379, n. 1, p. 434-439, 2011.
- BATTISTELLI, A. A.; BELLI, T. J.; COSTA, R. E.; JUSTINO, N. M.; SILVEIRA, D. D.; LOBO-RECIO, M. A.; LAPOLLI, F. R. Application of flow-density electric current to performance improvement of membrane bioreactor treating raw municipal waste water. **International Journal of Environmental Science and Technology**, p. 1-12, 2018.
- BATTISTELLI, A. A.; FONTANA, M. M.; BOGONI, L. L.; SIMON, G.; JUSTINO, N. M.; LAPOLLI, F. R. Eletrobiorreator a membrana (EBRM) aplicado ao tratamento de esgotos sanitários: ensaios para determinação das condições operacionais. **Blucher Engineering Proceedings**, v. 3, n. 2, p. 11-18, 2016.
- BELLI, T. J.; BERNARDELLI, J. K. B.; DA COSTA, R. E.; BASSIN, J. P.; AMARAL, M. C. S.; LAPOLLI, F. R. Effect of solids retention time on nitrogen and phosphorus removal from municipal wastewater in a sequencing batch membrane bioreactor. **Environmental technology**, v. 38, n. 7, p. 806-815, 2017.
- BELLI, T. J.; DO AMARAL, P. A. P.; RECIO, M. A. L.; DE SOUSA VIDAL, C. M.; LAPOLLI, F. R. Biorreator à membrana em batelada sequencial aplicado ao tratamento de esgoto visando à remoção de nutrientes. **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 17, n. 2, p. 143-154, 2012.

BOREA, L.; NADDEO, V.; BELGIORNO, V. Application of electrochemical processes to membrane bioreactors for improving nutrient removal and fouling control. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 1, p. 1–13, 2016.

BOREA, L.; NADDEO, V.; BELGIORNO, V. Application of electro chemical processes to membrane bioreactors for improving nutriente removaland foulingcontrol. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 1, p. 321-333, 2017.

CHANG, I. S.; LE CLECH, P.; JEFFERSON, B.; JUDD, S. Membranefouling in membranebioreactors for wastewatertreatment, **Journal of Environmental Engineering**, v. 128, n.11, p.1018–1029, 2002.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L. Separation of pollutants from restaurant waste water by electrocoagulation. **Separation and purification technology**, v. 19, n. 1, p. 65-76, 2000.

CORNEL, P.; KRAUSE, S. Membrane bioreactors in industrial waste water treatment–European experiences, examples and trends. **Water Science and Technology**, v. 53, n. 3, p. 37-44, 2006.

CUNHA, F. S.; AGUIAR, A. P. Métodos para Remoção de Derivados Fenólicos de Efluentes Aquosos, Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (4), 844-865. Data de publicação na Web: 10 de março de 2014.

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

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, P. Colorimetricmethod for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.

ELEKTOROWICZ, M.; ARIAN, Z.; IBEID, S. Submerged membrane electrobioreactor for water recovery. **Monographs of the Environmental Engineering Committee**, v. 119, p. 93- 98, 2014

ENSANO, B. M. B.; BOREA, L.; NADDEO, V.; DE LUNA, M. D. G.; BELGIORNO, V. Control of emerging contaminants by the combination of electro chemical processes and membrane bioreactors. **Environmental Science and PollutionResearch**, p. 1-10, 2017.

ENSANO, B. M. B; BOREA, L.; NADDEO, V.; BELGIORNO, V.; DE LUNA, M. D.; BALLESTEROS JR, F. C. Combination of electrochemical processes with membrane bioreactors for waste water treatment and fouling control: a review. **Frontiers in Environmental Science**, v. 4, p. 57, 2016.

FAN, F.; ZHOU, H.; HUSAIN, H. Use of chemical coagulants to control fouling potential for waste water membrane bioreactor processes. **Water Environment Research**, v. 79, n. 9, p. 952-957, 2007.

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

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

GIWA, A.; AHMED, I.; HASAN, S. W. Enhanced sludge properties and distribution study of sludge components in electrically-enhanced membrane bioreactor. **Journal of environmental management**, v. 159, p. 78-85, 2015.

GIWA, A.; DAER, S.; AHMED, I.; MARPU, P. R.; HASAN, S. W. Experimental investigation and artificial neural networks ANNs modeling of electrically-enhanced membrane bioreactor for waste water treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 11, p. 88-97, 2016.

GIWA, A.; HASAN, S. W. Theoretical investigation of the influence of operating conditions on the treatment performance of an electrically-induced membrane bioreactor. **Journal of Water Process Engineering**, v. 6, p. 72-82, 2015.

GRABOVICH, M.; DUBININA, G. The Family Spirillaceae. **The Prokaryotes**, p. 999–1004, 2014.

GUO, H.; DANG, Y.; YAN, X.; ZHANG, G.; CAO, H.; MERJA, K. H.; SUN, D. Raising nutrients removal efficiency by improving the internal recycling strategy in an anoxic/oxic-membrane bioreactor package plant. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 23, p. 37–41, 2015.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de Separação com Membranas. 2. ed. **Escola Piloto em Engenharia Química**, Rio de Janeiro: Editora E-papers, 2006.

HAKIZIMANA, J. N.; GOURICH, B.; CHAFI, M.; STIRIBA, Y.; VIAL, C.; DROGUI, P.; NAJA, J. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, v. 404, p. 1-21, 2017.

HASAN, S. W.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Correlations between transmembrane pressure (TMP) and sludge properties in submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) and conventional membrane bioreactor (MBR). **Bioresource Technology**, v. 120, p. 199-205, 2012.

HASAN, S. W.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Start-up period investigation of pilot-scale submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) treatingraw municipal wastewater. **Chemosphere**, v. 97, p. 71-77, 2014.

HO, K. C.; TEOW, Y. H.; ANG, W. L.; MOHAMMAD, A. W. An Overview of Electricallyenhanced Membrane Bioreactor (EMBR) for Fouling Suppression. **Journal of Engineering Science & Technology Review**, v. 10, n. 3, 2017

HONG, S.; ARYAL, R.; VIGNESWARAN, S.; JOHIR, M. A. H.; KANDASAMY, J. Influence of hydraulic retention time on the nature of foulant organics in a high rate membrane bioreactor. **Desalination**, v. 287, p. 116-122, 2012.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores – Árvores plantadas e recursos hídricos. Disponível em: [https://iba.org/images/ shared/Info\\_agua\\_PDF\\_interativo.pdf](https://iba.org/images/shared/Info_agua_PDF_interativo.pdf) Acesso em: 10 fev. 2019.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores – CENÁRIOS. Disponível em: [http://iba.org/images/shared/Cenarios/44\\_PDF\\_ cenarios.pdf](http://iba.org/images/shared/Cenarios/44_PDF_ cenarios.pdf). Acesso em: 10 fev. 2018.

IBEID, S.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Complete removal of total nitrogen (N) andphosphorus (P) in a single membrane electro-bioreactor. **Proceedings of the Water Environment Federation**, v. 2011, n. 11, p. 4864-4873, 2011.

IBEID, S.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Electroconditioning of activated sludge in a membrane electro-bioreactor for improved dewatering and reduced membrane fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 494, p. 136–142, 2015.

IBEID, S.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Modification of activated sludge properties caused by application of continuous and intermitente current. **Water research**, v. 47, n. 2, p. 903-910, 2013.

IORHEMEN, O. T.; HAMZA, R. A. TAY, J. H. Membrane Bioreactor (MBR) technology for waste water treatment and reclamation: membrane fouling. **Membranes**, v. 6, n. 2, p. 33, 2016.

IVANOVIC, I.; LEIKNES, T. Impactofaeration rates onparticlecolloidalfraction in thebiofilmmembranebioreactor (BF-MBR). **Desalination**, v. 231, n. 1-3, p. 182-190, 2008.

JI, J.; QIU, J.; WAI, N.; WONG, F. S.; LI, Y. Influence of organic and inorganic flocculants on physical chemical properties of biomass and membrane-fouling rate. **Water research**, v. 44, n. 5, p. 1627-1635, 2010.

JIANG, T.; KENNEDY, M. D.; SCHEPPER, V. D.; NAM, S. N.; NOPENS, I.; VANROLLEGHEM, P. A.; AMY, G. Characterization of soluble microbial products and their fouling impacts in membrane bioreactors. **Environmental Science & technology**, v. 44, n. 17 2017

JIANG, T.; MYNGHEER, S.; DE PAUW, D. J.; SPANJERS, H.; NOPENS, I.; KENNEDY, M. D.; VANROLLEGHEM, P. A. Modelling the production and degradation of soluble microbial products (SMP) in membrane bioreactors (MBR). **Water Research**, v. 42, n. 20, p. 4955-4964, 2008.

JUDD, S. J. The status of industrial and municipal effluent treatment with membrane bioreactor technology. **Chemical Engineering Journal**, v. 305, p. 37-45, 2016.

JUDD, S.; JEFFERSON, B., Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use. **Oxford: Elsevier Science Ltd**, 2003.

JUDD, S.; JUDD, C. The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment. 2<sup>a</sup> ed – Elsevier Ltd, Oxford, UK, 2011.

JUDD, S.; JUDD, C. The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment. 1. ed. Oxford: Elsevier Science Ltd, 2006.

KAMALI, M.; KHODAPARAST, Z. 2015. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. *Ecotoxicology Environmental Safe*, 114: 326-342.

KREETACHAT, T.; DAMRONGSRI, M.; PUNSUWON, V.; VAITHANOMSAT, P.; CHIEMCHAISRI, C.; CHOMSURIN, C. 2007. Effects of ozonation process on lignin-derived compounds in pulp and paper mill effluents. **Journal of Hazardous Materials**, 142(1–2): 250–257. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.011>.

KUNZ, A; PERALTA-ZAMORA, P; DE MORAES, S, DURAN, N. novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química nova*, v. 25, n.1

LACASA, E.; CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; FERNÁNDEZ, F. J.; RODRIGO, M. A. Removal of nitrates from ground water by electro coagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1012-1017, 2011.

LE-CLECH, P. Membrane bioreactors and their uses in waste water treatments. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 88, n. 6, p. 1253-1260, 2010.

LE-CLECH, P.; CHEN, V.; FANE, T. A. Fouling in membrane bioreactors used in waste water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 284, n. 1, p. 17-53, 2006.

LIN, C. J.; LO, S. L.; KUO, C. Y.; WU, C. H. Pilot-scale electrocoagulation with bipolar aluminum electrodes for on-site domestic greywater reuse. **Journal of environmental engineering**, v. 131, n. 3, p. 491-495, 2005.

LIN, H.; GAO, W.; MENG, F.; LIAO, B. Q.; LEUNG, K. T.; ZHAO, L.; HONG, H. Membrane bioreactors for industrial wastewater treatment: a critical review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 7, p. 677-740, 2012.

LIN, H.; ZHANG, M.; WANG, F.; MENG, F.; LIAO, B. Q.; HONG, H.; GAO, W. A critical review of extracellular polymeric substances (EPSs) in membrane bioreactors: Characteristics, roles in membrane fouling and control strategies. **Journal of Membrane Science**, v. 460, p. 110-125, 2014.

LIU, L.; LIU, J.; BO, G.; YANG, F.; CRITTENDEN, J.; CHEN, Y. Conductive and hydrophilic polypyrrole modified membrane cathodes and fouling reduction in MBR. **Journal of Membrane Science**, v. 429, p. 252-258, 2013.

LIU, L.; LIU, J.; BO, G.; YANG, F.; CRITTENDEN, J.; CHEN, Y. Conductive and hydrophilic polypyrrole modified membrane cathodes and fouling reduction in MBR. **Journal of Membrane Science**, v. 429, p. 252-258, 2013.

LIU, L.; LIU, J.; GAO, B.; YANG, F.; CHELLAM, S. Fouling reductions in a membrane bioreactor using an intermittent electric field and cathodic membrane modified by vapor phase polymerized pyrrole. **Journal of Membrane Science**, v. 394, p. 202-208, 2012.

MADONI, P. Protozoa in wastewater treatment processes: A minireview. **Italian Journal of Zoology**, 78(1), p. 3–11, 2011.

MAESTRI, R. S. Biorreator à membrana como alternativa para o tratamento de esgotos sanitários e reúso da água. 101 p. **Dissertação**. (Mestrado em Engenharia Ambiental) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MANICA, M. Tratamento de esgoto sanitário por eletrobiorreator a membrana visando a remoção de nutrientes e a minimização da colmatação da membrana. 2019.106f. **Dissertação** (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Estadual do Centro-Oeste, PR.

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

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

METCALF; EDDY. Waste Water Engineering - **Treatment and reuse**. 5<sup>a</sup> ed. Boston: McGraw-Hill, 2014.

METCALF; EDDY. Waste water Engineering – **Treatment and reuse**. 4. ed. Boston: McGraw-Hill, 2003.

METCALF; EDDY. Water Reuse Issue, **Technology and Applications**. 1. ed. New York: McGraw-Hill, 2007.

MOLLAH, M. Y.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, n. 1, p. 199-210, 2004.

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

MORORÓ, R. R. Estudo de Novo Permeador para Biorreatores com Membranas (BRM) visando ao Controle de Incrustações. 2013. 147 f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

MOUSSA, D. T.; EL-NAAS, M. H.; NASSER, M.; AL-MARRI, M. J. A comprehensive review of electro coagulation for water treatment: Potentials and challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 186, p. 24-41, 2016.

NASTRO, R. A.; GAMBINO, E.; LIU, G. Protozoa and Filamentous Bacteria in the First Biological Monitoring Activity of Wastewater Treatment Plants (WWTPs) in La Spezia district (Italy). **Journal of Environmental Accounting and Management**, 2017.

PADAKI, M.; MURALI, R. S.; ABDULLAH, M. S.; MISDAN, N.; MOSLEHYANI, A.; KASSIM, M. A.; ISMAIL, A. F. Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review. **Desalination**, v. 357, p. 197-207, 2015.

PERISSOTTO, D. O. 2005. Estudo comparativo das propriedades químicas de polpas kraft convencionais e mcc de eucalipto. **Tese de doutorado**. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Química. p.127. <http://hdl.handle.net/1884/16262>.

PROVENZI, G. Biorreator à membrana submersa para tratamento biológico de efluentes: estudos hidrodinâmicos e físico-químicos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

PUSKEILER, R.; WEUSTER-BOTZ, D. Combined sulfite method for the measurement of the oxygen transfer coefficient  $k_L a$  in bioreactors. **Journal of Biotechnology**, v. 120, n. 4, p. 430-438, 2005.

RABELO, M D Avaliação da Aplicação Combinada dos Processos Foto-Fenton e Biológicos no Tratamento de Efluentes de Indústria de Celulose e Papel. **Dissertação de Mestrado em Agroquímica**, Universidade Federal de Viçosa, 107 pg (2005)

RAHIMI, Y.; TORABIAN, A.; MEHRDADI, N.; HABIBI-REZAIE, M.; PEZESHK, H.; NABI-BIDHENDI, G. R. Optimizing aeration rates for minimizing membrane fouling and its effect on sludge characteristics in a moving bed membrane bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2, p. 1097-1102, 2011.

RODRIGUES, C. M. 2004. Efeito da Aplicação de Resíduo da Indústria de Papel e Celulose nos atributos químicos, físicos e biológicos do solo, na nutrição e biomassa do *Pinus Taeda* L. **Dissertação de mestrado**. Programa de pós-graduação em agronomia. Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

RUBACH, S.; SAUR, I. F. On shore testing of produced water by electro flocculation. **Filtration & Separation**, v. 34, n. 8, p. 877-882, 1997.

SAHU, O.; MAZUMDAR, B.; CHAUDHARI, P. K. Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 4, p. 2397-2413, 2014.

SCHMIDELL, W. Agitação e aeração em biorreatores. In: SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. **Biotecnologia industrial**, v. 2, n. 1, p. 277-331, 2001.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, **Esgoto e Água de Reúso**. 1. ed. São Paulo: ABES, 2001.

SHENG, G. P.; YU, H. Q.; LI, X. Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: a review. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 6, p. 882-894, 2010.

SINGH, P.; THAKUR, I. S. 2006. Colour removal of anaerobically treated pulp and paper mill effluent by microorganisms in two steps bioreactor. **Bioresource Technology**, 97(2): 218-223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.022>.

SOBCZYK, M.; PAJDAK-STÓS, A.; FIAŁKOWSKA, E.; KOCERBA-SOROKA, W.; STARZYCKA-GIŻA, J.; FYDA, J. Evaluation of the accuracy of two simple methods for microscopic activated sludge analysis. **Water Science and Technology**, 2018.

SONG, K.G.; KIM, Y.; AHN, K.H. Effect of coagulant addition on membrane fouling and nutrient removal in a submerged membrane bioreactor. **Desalination**, v. 221, n. 1, p. 467-474, 2008.

SOUZA, P. C. D.; PEREIRA, N. C.; GONÇALVES, M. S.; CANSOLIN FILHO, N.; RODRIGUES, P. H.; JAMARIM, V. M. Estudo do tratamento de efluente têxtil através de processos de coagulação/floculação e eletrocoagulação. **E-xacta**, v. 9, n. 2, p. 123-132, 2016.

SOWINSKA, A.; PAWLAK, M.; MAZURKIEWICZ, J.; PACHOLSKA, M. Comparison of the Results from Microscopic Tests Concerning the Quality of Activated Sludge and Effluent. **Water**, 9(12), p. 918, 2017.

TOCZYŁOWSKA-MAMIŃSKA, R. 2010. Limits and perspectives of pulp and paper industry wastewater treatment - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 78:

TRUSSELL, R. S.; MERLO, R. P.; HERMANOWICZ, S. W.; JENKINS, D. The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal waste water. **Water Research**, v. 40, n. 14, p. 2675-2683, 2006.

VAN DER MAREL, P.; ZWIJNENBURG, A.; KEMPERMAN, A.; WESSLING, M.; TEMMINK, H.; VAN DER MEER, W. An improved flux-step method to determine the critical flux and the critical flux for irreversibility in a membrane bioreactor. **Journal of Membrane Science**, v. 332, n. 1, p. 24-29, 2009.

VASUDEVAN, S.; LAKSHMI, J.; SOZHAN, G. Studies on the removal of arsenate by electrochemical coagulation using aluminum alloy anode. **CLEAN-Soil, Air, Water**, v. 38, n. 5-6, p. 506–515, 2010.

VIANA, P. Z. Biorreator com membrana aplicado ao tratamento de esgotos domésticos: avaliação do desempenho de módulos de membranas com circulação externa. 2004. 175 p. **Tese (Doutorado em Engenharia Civil)** – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

VIERO, A.F. Avaliação do Desempenho de um Biorreator com Membranas Submersas para o Tratamento de Efluentes, **Tese de Doutorado**, 2007.

VIGNESWARAN, S.; SATHANANTHAN, S.; SHON, H. K.; KANDASAMY, J.; VISVANATHAN, C. Delineation of Membrane Process. **Membrane technology and environmental applications**, p. 41-74, 2012.

WANG, H.; ZHANG, L., LI, Y.; HU, C. Influence of Filtration Aids on Continuous Filtration in Membrane Bioreactors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 17, p. 7202-7208, 2014

WANG, T.; ZHAO, H.; WANG, H.; LIU, B.; LI, C. Research on degradation product and reaction kinetics of membrane electro-bioreactor (MEBR) with catalytic electrodes for high concentration phenol waste water treatment. **Chemosphere**, v. 155, p. 94-99, 2016.

WANG, Z.; MA, J.; TANG, C. Y.; KIMURA, K.; WANG, Q.; HAN, X. Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 468, p. 276-307, 2014.

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

WEI V.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Influence of electric current on bacterial viability in waste water treatment. **Water Research**. v. 45, n. 16, p. 5058–5062, 2011.

WEI, V.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Electrically enhanced MBR system for total nutrient removal in remote northern applications. **Water Science and Technology**, v. 65, n. 4, p. 737-742, 2012.

WOLFF, D.B.; CHAVEZ, J.C.O.; PAUL, E.; COSTA, R.H.R. Estudo da biomassa heterotrófica e autotrófica ativa desenvolvida em reatores híbridos no tratamento de esgoto urbano. **Simpósio Nacional de Fermentações**. Florianópolis, SC, 2003.

XAVIER C. R.; OÑATE, E.; MONDACA, A. M.; CAMPOS, L.J.; VIDAL, G. 2011. Genotoxic effects of kraft pulp mill effluent treated by biological aerobic systems. *Interciencia*, 36(6): 412 – 416. <https://www.interciencia.net/wp-content/uploads/2018/01/412-c-1%C2%BA-VIDAL-5.pdf>.

YAN, X.; XIAO, K.; LIANG, S.; LEI, T.; LIANG, P.; XUE, T.; KAICHANG, Y.; JING, G.; HUANG, X. Hydraulic optimization of membrane bioreactor via baffle modification using computational fluid dynamics. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 633–637, 2015.

ZHANG, J.; SATTI, A.; CHEN, X.; XIAO, K.; SUN, J.; YAN, X.; HUANG, X. Low-voltage electric field applied into MBR for fouling suppression: Performance and mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 223-230, 2015.

ZHOU, Z.; MENG, F.; CHAE, S. R.; HUANG, G.; FU, W.; JIA, X.; CHEN, G. H. Microbial transformation of biomacromolecules in a membrane bioreactor: implications for membrane fouling investigation. **PloSone**, v. 7, n. 8, p. e42270, 2012.