

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE – UNICENTRO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E AMBIENTAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM ENGENHARIA SANITÁRIA
E AMBIENTAL, ASSOCIAÇÃO AMPLA ENTRE UNICENTRO E UEPG

FERNANDA FILIPAKI

BIORREATOR A MEMBRANA DE LEITO MÓVEL SEGUIDO DE OZONIZAÇÃO NA
REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E NUTRIENTES DE EFLUENTE DE
INDÚSTRIA DE PAPEL *TISSUE*

IRATI - PR

2021

FERNANDA FILIPAKI

BIORREATOR A MEMBRANA DE LEITO MÓVEL SEGUIDO DE OZONIZAÇÃO NA
REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E NUTRIENTES DE EFLUENTE DE
INDÚSTRIA DE PAPEL *TISSUE*

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

Orientadora: Jeanette Beber de Souza

Coorientador: Carlos Magno de Sousa Vidal

IRATI - PR

2021

Catálogo na Publicação
Rede de Bibliotecas da Unicentro

F483b Filipaki, Fernanda
Biorreator a membrana de leito móvel seguido de ozonização na remoção de matéria orgânica e nutrientes de efluente de indústria de papel *tissue* / Fernanda Filipaki. -- Irati, 2021.
xiii, 85 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, 2021.

Orientadora: Jeanette Beber de Souza
Coorientador: Carlos Magno de Sousa Vidal
Banca examinadora: Jeanette Beber de Souza, Ariuska Karla Barbosa Amorim, André Aguiar Battistelli

Bibliografia

1. Reator biológico. 2. Tratamento de efluente industrial. 3. Demanda de aeração específica de membrana. 4. Filtração por membrana 5. Ultrafiltração. 6. Pós-tratamento. 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



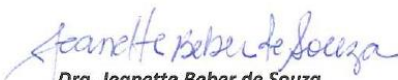
TERMO DE APROVAÇÃO

Fernanda Filipaki

Biorreator a membrana de leito móvel seguido de ozonização na remoção de matéria orgânica e nutrientes de efluente de indústria de papel *tissue*

Dissertação aprovada em 29/06/2021, 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:

Impresso com recursos públicos por Internet na UNICENTRO


Dra. Jeanette Beber de Souza
Universidade Estadual do Centro-Oeste
Orientadora e Presidente da Banca


Dra. Ariuska Karla Barbosa Amorim
Universidade de Brasília


Dr. André Aguiar Battistelli
Universidade Estadual de Maringá

Irati-PR, 29 de junho de 2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a instituição, principalmente a todos os integrantes do DENAM, por mais uma vez fazer parte da minha formação, oferecendo ensino de qualidade, profissionais capacitados, laboratório equipado e auxílio quando necessário, como também aos funcionários da UNICENTRO, principalmente ao pessoal da manutenção por sempre ajudar com os empecilhos e aos seguranças por avisar sempre que surgia um problema em pleno domingo de madrugada. A empresa que forneceu o efluente para que esse estudo fosse realizado.

Aos meus orientadores, professores Jeanette e Carlos, por todo o auxílio, correção e clareza nas horas que precisei.

Ao professor Nilton Bione e a aluna de iniciação científica Fernanda Voinarski por me auxiliarem no laboratório de Biologia Celular e Microbiologia. Aos professores Erivelton Stroparo e Kely Viviane de Souza, pelas ajudas nas equações e fórmulas químicas, empréstimo de livros, reagentes e laboratório. As professoras Izabel Bonete e Kelly Geronazzo, pelas ajudas com a estatística.

Aos meus ajudantes e colegas de experimentos, Karoline Cardoso, por todas as ajudas no laboratório, na estatística e por estar comigo durante essa caminhada, ao Guilherme Gavlak pelas ajudas constantes com a manutenção e o cuidado do reator e por me salvar inúmeras vezes, Eduardo Machado por todas as análises realizadas e por topar perder as férias para me ajudar durante a realização deste estudo, Juliana Schulomei por todos os ensinamentos e ajudas sobre o ozônio e demais análises e ao Carlos Raphael por todos os conselhos, ajudas, ensinamentos que me mostraram como seguir o caminho no universo do BRM, enfim, obrigada a todos pelas inúmeras horas que passamos cuidando do reator, incluindo feriados (Natal e Ano Novo) coletando dados, e por todos os ensinamentos que com toda certeza levarei para sempre.

Aos meus colegas de mestrado Carla Dariva, Ronaldo Nunes e Tiago Santini, por toda ajuda durante as aulas, pelas alegrias partilhadas, pelos churrascos, pelas viagens e todos os momentos que vivi com vocês, nunca esquecerei. Em especial a Maria Zarpelon, por todas as ajudas, sendo em aula, companheirismos, estatística, enfim, obrigada por ser presença sempre!

A minha família, principalmente meus pais Alceu e Silvana, por mais uma vez investir no meu futuro, nunca me cobrando mais que o necessário e sempre dispostos a estar ao meu lado nas vezes que precisei, obrigada por tudo, amo vocês. Ao meu irmão, João Antonio, pelos desenhos técnicos e ajudas prestadas e a sua família Jaline e Teodoro por sempre estarem ao meu lado.

A todos aqueles que contribuíram direta e indiretamente para a conclusão do meu trabalho, a vocês o meu muito obrigada!

RESUMO

A problemática associada à elevada geração de efluentes industriais e seus potenciais impactos em termos de poluição ambiental faz com que atenção especial seja voltada às alternativas tecnológicas mais eficientes para o tratamento de águas residuárias. A tecnologia de biorreator à membrana (BRM) vem sendo investigada nos últimos anos no tratamento de efluentes, devido ao excelente desempenho na remoção de poluentes, principalmente quando empregado no tratamento de efluente papelheiro. Tal tecnologia permite a degradação de matéria orgânica carbonácea e nutrientes, contidos em efluentes, a partir da conjugação das etapas biológica e física, representada nesse último caso, pela separação por membranas. Na presente pesquisa aliou-se ao BRM etapa de pós-tratamento com ozônio, com intuito de promover a remoção adicional de compostos orgânicos específicos, a descoloração do efluente e a possível remoção de compostos fenólicos totais. Neste contexto, o presente estudo teve por objetivo analisar a eficiência de remoção de matéria orgânica, nutrientes (N e P), cor e compostos fenólicos totais presentes em amostras de efluente papelheiro a partir do emprego de biorreator a membrana em batelada sequencial de leito móvel (BRMBS-LM), sob diferentes demandas de aeração específicas da membrana, e aplicação de pós-tratamento por ozonização. A pesquisa foi dividida em três etapas, a saber: Etapa 1) estratégia empregando demanda de aeração de $0,32 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ em um ciclo operacional de 8 horas e idade de lodo de 15 dias; Etapa 2) estratégia mantendo-se o mesmo ciclo operacional e idade de lodo, variando-se a demanda de aeração para $0,16 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e Etapa 3) pós-tratamento do permeado proveniente da estratégia anterior (Etapa 2) com ozônio sob diferentes concentrações aplicadas e tempos de contato de 5, 10, 15 e 300 segundos. Constatou-se que, com a primeira estratégia o desempenho do reator na remoção dos parâmetros matéria orgânica, N_{amon} , compostos fenólicos totais, turbidez e cor em comparação com a segunda estratégia se sobressaiu. O emprego da ozonização representou melhora na eficiência global do processo quanto à remoção de cor verdadeira (cerca de 90%) num tempo de contato de cinco minutos. A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que a utilização do sistema composto por um biorreator a membrana de leito móvel, mostra-se eficiente no tratamento do efluente da indústria de papel *tissue* em função da remoção de demanda química de oxigênio e nutrientes (N e P). O emprego da ozonização como pós-tratamento, mostrou bons resultados na remoção de compostos fenólicos totais e na descoloração do efluente, entretanto, as eficiências obtidas para tais parâmetros muitas vezes não foram suficientes para o cumprimento dos padrões de lançamentos impostos pela legislação ambiental pertinente, devendo-se ampliar o estudo sob diferentes tempos de aplicação e concentrações de O_3 no efluente estudado.

Palavras-Chave: Reator biológico; tratamento de efluente industrial; demanda de aeração específica de membrana, filtração por membrana, ultrafiltração, pós-tratamento.

ABSTRACT

The problem associated with the high generation of industrial effluents and their potential impacts in terms of environmental pollution makes special attention focused on the most efficient technological alternatives for the treatment of wastewater. Membrane bioreactor (BRM) technology has been investigated in recent years in the treatment of effluents, due to the excellent performance in pollutant removal, especially when used in the treatment of paper effluent. Such technology, allows the degradation of carbonaceous organic matter and nutrients, contained in effluents, from the conjunction of the biological and physical stages, represented in the latter case, by the separation by membranes. In the present study, the BRM was allied to the post-treatment stage with ozone, with the propose to promote the additional removal of specific organic compounds such as effluent discoloration and the possible removal of total phenolic compounds. In this context, the present study aimed to analyze the efficiency of removal of organic matter, nutrients (N and P), color and total phenolic compounds present in the paper effluent samples, through the use of moving bed membrane bioreactor operated in sequencing batch mode (MBRSB-MB), under different membrane-specific aerated demands, and application of post-treatment by ozonation. The research was divided into three stages, including: Step 1) strategy comprised an aeration demand of $0,32 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in an operational cycle of 8 hours and sludge age of 15 days; Step 2) strategy keeping the operating cycle and age of the sludge, varying the aeration demand to $0,16 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ and Step 3) post-treatment of the permeate from the previous strategy (Step 2) with ozone under different concentrations applied and contact times of 5, 10, 15 and 300 seconds. It was found that, with the first strategy the performance of reactor in the removal of the parameters organic matter, ammoniacal nitrogen, total phenolic compounds, turbidity and color in comparison with the second strategy. The use of ozonation represented an improvement in the overall efficiency of the process in terms of true color removal (about 90%) within a five-minute contact time. From the results obtained, it was concluded that the use of the system composed of a bioreactor the mobile bed membrane, is efficient in the treatment of effluent from the paper tissue industry due to the removal of chemical demand of oxygen and nutrients (N and P). The use of ozonation as post-treatment showed good results in the removal of total phenolic compounds and in the discoloration of the effluent, however, the efficiencies obtained for such parameters were often not sufficient to comply with the release standards imposed by the relevant environmental legislation, needing expand the study under different times of application and O_3 concentrations in the studied effluent.

Key Words: biological reactor, industrial effluent treatment, membrane-specific aerated demands, membrane filtration, ultrafiltration, post-treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - ESQUEMA DA UNIDADE EXPERIMENTAL EM ESCALA PILOTO	25
FIGURA 2 - ESQUEMA DO MÓDULO DE MEMBRANAS	26
FIGURA 3 - MATERIAL SUPORTE UTILIZADO NO REATOR.....	26
FIGURA 4 - SISTEMA DE OZONIZAÇÃO.....	33
FIGURA 5 - PERFIL COMPORTAMENTAL DO TEMPO DE MISTURA.....	36
FIGURA 6 - PERFIL COMPORTAMENTAL DA PERMEABILIDADE.....	36
FIGURA 7 - PERFIL COMPORTAMENTAL DA (A) PRESSÃO TRANSMEMBRANA E DA (B) VELOCIDADE DE COLMATAÇÃO.....	37
FIGURA 8 - PERFIL DA CONCENTRAÇÃO DA FRAÇÃO DE (A) SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (SST) E (B) SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS (SSV).....	40
FIGURA 9 - CONCENTRAÇÃO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO SOLÚVEL (DQOs) NO EFLUENTE AFLUENTE, LICOR MISTO E PERMEADO, BEM COMO AS RESPECTIVAS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO OBTIDAS AO LONGO DAS DIFERENTES ESTRATÉGIAS AVALIADAS	41
FIGURA 10 - PERFIL DA CARGA ORGÂNICA VOLUMÉTRICA (COV) OBTIDA A PARTIR DOS VALORES DE DQOs AFLUENTE E SSV DO REATOR.....	43
FIGURA 11 - PERFIL DA RELAÇÃO ALIMENTO/MICROORGANISMO (A/M) OBTIDA A PARTIR DOS VALORES DE DQOs AFLUENTE E SSV DO REATOR.....	44
FIGURA 12 - PERFIL ESPECTROFOTOMÉTRICO DO EFLUENTE REALIZADO NO EQUIPAMENTO UV/VIS COMPREENDIDO NAS FAIXAS DE 200 A 800 NM OBTIDAS AO LONGO DAS DIFERENTES ESTRATÉGIAS AVALIADAS.....	46
FIGURA 13 - VARIAÇÃO DAS ABSORBÂNCIAS (A) 254 NM E (B) 280 NM BEM COMO SUAS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DOS COMPOSTOS AROMÁTICOS OBTIDAS AO LONGO DAS DIFERENTES ESTRATÉGIAS AVALIADAS	47
FIGURA 14 - CONCENTRAÇÃO DA TURBIDEZ NO EFLUENTE BRUTO, LICOR MISTO E PERMEADO, BEM COMO AS RESPECTIVAS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO OBTIDAS AO LONGO DAS DIFERENTES ESTRATÉGIAS AVALIADAS.....	49
FIGURA 15 - COMPARATIVO DE AMOSTRAS NAS QUAIS É POSSÍVEL IDENTIFICAR VISUALMENTE ASPECTOS DE COR APARENTE E TURBIDEZ DOS EFLUENTES BRUTO, LICOR MISTO E PERMEADO	49
FIGURA 16 - CONCENTRAÇÃO DE (A) COR VERDADEIRA; E (B) COR APARENTE, NO EFLUENTE BRUTO, LICOR MISTO E PERMEADO, BEM COMO AS RESPECTIVAS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO OBTIDAS AO LONGO DAS DIFERENTES ESTRATÉGIAS AVALIADAS	50
FIGURA 17 - CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL NO EFLUENTE BRUTO, LICOR MISTO E PERMEADO, BEM COMO AS RESPECTIVAS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO OBTIDAS AO LONGO DAS DIFERENTES ESTRATÉGIAS AVALIADAS	52
FIGURA 18 - CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL KJELDAHL NO EFLUENTE BRUTO, LICOR MISTO E PERMEADO, BEM COMO AS RESPECTIVAS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO OBTIDAS AO LONGO DAS DIFERENTES ESTRATÉGIAS AVALIADAS.....	55

FIGURA 19 - CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL NO EFLUENTE BRUTO, LICOR MISTO E PERMEADO, BEM COMO AS RESPECTIVAS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO OBTIDAS AO LONGO DAS DIFERENTES ESTRATÉGIAS AVALIADAS	56
FIGURA 20 - CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS NO EFLUENTE BRUTO, LICOR MISTO E PERMEADO, BEM COMO AS RESPECTIVAS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO OBTIDAS AO LONGO DAS DIFERENTES ESTRATÉGIAS AVALIADAS	57
FIGURA 21 - UNIDADES DE COR VERDADEIRA NO PERMEADO, BEM COMO OS RESPECTIVOS VALORES OBTIDOS NO PERMEADO APÓS A APLICAÇÃO DO OZÔNIO EM TAXAS DE PRODUÇÃO DE OZÔNIO DE (A) 3 GO3 H-1E (B) 4 GO3 H-1	61
FIGURA 22 CONCENTRAÇÃO DE DQO NO PERMEADO, BEM COMO AS RESPECTIVAS CONCENTRAÇÕES OBTIDAS NO PERMEADO APÓS A APLICAÇÃO DO OZÔNIO EM TAXAS DE PRODUÇÃO DE OZÔNIO DE (A) 3 GO3 H-1 E (B) 4 GO3 H-1	63
FIGURA 23 CONCENTRAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS NO PERMEADO, BEM COMO AS RESPECTIVAS CONCENTRAÇÕES OBTIDAS NO PERMEADO APÓS A APLICAÇÃO DO OZÔNIO EM TAXAS DE PRODUÇÃO DE OZÔNIO DE (A) 3 E (B) 4 GO3 H-1	65

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ESTRATÉGIAS OPERACIONAIS E PARÂMETROS EMPREGADOS	28
TABELA 2 - MÉTODOS DE ANÁLISE EMPREGADOS PARA OS PARÂMETROS AVALIADOS	31
TABELA 3 - MÉTODOS DE ANÁLISE EMPREGADOS PARA OS PARÂMETROS AVALIADOS APÓS APLICAÇÃO DO OZÔNIO.....	34
TABELA 4 - PARÂMETROS OPERACIONAIS AFERIDOS PARA CADA ESTRATÉGIA ADOTADA.....	38
TABELA 5 - RESPECTIVAS MÉDIAS DA CARGA NITROGENADA VOLUMÉTRICA (CNV) APLICADA E RELAÇÃO NITROGÊNIO-MICROORGANISMO (RELAÇÃO N/M) PARA CADA ESTRATÉGIA ADOTADA	54
TABELA 6 - QUANTIFICAÇÃO DAS PERDAS DE OZÔNIO COM PRODUÇÃO DE OZÔNIO DE (A) 3 E (B) 4 GO3 H-1.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Alimento/microrganismo (A/M)
Análise de variância (ANOVA).
Bactérias oxidantes de amônio (BOA)
Biorreatores a membrana (BRM)
Biorreator a membrana em batelada sequencial (BRMBS)
Biorreator a membrana de leito móvel (BRM-LM)
Biorreator a membrana de leito móvel em batelada sequencial (BRMBS-LM)
Carga orgânica volumétrica (COV)
Carga nitrogenada volumétrica (CNV)
Central lógica de processamento (CLPs)
Cloreto de sódio (NaCl)
Coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (K_{La})
Demandas de aeração específicas da membrana (SAD_m)
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)
Demanda bioquímica de oxigênio solúvel (DBO_s)
Demanda química de oxigênio (DQO)
Idade do lodo (θ_c)
Nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS)
Nitrogênio total kjeldahl (NTK)
Nitrogênio/microrganismo (N/M)
Organismos acumuladores de fósforo (OAP)
Oxigênio dissolvido (OD)
Permeabilidade hidráulica (L_p)
Potencial hidrogeniônico (pH)
Processos de separação por membranas (PSM)
Produtos microbianos solúveis (SMP)
Processos oxidativos avançados (POA's)
Pressão transmembrana (PTM)
Sólidos aderidos totais (SAT)
Sólidos aderidos voláteis (SAV)
Sólidos suspensos totais (SST)
Sólidos suspensos voláteis (SSV)

Substâncias poliméricas extracelulares (EPS)

Tempo de detenção hidráulica (TDH)

Unidade nefelométrica de turbidez (NTU)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. Objetivo Geral.....	16
2.2. Objetivos Específicos.....	16
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	17
3.1. Tratamento de efluentes da indústria papelreira.....	17
3.1.1. Papel <i>tissue</i>	17
3.1.2. A indústria de papel e celulose.....	17
3.2. Biorreatores a membrana.....	18
3.2.1. Biorreatores a membrana para tratamento de efluentes.....	18
3.2.2. Parâmetros Operacionais do BRMBS-LM.....	21
3.2.2.1. Idade do Lodo.....	21
3.2.2.2. Tempo de Detenção Hidráulica.....	21
3.2.2.3. Demanda de aeração específica da membrana (SAD_m).....	22
3.3. A ozonização como pós-tratamento.....	23
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	24
4.1. Biorreator a membrana.....	25
4.1.1. Especificações da unidade experimental.....	25
4.1.2. Características gerais da pesquisa.....	27
4.1.3. Automação e operação do reator.....	27
4.1.4. Coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (K_La) e tempo de mistura.....	28
4.1.5. Controle da idade do lodo.....	29
4.1.6. Limpeza da membrana.....	30
4.1.7. Avaliação do desempenho do reator.....	30
4.1.8. Relações complementares à remoção da matéria orgânica e nutrientes.....	31
4.2. Pós-tratamento.....	32
4.2.1. Ensaios de pós-tratamento do permeado com a aplicação de ozônio.....	32
4.2.2. Procedimentos dos ensaios de ozonização.....	34
4.3. Análises estatísticas dos dados.....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1. Biorreator a membrana.....	35
5.1.1. Ensaios para determinação das condições operacionais do reator em escala piloto.....	35
5.1.1.1. Tempo de mistura.....	35
5.1.1.2. Permeabilidade hidráulica.....	36

5.1.2. Comportamento da pressão transmembrana	37
5.1.3. Comportamento dos parâmetros operacionais	38
5.1.4. Avaliação da remoção de matéria orgânica e parâmetros correlacionados	39
5.1.4.1. Fração de sólidos	39
5.1.4.2. Demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO).....	41
5.1.4.3. Carga orgânica volumétrica (COV) e razão alimento/microrganismo (A/M)	42
5.1.4.4. Perfil espectrofotométrico de UV/VIS	45
5.1.4.5. Remoção de turbidez, cor aparente e cor verdadeira.....	48
5.1.5. Remoção de nutrientes.....	51
5.1.5.1. Remoção de nitrogênio amoniacal e nitrogênio total Kjeldahl	52
5.1.5.2. Remoção de fósforo total	55
5.1.6. Remoção de compostos fenólicos totais	57
5.1.7. Avaliação global do desempenho do BRMBS-LM no tratamento do efluente papelero	58
5.2. Pós-tratamento do efluente com ozônio	59
5.2.1. Quantificação das perdas de ozônio	59
5.2.2. Avaliação da remoção de parâmetros específicos pós ozonização.....	60
5.2.2.1. Parâmetro avaliado após ozonização: cor verdadeira.....	60
5.2.2.2. Parâmetro avaliado após ozonização: demanda química de oxigênio	63
5.2.2.3. Parâmetro avaliado após ozonização: compostos fenólicos totais	64
5.2.3. Avaliação global do desempenho do ozônio como pós-tratamento	67
6. CONCLUSÃO.....	67
REFERÊNCIAS	69
APÊNDICE	77

1. INTRODUÇÃO

A fabricação de papel é considerada uma atividade que apresenta elevado grau de impacto ambiental tendo em vista a matéria-prima empregada, a celulose.

Para obtenção da pasta de celulose, os impactos ambientais decorrentes são diversos e ocorrem desde a fase agrícola, até a extração das florestas. Particularmente, a homogeneidade vegetal das espécies apropriadas para obtenção da pasta celulósica, pinus ou eucaliptos, por exemplo, aliam os impactos inerentes à implantação da monocultura como redução da biodiversidade, entre outros, até os prejuízos ao solo, como maior compactação, aceleração de erosões e assoreamento de rios.

Em 2019, o país se manteve como o segundo maior produtor de celulose, atingindo 19,7 milhões de toneladas. A produção de papel no Brasil também foi considerável, atingiu 10,5 milhões de toneladas, com uma alta de 1,0% em relação ao ano anterior, puxada especialmente pelos papéis para fins sanitários (*tissue*) que após uma alta de 6,2%, somaram 1,3 milhão de toneladas fabricadas (IBÁ, 2020).

O Brasil está, há anos, entre os principais países produtores de celulose e papel, com destaque para a fabricação de papel *tissue*.

O papel *tissue* é um derivado de papel à base de tecido de camada única, predominantemente composto por fibras recicladas. São exemplos de papéis da linha *tissue*: papel higiênico, guardanapos, fraldas descartáveis e muitos outros que fazem parte do dia a dia das pessoas.

Na fase industrial, pode-se destacar o elevado consumo de água, que repercute em elevado quantitativo de efluentes que carregam poluentes e contaminantes que devem ser adequadamente tratados.

Na fase da produção de polpa e papel, são utilizados grandes volumes de água nos processos produtivos, principalmente nas lavagens da polpa, na separação dos resíduos agregados à polpa, e ainda na etapa de branqueamento, acarretando na geração de elevados volumes de água residuária com alto potencial poluidor. A presença de lignina e seus derivados são as principais causas da recalcitrância dos efluentes da fábrica de papel visto que os mesmos são capazes de produzir compostos altamente tóxicos e refratários, muito difíceis de degradar, gerando cargas de demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) e de demanda química de oxigênio (DQO) bastante elevadas (CAI; LEI; LI, 2019; RODRIGUES et al., 2008; WONG et al., 2006; ALI; SREEKRISHNAN, 2001).

Devido à elevada geração de efluentes e seus potenciais impactos ambientais, faz-se necessária a realização de tratamento e disposição final ambientalmente adequada dos efluentes para enquadramento nas legislações vigentes, seja para o lançamento em corpos hídricos, seja para reúso dentro da própria indústria, assim, de forma recorrente, são desenvolvidas novas tecnologias com intuito de se obter efluentes com ótima qualidade para fins de recirculação ao sistema de produção, minimizando custos em relação à novas captações e consumo de água dentro das indústrias, algo especialmente atraente no âmbito do setor papelero.

Uma das alternativas com destaque no cenário mundial reconhecida em termos de eficiência no tratamento de efluentes é a tecnologia de Biorreatores a Membrana (BRM), que envolve processos de separação por membranas associado ao tratamento biológico, permitindo-se alcançar elevadas eficiências de remoção de contaminantes em um sistema compacto e de fácil automação.

Dentre as diversas tipologias operacionais, destaca-se o processo em batelada sequencial em reator de leito móvel (BRMBS-LM) o qual apresenta flexibilidade operacional, garantindo maior estabilidade ao sistema e mudanças nas condições experimentais, principalmente devido às altas oscilações de carga (MORGENROTH; WILDERER, 1998; TSILOGEORGIS et al, 2008), bem como permite maior capacidade de degradação da matéria orgânica e conversão de compostos nitrogenados, devido à diversidade microbiológica (biomassa suspensa e aderida) compreendidas no sistema (DUAN et al., 2015).

Buscando melhorar a eficiência global dos sistemas por BRM, com intuito de remover compostos orgânicos específicos, recalcitrantes, ou seja, não degradados biologicamente, buscam-se outras alternativas de tratamento de efluentes que possam ser utilizadas em conjunto com o BRM, como por exemplo, a ozonização, que, quando aplicada ao efluente oriundo da produção de papel apresenta como vantagem a descoloração do efluente e possível remoção de compostos fenólicos totais, resultando na melhoria do efluente final produzido. (ALMEIDA et al., 2004).

O ozônio é reconhecido como um dos mais poderosos agentes oxidantes utilizados em escala plena em aplicações para tratamento de água e efluentes, sendo adotado por diversos países, numa enorme variedade de sistemas de tratamento.

Apesar de seu potencial na oxidação de efluentes provenientes da indústria papelera, a principal limitação associada ao ozônio é o custo, tanto de operação quanto de aquisição do equipamento e acessórios utilizados. Em relação à combinação entre tratamentos, pode-se inferir como fator favorável o fato de a molécula de lignina ser suscetível ao ataque por agentes

eletrofilicos, como o ozônio, o que também contribui para a remoção desse composto (GUIMARÃES et al., 2010; LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991).

Pesquisas que utilizam os biorreatores a membrana com matriz real de efluente produzido a partir de fibras celulósicas recuperadas, conjugados a outros processos de tratamento, ainda são escassas. Trata-se de uma tecnologia inovadora e, dentre outros aspectos, pretende-se contribuir com o preenchimento dessa lacuna na área da Engenharia Sanitária e Ambiental.

A presente pesquisa teve como objetivo avaliar o desempenho do biorreator a membrana com fluxo de filtração em batelada, conjugado a uma etapa de ozonização como pós-tratamento de efluente oriundo de processo de fabricação de papel, com vistas a minimizar o potencial poluidor desses efluentes no que tange à remoção de matéria orgânica, avaliadas pela redução dos parâmetros DBO₅ e DQO_s, além de cor, compostos fenólicos totais e nutrientes (nitrogênio e fósforo).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar o desempenho da tecnologia de biorreator a membrana em batelada sequencial de leito móvel (BRMBS-LM) no tratamento de efluente papeleiro, e o pós-tratamento com ozônio para o polimento final do efluente.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar o desempenho do biorreator a membrana na remoção de matéria orgânica (DBO₅ e DQO_s), nutrientes (N e P), compostos fenólicos totais e cor presentes no efluente proveniente da fabricação de papel *tissue* produzidos por fibras recicladas;
- Avaliar a influência da variação da demanda de aeração específica da membrana (SAD_m) no desempenho do biorreator a membrana de leito móvel, operando em batelada sequencial (BRMBS-LM).
- Avaliar o efeito da ozonização aplicada sob diferentes concentrações e tempos de contato, como etapa de pós-tratamento do permeado do BRMBS-LM.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Tratamento de efluentes da indústria papelreira

3.1.1. Papel *tissue*

O termo “*tissue*” descreve produtos feitos de papel leve e seco crepado ou não-crepados, como papel higiênico, toalhas de cozinha, lenços de papel, fraldas descartáveis, absorventes femininos e hospitalares, guardanapos, toalhas de mão e lenços. Os produtos desse tipo derivam de um papel à base de tecido de camada única que é predominantemente composto por fibras naturais virgens e/ou recicladas. Como na produção de outros tipos de papel, o tecido é feito de papel no qual as fibras são misturadas com água (TILLMANN, 2006).

Segundo Paulapuro (2000) existem dois tipos principais de celulose de fibra reciclada, a selecionada que contém principalmente fibras de celulose química produzida por papel recuperado como resíduos de escritório e a comum, que é feita de papel de uso doméstico recuperado, que consiste em grande parte, de jornais e revistas.

O tipo de fibra proveniente de polpa química ou fibras recicladas usadas depende dos requisitos de qualidade colocados no tecido de base. Por exemplo, o papel base destinado a lenços faciais contém mais fibra de madeira dura para maior maciez, enquanto que para toalhas de papel e lenços industriais contém mais fibra de madeira macia para maior resistência. Produtos de fibra reciclada de alta qualidade são elaborados a partir de fibra reciclada selecionada, enquanto os produtos de qualidade inferior contêm celulose de fibra reciclada feita de papel descartado doméstico. Correspondentemente, as proporções de fibra primária e reciclada usadas também dependem dos requisitos de qualidade. Os extremos são tecidos feitos de fibra 100% primária e tecido feito de fibra 100% reciclada. Os produtos da mais alta qualidade são feitos de polpa química pura, ou seja, de fibra primária (PAULAPURO, 2000).

Um fator considerado importante do ponto de vista ambiental é a utilização da celulose branqueada com produtos químicos à base de oxigênio, por exemplo, isto é, sem utilização de produtos à base de cloro elementar (PAULAPURO, 2000).

3.1.2. A indústria de papel e celulose

A indústria de papel e celulose se destaca, no quesito ambiental, como uma atividade que apresenta elevado grau de impacto ao meio ambiente, sendo necessário buscar, cada vez mais, novas tecnologias que minimizem os problemas causados por essa atividade industrial, considerada altamente poluidora. Nesse contexto, na etapa de branqueamento da celulose os processos isentos de cloro contribuem significativamente com a diminuição de compostos

organoclorados, como também, ocorre uma queda característica na liberação de materiais orgânicos no efluente, uma vez que parte do efluente de branqueamento pode vir a ser queimada (PERRIN et al., 2014; RAGNAR *et al.* 1999; PERALTA-ZAMORA, 1997).

Contudo, mesmo com todas as buscas incessantes de novas tecnologias, as indústrias de papel e celulose constituem um grupo classificado como uma das maiores fontes produtoras de águas residuárias no setor industrial. Segundo o estudo realizado pela FUNARBE/ UFV em reunião na Fundação Banco do Brasil no dia 18 de fevereiro de 2011, apresentado na forma de Matriz de Coeficientes Técnicos na fabricação de celulose e outras pastas para a fabricação de papel, os coeficientes técnicos de uso da água pelas atividades industriais são de 25,9 a 46,8 m^3t^{-1} em relação a retirada de água, de 3,2 a 5,8 m^3t^{-1} em relação ao consumo de água e 22,7 a 41 m^3t^{-1} ao lançamento de efluentes (CNI, 2013). Essa classificação caracteriza os ramos de atividades como potencialmente causadoras de degradação ambiental, sendo que para as indústrias de papel e celulose o principal agravante é a geração de efluentes oriundos do grande volume de água consumido no processo produtivo.

Os descartes em corpos hídricos podem ser minimizados a partir da reciclagem das águas utilizadas, na maioria das vezes por via biológica, bem como, buscando-se a redução da quantidade de água utilizada no processo. As técnicas de tratamentos de efluentes em indústrias de papel e celulose mais comuns são os processos de tratamento aeróbios com destaque para as lagoas aeradas e lodos ativados (MIELI, 2007).

Considerando a atual crise ambiental global no que tange à escassez quali-quantitativa dos recursos hídricos, bem como as características das indústrias de papel quanto ao elevado consumo de água e conseqüente geração de efluentes líquidos, evidencia-se a necessidade de desenvolvimento e aplicação de tecnologias alternativas cada vez mais eficientes visando a melhoria da qualidade final desses efluentes. Uma alternativa que tem se mostrado muito interessante, motivo pelo qual está sendo submetida a muitos estudos é o emprego de biorreatores à membrana.

3.2. Biorreatores a membrana

3.2.1. Biorreatores a membrana para tratamento de efluentes

O conjunto de um processo biológico para tratamento de efluentes, como por exemplo, lodo ativado, reator de leito fluidizado ou reator biológico de contato aliado a um reator de membranas, pode ser chamado de biorreator a membrana (BRM) (WANG et al, 2011). Estes, são capazes de permitir elevada eficiência de tratamento, por meio da junção da etapa biológica de degradação da matéria orgânica carbonácea e de nutrientes com a etapa física de separação

por membranas que é capaz de reter a totalidade da biomassa no interior do reator, gerando diversas vantagens ao sistema e tornando-o mais eficiente (YANG et al, 2009; JUDD, 2006).

Devido à dificuldade de clarificação de efluentes industriais e remoção de alguns poluentes específicos por meio do método mais comumente utilizado que é a sedimentação, estudos relacionados à filtração por membranas são desenvolvidos com este objetivo.

Os Biorreatores a Membrana normalmente apresentam elevada eficiência no tratamento de efluentes associada à necessidade de pequena área para sua implantação e operação, além de gerar baixa produção de lodo e ainda produzir efluente com reduzido teor de sólidos em suspensão e livre de patógenos (MELIN et al., 2006).

Os BRM podem ser operados de forma contínua, havendo uma fase de degradação aeróbia conjunta com a microfiltração ou ultrafiltração, em que o módulo de membranas pode ficar dentro ou fora do reator, ou por sistemas por bateladas, sendo que podem ocorrer as fases anaeróbias, anóxicas e aeróbias seguidas da filtração. O sistema é programado para que cada uma das fases citadas seja realizada por um tempo determinado. Os sistemas em bateladas destacam-se pela maior flexibilidade operacional, em que os tempos de cada fase do ciclo podem ser facilmente modificados para compensar eventuais alterações das condições do processo, características do afluente ou objetivos do tratamento (MORGENROTH; WILDERER, 1998; TSILOGEORGIS et al., 2008).

Os biorreatores a membrana em batelada sequencial (BRMBS) envolvem uma operação cíclica de enchimento e descarte, na qual, o sistema entra na fase de enchimento e, em seguida, opera como um reator descontínuo. O efluente é tratado por um período de tempo pré-determinado seguido do processo de separação por membrana em que o sobrenadante passa a ser clarificado e retirado do tanque, para dar início a um novo ciclo (ARTAN; ORHON, 2005).

A utilização das membranas, em detrimento à sedimentação, traz consigo outras vantagens ao sistema, dentre as quais destacam-se: a menor área de instalação, devido à eliminação do decantador; elevada concentração de biomassa no tanque de aeração, garantindo uma melhor remoção de matéria orgânica e uma maior flexibilidade operacional (VISVANATHAN; BEN AIM; PARAMESHWARAN, 2000; SANTOS et al, 2011).

Os processos de separação por membranas (PSM) podem ser entendidos como um processo de filtração que se utiliza de membranas sintéticas para a separação de constituintes presentes em soluções complexas. Nos PSM as membranas agem como uma barreira, que separa duas fases e que transfere seletivamente a massa entre essas duas fases (TEIXEIRA, 2001). O princípio dos PSM consiste em forçar a passagem da solução mistura contra a

superfície da membrana, que retém determinados componentes (concentrado) e permite a passagem de outros (permeado) (DAVIS, 2010).

Para Baker (2004) existem quatro grandes categorias de PSM, sendo elas: a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração e a osmose inversa. Já para Verberk (2005), os PSM aplicados ao tratamento de águas e esgotos podem ser categorizados, por sua vez, em dois grupos: (1) micro e ultrafiltração, indicado para a remoção de material particulado e microrganismos e (2) nanofiltração e osmose inversa, adequado para os casos em que se deseja tratamento mais fino, com remoção de material dissolvido e micro poluentes.

O processo de separação por membranas em nível de ultrafiltração, refere-se àquela filtração em que os poros da membrana estão situados na ordem de 1 nm ou 0.001 μm . Em decorrência, a ultrafiltração é usualmente utilizada para separar macromoléculas dissolvidas e macromoléculas orgânicas, bem como alguns vírus (BAKER, 2004; DURANCEAU; TAYLOR, 2011).

Como proposta de melhoramento operacional, Leiknes e Odegaard (2007) empregaram a combinação de um BRM com utilização de material suporte, nas quais a biomassa cresce aderida a pequenas peças plásticas, dando origem ao sistema de reator de leito móvel (BRM-LM).

Com o intuito de evitar a incrustação de membranas, e conseqüentemente, diminuir os custos com a limpeza da mesma, o uso do biorreator conjugado ao uso de material suporte vem ganhando destaque dentre o rol de possibilidades para o tratamento de efluentes. Tal estratégia proporciona a fixação da biomassa nas paredes do material suporte, que se traduz em um ambiente de baixa concentração de sólidos suspensos, efeito esse que pode vir a trazer melhorias ao desempenho do reator em relação a menor viscosidade do efluente tratado (IVANOVIC; LEIKNES, 2011).

Esses sistemas possuem as vantagens de se poder trabalhar com elevadas concentrações de biomassa, eficiência na remoção de compostos orgânicos, além de maior resistência às cargas de choques e variações de toxicidade (ABU BAKAR et al, 2018).

A tecnologia BRM combinada ao processo em batelada sequencial e ao reator de leito móvel (BRMBS-LM) apresenta vantagem na flexibilidade operacional, garantindo uma maior estabilidade e mudanças nas condições experimentais.

3.2.2. Parâmetros Operacionais do BRMBS-LM

3.2.2.1. Idade do Lodo

A idade do lodo (θ_c) também denominada tempo de retenção celular, representa o tempo que os microrganismos contidos no licor misto permanecem no interior dos reatores biológicos, o que, segundo Judd e Judd (2011), representa uma grande vantagem aos biorreatores a membrana devido à barreira física conferida pela membrana que permite a operação com elevadas concentrações de biomassa devido a total retenção de sólidos dentro do reator.

Trata-se de um parâmetro de grande importância em reatores biológicos, uma vez que possui influência direta em diversos aspectos relativos ao sistema. Sabe-se que o θ_c pode interferir nas características do licor misto (sedimentabilidade, teor de sólidos, relação alimento/microrganismos, dentre outros) com influência na remoção dos poluentes presentes nos esgotos, com destaque especial ao nitrogênio e fósforo (EPA, 2010).

No caso dos biorreatores a membrana, a idade do lodo normalmente situa-se em uma faixa mais ampla, podendo ser observados na literatura valores entre 10 e 110 dias (MASSE; SPERANDIO; CABASSUD, 2006), ou até mesmo sem descarte de lodo (OUYANG; LIU, 2009), o que permite que o reator opere com teores de sólidos suspensos totais (SST) mais elevados, normalmente entre 8000 a 15000 mg L⁻¹ (STEPHENSON et al., 2000).

Estudos apontam que o θ_c pode ter influência sobre o processo de colmatção das membranas em BRM, tendo em vista a importância desse parâmetro sobre as propriedades do licor misto (DREWS, 2010). Sabe-se que a idade do lodo modifica a atividade da biomassa em reatores biológicos (HAN et al., 2005), o que pode influenciar na produção de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) e produtos microbianos solúveis (SMP) os quais são uns dos responsáveis pela incrustação da membrana.

Quando operado com idades de lodo elevadas ocorre uma maior concentração de sólidos, o que pode vir a dificultar o processo de nitrificação causada pela baixa capacidade de transferência de oxigênio na massa líquida (WEI et al., 2003). Por outro lado, quando operado com a idade do lodo reduzida, ocorre um aumento da relação alimento/microrganismo (A/M) que favorece o crescimento da biomassa que pode vir a favorecer a remoção de nutrientes via assimilação (JUDD; JUDD, 2011).

3.2.2.2. Tempo de Detenção Hidráulica

O tempo de detenção hidráulica (TDH) é conceituado como o tempo em que determinado volume de líquido permanece em uma unidade de tratamento. É um dos parâmetros mais importantes na operação dos BRM e nas propriedades do licor misto, uma vez

que o TDH determina a carga orgânica volumétrica (COV) aplicada em conjunto com a concentração de matéria orgânica do efluente a ser tratado, e, por consequência, a relação A/M no reator (PARK; CHANG; LEE, 2015; HONG et al., 2012).

De maneira geral, estudos muitas vezes são aplicados variando desde 1,1 horas de TDH (TRUSSEL et al., 2006) até valores na faixa de 80 horas (BELLI et al, 2012), entretanto a literatura aponta que a utilização de baixos valores de TDH intensifica o processo de colmatação em BRM, devido principalmente às propriedades que o líquido reacional apresenta sob tal condição, com destaque para a maior produção de EPS e SMP (BELLI, 2015). Já valores mais elevados acabam por contribuir na remoção de poluentes sem causar o aumento do processo de colmatação da membrana e consequentemente menores gastos com a limpeza da mesma.

3.2.2.3. Demanda de aeração específica da membrana (SAD_m)

Um parâmetro de considerável importância relativo ao BRM, e responsável pelo fluxo de ar necessário para a membrana, é a demanda de aeração específicas da membrana (SAD_m), também conhecido como taxa de aeração da membrana, que pode ser expresso pelo fluxo de ar por unidade de área de membrana ($m^3 m^{-2} h^{-1}$) ou por volume de permeado produzido ($m^3_{ar} m^{-3}_{permeado}$) (HASAN, 2011).

A aeração está diretamente ligada aos parâmetros de operação e projeto de um BRM, visto que os mesmos influenciam diretamente no tratamento biológico, suspensão dos sólidos (agitação) e indiretamente na limpeza da membrana (RAHIMI et al, 2011). O sistema de aeração assume importância sob dois aspectos distintos: o fornecimento de oxigênio aos microrganismos, como em qualquer unidade de tratamento biológico aeróbio; e a minimização do processo de colmatação das membranas (FU et al, 2012). O primeiro é essencial para a degradação da matéria orgânica e para manter a biomassa no reator dispersa, já o segundo é minimizado pela velocidade tangencial nas proximidades do módulo da membrana causada pela aeração (AMARAL, 2009).

Cabe ressaltar que, a tensão de cisalhamento gerada pelo borbulhamento do ar é capaz de evitar a deposição de partículas de maiores dimensões na superfície da membrana, porém, elevadas intensidades de aeração podem levar a quebra dos flocos em partículas coloidais e solúveis que acentuam a colmatação (MONSALVO et al., 2015).

Outro fator de grande relevância quando estudadas as taxas de aeração no reator é o consumo energético que, segundo estudos feitos por Krzeminski, Van der Graaf e Van Lier (2012) representam uma quantidade significativa de custos operacionais, podendo alcançar até 50% do consumo total de energia, com um mínimo de 35% para aeração da membrana.

3.3. A ozonização como pós-tratamento

A ozonização figura dentre os processos oxidativos avançados (POA), que são tecnologias que utilizam um agente oxidante (como por exemplo o O_3 , H_2O_2) e/ou catalisadores (Fe, Mn) na presença ou não de fonte de irradiação, para gerar radicais livres de hidroxila (OH^\cdot), altamente reativos, capazes de mineralizar substâncias orgânicas presentes nos efluentes industriais (ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006).

O ozônio é capaz de reagir com numerosa classe de compostos orgânicos, devido ao seu elevado potencial de oxidação, superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como o H_2O_2 e o cloro. Em determinadas condições, o ozônio leva à formação de radical hidroxila, cujo potencial de oxidação é ainda mais elevado (ALMEIDA et al, 2004).

Devido ao fato de que diversos processos de tratamento de efluentes industriais frequentemente apresentam deficiências quando aplicados isoladamente, o estudo de processos combinados torna-se uma das alternativas mais viáveis para a redução do impacto ambiental de muitos resíduos industriais.

Os tratamentos químicos podem ser utilizados para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo de tratamento dos processos biológicos tradicionais. No caso do efluente papelero, o ozônio é capaz de remover significativamente a cor deste efluente em tempo reduzido de tratamento, no entanto, a remoção da demanda química de oxigênio (DQO) não é satisfatória. Por outro lado, o tratamento biológico, como BRM, apresenta elevada capacidade de remoção de DQO e demanda bioquímica de oxigênio (DBO), mas baixa eficiência para descoloração e remoção de compostos refratários. Desta forma, a combinação destes processos é uma das alternativas mais viáveis para a redução do impacto ambiental deste e de outros efluentes industriais (ALMEIDA et al., 2004).

A aplicação da ozonização no processo de tratamento do efluente oriundo da produção de papel mostra-se eficiente na descoloração do efluente, assim como na oxidação de compostos refratários, na remoção da toxicidade, no aumento da biodegradabilidade do efluente, podendo converter compostos de alto peso molecular em ácidos orgânicos de reduzida massa molar, além de promover alterações na estrutura química da molécula (ALMEIDA et al, 2004).

Poucos são os estudos realizados na aplicação do ozônio como pós-tratamento do efluente tratado por biorreator a membrana, entretanto, podemos encontrar na literatura estudos com a utilização da pré-ozonização, recirculação do efluente pós-tratado e ozonizado, bem como a utilização da ozonização no meio.

O tratamento de efluentes farmacêuticos resultantes da produção de uma droga antibacteriana foi investigado por Laera et al (2012) empregando um biorreator de membrana integrado com a aplicação da ozonização e recirculado no sistema. O ozônio foi aplicado em um recipiente contendo 7 L do efluente pós-tratado, onde a dosagem de ozônio empregada foi de 103 mg L⁻¹ durante 15 minutos. O sistema apresentou eficiência de remoção para os parâmetros DQO e NTK respectivamente de 60 e 50%. O estudo ainda comparou uma configuração convencional do sistema, apresentando a remoção de 4 dos 55 produtos de degradação estudados em comparação aos 34 compostos removidos com a adição da ozonização no meio, mostrando a eficiência do sistema integrado.

O estudo de um biorreator a membrana com ozônio acoplado dentro do reator foi desenvolvido por Huang e Wu (2008), que mostrou que a demanda química de oxigênio e as remoções de amônia no BRM acoplado à ozonização não foram afetados pela ozonização, o que implica que a maioria dos microrganismos, como as nitrificantes não perdem sua atividade após a ozonização e essa ozonização não deteriora a eficiência do tratamento de águas residuais no biorreator. Como o foco do estudo era apresentar a ozonização como um novo método para o melhoramento da filtrabilidade da membrana no licor misto em biorreatores a membrana, o mesmo não apresentou porcentagens de remoções dos parâmetros analisados.

4. MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa, de cunho experimental, foi dividida em 3 etapas, a saber:

- Etapa 1: Avaliação do desempenho do BRMBS-LM operando em condições de demanda de aeração de 0,32 m³ m⁻² h⁻¹ na remoção de matéria orgânica (DBO₅ e DQO₅), nutrientes (N e P), compostos fenólicos totais, cor e turbidez;
- Etapa 2: Avaliação do desempenho do BRMBS-LM operando em condições de demanda de aeração de 0,16 m³ m⁻² h⁻¹ na remoção de matéria orgânica (DBO₅ e DQO₅), nutrientes (N e P), compostos fenólicos totais, cor e turbidez;
- Etapa 3: Avaliação do desempenho do pós-tratamento do permeado proveniente da etapa anterior (2) com ozônio sob diferentes concentrações aplicadas de 3 e 4 LPM e tempos de contato de 5, 10, 15 e 300 segundos, na remoção de matéria orgânica (DQO₅), compostos fenólicos totais e cor verdadeira.

Os materiais, metodologias e estratégias envolvidas nos ensaios em escala piloto são descritos respectivamente nos itens subsequentes 4.1, 4.2 e 4.3.

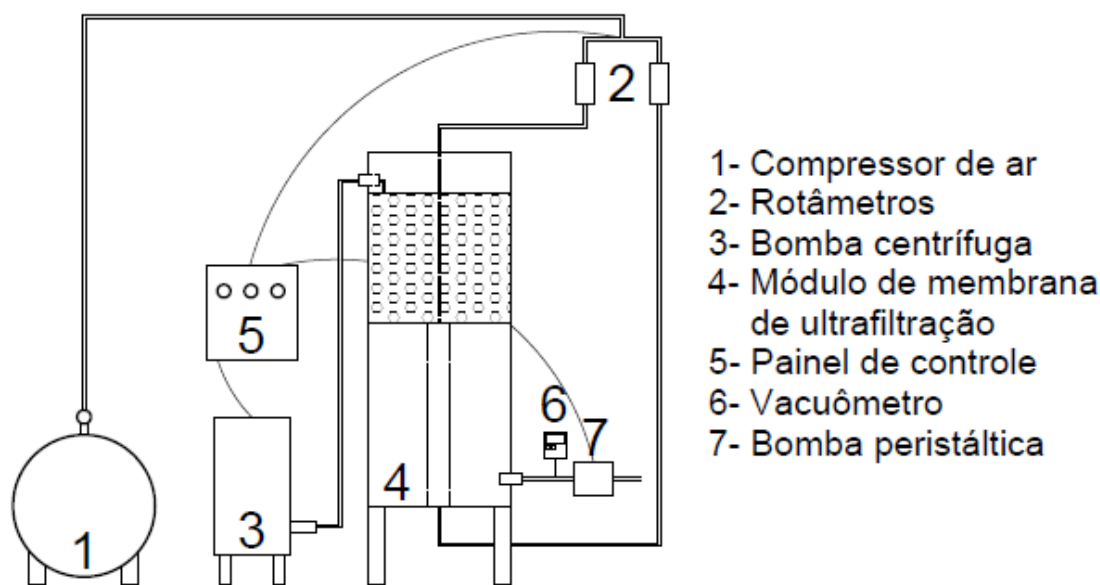
4.1. Biorreator a membrana

4.1.1. Especificações da unidade experimental

A unidade experimental foi instalada no Laboratório de Instalações Pilotos de Reatores na unidade tipo *Container* do Departamento de Engenharia Ambiental, da Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO).

O sistema compreendeu um biorreator a membrana de leito móvel em batelada sequencial (BRMBS-LM), em escala piloto (Figura 1).

Figura 1- Esquema da unidade experimental em escala piloto



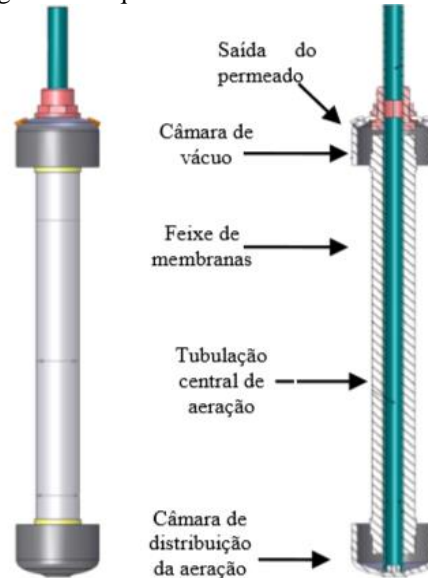
Fonte: a autora, 2021.

A unidade experimental consistiu em um reator cilíndrico de acrílico com 14,5 cm de diâmetro e 150 cm de altura, correspondente a um volume total de 20 L e volume útil de 13,7. A unidade era equipada com um compressor de ar visando fornecimento de oxigênio ao processo biológico, por meio de dois rotômetros responsáveis pelo controle da vazão de ar no reator e no módulo da membrana; uma bomba centrífuga, necessária para a realização do enchimento dos reatores; um painel de controle, equipado com central lógica de processamento (CLP) que era responsável pela automatização de toda a operação do reator, por meio de um sensor de pressão instalados junto à tubulação de saída do permeado, que registrava os valores da pressão transmembrana (PTM); e por uma bomba peristáltica conectada à membrana, responsável pelo vácuo necessário ao processo de filtração e retirada do permeado.

No interior do reator cilíndrico, foi acoplado um módulo de membrana de fibra oca (ZW-10, Zenon Environmental Inc., General Electric Co.) que operava de maneira submersa dentro do reator. O módulo de membrana do tipo ultrafiltração (Figura 2) era composta por

polímero orgânico com 72,6 cm de comprimento. Possuía 300 fibras com comprimento de 53,5 cm, diâmetro externo de 2 mm e diâmetro de poros de 0,04 μm ; perfazendo área filtrante total de 0,93 m^2 .

Figura 2 - Esquema do módulo de membranas



Fonte: Zenon Environmental Inc.

Junto ao módulo de membrana foram adicionados o material suporte de forma a promover o crescimento de biomassa aderida durante a operação do reator. Dentro do reator, uma tela de polietileno foi inserida na metade da altura do biorreator a fim de impedir que o meio suporte entrasse em contato com as fibras da membrana, visando preservá-los do desgaste.

Na Figura 3 é apresentado o material suporte utilizado na unidade experimental da pesquisa, da marca AMB BioMediaTM.

Cada unidade em si do material suporte, do tipo polietileno, era em formato cilíndrico, possuía diâmetro de 15 mm e superfície específica de 550 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ cujo intuito era a adesão microbiana.

Figura 3 - Material suporte utilizado no reator



Fonte: a autora, 2021.

O reator foi preenchido com o material suporte seguindo a proporção de 30% do volume do reator (5,49 L) (DUAN et al., 2015; LEYVA-DÍAZ et al., 2015; YANG et al., 2009; RUSTEN et al., 2006).

4.1.2. Características gerais da pesquisa

O efluente usado na pesquisa era proveniente de uma fábrica de papel, localizada na região Centro-Sul do Paraná, que empregava fibras recicladas para produção de papel da linha *tissue*. A empresa papelreira utilizava como matérias-primas além das aparas derivadas de papel reciclado, também pasta celulósica virgem, proveniente de eucalipto.

No processo industrial, na etapa de branqueamento, era empregado processo do tipo *totally chlorine free*, ou seja, isento de cloro, realizado com uso de peróxido de hidrogênio e silicato.

A estação de tratamento de efluente (ETE) da indústria que cedeu o efluente era composta por decantador primário, seguido de tanque de aeração e sedimentação (decantador secundário), característico de uma estação de lodos ativados convencional. A coleta do efluente era realizada na saída do decantador primário e era realizada a cada 15 dias.

Cabe ressaltar que, antes da iniciação deste trabalho o reator já era operado, o qual veio a passar pelo processo de inoculação de modo a concentrar o lodo proveniente do tanque de aeração da ETE da indústria papelreira através do procedimento de sedimentação, até atingir valores próximos de 5000 mg L⁻¹ de sólidos suspensos voláteis (SSV). Após a transferência do lodo concentrado ao reator até que fosse atingido 8,7 L de volume do reator, ocorreu a adição de 5 L do efluente a ser tratado e procedeu-se com a operação do reator.

4.1.3. Automação e operação do reator

A operação do reator, em regime de batelada sequencial, observou um tempo de ciclo operacional de 8 horas, mantendo-se o fluxo de filtração das membranas constante, totalizando 3 ciclos por dia, o que correspondeu a um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 21,9 horas.

Foram três fases operacionais, com acionamento por meio do painel de controle automatizado, sendo elas, a fase de enchimento do reator em que o módulo era completado com o efluente a ser tratado; a fase de aeração e mistura, responsável pelos processos de homogeneização e oxigenação do licor misto, permitindo-se o processo aeróbio para oxidação da matéria carbonácea e uma fase de filtração, em que a bomba peristáltica era acionada dando início à etapa de filtração do licor misto.

Para avaliar comparativamente o desempenho do reator e a quantidade de oxigênio disponível para a operação adotaram-se duas estratégias operacionais: a primeira delas foi

realizada com uma demanda de aeração específica da membrana (SAD_m) de $0,32 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$; na segunda, foi adotada uma demanda de aeração específica da membrana de $0,16 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ a fim de avaliar o efeito da redução do SAD_m . As vazões de ar para cada estratégia foram, respectivamente, de 5 e $2,6 \text{ L min}^{-1}$, sendo a vazão de ar dividida entre a base do reator e o módulo de membranas.

Na Tabela 1 são apresentadas as estratégias operacionais para cada configuração operacional adotada.

Tabela 1- Estratégias operacionais e parâmetros empregados

Estratégia Operacional	Fases operacionais			SAD ($\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	TDH (h)	Fluxo ($\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)
	Enchimento(min)	Aeração/mistura(min)	Filtração(min)			
E1	1	479	30	0,32	21,9	10,75
E2	1	479	30	0,16	21,9	10,75

Fonte: a autora, 2021.

O regime de filtração empregado foi intermitente, em que a filtração é descontínua, ou seja, com intervalos entre a filtração para o relaxamento das membranas, sendo que a intermitência utilizada foi de 9 minutos em filtração e 1 minuto em relaxamento.

4.1.4. Coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (K_{La}) e tempo de mistura

O ensaio para obtenção do valor de K_{La} foi realizado levando-se em consideração a aeração do difusor (base) e o módulo de membranas, como proposto por Puskeiler e Weuster-Boltz (2005) e Ramalho (1991).

Em se tratando de um ensaio de referência, visto que o mesmo era realizado na ausência de biomassa, pois a concentração de biomassa afeta na re-aeração e conseqüentemente nos valores de K_{La} , utilizou-se água na operação, como substituto ao efluente. Assim, para realização deste ensaio, o reator era preenchido com água até o volume útil (13,7 L) e uma sonda de OD era inserida. Em seguida, adicionou-se sulfito de sódio (160 mg L^{-1}) e cloreto de cobalto (2 mg L^{-1}) para desoxigenar os reatores. A partir de então, o sistema foi aerado até o momento em que foi atingida a concentração de oxigênio constante (saturação do meio).

Com emprego da Equação 1, calculou-se o valor de K_{La} (L min^{-1}).

$$K_{La} = \frac{\ln(C^* - C)}{t} \quad (1)$$

Onde:

C*: Concentração de saturação de oxigênio dissolvido (mg L⁻¹);
C: Concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido (mg L⁻¹);
t: tempo (minutos).

Ressalta-se que a Equação 1 é para temperatura padrão de 20° C. Caso a temperatura do ensaio seja diferente, o valor obtido deve ser corrigido de acordo com a Equação 2.

$$KLa_{20^{\circ}C} = \frac{KLa_t}{1,02^{(T-20)}} \quad (2)$$

Onde:

T: temperatura média do líquido realizado durante o ensaio (°C).

A determinação do tempo de mistura foi realizada conforme proposto por Amaral (2009) sendo definida como o tempo que uma substância leva para atingir a homogeneização completa.

O reator foi preenchido com água até o volume útil (13,7 L) com a aeração ligada. Em seguida, utilizou-se traçador salino, adicionando-se um pulso de NaCl na parte superior, então, o monitoramento era realizado com medições de condutividade elétrica, com o sensor no fundo do reator, até obtenção de concentração constante do traçador salino ao longo do tempo.

Os parâmetros analisados foram em função de cada SAD_m estudado.

4.1.5. Controle da idade do lodo

A idade do lodo no BRM foi mantida em 15 dias nas duas estratégias operacionais aplicadas, a partir de então o descarte diário para cada estratégia foi calculado empregando-se a Equação 3.

$$\theta_c = \frac{V_{\text{biorreator}}}{Q_{\text{descarte}}} \quad (3)$$

Onde:

θ_c : Idade do lodo (dias);

$V_{\text{biorreator}}$: Volume do biorreator (L);

Q_{descarte} : Vazão de descarte do lodo (L.dia⁻¹)

Com o volume útil do biorreator e a idade do lodo pré-estabelecidos, foi calculada a vazão de descarte realizada diariamente para a estratégia, sendo descartado para este estudo um volume por dia de 0,910 L d⁻¹.

4.1.6. Limpeza da membrana

Seguindo as orientações do fabricante da membrana, a limpeza da mesma era realizada em duas etapas. A primeira limpeza química compreendia a submersão da membrana em solução de hipoclorito de sódio 200 ppm durante 2 horas. A segunda, consistia na submersão da membrana em solução de ácido cítrico, na concentração de 5 g L^{-1} por um período de duas horas.

Nas duas etapas, após a retirada da membrana da solução, o módulo era lavado com água destilada a fim de retirar o excesso das soluções de hipoclorito e ácido cítrico residual, respectivamente, do módulo de membrana.

Cabe ressaltar ainda que, a limpeza da membrana só foi realizada nas trocas de estratégias operacionais, visto que, a segunda recomendação quanto a limpeza da mesma, sugerida pelo fabricante, não chegou a ser alcançada (realizada quando o valor da pressão de transmembrana (PTM) passa a superar o valor limite de 0,6 bar).

4.1.7. Avaliação do desempenho do reator

Para avaliar o desempenho do reator, a unidade experimental era amostrada em três pontos distintos: reservatório de enchimento, licor misto ao final da etapa de aeração e saída do permeado, obtendo-se assim os pontos de entrada, no interior do reator e na saída da unidade experimental. Após a coleta das amostras, uma parte contendo efluente bruto e licor misto era previamente filtrada em membrana de acetato de celulose de $0,45 \mu\text{m}$. Posteriormente, todas as amostras, filtradas e não filtradas, eram devidamente preservadas para a realização das análises físico-químicas representativas dos parâmetros avaliados.

Para avaliar o desempenho do leito móvel, seguiu-se o método utilizado por Costa (2018), no qual foram coletadas 5 peças do material suporte e acondicionadas a 25 ml de água destilada. As mesmas eram agitadas e raspadas com o auxílio de uma pinça para que toda a biomassa aderida fosse removida, após tal procedimento, era previamente filtrada em membrana de acetato de celulose de $0,45 \mu\text{m}$.

As análises físico-químicas realizadas durante cada estratégia operacional e de monitoramento dos reatores estão apresentadas na Tabela 2, seguindo a metodologia preconizada em *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Tabela 2 - Métodos de análise empregados para os parâmetros avaliados

Parâmetro	Unidade	Número do Método (APHA, 2012)	Frequência das análises
Demanda Química de Oxigênio	mg L ⁻¹	5220 B	2x por semana
Demanda Bioquímica de Oxigênio	mg L ⁻¹	5210 B	quinzenal
Fósforo Total	mg L ⁻¹	4500	2x por semana
Nitrogênio Total Kjeldahl	mg L ⁻¹	4500-N _{org}	quinzenal
Compostos Fenólicos Totais	mg L ⁻¹	5530	2x por semana
Cor Aparente	uC	2120	2x por semana
Cor Verdadeira	uC	2120	2x por semana
Área Espectral (Varredura)	-	5910	1x por semana
Condutividade	µS cm ⁻¹	2510	2x por semana
Potencial hidrogeniônico	-	4500-H ⁺	2x por semana
Turbidez	UNT	2130	2x por semana
Série de Sólidos (ST, SST e SSV)	g L ⁻¹	2540	2x por semana

Fonte: a autora, 2021.

4.1.8. Relações complementares à remoção da matéria orgânica e nutrientes

A estimativa da carga orgânica volumétrica (COV) foi realizada a partir do emprego da Equação 4.

$$COV = \frac{Q \times DQO_s}{V} \quad (4)$$

Onde:

COV: Carga orgânica volumétrica (Kg m⁻³d⁻¹);

Q: Vazão de efluente bruto (m³ d⁻¹);

DQO_s: Demanda química de oxigênio solúvel do efluente bruto (Kg m⁻³);

V: Volume do reator (m³).

Da mesma forma, a relação alimento/microrganismo (A/M) foi estimada empregando-se a Equação 5.

$$\frac{A}{M} = \frac{Q \times DQO_s}{V \times SSV} \quad (5)$$

Onde:

A/M: Relação alimento/microrganismo ($\text{mgDQO mgSSV}^{-1}\text{d}^{-1}$);

Q: Vazão de efluente bruto ($\text{m}^3 \text{d}^{-1}$);

DQO_s: Demanda química de oxigênio solúvel do efluente bruto (Kg m^{-3});

V: Volume do reator (m^3);

SSV: Concentração de sólidos suspensos voláteis no reator (kg m^{-3}).

O cálculo da carga nitrogenada volumétrica (CNV) se deu a partir da Equação 6

$$CNV = \frac{NH_3-N_{P0} \times Q \times 24}{V \times 1000} \quad (6)$$

Onde:

CNV: Carga nitrogenada volumétrica ($\text{kgN m}^{-3}\text{d}^{-1}$);

NH_3-N_{P0} : Concentração de nitrogênio amoniacal no efluente bruto (mg L^{-1});

Q: Vazão de efluente bruto (L h^{-1});

V: Volume do reator (L).

Da mesma forma, a relação nitrogênio/microrganismo (N/M) foi obtida a partir da Equação 7.

$$\frac{N}{M} = \frac{NH_3-N_{P0} \times Q \times 24}{V \times SSV} \quad (7)$$

Onde:

N/M: Relação nitrogênio-microrganismo ($\text{kgN KgSSV}^{-1} \text{d}^{-1}$);

NH_3-N_{P0} : Concentração de nitrogênio amoniacal no efluente bruto (mg L^{-1});

Q: Vazão de efluente bruto (L h^{-1});

V: Volume do reator (L);

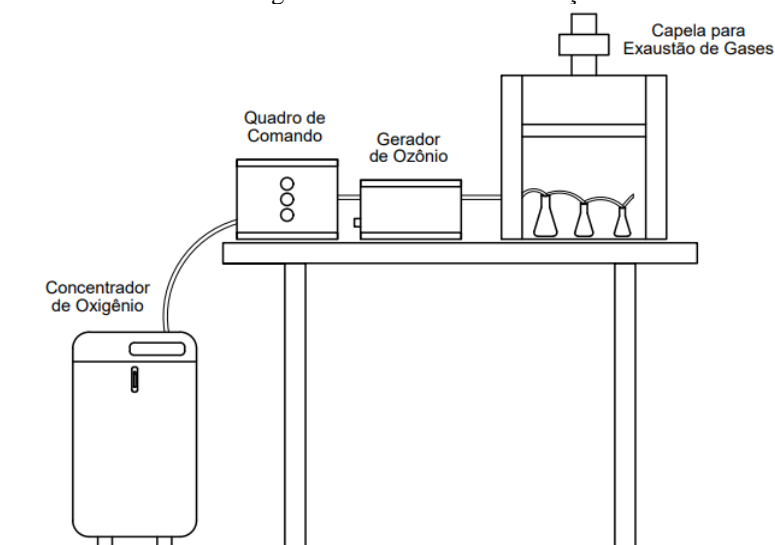
SSV: Concentração de sólidos suspensos voláteis (mg L^{-1}).

4.2. Pós-tratamento

4.2.1. Ensaio de pós-tratamento do permeado com a aplicação de ozônio

Os ensaios de aplicação de ozônio feitos com o permeado foram realizados utilizando-se o equipamento de ozonização representado na Figura 4.

Figura 4 - Sistema de ozonização



Fonte: a autora, 2021.

O equipamento de ozonização adquirido da BrazilOzônio era composto por um concentrador de oxigênio modelo *Everflo Philips 5 LPM*, um gerador de ozônio modelo *BRO3-PLUS1*, um sistema de transferência e uma bomba de recirculação *Schneider* de 1CV.

O sistema gerava ozônio a partir da concentração do oxigênio proveniente do ar ambiente, cuja captação se dava pelo concentrador de oxigênio, que garantia a desumidificação, filtragem e concentração do oxigênio com pureza de até 95% para a posterior alimentação do gerador de ozônio, gerando o gás ozônio a partir do efeito corona.

A vazão do gás ambiente que entrava no concentrador de oxigênio variava entre 1 e 2 LPM, correspondente, segundo o fabricante do equipamento, a uma produção de ozônio entre $3 \text{ gO}_3 \text{ h}^{-1}$ e $4 \text{ gO}_3 \text{ h}^{-1}$, e concentração de ozônio de 52 g Nm^{-3} e 39 g Nm^{-3} , respectivamente, faixa considerada adequada para estudos com baixa concentração de ozônio (BRASIL OZÔNIO). Além da variação da vazão de gás, foram realizados estudos em diferentes tempos de aplicação, sendo eles de 5, 10, 15 e 300 segundos.

A transferência do gás ozônio ao efluente se deu a partir de um aparato adaptado composto por três *Erlenmeyer* em série, nas seguintes capacidades volumétricas: primeiro *Erlenmeyer* com amostra de 1000 mL de efluente; segundo *Erlenmeyer* com 300 mL de solução de iodeto de potássio a 2% (1º off-gás) e o terceiro *Erlenmeyer* contendo 200 mL de solução de iodeto de potássio a 2% (2º off-gás). A dispersão do gás ozônio na fase líquida deu-se através da alocação de uma pedra porosa no duto de saída do gás, que teve como principal objetivo a formação de bolhas e consequente aumento da superfície de contato (líquido-gás).

4.2.2. Procedimentos dos ensaios de ozonização

A produção de ozônio pelo equipamento utilizado foi quantificada variando-se a vazão de gás que passava e era retida na solução de iodeto de potássio em concentração de 2%. Os valores das vazões de oxigênio adotados para a construção da curva foram de 1 e 2 L h⁻¹ e o tempo de contato foi de 5, 10, 15 e 300 segundos.

As produções de ozônio foram calculadas empregando-se a Equação 8.

$$P\left(\frac{g}{hO_3}\right) = \frac{N_{Na_2S_2O_3} \times \Delta V_{Na_2S_2O_3} \times V_{KI} \times 14,4}{V_{am} \times t} \quad (8)$$

Onde:

$N_{Na_2S_2O_3}$: normalidade do tiossulfato de sódio;

$\Delta V_{Na_2S_2O_3}$: volume de tiossulfato consumido na titulação da amostra – volume de tiossulfato consumido na titulação do branco;

V_{KI} : volume total de iodeto de potássio ozonizado;

V_{am} : volume da amostra de iodeto de potássio titulada (ml);

t : tempo de contato durante a aplicação de ozônio (segundos).

A concentração de ozônio dissolvido no efluente (ozônio residual) e a quantificação do excesso de ozônio (off-gás) ou de ozônio que não reagiram foram determinados com o uso de *Spectro Kit Ozônio* da *Alfakit*. Amostras eram retiradas para quantificação e análise do ozônio residual imediatamente.

A quantificação do ozônio presente no off-gás foi feita retirando-se uma alíquota de 5mL de iodeto de potássio, determinando-se assim a massa de ozônio que reagiu com o iodeto de potássio.

As análises físico-químicas (Tabela 3) foram realizadas uma vez por semana durante a segunda estratégia de ensaios seguindo a metodologia descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* Ed. 33rd (APHA, 2017).

Tabela 3 - Métodos de análise empregados para os parâmetros avaliados após aplicação do ozônio

Parâmetro	Unidade	Frequência das análises
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	mg L ⁻¹	2x por semana
Compostos Fenólicos Totais	mg L ⁻¹	2x por semana
Cor Verdadeira	uC	2x por semana

Fonte: a autora, 2021.

4.3. Análises estatísticas dos dados

Para análise do desempenho geral do reator em relação ao desempenho da aplicação da ozonização, como pós-tratamento, os dados da concentração residual de cada parâmetro estudado durante a terceira etapa (cor verdadeira, DQO e compostos fenólicos totais) passaram por tratamento estatístico, com a utilização dos *softwares Statistica 7 StatSoft® e R Studio*.

A homogeneidade, a normalidade e a independência dos dados foram avaliadas através do teste de Bartlett, teste de Shapiro-Wilk e teste de Durbin-Watson, respectivamente. Quando não verificada tais premissas foi aplicado o teste u de Mann-Whitney. Além disso, todos os testes foram realizados com um nível de significância de 5%.

Foi realizado o teste não paramétrico, tendo como fator a aplicação (em um tempo de contato de 5 minutos a uma taxa de concentração de oxigênio de 2 LPM) ou não do processo no efluente final da segunda estratégia adotada (com os níveis “permeado” e “permeado após ozonização”), tendo como variável resposta o percentual obtido de concentração residual dos parâmetros cor verdadeira, DQO e compostos fenólicos totais.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Biorreator a membrana

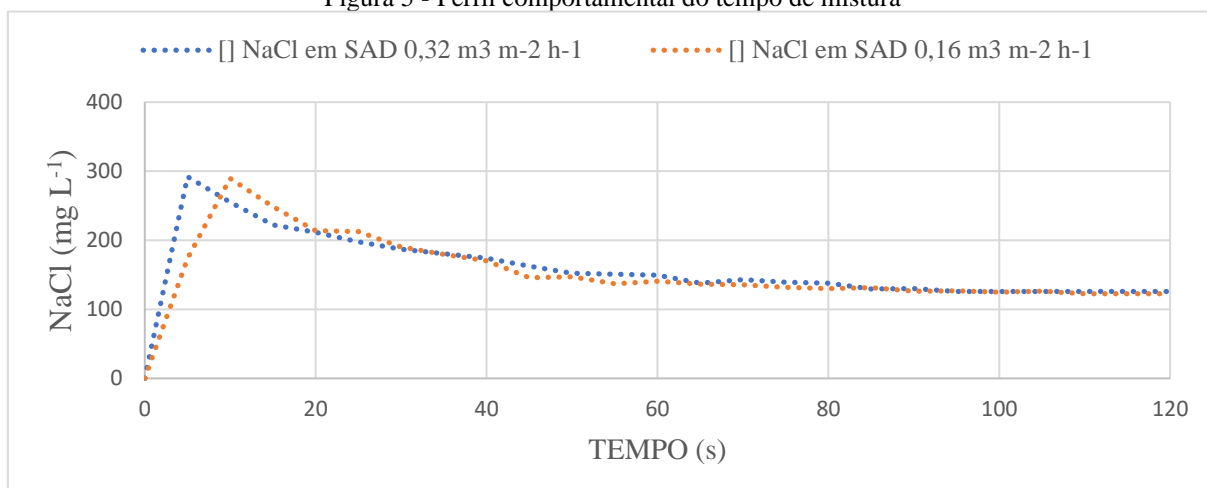
5.1.1. Ensaios para determinação das condições operacionais do reator em escala piloto

Nesta seção são apresentados os resultados referentes aos estudos hidrodinâmicos do reator e de caracterização do módulo de membranas que subsidiaram a escolha dos parâmetros operacionais a serem adotados no reator.

5.1.1.1. Tempo de mistura

A partir da curva de calibração previamente preparada, foi possível correlacionar a concentração de cloreto de sódio (NaCl) em relação ao monitoramento contínuo da condutividade e, assim, determinar o tempo de mistura (Figura 5) do BRM para as diferentes taxas de aeração da membrana testadas.

Figura 5 - Perfil comportamental do tempo de mistura



Fonte: a autora, 2021.

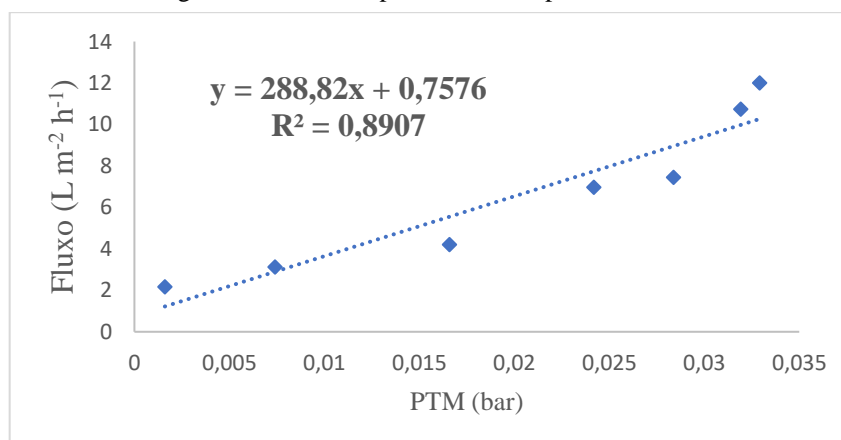
Tal comportamento estabelece o perfil da concentração do traçador em função do tempo, a partir de um pulso de solução salina no interior dos reatores, visando determinar o tempo que uma substância leva para atingir a homogeneização completa.

Com base nos resultados, observou-se que a partir de 95 segundos, a concentração do traçador salino tornou-se constante. Ressalta-se que as amostras coletadas para análise do licor misto, levaram em consideração o tempo de mistura determinado.

5.1.1.2. Permeabilidade hidráulica

O comportamento da pressão transmembrana (PTM) em função do fluxo (quanto maior o fluxo maior a PTM obtida) aplicado na permeação da água no módulo de membranas é responsável pela determinação da permeabilidade hidráulica (L_p), que pode ser verificada na Figura 6.

Figura 6 - Perfil comportamental da permeabilidade



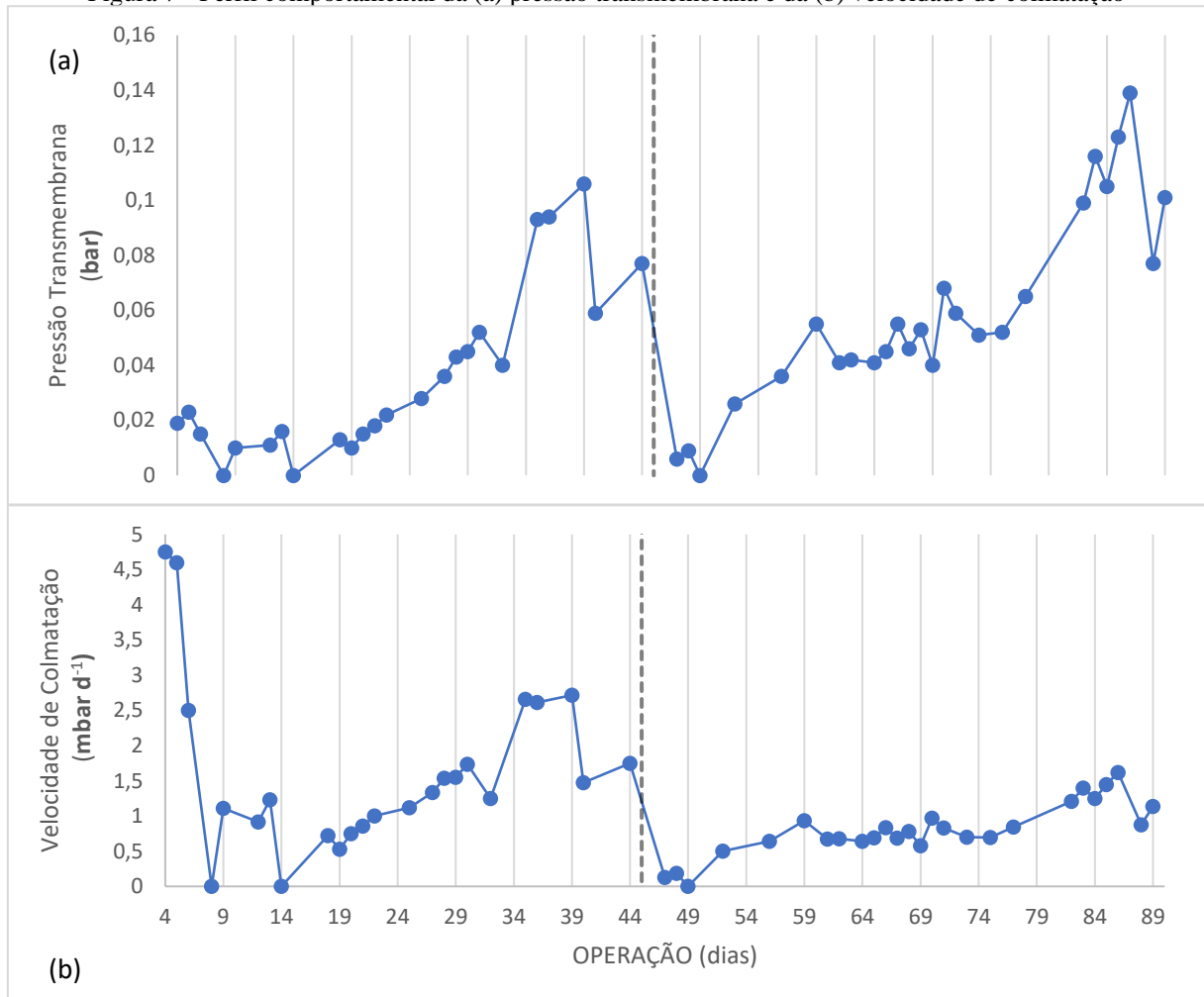
Fonte: a autora, 2021.

A determinação da L_p é um importante parâmetro de caracterização do módulo de membranas e permite verificar se o fluxo original é restituído após os procedimentos de limpeza, o que pode indicar a ocorrência de colmatção irreversível. Para tanto, a partir do coeficiente angular da reta obtida, verifica-se que a L_p foi de $288,82 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$.

5.1.2. Comportamento da pressão transmembrana

Ao longo das duas estratégias, fez-se necessário a aferição da pressão que a membrana sofre dentro do reator, chamado de pressão transmembrana (PTM). O comportamento da PTM ao longo dos 90 dias de operação do reator, bem como a velocidade de colmatção da membrana podem ser observados na figura 7.

Figura 7 - Perfil comportamental da (a) pressão transmembrana e da (b) velocidade de colmatção



Fonte: a autora, 2021.

Nota-se na figura 7 (a) que as duas estratégias foram bastantes similares entre si, e em nenhuma delas houve a realização da limpeza da membrana, pois, em nenhum momento o valor da PTM superou o valor limite de 0,6 bar, com manutenção do fluxo de filtração em um patamar elevado, mesmo após os 45 dias de operação de cada estratégia.

Isso se deve à interação da aeração contínua do meio com a utilização do relaxamento da membrana, que tem como intuito a agitação das partículas de biomassa, resultando em redução mais lenta do fluxo devido à remoção da torta depositada sobre as fibras da membrana (HONG et al., 2002).

Também na segunda estratégia atingiu-se um patamar mais elevado em relação a primeira, podendo este ser explicado pela diminuição da aeração no sistema, visto que a aeração também desempenha um papel importante na atenuação da colmatação (JUDD; JUDD, 2011). Isso ocorre porque a turbulência gerada pelas bolhas de ar no meio líquido promove um aumento na tensão de cisalhamento na superfície da membrana, removendo assim parcela das incrustações ali depositadas e minimizando a deposição de novas partículas, desse modo, é usual a utilização de elevadas taxas de aeração nesses sistemas (CHANG, 2011; XIA; LAW; FANE, 2013).

Em relação a velocidade de colmatação da membrana (Figura 7b), nota-se que os valores foram estáveis e sempre menores que $4,75 \text{ mbar d}^{-1}$ durante todo o estudo do reator. Tal comportamento mostrou-se bem incomum, de acordo com o perfil geralmente observado em BRM convencionais operados sob condições de fluxo subcrítico. Sob esta condição, a incrustação da membrana não é tão expressiva em toda a operação do reator, o que para uma operação em escala real mostrou-se bem expressiva.

Este comportamento também foi observado por Belli et al (2019), ao operar sob TDH de 20 horas e idade do lodo de 20 dias, no tratamento de esgoto sanitário, os quais obtiveram valores de velocidade de colmatação da membrana na faixa de $1,95 \text{ mbar dia}^{-1}$. O autor ainda estudou a variação da idade do lodo sob a velocidade de colmatação da membrana, obtendo para as idades do lodo de 40 e 80 dias uma velocidade de colmatação de $0,86$ e $0,82 \text{ mbar dia}^{-1}$, respectivamente.

5.1.3. Comportamento dos parâmetros operacionais

As condições operacionais do licor misto do BRMBS-LM nas estratégias aplicadas são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros operacionais aferidos para cada estratégia adotada

PARÂMETROS OPERACIONAIS	ESTRATÉGIA	
	1	2
Temperatura (°C)	18,05±0,95	17,65±0,75
pH	7,72±0,11	7,60±0,19
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}_a$)	729,82±73,1	749,41±93,2

Fonte: a autora, 2021.

A faixa adequada do potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica e a manutenção da temperatura foram parâmetros essenciais para o bom funcionamento do reator, mostrando-se esses valores bastante semelhantes durante as estratégias operacionais. Tais condições são afirmadas por Gray (2004), ao compactuar que as condições ambientais favoráveis à atividade das bactérias, a fim de contribuir para o bom funcionamento do reator, devem seguir os seguintes padrões: manutenção da temperatura (próximas à 20 °C) e otimização do pH em uma faixa adequada (7,1 – 7,8).

De acordo com Long *et al.* (2012) e Nicol *et al.* (2008), a abundância, a estrutura da comunidade e a distribuição das bactérias oxidantes de amônio (BOA) podem ser significativamente afetadas por fatores ambientais, com destaque para o pH, sendo este um parâmetro fundamental para se entender o comportamento bacteriano.

É importante salientar que os valores de pH do efluente de produção de papel a partir de polpa reciclada, coletado em decantador primário atingiu valores próximos à neutralidade ($6,8 \pm 0,10$ e $7,0 \pm 0,15$ para a primeira e segunda estratégia, respectivamente). Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Cai, Lei e Li (2019) que realizaram o tratamento desse tipo de efluente em um reator operando em batelada sequencial, com a utilização de biofilme com TDH de 8 horas e idade do lodo de 80 dias, obtendo valores de pH entre 6,8 a 7,9.

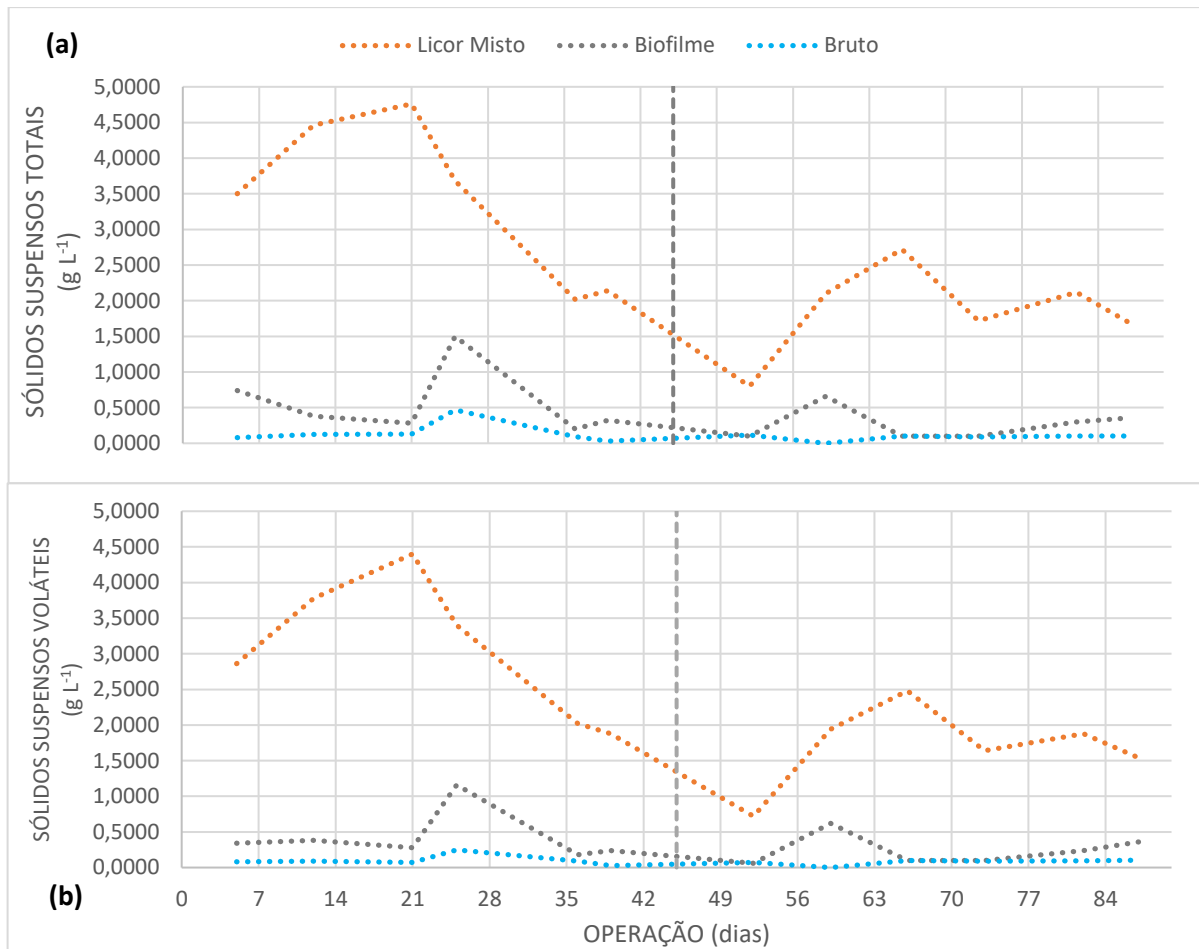
5.1.4. Avaliação da remoção de matéria orgânica e parâmetros correlacionados

O comportamento do reator foi avaliado no tratamento de efluente papelero ao longo de 45 dias de operação, durante cada estratégia estudada. Para tal, foram realizadas análises físico-químicas dos efluentes antes e após os tratamentos.

5.1.4.1. Fração de sólidos

Em relação à fração de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) os dados do perfil referente a esses parâmetros, são apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Perfil da concentração da fração de (a) sólidos suspensos totais (SST) e (b) sólidos suspensos voláteis (SSV)



Fonte: a autora, 2021.

Foram obtidos os valores médios de SST no licor misto para cada estratégia de $3,427 \pm 1,14$ e $1,857 \pm 0,64 \text{ g L}^{-1}$ e de $3,057 \pm 0,99$ e $1,700 \pm 0,58 \text{ g L}^{-1}$ de SSV, obtendo-se a relação média de SSV/SST nas duas estratégias de 0,89 e 0,91.

Galil e Levinsky (2007) ao tratarem amostra de efluente proveniente de uma fábrica de papel em um biorreator a membrana de fibra oca com capacidade de 500 L dia^{-1} durante 4 meses, obtiveram relação média de SSV/SST de 0,78, o que pode possivelmente ser explicado pela maior idade do lodo adotada no trabalho.

É importante ressaltar também sobre a concentração de sólidos totais e voláteis aderidos ao meio suporte (SAT e SAV) e a relação SAV/SAT para cada estratégia operacional empregada. Para tanto obteve-se, a partir do estudo, uma relação média de SAT de $0,57 \pm 0,49 \text{ g L}^{-1}$ e de $0,27 \pm 0,22 \text{ g L}^{-1}$ por estratégia e valores de SAV de $0,430 \pm 0,36 \text{ g L}^{-1}$ e $0,25 \pm 0,21 \text{ g L}^{-1}$ por

estratégia, resultando numa relação SAV/SAT de 0,75 e 0,91, notando-se que, tanto para a relação SSV/SST quanto para a SAV/SAT, houve aumento na fração orgânica do lodo.

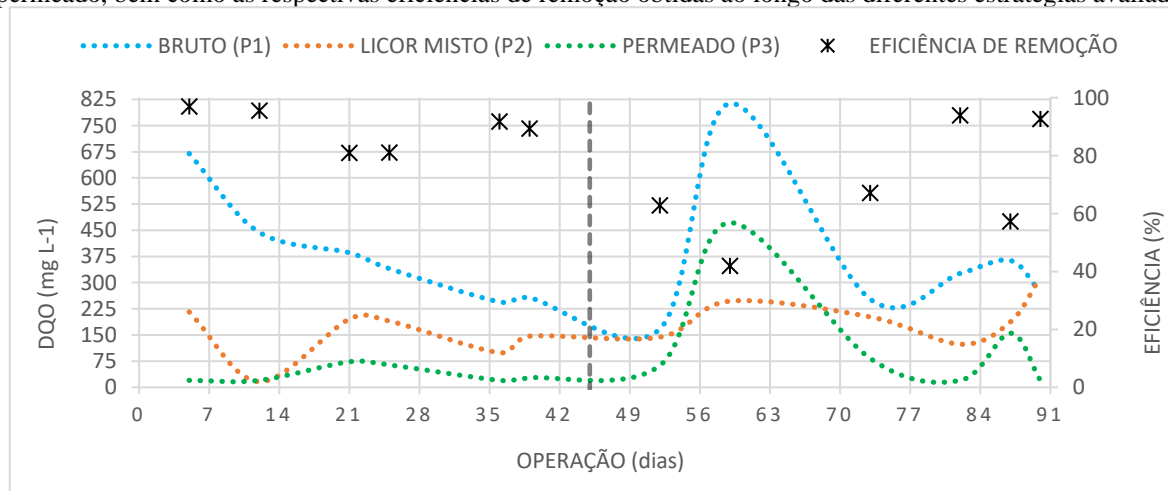
O teor de sólidos suspensos totais (SST) foram 6,01 e 7,43 vezes maiores que a concentração de sólidos totais aderidos (SAT) para cada estratégia estudada. A biomassa adicional aderida ao meio suporte resultou em um aumento de 12% em ambas as estratégias no teor total de sólidos (sendo eles suspensos mais aderidos), resultando na concentração de biomassa (SSV+SAV) de $3,487 \pm 1,15 \text{ g L}^{-1}$ e $1,947 \pm 0,66 \text{ g L}^{-1}$ por estratégia estudada.

5.1.4.2. Demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO)

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) apresentou valores médios para o efluente bruto de $44,67 \text{ mg L}^{-1} \pm 0,58$ na primeira estratégia e $45 \text{ mg L}^{-1} \pm 0$ na segunda. Já para o permeado, os resultados sugerem que toda matéria orgânica de fácil biodegradabilidade foi removida na etapa aeróbia para ambas as estratégias experimentais ao apresentarem valores abaixo do limite de detecção do aparelho (0 mg L^{-1}). Isso pode ser explicado pelo alto teor de seletividade da membrana filtrante, que foi responsável pela retenção da maior parte da matéria orgânica recalcitrante, medida em termos de DQO, bem como pela degradação microbiológica.

Na Figura 9 estão apresentados os resultados obtidos nas análises de DQOs nos três pontos avaliados, assim como a eficiência total ao decorrer da operação do sistema.

Figura 9 - Concentração de Demanda Química de Oxigênio Solúvel (DQOs) no efluente afluente, licor misto e permeado, bem como as respectivas eficiências de remoção obtidas ao longo das diferentes estratégias avaliadas



*Os ensaios realizados nos dias 5,12,36,82 e 90 no permeado encontram-se abaixo do limite de detecção do aparelho de 20 mg L^{-1} .

Fonte: a autora, 2021.

Ao decorrer da operação do sistema, a análise de demanda química de oxigênio (Figura 8) no efluente bruto se mostrou bem variável durante toda a operação, atingindo valores entre 244 e 813 mg L^{-1} , com médias de 416 ± 156 e 365 ± 229 por estratégia, o que pode ser explicado

pela variação dos processos produtivos e pela provável degradação da matéria orgânica dentro do próprio reservatório, visto que o efluente era coletado a cada 15 dias.

Partindo desse princípio, a análise de biodegradabilidade do efluente foi realizada a partir da razão DBO_5/DQO_s obtida de 0,18 e 0,05 por estratégia estudada, indicando que o efluente era parcialmente biodegradável, ao apresentar uma razão abaixo de 0,3, devido a presença de compostos de elevada massa molecular (1000 Da) como derivados da lignina (METCALF; EDDY, 2003; MORALES et al. 2015). Comportamento esse confirmado por HUBBE et al. (2016), ao relacionarem a faixa observada pela literatura para efluentes da indústria de papel e celulose, em geral, entre 0,05-0,5.

Verificou-se ainda que, o maior SAD_m ($0,32 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) adotado na primeira estratégia, resultou num melhor comportamento do reator, onde a degradação biológica mostrou-se significativa na remoção deste parâmetro, visto que a concentração média de DQOs no licor misto foi de 143 ± 75 obtendo-se eficiência média de remoção a partir da degradação igual a $89,29 \pm 6,9\%$. Entretanto, na segunda estratégia foram obtidos valores médios de eficiência de remoção menores, a partir da degradação igual a $69,3 \pm 20,4\%$, com concentração média de DQOs no licor misto de 203 ± 70 .

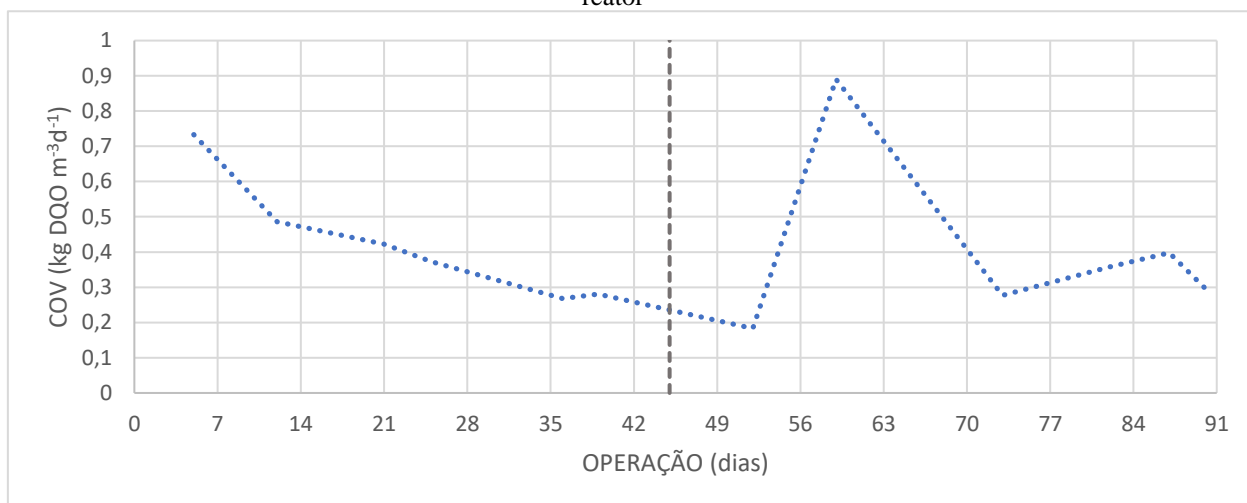
Ademais, o comportamento de remoção da DQO_s pode ser explicado pela relação de sólidos presente no reator, visto que, com o valor de SAD_m de $0,15 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ na segunda estratégia, houve menor concentração de sólidos na mesma (menor crescimento da biomassa), possivelmente obtida pelo processo de endogenia dentro do reator, em que os microrganismos obtêm energia através da decomposição do próprio material biodegradável das suas células.

Em contrapartida, o comportamento obtido na primeira estratégia pode ser explicado, principalmente, pela alta concentração de biomassa no sistema, que vem a maximizar os processos de degradação biológica da matéria orgânica (JUDD; JUDD, 2011). Além disso, a concentração de DQOs no permeado apresentou valores menores que do licor misto, em quase todos os pontos avaliados, indicando que a seletividade imposta pela membrana também contribuiu para a remoção da DQOs no reator, a qual veio conferir uma remoção adicional de DQO não biodegradada pela biomassa, por apresentarem lenta taxa de biodegradação.

5.1.4.3. Carga orgânica volumétrica (COV) e razão alimento/microrganismo (A/M)

Partindo dos valores de DQO afluentes e das concentrações de SSV obtidos durante a operação, é possível a obtenção da curva da carga orgânica volumétrica (COV) como apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Perfil da carga orgânica volumétrica (COV) obtida a partir dos valores de DQOs afluente e SSV do reator



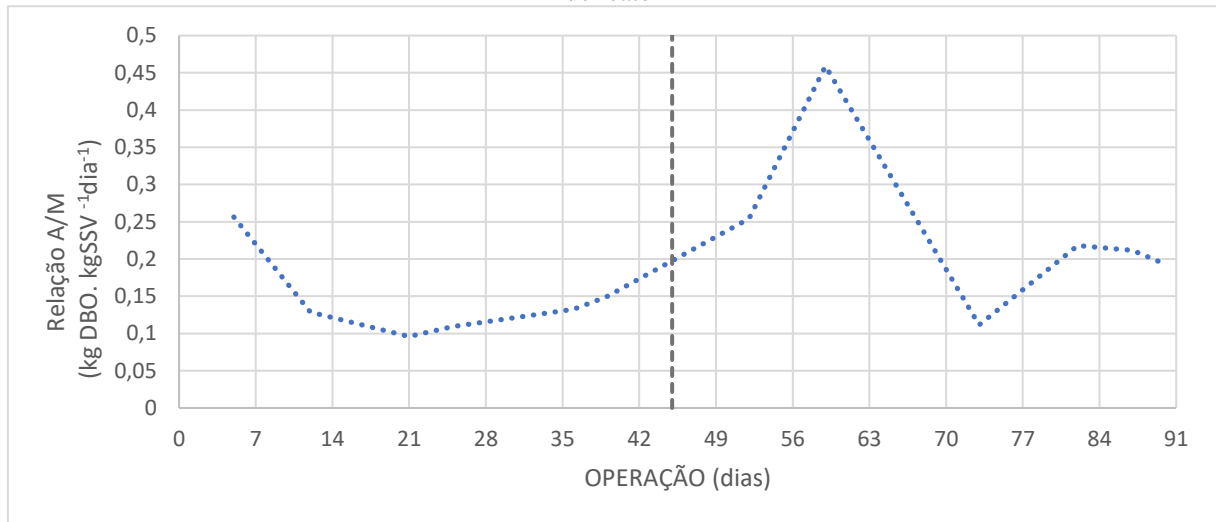
Fonte: a autora, 2021.

Nota-se que a COV foi menor que a compreendida em sistemas de lodos ativados convencionais, que varia de 0,8 a 2 kg DQO m⁻³d⁻¹ (METCALF; EDDY, 2003), obtendo-se no caso da presente pesquisa valores médios por estratégia de 0,43±0,17 kgDQO m⁻³d⁻¹ e 0,17±0,25 kgDQO m⁻³d⁻¹.

Observou-se também que na primeira estratégia só ocorreram quedas nos valores da COV com o tempo de operação relatado, em contrapartida, na segunda estratégia ocorreram alguns aumentos na COV estudada em relação ao tempo de operação. Tal aumento pode ser possivelmente explicado pela relação de DQO_s solúvel obtida na segunda estratégia, em que, ao se utilizar um efluente que já vinha sendo armazenado há aproximadamente 15 dias, tal, repercutiu em elevado valor de COV no dia 59 da operação ao registrar-se uma carga de 813,08 mg L⁻¹ no efluente bruto.

Ainda, com base nos valores de DQO afluentes e das concentrações de SSV apresentados, é possível determinar a relação alimento/microrganismos (A/M) de acordo com a Figura 11.

Figura 11 - Perfil da relação alimento/microrganismo (A/M) obtida a partir dos valores de DQOs afluente e SSV do reator



Fonte: a autora, 2021.

Apesar da segunda estratégia da pesquisa apresentar uma tendência de crescimento nos valores de A/M, devido a diminuição no teor de SSV e SAV, a relação A/M manteve-se no presente trabalho abaixo daquela faixa observada em sistemas de lodos ativados convencional de 0,3 a 0,6 kgDQO kgSSV⁻¹d⁻¹ (METCALF & EDDY, 2003).

A baixa relação alimento/microrganismo (A/M) verificada na primeira estratégia também em relação a segunda, favoreceu a elevada remoção de DQO no reator, visto que tal relação permite ao reator operar próximo às condições de endogenia, resultando no rápido consumo da matéria orgânica biodegradável proveniente do efluente bruto (PARK; CHANG; LEE, 2015), permitindo ainda, ao BRM, lidar com a aplicação de elevadas cargas orgânicas, sem prejuízo à qualidade do efluente final.

Estudos mostram que ao se trabalhar com idade do lodo reduzida, nesse caso de 15 dias, também ocorre indução do aumento da relação A/M, e, conseqüentemente, favorece o crescimento da biomassa (JUDD; JUDD, 2011), como pode ser observada por Han et al. (2005) que trabalhou com TDH de 12 horas em um BRM tratando esgoto sintético, simulando esgoto sanitário e obteve para as idades de lodo de 100, 70, 50 e 30 às relações de A/M de 0,05, 0,07, 0,10 e 0,15 mg DQO mg SSV⁻¹d⁻¹, respectivamente, e Belli (2015) que avaliou num biorreator à membrana em batelada sequencial a remoção de nutrientes de esgoto sanitário em TDH de 20 horas, que apresentou relações médias de A/M de 0,08, 0,14 e 0,2 mgDQO mgSSV⁻¹d⁻¹ para as idades de lodo 80, 40 e 20, respectivamente.

Na presente pesquisa notou-se o favorecimento em relação a A/M empregada, ao trabalhar com o BRM com idade do lodo reduzida (conforme a literatura) de 15 dias, obtendo-

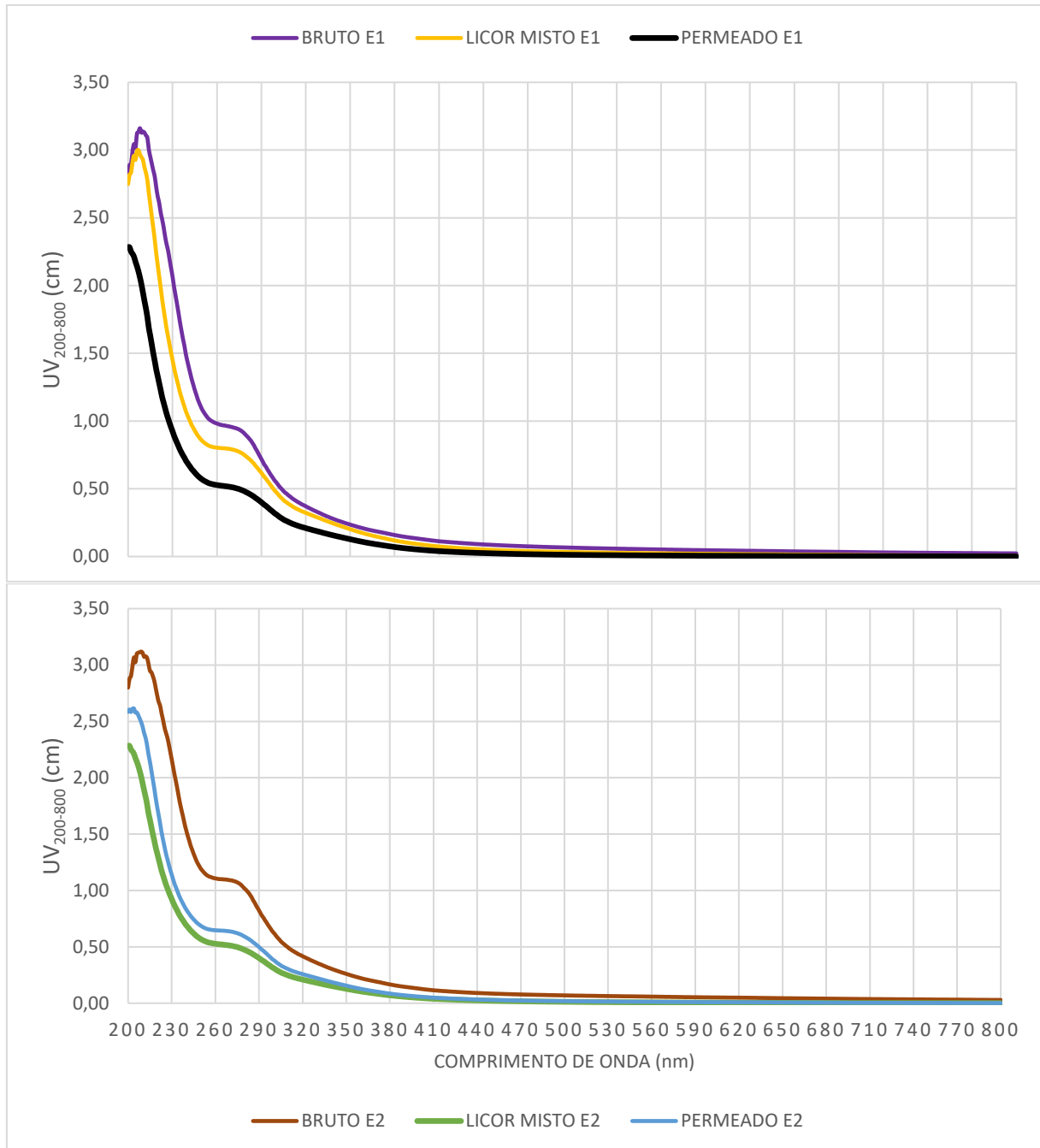
se para ambas as estratégias, valores médios A/M de $0,14 \pm 0,06 \text{ kgDQO kgSSV}^{-1}\text{d}^{-1}$ e $0,24 \pm 0,16 \text{ kg DQO kgSSV}^{-1}\text{d}^{-1}$.

Do ponto de vista dessa seção, é possível compactuar com os estudos de autores como Hai et al. (2010) e Brown et al. (2011) que mostraram que baixas relações A/M e COV obtidas podem vir a contribuir significativamente no aumento da eficiência do BRM, mesmo que ocorram significativas flutuações de cargas aplicadas, principalmente quando próximos à condição de endogenia.

5.1.4.4. Perfil espectrofotométrico de UV/VIS

Na Figura 12 são apresentados os resultados da análise de varredura, em que estão representados os perfis espectrofotométricos realizados no equipamento UV/VIS na faixa compreendida entre 200 a 800 nm, demonstrando que o tratamento realizado contribuiu tanto para a remoção da cor quanto na remoção de compostos orgânicos, uma vez que esses perfis estão relacionados a esses comprimentos de onda, em específico.

Figura 12 - Perfil espectrofotométrico do efluente realizado no equipamento UV/VIS compreendido nas faixas de 200 a 800 nm obtidas ao longo das diferentes estratégias avaliadas



Fonte: a autora, 2021.

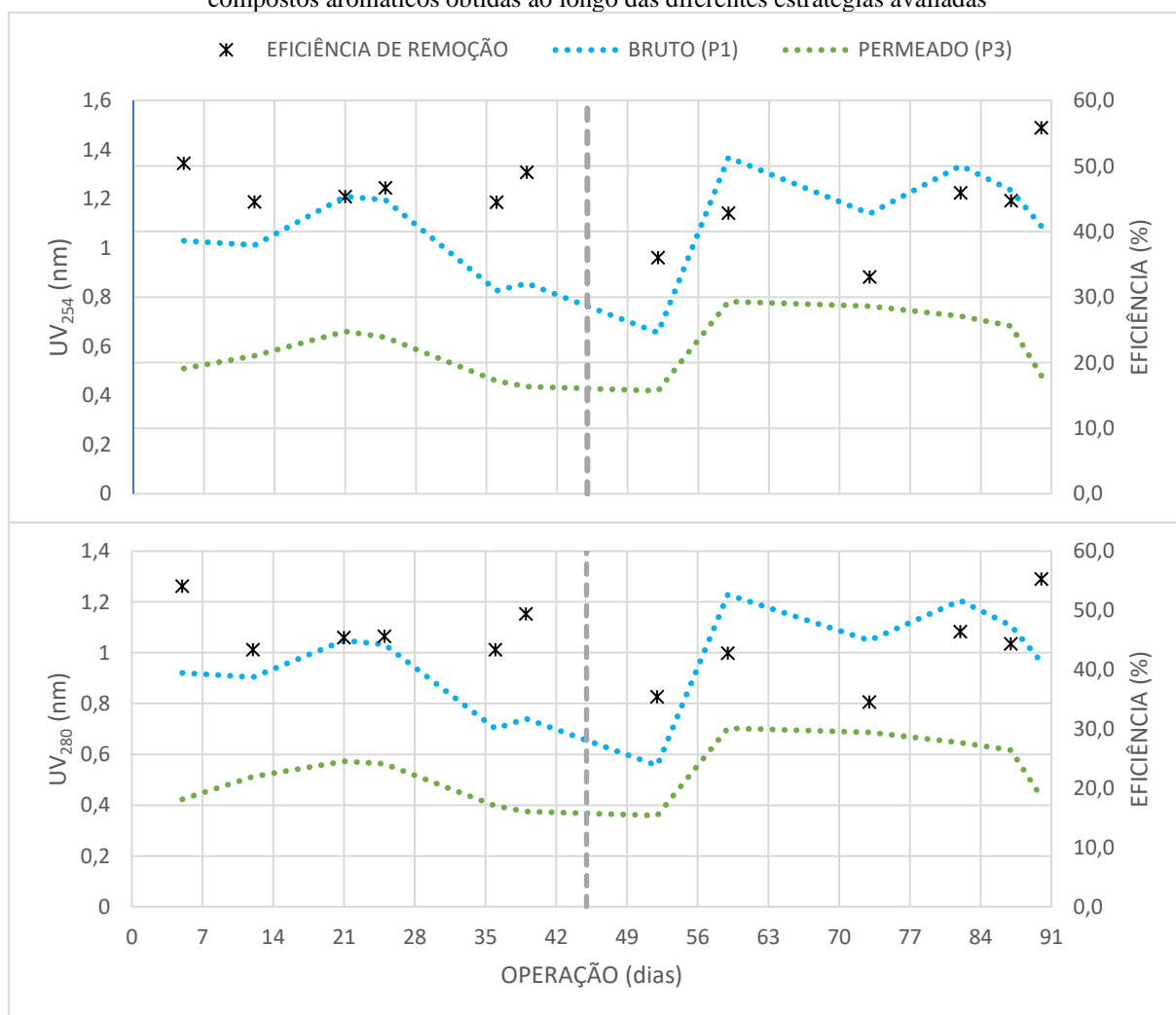
A redução de compostos orgânicos pode ser acompanhada pela redução do sinal espectral abaixo da região do UV₃₅₀, podendo-se observar que a redução deste sinal ocorreu significativamente entre as faixas de 290 a 350 nm entre o efluente bruto e o permeado. Já a redução da cor pode ser observada pela redução do sinal espectral acima da região do UV₃₅₀, mostrando-se significativa entre as faixas de 440 a 800 nm.

Em um reator biológico os Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) representam basicamente o lodo biológico nele presente, ou seja, o material orgânico presente no licor misto, dessa forma, quanto maior a concentração de SSV maior a absorbância da amostra. Assim, a redução do sinal espectral entre as faixas de 200 a 800 nm ocorrida nas estratégias pode ser explicada pela redução do teor de SSV da primeira estratégia para a segunda encontrada neste estudo.

Destaca-se ainda que, a análise da absorção observada no UV/VIS auxilia na interpretação da remoção de matéria orgânica, representada pelo parâmetro demanda química de oxigênio, visto que o mesmo pode ser associado com a razão UV_{254}/UV_{280} , os quais contém grupos cromóforos presentes no efluente de branqueamento de papel que são compostos absorventes nessa região (ÇEÇEN, 2003; CHAMORRO et al., 2009).

A banda UV_{254} para compostos aromáticos e a banda UV_{280} para os compostos lignínicos são mostradas na Figura 13.

Figura 13 - Variação das absorbâncias (a) 254 nm e (b) 280 nm bem como suas eficiências de remoção dos compostos aromáticos obtidas ao longo das diferentes estratégias avaliadas



Fonte: a autora, 2021.

A razão UV_{254}/UV_{280} é um indicador de compostos derivados de lignina (ÇEÇEN, 2003; CHAMORRO et al., 2009). Dessa forma, as amostras do efluente bruto indicam que a concentração residual da DQO_s era contida principalmente por compostos lignínicos (UV_{280}), visto que a razão obtida entre os mesmos foi de 1,1468 e 1,1219 por estratégia.

É importante analisar ainda, a razão entre as absorvâncias UV_{254} e UV_{280} e as concentrações residuais de DQO obtidas tanto para o efluente bruto como para o permeado, pois é assim que se faz conhecimento de compostos orgânicos específicos derivados da lignina presentes no estudo do comportamento do reator, pois a DQO refere-se a um parâmetro concentrado, que inclui todas as substâncias orgânicas que podem ser oxidadas quimicamente (ÇEÇEN, 1999).

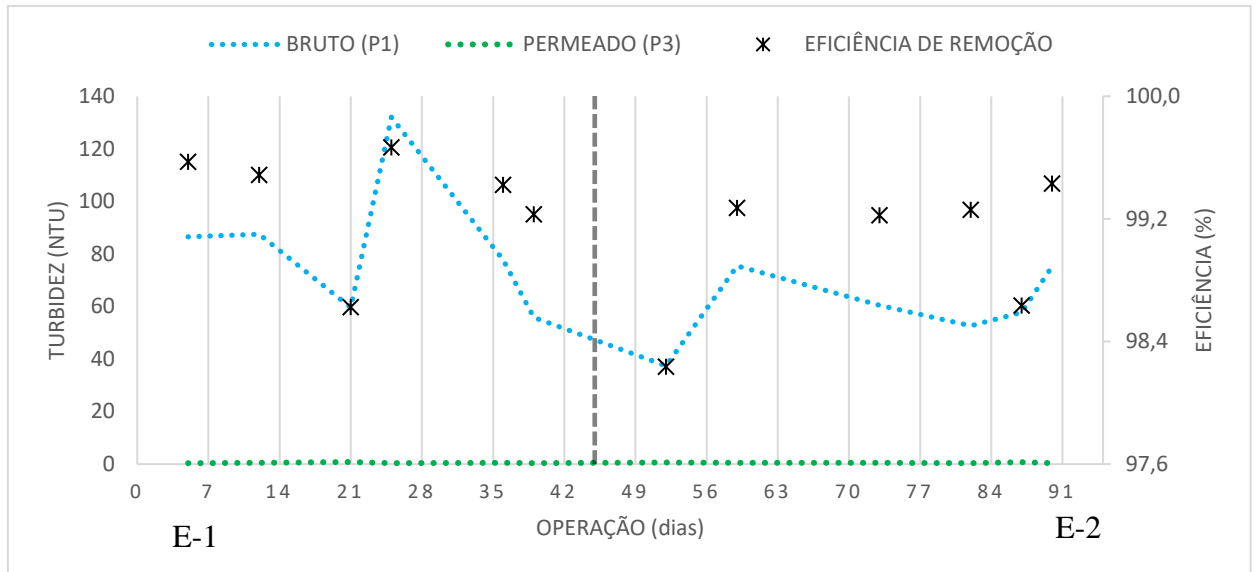
Para tanto, obteve-se razão $UV_{254}/DQOs$ no permeado de $0,0186\pm 0,0081$ e $0,0137\pm 0,0135$ por estratégia e uma razão $UV_{280}/DQOs$ no permeado de $0,0162\pm 0,0072$ e $0,0122\pm 0,0121$ por estratégia. Nesse caso, houve pouca alteração na razão $UV_{254}/DQOs$ após o tratamento, reforçando a baixa degradação dos compostos aromáticos e lignínicos.

Da mesma forma foram encontradas no efluente bruto uma razão $UV_{254}/DQOs$ de $0,0029\pm 0,0008$ e $0,0036\pm 0,0010$ para cada estratégia e uma razão $UV_{280}/DQOs$ de $0,0032\pm 0,0009$ e $0,0122\pm 0,0121$ para a primeira estratégia e para a segunda estratégia, respectivamente. O aumento das razões confirma a recalcitrância destes compostos e uma possível biotransformação destes.

5.1.4.5. Remoção de turbidez, cor aparente e cor verdadeira

Ao analisar o parâmetro turbidez (Figura 14), percebe-se uma elevada redução entre o bruto e o permeado, apresentando uma média de $99\%\pm 0,4$ de eficiência durante as duas estratégias, podendo a mesma ser explicada devido ao alto grau de desempenho da membrana de ultrafiltração utilizada na remoção de partículas presentes no efluente (PADAKI et al., 2015).

Figura 14 - Concentração da Turbidez no efluente bruto, licor misto e permeado, bem como as respectivas eficiências de remoção obtidas ao longo das diferentes estratégias avaliadas

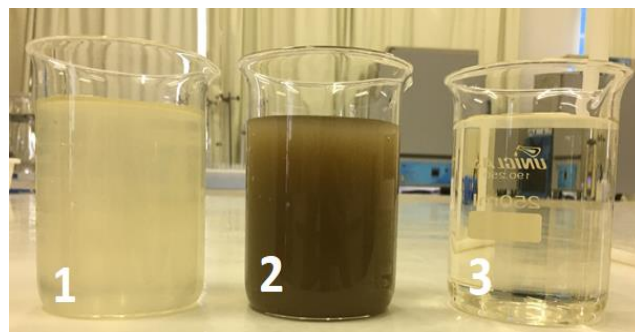


Fonte: a autora, 2021.

Tais eficiências também foram encontradas por autores utilizando o biorreator a membrana no tratamento de águas de indústria papeleira como Zhang et al. (2009), operando com membrana de microfiltração sob condições de idade do lodo de 20 dias e TDH de 18 horas, apresentou uma porcentagem de remoção de 99,24% com valores residuais de turbidez de 0,53 NTU, da mesma forma, Vieira (2009) ao trabalhar sob idade do lodo de 20 dias e TDH de 19,6 horas em membrana de microfiltração, obteve resultados de turbidez abaixo de 0,5 NTU. Galil e Levinsky (2007), ao estudar o BRM com idade do lodo de 120 dias e fluxo na faixa de 13-25 $L m^{-2}h^{-1}$ apresentou percentuais de remoção de 99% desse parâmetro no tratamento de águas residuárias de indústria papeleira.

Na Figura 15 são apresentadas as amostras comparativas, sob o aspecto visual, quanto aos aspectos cor aparente e turbidez dos efluentes: bruto, licor misto e permeado, representados pelos béqueres 1, 2 e 3, respectivamente.

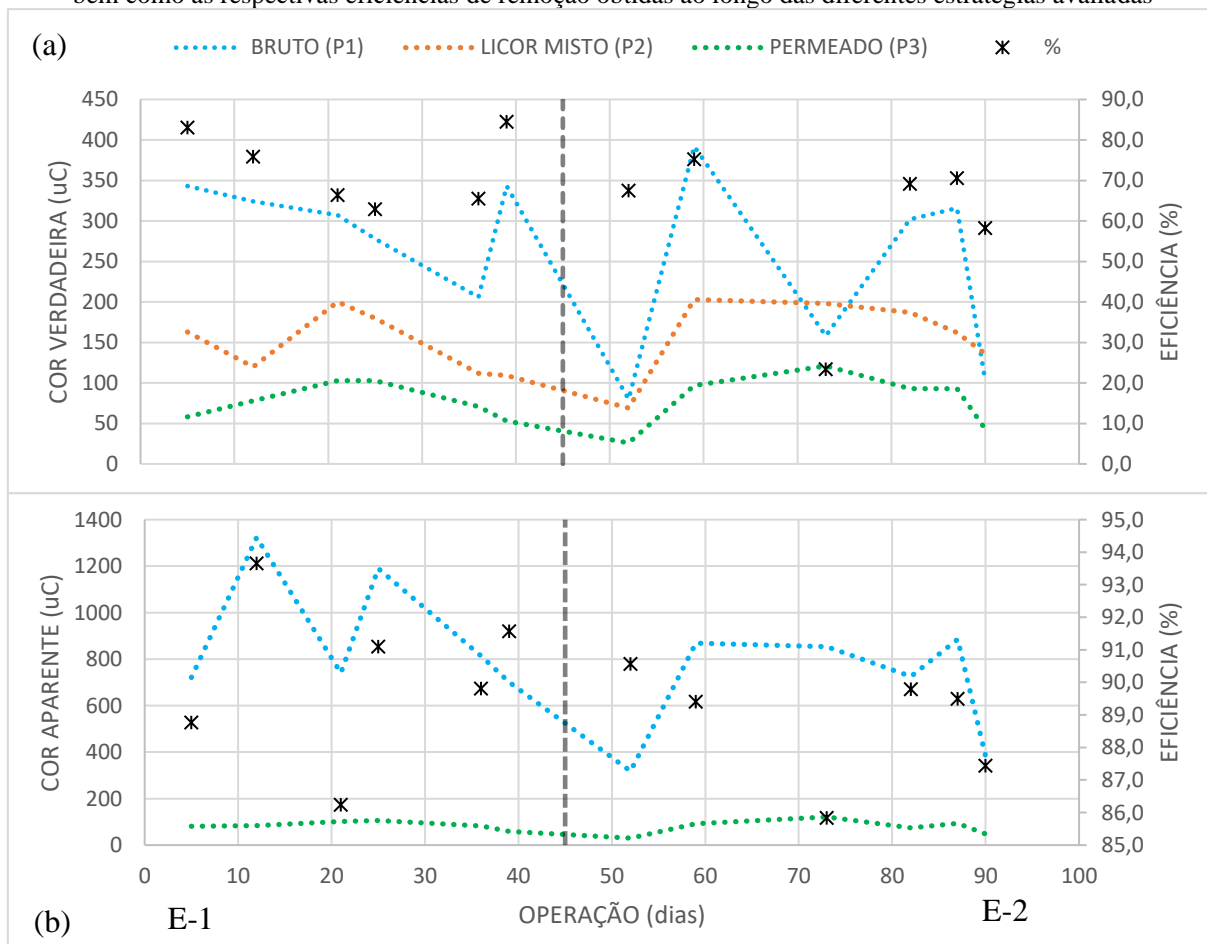
Figura 15 - Comparativo de amostras nas quais é possível identificar visualmente aspectos de cor aparente e turbidez dos efluentes bruto, licor misto e permeado



Fonte: a autora, 2021.

Na Figura 16 é possível identificar a eficiência de remoção do parâmetro cor, em que a cor aparente foi eficientemente removida atingindo-se uma média de $90 \pm 2,5$ e $89 \pm 1,8$ % de remoção para cada estratégia; e, a cor verdadeira teve médias de remoção, em cada estratégia, de 73 ± 9 e 61 ± 19 %.

Figura 16 - Concentração de (a) cor verdadeira; e (b) cor aparente, no efluente bruto, licor misto e permeado, bem como as respectivas eficiências de remoção obtidas ao longo das diferentes estratégias avaliadas



Fonte: a autora, 2021.

A concentração residual média de cor verdadeira no permeado foi de $77,67 \pm 21,56$ uC na primeira estratégia e de $78,83 \pm 36,29$ uC na segunda estratégia empregada.

A legislação brasileira a Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) é a que dispõe sobre os níveis de qualidade das águas naturais do território brasileiro, que inclui a cor como padrão de classificação de águas doces. Para águas classe 1, esta Resolução impõe cor verdadeira: nível de cor natural do corpo d'água e para águas classes 2 e 3 o limite imposto é 75 mg Pt/L.

Segundo Piveli & Kato (2006) esta limitação é importante, pois, nas águas naturais, associa-se a problemas de estética, às dificuldades na penetração da luz e à presença de compostos recalcitrantes (não biodegradáveis). Entretanto, salienta-se que a cor não é um

parâmetro incluído no padrão de emissão de efluentes (Resolução CONAMA 430/2011) do Brasil, ou seja, tal lacuna permite que as indústrias contem com as diluições que os efluentes venham a sofrer no corpo receptor e, muitas vezes, não incluem remoção adicional de cor dos efluentes tratados por via biológica.

You et al. (2006) operando um biorreator a membrana no tratamento de efluente têxtil, em membrana de fibra oca, sob idade do lodo de 20 dias e TDH de 48 horas, obteve eficiência de 54% de remoção do parâmetro cor.

Grilli et al. (2011) também estudaram tratamento de efluente têxtil em BRM, em membrana de microfiltração, sob idade do lodo aproximada de 120 dias e TDH de 48 horas. Os autores obtiveram um percentual de remoção de 70%.

5.1.5. Remoção de nutrientes

Quanto à remoção de nutrientes no BRM, antes da análise em si dos resultados desse estudo, algumas considerações são importantes de serem feitas.

Uma vez que o reator foi operado sem quaisquer zonas anóxicas e anaeróbias, admite-se que o principal fator responsável pela remoção de N e P foi quanto a classificação do oxigênio dissolvido na camada do meio suporte utilizado. De acordo com Kellner (2014), a melhoria acentuada nos processos de remoção de nutrientes se dá quando é possível a ocorrência simultânea de zonas aeróbias, anóxicas e anaeróbias em diferentes profundidades do meio suporte.

Ainda, sob o aspecto da remoção de nutrientes, o crescimento dos microrganismos aderidos ao meio suporte intensifica a nitrificação na parte aeróbia (externa ao meio suporte), bem como a desnitrificação, que poderá vir a ocorrer no interior do material suporte, onde o biofilme é anaeróbio (YANG et al, 2009).

Em relação à aeração, Rahimi et al (2011) comprovaram que numa maior taxa de aeração aplicada (especialmente acima de 295 L h^{-1}) a turbulência aumenta e mais colisões ocorrem entre os meios suportes utilizados dentro do reator, o que vem por resultar no despreendimento da camada de biofilme, especialmente no lado externo das partes da mídia, bem como na compactação dos “flocos” suspensos no reator formados pelo despreendimento.

Devido ao fato de que a taxa de nitrificação-desnitrificação simultânea em flocos menores é menor do que em flocos grandes, a condição de alta turbulência diminui a taxa de nitrificação-desnitrificação simultânea no reator. Dessa forma, uma taxa de aeração mais alta leva a uma força de cisalhamento mais elevada, que pode fragmentar os flocos e acelerar a

deposição de biomassa, o que reduz a taxa de absorção de fósforo e a nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS).

Em contrapartida, estudos com taxas de aeração muito baixas (menores que 85 L h^{-1}), a concentração de oxigênio dissolvido presente no reator diminui, o que leva ao aumento da proporção de desprendimento das camadas de biofilmes bem como na diminuição da espessura da camada (massa) de biofilme formada no meio suporte, resultados esses que levam a diminuir a eficiência de remoção de nutrientes (RAHIMI et al, 2011).

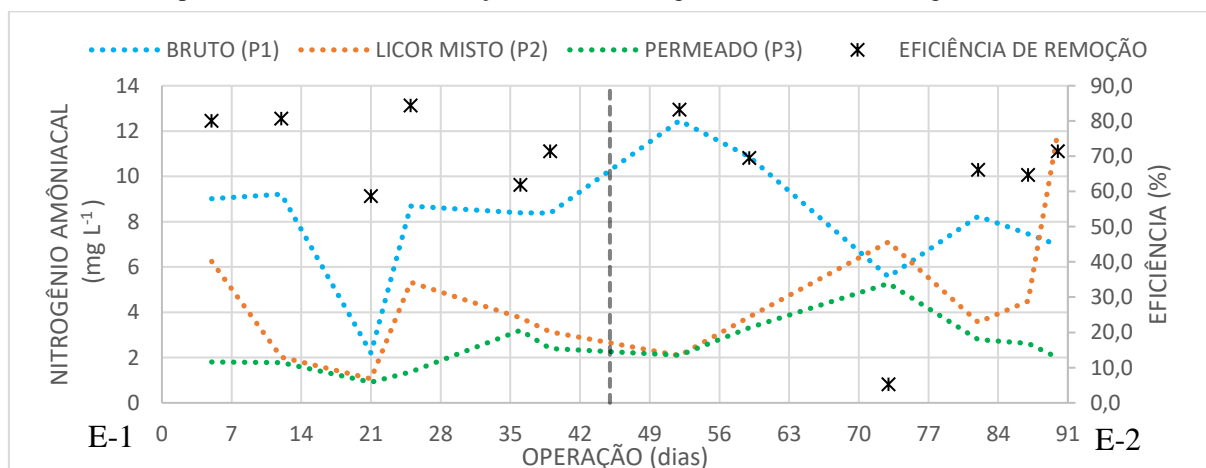
Nesse mesmo estudo (operando sob θ_c de 35 dias no tratamento de água residuária sintética) Rahimi et al (2011) testaram vinte condições diferentes ao empregar cinco taxas de aeração diretamente no BRM-LM ($42, 85, 151, 296$ e 380 L h^{-1}) e quatro taxas de aeração diretamente na membrana ($0,4, 0,8, 1,2$ e $1,6 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Para tanto, foram obtidas faixas ótimas de remoção de nutrientes, sendo que, para a remoção de nitrogênio uma taxa de aeração entre $151-296 \text{ L h}^{-1}$ no BRM-LM e de $1,2 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ na membrana e para a remoção de fósforo uma taxa de aeração entre $85-151 \text{ L h}^{-1}$ no BRM-LM e de $0,4-1,2 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ na membrana, visto que, foram nessas faixas que se obtiveram melhores resultados de remoção de nutrientes.

A partir desses estudos, fez-se importante o estudo do comportamento do reator em relação à presença de nutrientes (N e P), bem como, as suas relações com as diferentes SAD_m empregadas no estudo.

5.1.5.1. Remoção de nitrogênio amoniacal e nitrogênio total Kjeldahl

Na Figura 17 são apresentados os resultados das concentrações de nitrogênio amoniacal e nitrogênio total Kjeldahl presentes no afluente, licor misto e permeado, bem como as respectivas eficiências de remoção, de acordo com as estratégias estudadas.

Figura 17 - Concentração de Nitrogênio Amoniacal no efluente bruto, licor misto e permeado, bem como as respectivas eficiências de remoção obtidas ao longo das diferentes estratégias avaliadas



Fonte: a autora, 2021.

Para o efluente bruto foram observados valores médios de entrada de nitrogênio amoniacal de $7,65 \pm 2,7$ e $8,59 \pm 2,6$ mg L⁻¹ e valores médios de saída de $1,91 \pm 0,8$ e $3,02 \pm 1,2$ mg L⁻¹ para primeira e segunda estratégia, respectivamente.

De acordo com a legislação federal em vigor, a resolução N° 357/2005, alterada e complementada pela resolução N° 430/11, ambas do CONAMA, o nitrogênio amoniacal é padrão de classificação das águas naturais e padrão de emissão de efluentes, salientando-se que o padrão de emissão para o parâmetro nitrogênio amoniacal é de 20 mg L⁻¹.

Em relação à aeração do BRM estudado, ao se empregar menor taxa de aeração do meio, o processo de assimilação que poderia vir a acontecer na remoção de nutrientes como nitrogênio e fósforo total pelas bactérias, acabaram sendo comprometidos, o que veio causar uma menor porcentagem de remoção desses nutrientes na segunda estratégia empregada, visto que as eficiências de remoção do nitrogênio amoniacal no presente estudo foram de 73% e 60% na primeira e segunda estratégias, respectivamente.

Zhang et al. (2009) ao estudarem um biorreator a membrana operando de forma contínua utilizando osmose reversa para tratar as águas residuais de uma fábrica de papel com TDH de 18 horas e idade do lodo de 20 dias, encontrou valores médios de remoção de amônia de 84,3%, sendo que, o efluente entrava com uma média de 12,1 mg L⁻¹ e saía com valores inferiores a 2 mg L⁻¹ após tratamento, ou seja, valores próximos aos obtidos na primeira estratégia de operação na presente pesquisa.

Yang et al (2009) também obtiveram resultados semelhantes ao efetuarem estudo num BRM de leito móvel sob taxa de aeração de membrana de $2,25 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, tratando esgoto sanitário sintético e operando sob TDH de 12 horas e θ_c de 60 dias, apresentando porcentagens de 84,1% de remoção quando trabalhando com uma razão DQO/NT reduzida de 14,7.

Ainda sob o ponto de vista da aeração, é possível concluir que a queda de eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal na segunda estratégia (de 73 à 60%) pode ser correlacionada com a disponibilidade de OD no reator, bem como no decaimento da aeração (de 300 L h^{-1} à 156 L h^{-1}), que, como visto anteriormente, levou ao desprendimento das camadas de biofilmes e conseqüentemente na diminuição da eficiência de remoção de NH⁴⁺ (RAHIMI et al, 2011).

A partir dos valores de nitrogênio amoniacal constantes no efluente bruto, é possível obter carga nitrogenada volumétrica (CNV) e a relação nitrogênio-microrganismo (relação N/M), a fim de se estudar o perfil de remoção de nitrogênio amoniacal com mais precisão, esses dados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Respectivas médias da carga nitrogenada volumétrica (CNV) aplicada e relação nitrogênio-microrganismo (relação N/M) para cada estratégia adotada

ESTRATÉGIA	CNV (kgN m ⁻³ d ⁻¹)	Relação N/M (kgN KgSSV ⁻¹ d ⁻¹)
1	0,082±0,03	1,16±0,93
2	0,073±0,03	1,03±0,70

Fonte: a autora, 2021.

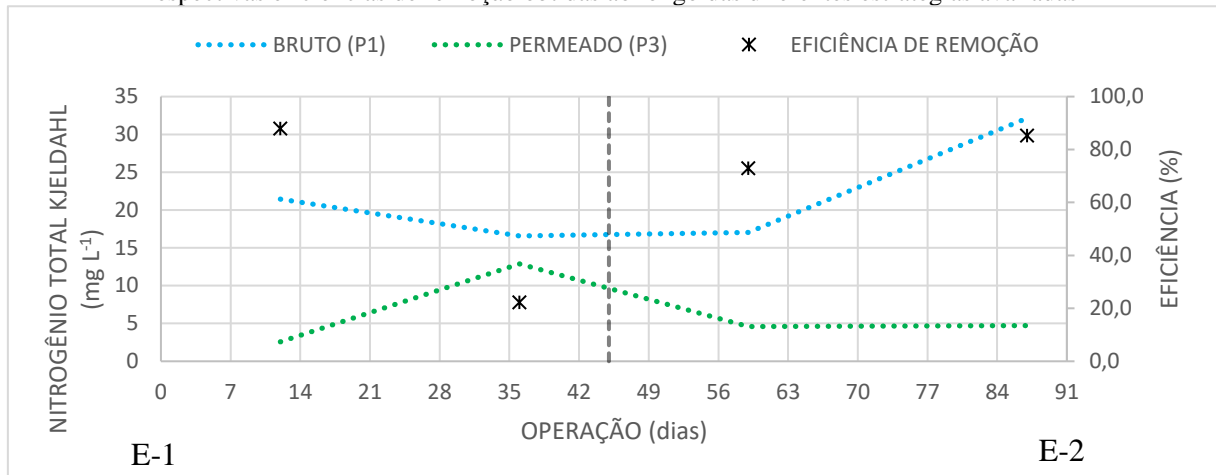
Notou-se redução na CNV à medida em que foi reduzida a taxa de aeração dentro do reator. No entanto, mesmo sob condições de CNV mais elevada, as concentrações de nitrogênio amoniacal observadas no efluente mantiveram-se sempre abaixo de 3 mg L⁻¹. Resultados semelhantes foram obtidos por Lee et al. (2010), ao trabalharem com BRM no tratamento de águas residuárias contendo nitrogênio na forma sintética, e encontraram concentrações de nitrogênio amoniacal também abaixo de 3 mg L⁻¹ em amostras do permeado, com CNV aplicada de até 0,4 kgN m⁻³dia⁻¹.

Belli et al. (2012) também conduziram pesquisa em um biorreator à membrana em batelada sequencial no tratamento de esgoto e obtiveram valores de nitrogênio amoniacal abaixo de 3 mg L⁻¹ quando atingiram valores de CNV aplicada de 0,045 kgN m⁻³dia⁻¹.

Da mesma forma, a relação N/M sofreu um decréscimo ao se trocarem as estratégias. Deve-se levar em conta que o maior percentual de remoção de nitrogênio amoniacal foi obtido na primeira estratégia, indicando que a queda na quantidade de nitrogênio disponível por microrganismos pode ter causado o aumento da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal.

Na Figura 18 são apresentados os resultados obtidos referente ao parâmetro nitrogênio total Kjeldahl (NTK), que corresponde ao conjunto das frações do nitrogênio orgânico mais o nitrogênio amoniacal.

Figura 18 - Concentração de Nitrogênio Total Kjeldahl no efluente bruto, licor misto e permeado, bem como as respectivas eficiências de remoção obtidas ao longo das diferentes estratégias avaliadas



Fonte: a autora, 2021.

Durante os estudos, foram obtidos valores médios de NTK no efluente bruto de $19,01 \pm 3,4$ e $24,58 \pm 10,7$ mg L⁻¹, já para o permeado obtiveram-se valores médios de $7,73 \pm 7,3$ e $4,65 \pm 0,08$ mg L⁻¹, resultando em porcentagens médias de remoção de 55 e 79%, respectivamente.

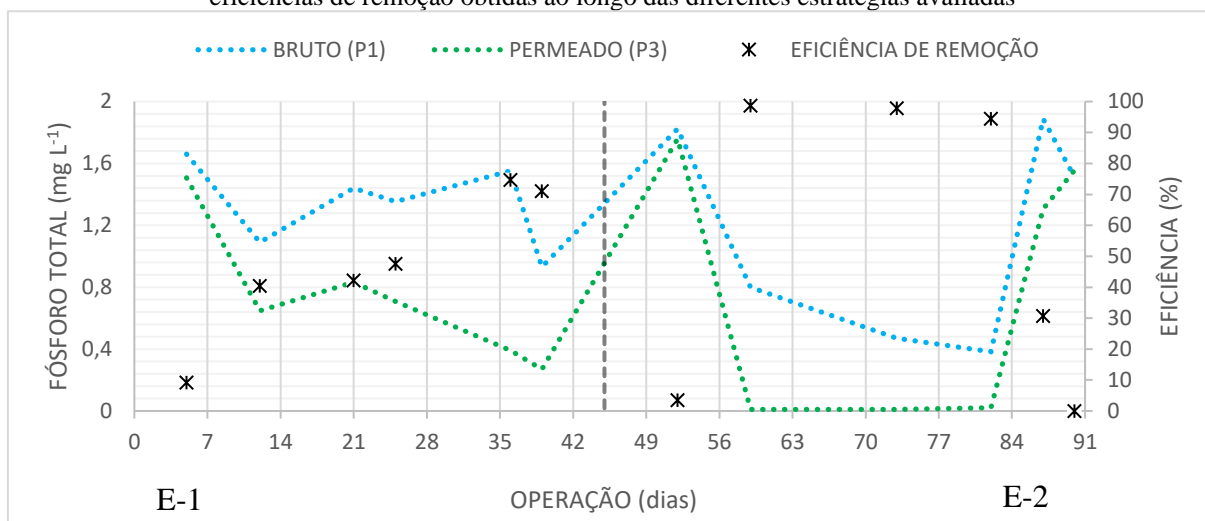
Barbosa et al. (2016) ao estudarem o biorreator a membrana no tratamento de esgoto doméstico com idade do lodo de 60 dias e TDH de 9,5 horas, apresentaram uma porcentagem de remoção média de NTK de 81%, valor este próximo à média observada nesse estudo durante a segunda estratégia estudada.

De posse dos resultados de NTK e nitrogênio amoniacal foi possível obter a concentração de nitrogênio orgânico presente no meio, visto que o nitrogênio amoniacal e a amônia, conjuntamente, constituem o denominado nitrogênio total Kjeldahl. Assim, a concentração residual de nitrogênio orgânico presente no biorreator a membrana no efluente bruto foi de $12,82 \pm 8,3$ mg L⁻¹ e no permeado foi de $3,45 \pm 4,18$ mg L⁻¹.

5.1.5.2. Remoção de fósforo total

Na Figura 19 são apresentados os resultados das concentrações de fósforo total presentes no afluente, licor misto e permeado, bem como as eficiências de remoção nas diferentes estratégias avaliadas.

Figura 19 - Concentração de Fósforo Total no efluente bruto, licor misto e permeado, bem como as respectivas eficiências de remoção obtidas ao longo das diferentes estratégias avaliadas



Fonte: a autora, 2021.

Pela análise da Figura 19 é possível verificar que não houve grande variação do efluente papelero no que se refere à concentração de fósforo, apresentando cerca de $1,34 \pm 0,28$ e $1,15 \pm 0,68$ mg L⁻¹ no efluente bruto por estratégia estudada, levando-se a uma eficiência superior à esperada, visto que o mesmo não apresenta a fase anaeróbia, exibindo teores de concentração residual no permeado de $0,73 \pm 0,44$ mg L⁻¹ para a primeira estratégia estudada e $0,77 \pm 0,85$ mg L⁻¹ para a segunda, indicando uma boa absorção após uma adequada liberação de fosfato em função do grupo de organismos acumuladores de fósforo (OAP).

Para que a remoção biológica de fósforo aconteça de forma eficiente, é essencial a existência de zonas anaeróbias e aeróbias na linha de tratamento (VON SPERLING, 2016). Entretanto, apesar de o esquema utilizado não apresentar a zona anaeróbia em seu sistema, pode-se notar uma eficiência relativamente alta, com $48 \pm 23,8$ e $54 \pm 48,1$ % de remoção por estratégia estudada, em comparação a outros sistemas que possuem apenas as zonas aeróbias, como os obtidos por Yan et al. (2012) tratando efluente de destilaria diluído através de um reator UASB seguido por BRM aeróbio, operado por 65 dias com TDH de 30 horas, o qual apresentou uma eficiência global do tratamento para o fósforo total de 22%.

Resultados parecidos de remoção de fósforo total foram encontrados por Moore, Zytner e Chang (2016) ao estudarem o comportamento do biorreator a membrana, utilizando membrana de ultrafiltração tratando efluente de processamento de frutas e vegetais, operado em uma primeira estratégia com um regime semi-contínuo com a diluição do efluente, em um fluxo de $6,7$ L m⁻²h⁻¹ e TDH de 33 horas e em uma segunda estratégia com um regime contínuo com efluente bruto operando com um fluxo de $4,75$ L m⁻²h⁻¹ e TDH de 47 horas, a qual obteve-

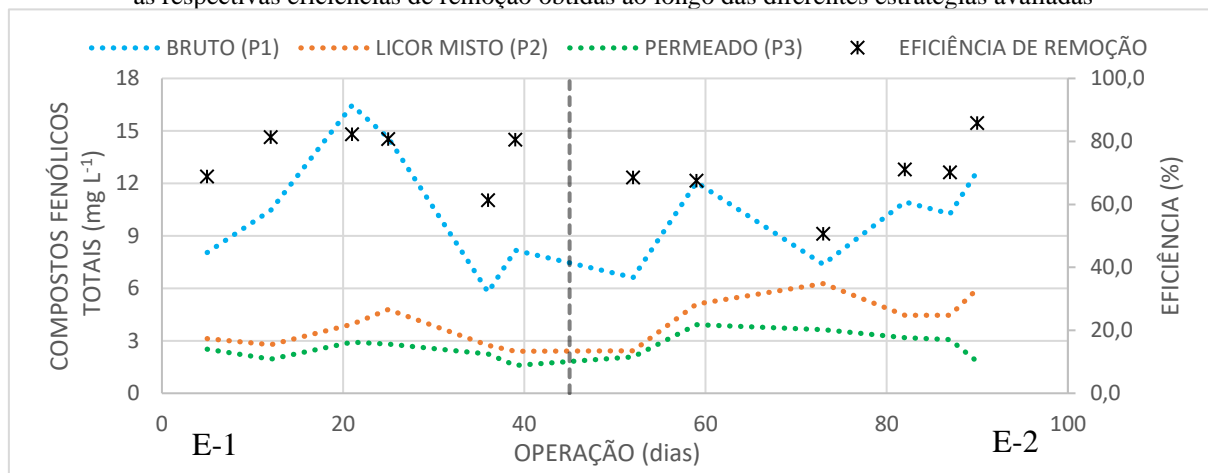
se um percentual de remoção respectivamente por estratégia de 52,4 e 76,3% para esse parâmetro.

Judd (2006), ressalta que o fósforo não vem a ser significativamente removido em qualquer planta convencional, bem como para os biorreatores a membrana. Claramente, a retirada da zona anaeróbia do tratamento biológico, influencia significativamente na eficiência de remoção do fósforo, visto que é nela que ocorre a seletividade biológica para os microrganismos acumuladores de fósforo, proporcionando uma vantagem em termos de competição para esses microrganismos, capazes de assimilar o substrato nesta zona antes de outros microrganismos, não armazenadores de fósforo. Dessa forma, ao retirar a zona anaeróbia do sistema, não ocorre o desenvolvimento de organismos acumuladores de fósforo adequada, impedindo que os mesmos venham a absorver grandes quantidades de fósforo do meio líquido, sendo inferiores aos requisitos metabólicos normais (VON SPERLING, 2016).

5.1.6. Remoção de compostos fenólicos totais

Na Figura 20 são apresentados os resultados das concentrações de compostos fenólicos totais no afluente, licor misto e permeado, bem como as eficiências de remoção obtidas mediante as estratégias estudadas.

Figura 20 - Concentração de Compostos Fenólicos Totais no efluente bruto, licor misto e permeado, bem como as respectivas eficiências de remoção obtidas ao longo das diferentes estratégias avaliadas



Fonte: a autora, 2021.

De acordo com a análise da Figura 20 observou-se elevada remoção de compostos fenólicos totais por se tratar de uma remoção que ocorre por via biológica.

Entretanto, a resolução CONAMA 430/11 (BRASIL, 2011) estabelece que o valor máximo permitido para lançamento de efluente contendo fenóis é de 0,5 mg L⁻¹, verificando-se assim que não houve plena eficiência na remoção desse parâmetro, inviabilizando o enquadramento do efluente, quanto a esse quesito, que consta na legislação ambiental em vigor.

Diante desse fato, apesar de apresentar valores médios de eficiência para a primeira estratégia de $76 \pm 8,7\%$ e para a segunda de $69 \pm 11,2\%$, ainda assim esses valores permaneceram acima da estabelecida pela legislação, sendo alcançadas médias de $2,34 \pm 0,51$ e $2,95 \pm 0,84$ mg L⁻¹, respectivamente, no efluente final, sendo necessária etapa de pós-tratamento, visando enquadramento do efluente final à legislação ambiental em vigor.

Em contrapartida Barrios-Martinez *et al.* (2006) ao estudarem a degradação de águas residuárias contendo fenol sintético em um reator tipo BRM, operando sob permeabilidade hidráulica de $100 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ e TDH de 5 horas obtiveram 100% de remoção deste composto em uma concentração afluente de até 50 g dia^{-1} .

Marrot *et al.* (2006) estudaram um biorreator a membrana trabalhando com idade do lodo de 120 dias em um módulo de membrana de ultrafiltração, obtendo a mesma porcentagem total de remoção de fenol que a do presente estudo. Cabe ressaltar que o efluente apresentou concentrações iniciais de 3 g L^{-1} variando conforme o tempo até a concentração de 10 g L^{-1} , as quais, após tratamento, passaram a ser inexistentes no efluente final.

5.1.7. Avaliação global do desempenho do BRMBS-LM no tratamento do efluente papelero

Nota-se que, com exceção dos sólidos suspensos no reator, foi visualizada uma pequena diferença na remoção de alguns parâmetros, constatando-se, portanto, que a primeira estratégia que compreendia uma demanda de aeração de $0,32 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ em um ciclo operacional de 8 horas apresentou uma melhora, mesmo que baixa, no desempenho quanto à remoção de nutrientes e demais parâmetros, em comparação com a segunda estratégia que compreendeu uma demanda de aeração de $0,16 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ em um mesmo ciclo operacional.

Em relação ao parâmetro demanda química de oxigênio, por exemplo, houve melhor desempenho do reator durante a primeira estratégia, obtendo-se resultados próximos à 90% de eficiência de remoção comparados com a média de 69,3% de remoção obtidos na segunda estratégia. Isso se repetiu no que tange ao parâmetro cor verdadeira, em que foram obtidas eficiências de 90% e 89% de remoção em cada estratégia; e no caso da cor aparente em que foram obtidas eficiências de 73% e 61% de remoção por estratégia.

No que tange ao nitrogênio amoniacal, para esse parâmetro também houve melhoria na eficiência da primeira estratégia, obtendo-se 73% de remoção comparado aos 60% de remoção obtidos na segunda estratégia.

Quanto ao parâmetro composto fenólico total, também neste caso, houve melhoria de eficiência, ao se obter uma média de remoção de 76% desse parâmetro ao se comparar com o percentual de 69% obtido na segunda estratégia estudada.

Em contrapartida, a segunda estratégia apresentou melhor percentual de remoção no que se refere aos parâmetros NTK e fósforo total, em que foram obtidos 79% e 54% de remoção, respectivamente, comparados aos percentuais de 55% e 48% de remoção obtidos na primeira estratégia.

5.2. Pós-tratamento do efluente com ozônio

A segunda parte do trabalho, foi realizada com o emprego da ozonização do permeado, efluente esse obtido após o tratamento no biorreator a membrana de leito misto. A ozonização foi empregada apenas na segunda estratégia, analisando-se a eficiência de remoção dos parâmetros cor verdadeira, compostos fenólicos totais e DBO.

5.2.1. Quantificação das perdas de ozônio

Para a realização dos ensaios, foram quantificadas as perdas de ozônio nos três frascos dispostos na operação do ozônio, sendo o primeiro contendo efluente e no segundo e terceiro escapes denominados off-gás. Ao total, foram realizados doze ensaios no qual a vazão do gás no fluxograma do concentrador de oxigênio foi variada em 1LPM e 2 LPM, ou seja, seis ensaios com uma produção de ozônio em $3 \text{ gO}_3 \text{ h}^{-1}$ (Tabela 6a) e mais seis ensaios para a produção de ozônio em $4 \text{ gO}_3 \text{ h}^{-1}$ (Tabela 6b).

Tabela 6 - Quantificação das perdas de ozônio com produção de ozônio de (a) 3 e (b) 4 $\text{gO}_3 \text{ h}^{-1}$

(a)	5 segundos			10 segundos			15 segundos			300 segundos		
	Eflu*	1°Off**	2°Off***	Eflu	1°Off	2°Off	Eflu	1°Off	2°Off	Eflu	1°Off	2°Off
1	0,17	0,05	0,00	0,07	0,01	0,00	0,09	0,43	0,00	0,26	935	5,00
2	0,49	0,38	0,00	0,44	0,04	0,00	0,11	0,37	0,00	1,16	770	265
3	0,40	0,00	0,00	0,31	0,09	0,00	0,24	0,18	0,00	0,79	690	305
4	0,12	0,00	0,00	0,6	0,07	0,00	0,36	0,08	0,00	0,48	605	70
5	0,02	0,07	0,00	0,15	0,08	0,00	0,42	0,21	0,00	0,05	680	25
6	0,36	0,00	0,00	0,18	0,05	0,00	0,29	0,73	0,00	0,38	228	0,21
(b)	5 segundos			10 segundos			15 segundos			300 segundos		
	Eflu*	1°Off**	2°Off***	Eflu	1°Off	2°Off	Eflu	1°Off	2°Off	Eflu	1°Off	2°Off
1	0,15	0,24	0,00	0,09	0,1	0,00	0,07	1,25	0,03	0,95	1040	85
2	0,23	0,18	0,00	0,30	0,53	0,00	0,04	2,64	0,06	0,31	1260	100
3	0,56	0,18	0,00	0,26	0,95	0,00	0,31	0,82	0,00	0,17	1597,5	580
4	0,65	0,25	0,00	0,62	0,51	0,04	0,49	0,75	0,10	0,16	630	285
5	0,76	0,20	0,00	0,48	0,83	0,00	0,23	1,00	0,00	0,25	1560	75
6	0,17	0,48	0,00	0,25	1,33	0,06	0,48	1,92	0,08	0,41	1120	64

*Efluente; **1° Off-gás; ***2° Off-gás

Fonte: a autora, 2021.

5.2.2. Avaliação da remoção de parâmetros específicos pós ozonização

A utilização do pós-tratamento com ozônio vem sendo muito empregado para diversas finalidades no que se refere ao tratamento de águas e efluentes. Em relação ao tratamento de efluente papelero, Nishijima et al (2003), destacam elevada qualidade no efluente final, após tratamento com ozônio, principalmente no que tange à descoloração do efluente, à oxidação de compostos refratários e ao aumento da biodegradabilidade do efluente com excelência de resultados.

Com o intuito de estudar as eficiências de remoção de compostos específicos presentes no efluente papelero, foram realizados estudos físico-químicos no efluente obtido na operação do BRM (permeado), passando por seis repetições.

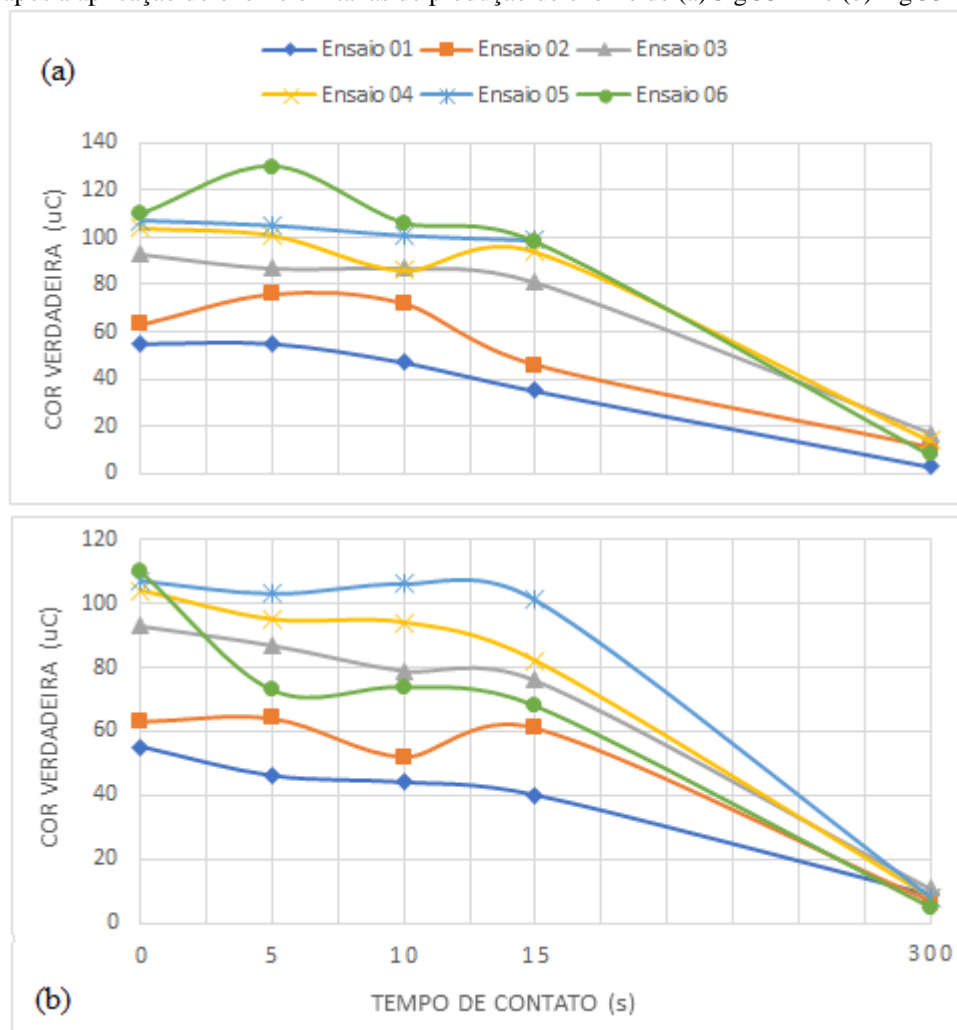
Para organização dos gráficos, os dados foram separados por ensaios realizados, os quais, nesse caso, apresentaram uma concentração residual (tempo zero) no permeado do BRMBS-LM diferentes entre si, visto que os ensaios eram realizados em dias distintos com permeados distintos.

5.2.2.1. Parâmetro avaliado após ozonização: cor verdadeira

Aplicou-se nesse estudo, o pós-tratamento com ozônio ao efluente papelero tendo como primeiro parâmetro analisado a cor verdadeira. Salienta-se que, anteriormente à aplicação do ozônio, não tinha sido obtido, na maior parte das análises anteriores de cor, valores menores que o estabelecido pela legislação brasileira Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) para águas classes 2 e 3, que é de 75 mg Pt/L. Relembrando que o parâmetro cor não faz parte do rol de parâmetros estabelecidos na Resolução 430/2011, que preconiza sobre padrões e condições de lançamento de efluentes. Assim, tomou-se aqui apenas como referência, para fins comparativos, o valor preconizado com limite máximo admissível para águas classes 2 e 3 no que se refere aos níveis de qualidade das águas doces naturais do território brasileiro, que é de 75 mg Pt/L

Na Figura 21 são apresentados os resultados das análises de cor verdadeira, mediante os ensaios utilizando ozônio.

Figura 21 - Unidades de cor verdadeira no permeado, bem como os respectivos valores obtidos no permeado após a aplicação do ozônio em taxas de produção de ozônio de (a) 3 gO₃ h⁻¹e (b) 4 gO₃ h⁻¹



Fonte: a autora, 2021.

Comparando-se os resultados de cor obtidos após tratamento com ozônio com o valor de 75 mg Pt/L, observou-se que a cor verdadeira passou a ficar abaixo desse valor com aplicação de 1 LPM/O₃ e tempo de contato de 300 segundos, apresentando residual médio de $9,83 \pm 5,19$ uC. Da mesma forma com 2 LPM/O₃ para os tempos de contato de 10, 15 e 300 segundos, foi possível obtenção de valores de cor, em média, de $74,83 \pm 23,78$ uC, $71,33 \pm 20,57$ e 8 ± 2 uC, respectivamente.

Com os demais experimentos não foi possível atendimento a valores menores que 75 uC, como foram os casos de aplicação de 1 LPM nos tempos de contato de 5, 10 e 15 s que apresentaram concentrações residuais de $92,33 \pm 25,86$ uC, $83,17 \pm 21,42$ uC e $75,5 \pm 28,08$ uC, e para aplicação em 2 LPM no tempo de contato de 5 minutos apresentando concentração residual de $78 \pm 21,17$ uC.

Nota-se, conforme Figura 21 (a), que, com o decorrer do tempo, houve ensaios em que foram observadas reações entre o meio e o ozônio aplicado alcançando-se valores de cor maiores que os iniciais, ou seja, antes da aplicação do ozônio (tempo 0), como ocorrido nos ensaios 2 e 6, em que foi observou-se um acréscimo de 10 a 20 uC em um tempo de contato de 5 segundos. Já, para os ensaios 3 e 5, não foram observadas nenhuma reação com o meio, obtendo-se um decaimento linear conforme aumentava o tempo de contato com o ozônio.

Freire, Kubota e Durán (2001) em um estudo empregando ozonização de efluente de uma indústria de fabricação de papel *Kraft* com pH básico em um reator tubular utilizando 400 mL de amostra e concentração de oxigênio de 14 mg L⁻¹ e obtiveram eficiência de descoloração de 5% num tempo de 450 segundos, a qual mostrou-se menos eficiente em relação aos resultados obtidos no presente estudo, em que foi observado percentual de remoção maior que 88% ± 5,9 quando foi aplicado o ozônio no tempo de 300 segundos e concentração de oxigênio de 19 mg L⁻¹.

Em relação à Figura 21 (b), não foram observadas alterações significativas quando procedeu-se aumento da produção de ozônio, o comportamento experimental se deu de modo muito semelhante quando em menor produção. O estudo mostrou-se eficiente com o aumento do tempo de contato nos ensaios 1, 3 e 4, como também, observaram-se algumas reações com o meio durante os ensaios 5 e 6 durante a aplicação do ozônio em 10 segundos, com aumento de 3 e 1 uC por ensaio, e com o ensaio 2 na aplicação do ozônio nos tempos de 5 e 15 segundos, obtendo-se um acréscimo de 1 e 9 uC.

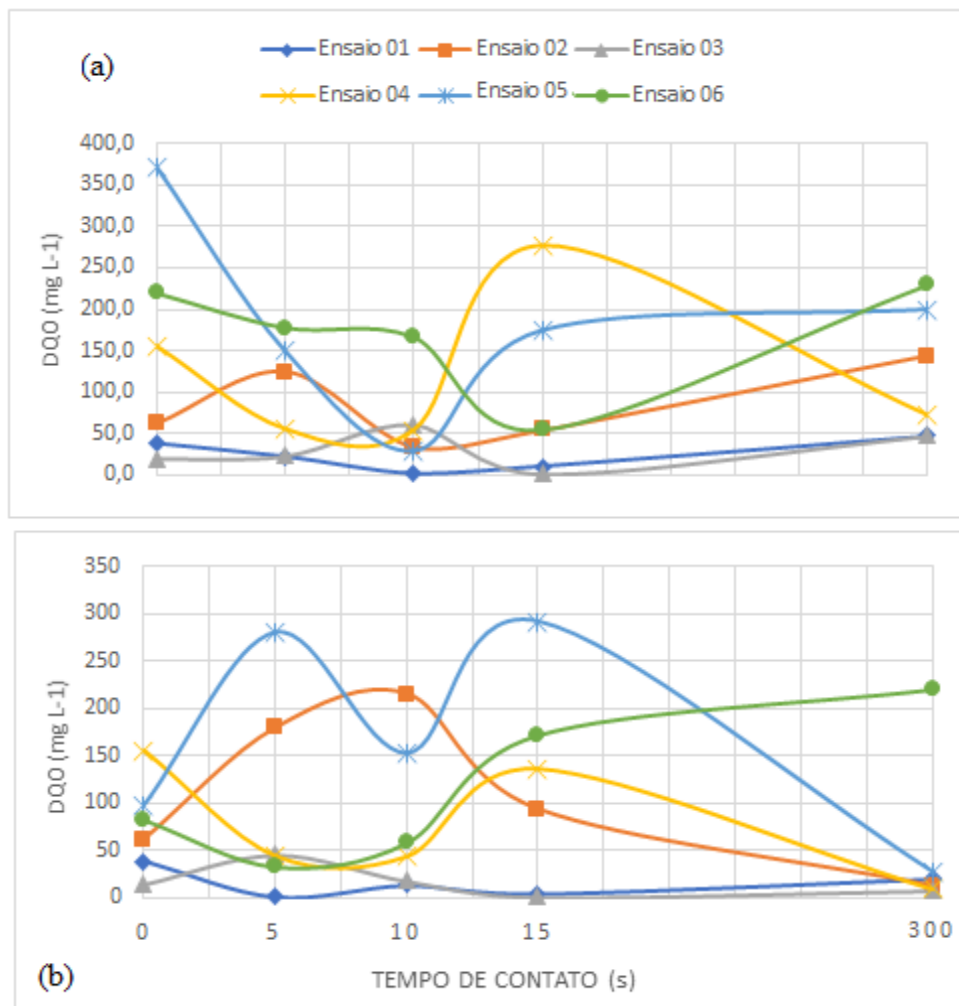
Em ambos os ensaios foram notadas reduções significativas da concentração residual do parâmetro cor verdadeira do efluente (89±5,9 e 90±4,2 % de remoção com a aplicação do ozônio no tempo de contato de 300s) pela ozonização em meio básico com significativa eficiência de remoção do parâmetro, nos quais, além da degradação dos grupos cromóforos foram observadas possíveis modificações estruturais nas moléculas dos componentes do efluente, aumentando assim a biodegradabilidade.

Do ponto de vista estatístico, foi observada a existência de normalidade e independência dos dados com “*p-value*” maior que 0,05, entretanto, não foi observada a homogeneidade entre os mesmos. Após as análises das premissas, foi verificada a diferença entre os tratamentos pelo teste t (*p-value*=0,004), mostrando, portanto, que o emprego da ozonização representou melhores resultados em relação ao efluente sem pós tratamento, diferença essa que já pôde ser observada pelos valores percentuais de remoção e se comprovou com o teste de Mann-Whitney.

5.2.2.2. Parâmetro avaliado após ozonização: demanda química de oxigênio

Na Figura 22 são apresentados os resultados das análises de demanda química de oxigênio, mediante os ensaios utilizando ozônio.

Figura 22 Concentração de DQO no permeado, bem como as respectivas concentrações obtidas no permeado após a aplicação do ozônio em taxas de produção de ozônio de (a) 3 gO₃ h⁻¹ e (b) 4 gO₃ h⁻¹



Fonte: a autora, 2021.

Em relação ao parâmetro DQO observou-se aumento dos valores, podendo-se inferir sobre uma suposta formação de subprodutos ocorridos a partir da aplicação do ozônio no efluente aumentando os valores de DQO.

Segundo Mansson e Oster (1988) isso se deve, uma vez que o ozônio reage com os compostos dos anéis aromáticos presentes na lignina, resultando na quebra do anel e, conseqüentemente, na formação de grupos de ácidos carboxílicos, interação essa que pode vir a causar uma considerável variação na matéria orgânica passível de oxidação.

A partir dos ensaios realizados, notaram-se resultados bem aleatórios, sendo alguns menores que dos valores iniciais, como foi o caso dos ensaios 1 e 5 com produção de ozônio de

3 g O₃ h⁻¹ (Figura 22a), bem como dos ensaios 1 e 4, com produção de ozônio de 4 g O₃ h⁻¹ (Figura 22b). Nos demais ensaios foram observadas reações com o meio, mostrando-se esses menos eficientes na remoção do parâmetro demanda química de oxigênio.

Analisando-se as concentrações residuais de DQO obtidas após a aplicação do pós-tratamento notou-se que, na primeira estratégia em que foi aplicado 1 LPM esta foi mais eficiente na remoção de DQO obtendo-se valores médios de 92,3±67,46 mg L⁻¹, 57,9±57,30 mg L⁻¹, 95,3±107,99 mg L⁻¹ e 123,1±79,78 mg L⁻¹ para os tempos de contato de 5, 10, 15 e 300 segundos, respectivamente, em comparação aos valores médios de 247,56±460,80 mg L⁻¹, 83,80±81,76 mg L⁻¹, 299,86±539,17 mg L⁻¹ e 53,11±82,90 mg L⁻¹ para os tempos de contato de 5, 10, 15 e 300 segundos, respectivamente, obtidos com aplicação de 2 LPM de ozônio.

Zenaitis, Sandhu e Duff (2002) avaliaram o uso do ozônio como alternativa de pré e pós-tratamento biológico de lodo ativado para os efluentes provenientes de indústria madeireira. O efluente tratado biologicamente, submetido ao pós-tratamento via ozonização, apresentou redução na concentração de DQO de 22%. Em contrapartida, o estudo demonstrou um aumento na DBO em 38% após 30 minutos de ozonização, devido à conversão da matéria orgânica não biodegradável, representando um aumento da biodegradabilidade do efluente.

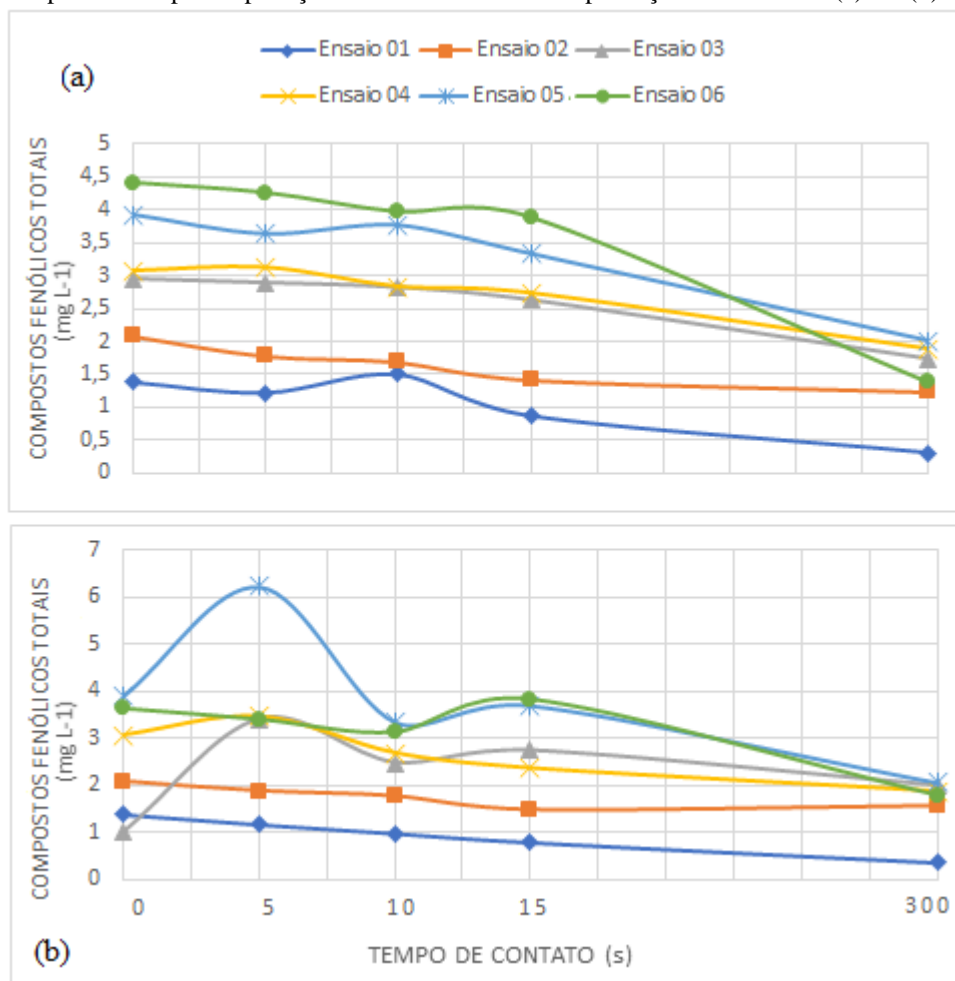
Sob esse ponto de vista, nota-se que seria interessante a quantificação do percentual de redução na concentração residual do parâmetro demanda bioquímica de oxigênio, em termos de comparação de biodegradabilidade, devendo este caso ser aplicado em futuros estudos.

Do ponto de vista estatístico da concentração residual da demanda química de oxigênio, foi observada a existência de homogeneidade e independência dos dados com “*p-value*” maior que 0,05, entretanto foi encontrada a homogeneidade entre os mesmos. Após as análises das premissas, foram verificadas diferenças entre os tratamentos pelo teste u (*p-value*=0,03), concluindo que o efluente passando pela ozonização apresentou resultados melhores em relação ao sem ozonização, diferença essa que já pôde ser observada pelos valores percentuais de remoção.

5.2.2.3. Parâmetro avaliado após ozonização: compostos fenólicos totais

Na Figura 23 são apresentados os resultados das análises de compostos fenólicos totais, mediante os ensaios utilizando ozônio.

Figura 23 Concentração dos compostos fenólicos totais no permeado, bem como as respectivas concentrações obtidas no permeado após a aplicação do ozônio em taxas de produção de ozônio de (a) 3 e (b) 4 gO₃ h⁻¹



Fonte: a autora, 2021.

A análise da Figura 23 (a) permite observar que os ensaios não representaram nenhuma reação com o meio, causando um decréscimo nos compostos fenólicos totais presentes a partir do aumento do tempo de contato entre o efluente e o ozônio, com exceção dos ensaios 1 e 5 após a aplicação do ozônio durante 10 segundos nos quais foram observados acréscimos de 0,28 e 0,13 mg L⁻¹, respectivamente.

Em contrapartida, ao se promover aumento da vazão do gás para 2 LPM de oxigênio (Figura 23b), apenas para o ensaio 1 não foi observada reação com o meio, obtendo-se assim a linearidade de remoção dos compostos fenólicos, conforme acontecia aumento do tempo de ozonização. Observou-se ainda, que nos ensaios 3, 4 e 5, quando aplicados em um tempo de 5 segundos, foram observadas reações que provocaram aumento na concentração dos compostos fenólicos totais. O mesmo voltou a ocorrer quando aplicada a ozonização no tempo de contato de 15 segundos para os ensaios 3, 5 e 6, como também para o ensaio 2 no tempo de aplicação de 300 segundos.

Analisando-se os dados estatisticamente, pode ser observada a existência de normalidade e homogeneidade dos dados com “*p-value*” maior que 0,05, porém, a independência entre os mesmos não foi detectada. Após verificada diferença entre os tratamentos pelo teste *u* (*p-value*=0,016), pode-se concluir que o efluente após ozonização apresentou resultados melhores em relação às amostras de efluente sem o pós tratamento, diferença essa que já pôde ser observada pelos valores percentuais de remoção e se comprovou com o teste de Mann-Whitney.

O fenol e seus compostos são considerados produtos de difícil tratamento, no que tange à sua remoção ou degradação, quando presentes em efluentes industriais. O tratamento biológico na remoção dos compostos fenólicos totais na maioria das vezes não é o mais adequado, obtendo-se pela via biológica, baixa eficiência de remoção deste parâmetro, pelo fato dos microrganismos do tratamento biológico não tolerarem efluentes que apresentam altas concentrações de fenol, devido ao caráter inibitório do composto que estabelece uma barreira ao metabolismo microbiano (SOUZA, 2009).

Além disso, compostos com elevada toxicidade podem interferir neste tipo de tratamento, uma vez que o impacto de compostos altamente tóxicos gera a diminuição dos microrganismos, além de poderem causar modificações em seus metabólitos, impedindo a degradação dessas substâncias (LOPES, 2009).

Sob esse ponto de vista, embora os ensaios realizados no presente estudo tenham significado menores valores após a aplicação do pós-tratamento com ozônio, não foi alcançado o valor de 0,5 mg L⁻¹ que é o máximo de compostos fenólicos permitido para o lançamento de efluente, conforme a legislação brasileira, a Resolução CONAMA 430/11 (BRASIL, 2011), sendo necessário, portanto, de mais estudos nesse sentido e da realização de ensaios com ozônio, empregando-se maiores dosagens e/ou tempos de contato.

No presente estudo após a aplicação do pós-tratamento com ozônio ao efluente papelero foram obtidos os seguintes resultados de concentração residual média dos compostos fenólicos totais no permeado: 2,81±1,13mg L⁻¹, 2,76±1,02mg L⁻¹, 2,48±1,14mg L⁻¹ e 1,43±0,62mg L⁻¹, nos tempos de contato de 5, 10, 15 e 300 segundos, com aplicação de 1 LPM e médias de 4,59±4,82mg L⁻¹, 2,40±0,89mg L⁻¹, 2,49±1,21mg L⁻¹ e 1,61±0,64mg L⁻¹, nos tempos de contato de 5, 10, 15 e 300 segundos com aplicação de 2 LPM, não permitindo assim o enquadramento do efluente quanto ao lançamento no que tange a esse parâmetro. Ou seja, para atendimento à legislação vigente são necessários mais estudos, variando-se, por exemplo, concentração de ozônio e/ou maiores tempos de contato.

Assalin et al. (2007) avaliaram a eficiência de um processo de ozonização na degradação do efluente Kraft E1, em um tempo de contato de 60 minutos com concentração aplicada de 14 mg L⁻¹, e apresentou redução de fenóis totais na taxa de 56% decorridos 10 minutos de reação.

Porcentagem parecida foi obtida neste estudo com o tempo de concentração de 5 minutos com concentração de ozônio de 52 g Nm⁻³, com um percentual de remoção médio desse composto de 53%.

5.2.3. Avaliação global do desempenho do ozônio como pós-tratamento

O emprego da ozonização representou uma melhor eficiência no processo de remoção de parâmetros específicos como a cor verdadeira, tendo alcançado praticamente 90% de remoção do parâmetro quando aplicado em um tempo de contato de cinco minutos.

Por outro lado, no quesito remoção de demanda química de oxigênio, o mesmo apresentou reações com o meio que causaram uma maior quantificação em termos de mg L⁻¹ do que as obtidas inicialmente.

O outro parâmetro estudado denominado composto fenólico total, apresentou mais 50% de remoção nos valores iniciais do permeado do biorreator a membrana, entretanto, o mesmo ainda não conseguiu alcançar os valores de referência, ficando acima do previsto pela legislação brasileira para o lançamento de efluente necessitando, portanto da realização de ensaios com maiores tempos de aplicações e/ou maiores valores de vazões do gás no fluxograma do concentrador de oxigênio.

Sob a visão estatística dos dados, pode-se notar a diferença entre as técnicas aplicadas, concluindo que o emprego da ozonização como pós-tratamento do efluente obtido no tratamento em biorreator a membrana apresenta melhores resultados em relação ao sem pós-tratamento.

6. CONCLUSÃO

De maneira geral, a tecnologia BRMBS-LM apresentou desempenho satisfatório no tratamento de efluente oriundo da indústria de produção de papel para ambas as estratégias experimentais. Entretanto, constatou-se que a primeira estratégia que compreendia uma demanda de aeração de 0,32 m³ m⁻² h⁻¹ apresentou melhor desempenho na remoção dos parâmetros avaliados em comparação com a segunda estratégia que compreendia uma demanda de aeração de 0,16 m³ m⁻² h⁻¹.

O aumento da taxa de aeração contribuiu no desempenho do BRMBS-LM quanto à remoção de parâmetros como demanda química de oxigênio, cor verdadeira e aparente, nitrogênio amoniacal e composto fenólico total. Em contrapartida, a segunda estratégia apresentou-se mais eficiente na remoção dos parâmetros nitrogênio total kjeldahl e fósforo total. As concentrações de sólidos foram influenciadas diretamente pela aeração empregada, bem como as suas variáveis dependentes como as relações A/M e COV estudados.

O emprego da ozonização representou uma melhor eficiência no processo de remoção de parâmetros específicos como a cor verdadeira e composto fenólico total, apesar do segundo não alcançar a quantidade máxima para o lançamento de efluente presente na legislação. Em compensação, no quesito de remoção de demanda química de oxigênio, o mesmo apresentou reações com o meio que causaram uma maior quantificação em termos de mg L^{-1} do que as obtidas inicialmente, sendo a única variável afetada negativamente.

Apesar do pós-tratamento mostrar-se mais eficiente quando empregado, existe um problema quando avaliado o grande aumento de custos causados pela implantação e/ou operação da ozonização em escala real, podendo possivelmente causar a inviabilidade de aplicação do processo em escala.

REFERÊNCIAS

- ABU BAKAR, S. N. H., ABU HASAN, H., MOHAMMAD, A. W., SHEIKH ABDULLAH, S. R., YETI HAAN, T., NGTENI, R.; YUSOF, K. M. M. **A review of moving-bed biofilm reactor technology for palm oil mill effluent treatment.** Journal of Cleaner Production, v. 171, p. 1532-1545, 2018.
- ALI, M.; SREEKRISHNAN, T. R. **Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review.** Advances in Environmental Research, v.5, p.175–196, 2001.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURAN, N. **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio.** Química Nova, v. 27, p. 818-824, 2004.
- AMARAL, M. C. S. **Tratamento de efluente de branqueamento de polpa celulósica empregando sistema de microfiltração conjugado com biorreator com membrana.** Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- APHA, AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 23 ed. Washington, p. 2670, 2017.
- ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. **Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV.** Química Nova, v. 29, p. 11-14, 2006.
- ARTAN, N.; ORHON, D. **Mechanism and design of sequencing batch reactors for nutrient removal.** Scientific and Technical Report Series, 19. London: IWA Publishing, 2005.
- ASSALIN, M. R.; FABRIN-NETO, J. B.; DURÁN, N.; HAUN, M. **Toxicity Assay in Kraft E1Effluent Treated by Ozone: Algae Growth Inhibition and Cytotoxicity in V79 Cells.** Ozone: Science & Engineering, v. 29, p. 47–53, 2007.
- BAKER, R.W. **Membrane Technology and applications.** 2a ed. John Wiley & Sons LTDA, 2004.
- BARBOSA, I. M.; MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I.; SUBTIL, E. L. **Remoção de matéria orgânica e nitrogênio em biorreator com membranas submersas operando em condição de nitrificação e desnitrificação simultânea.** Ambiente e Água, Taubaté: v. 11, n. 2, p. 304-315, 2016.
- BARRIOS-MARTINEZ, A.; BARBOT, E.; MARROT, B.; MOULIN, P.; ROCHE, N. **Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR.** Journal of Membrane Science, v. 281, p. 288-296, 2006.
- BELLI, T. J.; BATTISTELLI, A. A.; BASSIN, J. P.; AMARAL, M. C. S.; LAPOLLI, F. R. **Influência da idade do lodo na colmatação das membranas em um biorreator à membrana tratando esgoto sanitário.** Engenharia sanitária e ambiental, v. 24, n. 1, p.157-168, 2019.
- BELLI, T. J.; DO AMARAL, P. A. P.; RECIO, M. A. L.; DE SOUSA VIDAL, C. M.; LAPOLLI, F. R. **Biorreator a membrana em batelada sequencial aplicado ao tratamento de esgoto visando a remoção de nutrientes.** Engenharia sanitária e ambiental, v. 17, n. 2, p.143-154, 2012.

BELLI, T. J. **Biorreator a membrana em batelada sequencial para a remoção de nutrientes de esgoto sanitário: desempenho do tratamento, colmatação das membranas e estratégias de otimização.** Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2011.

BRASIL OZÔNIO – Manual de Instalação, montagem e operação de Sistema de geração e transferência de ozônio BRO3 – PLUS 1.

BROWN, P., ONG, S. K., LEE, Y. W. **Influence of anoxic and anaerobic hydraulic retention time on biological nitrogen and phosphorus removal in a membrane bioreactor.** *Desalination*, v. 270, p. 227–232, 2011.

CAI, F.; LEI, L.; LI, Y. **Different bioreactors for treating secondary effluent from recycled paper mill.** *Science of The Total Environment*, v.667, p. 49–56, 2019.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **Uso da água no setor industrial Brasileiro: matriz de coeficientes técnicos.** Brasília: CNI, 2013.

COSTA, R. E. **Estudo comparativo das tecnologias de biorreator a membrana de leito móvel e biorreator a membrana convencional no tratamento de esgoto sanitário: avaliação do desempenho na remoção de nutrientes e da colmatação das membranas operando os reatores em batelada sequencial.** 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

CHANG, S. **Application of submerged hollow fiber membrane in membrane bioreactors: Filtration principles, operation, and membrane fouling.** *Desalination*, v. 283, p. 31-39, 2011.

CHAMORRO, S., XAVIER, C., HERNÁNDEZ, V., BECERRA, J., VIDAL, G. **Aerobic removal of stigmasterol contained in kraft mill effluents.** *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 12, n. 2, p. 1–7, 2009.

ÇEÇEN, F. **Determination of biotreatability of a Kraft pulp bleaching wastewater based on conventional and spectrophotometric parameters.** *Toxicological and Environmental Chemistry*, v. 71, n. 1–2, p. 51–62, 1999.

ÇEÇEN, F. **The use of uv-vis measurements in the determination of biological treatability of pulp bleaching effluents.** In 7th International WaterAssociation Symposium on Forest Industry Wastewaters, Seattle, p. 135–142, 2003.

DAVIS, M. **Water and Wastewater Engineering.** Mc.Graw-Hill, p. 1296, 2010.

DREWS, A. **Membrane fouling in membrane bioreactors— Characterisation, contradictions, cause and cures.** *Journal of Membrane Science*, v. 363, p. 1–28, 2010.

DUAN, L.; TIAN, Y.; LIU, X.; SONG, Y.; YANG, L.; ZHANG, J. **Comparison between moving bed-membrane bioreactor and conventional membrane bioreactor systems.** Part II: bacterial Community. *Environmental Earth Sciences*, v. 73, p. 4891-4902, 2015.

DURANCEAU, S. J.; TAYLOR, J. S. **Water quality and treatment.** *American Water Works Association*. McGraw-Hill, 6 ed., 2011.

FREIRE, R. S.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. **Remediation and Toxicity Removal from Kraft E1 Paper Mill Effluent by Ozonization.** *Environmental Technology*, v.22, p. 897–904, 2001.

FU, H. Y.; XU, P. C.; HUANG, G. H.; CHAI, T.; HOU, M.; GAO, P. F. **Effects of aeration parameters on effluent quality and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor using BoxBehnken response surface methodology.** *Desalination*, v. 302, p. 33–42, 2012.

GALIL, N. I.; LEVINSKY, Y. **Sustainable reclamation and reuse of industrial wastewater including membrane bioreactor technologies: case studies.** *Desalination*, v. 202, p. 411–417, 2007.

GUIMARÃES, J. R.; ALMEIDA Jr., R. L.; MANIERO, M. G.; FADINI, P. S. **Ozonização em meio básico para redução de cor do licor negro de indústria de celulose de algodão.** *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 15, p. 93–98, 2010.

GRAY, N. F. **Biology of wastewater treatment.** University of Dublin, 2^a ed., 2004.

GRILLI, S.; PISCITELLI, D.; MATTIOLI, D.; CASU, S.; SPAGNI, A. **Textile wastewater treatment in a bench-scale anaerobic-biofilm anoxic-aerobic membrane bioreactor combined with nanofiltration.** *Journal of Environmental Science and Health*, v. 46, p. 1512–1518, 2011.

HAI, F. I., YAMAMOTO, K., NAKAJIMA, F., FUKUSHI, K. **Recalcitrant industrial wastewater treatment by membrane bioreactor (MBR).** In: GORLEY, S. *Handbook of membrane research: properties, performance and applications*, p. 67–104, 2010.

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

HASAN, S. **Design and Performance of a Pilot Submerged Membrane Electro-Bioreactor (SMEBR) for Wastewater Treatment.** 261 f. Tese (Doutorado em Filosofia- Engenharia Civil) - Department of Building, Civil, and Environmental Engineering, Concordia University, Canada, 2011.

HONG, S. P.; BAE, T.H.; TAK, T. M.; HONG, S.; RANDALL, A. **Fouling Control in Activated Sludge Submerged Hollow Fiber Membrane Bioreactors.** *Desalination*, 2002.

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.

HUANG, X.; WU, J. **Improvement of membrane filterability of the mixed liquor in a membrane bioreactor by ozonation.** *Journal of Membrane Science*, v. 318, p. 210–216, 2008.

HUBBE, M.A., METTS, J. R., HOERMOSILLA, D., BLANCO, M. A., YERUSHALMI, L., HAGHIGHAT, F., LINDHOLM-LEHTO, P., KHODOPARAST, Z., KAMALI, M., ELLIOTT, A. **Wastewater treatment and reclamation: a review of pulp and paper industry practices and opportunities.** *BioResources*, v.11, p. 7953-8091, 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE ÁRVORES (IBÁ). Relatório anual de 2020: ano base 2019. **Instituto Brasileiro de Economia (IBRE) e Fundação Getúlio Vargas (FGV):** Brasília, p. 1-124, 2020.

IVANOVIC, I.; LEIKNES, T. **Membrane reactor design as a tool for better membrane performance in a biofilm MBR (BF-MBR).** *Desalination and water treatment*, v. 25, p. 259–267, 2011.

JUDD, S. **The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment.** Oxford, UK, 2006.

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

KELLNER, R. F. **Biorreator à membrana de leito móvel em bateladas sequenciais para a remoção de nutrientes e matéria orgânica de efluentes sanitários.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2014.

KRZEMINSKI, P.; VAN DER GRAAF, J.H.J.M.; VAN LIER, J.B. **Specific energy consumption of membrane bioreactor (MBR) for sewage treatment.** *Water Sci. Technol*, v. 65, p. 380-392, 2012.

LAERA, G.; CASSANO, D.; LOPEZ, A.; PINTO, A.. POLLICE, A.. RICCO, G.; MASCOLO, G. **Removal of Organics and Degradation Products from Industrial Wastewater by a Membrane Bioreactor Integrated with Ozone or UV/H₂O₂ Treatment.** *Environmental Science & Technology*, v. 46, p. 1010–1018, 2012.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D.A.; BRINK, D.R. **Ozone in water treatment: application and engineering.** Chelsea: AWWA Research Foundation, Lewis Publishers, 1991.

LEE, W.S.; HONG, S.H.; CHUNG, J.S.; RYU, K; YOO, I. **Comparison of the operational characteristics between a nitrifying membrane bioreactor and a pre-denitrification membrane bioreactor process.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 16, n.4, p. 546-550, 2010.

LEIKNES, T. O.; ODEGAARD, H. **The development of a biofilm membrane bioreactor.** *Desalination*, v. 202, p. 135–143, 2007.

LEYVA-DÍAZ, L.C.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, A.; GONZÁLEZLÓPEZ, J.; MUÑO, M.M.; POYATOS, J.M. **Kinetic modeling and microbiological study of two-step**

nitrification in a membrane bioreactor and hybrid moving bed biofilm reactor–membrane bioreactor for wastewater treatment. Chemical Engineering Journal, v. 259, p. 692-702, 2015.

LONG, X.; CHEN, C.; XU, Z.; OREN, R.; HE, J. **Abundance and community structure of ammonia-oxidizing bacteria and archaea in a temperate forest ecosystem under ten-years elevated CO₂.** Soil Biol and Biochemistry, v. 46, p.163–171, 2012.

LOPES, P. R. M. **Degradação fotocatalítica de efluentes simulado de refinaria de petróleo e monitoramento de sua toxicidade com microrganismos.** Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas, área de Microbiologia Aplicada) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2009.

MANSSON, P.; ÖSTER, R. **Ozonization of kraft lignin.** Nordic Pulp & Paper Research Journal, v. 3, p. 75–81, 1988.

MELIN, T.; JEFFERSON, B.; BIXIO, D.; THOEYE, C.; WILDE, W.; KONING, J. **Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse.** Desalination, v. 187, p. 271-282, 2006.

METCALF, L; EDDY, H. P. **Wastewater engineering – treatment and reuse.** 4 ed. Nova York: McGraw-Hill, p.1-1819, 2003.

MIELI, J. C. A. **Environmental evaluation systems in the pulp and paper industry.** Tese (Doutorado em Manejo Florestal; Meio Ambiente e Conservação da Natureza; Silvicultura; Tecnologia e Utilização de) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

MOORE, A. W., ZYTNER, R. G.; CHANG, S. **Potential Water Reuse for High Strength Fruit and Vegetable Processor Wastewater with an MBR.** Water Environment Research, v. 88, p. 852–870, 2016.

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

MORALES, G., PESANTE, S., VIDAL, G. **Effects of black liquor shocks on activated sludge treatment of bleached kraft pulp mill wastewater.** Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, v. 50, p. 639–645, 2015.

MORGENROTH, E.; WILDERER, P. A. **Sequencing batch reactor technology: Concepts, design and experiences.** Water and Environment Journal, v. 12, p. 314-320, 1998.

NICOL, G.W.; LEININGER, S.; SCHLEPER, C.; PROSSER, J. I. **The influence of soil pH on the diversity, abundance and transcriptional activity of ammonia oxidizing archaea and bacteria.** Environmental Microbiology, v.10, p. 2966-2978, 2008.

NISHIJIMA, W.; FAHMI, H.; MUKAIDANI, T.; OKADA, M. **DOC removal by multistage ozonation-biological treatment.** Water Research, v. 37, 2003.

OUYANG, K.; LIU, J. **Effect of sludge retention time on sludge characteristics and membrane fouling of membrane bioreactor.** Journal of Environmental Sciences, v. 21, p. 1329–1335, 2009.

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.

PAULAPURO, H. Papermaking science and technology series. In: _____. **Paper and Board Grades.** Helsinki University of Technology, v. 18, 2000.

PARK, H.; CHANG, I.; LEE, K. **Principles of Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment.** Taylor & Francis Group, 2015.

PERALTA-ZAMORA, P.; ESPOSITO, E.; REYES, J.; DURAN, N. **Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose: tratamento biológico e fotocatalítico.** Quím. Nova, São Paulo, v. 20, n. 2, p. 186-190, 1997.

PERRIN, J; POUYET, F; CHIRAT, C; LACHENAL, D. **Formation of Carbonyl and Carboxyl Groups on Cellulosic Pulps: Effect on Alkali Resistance.** BioResources, v. 9, p. 7299-7310, 2014.

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

RAGNAR, M., ERIKSSON, T., REITBERGER, T. **Radical formation in ozone reactions with lignin and carbohydrate model compounds.** Holzforschung, v. 53, p. 292-298, 1999.

RAHIMI, Y.; TORABIAN, A.; REZAIE, M. H.; PEZESHK, H.; BIDHENDI, G. R. N. **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, p.1097-1102, 2011.

RAMALHO, R. S. **Introduction to Wastewater Treatment Process.** Academic Press, London, 2 ed., 1991.

RODRIGUES, A.C.; BOROSKI, M.; SHIMADA, N.S.; GARCIA, J.C.; NOZAKI, J.; HIOKA, N. **Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation-flocculation followed by heterogeneous photocatalysis.** Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, v. 194, p. 1–10, 2008.

RUSTEN, B.; EIKEBROKK, B.; ULGENES, Y.; LYGREN, E. **Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors.** Aquacultural Engineering, v. 34, p.322–331, 2006.

SANTOS, A.; MA, W. e JUDD, S. **Membrane bioreactors: Two decades of research and implementation.** Desalination, v. 273, p. 148-154, 2011.

SOUZA, F. B. **Remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos com tratamentos sequenciais e simultâneos de ozonização e adsorção.** Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2009.

STEPHENSON, T; JUDD, S.; JEFFERSON, B.; BRINDLE, K. **Membrane Bioreactors for wastewater treatment.** Londres: IWA publishing, p. 179, 2000.

- TEIXEIRA, M. **Ultrafiltração no tratamento de águas para consumo humano**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2001.
- TILLMANN, O. **Paper and Board Grades and Their Properties**. In **Handbook of Paper and Board**. H. Holik (Ed.), p. 446-466, 2006.
- TSILOGEORGIS, J.; ZOUBOULIS, A.; SAMARAS, P. e ZAMBOULIS, D. **Application of a membrane sequencing batch reactor for landfill leachate treatment**. *Desalination*, v. 221, p. 483-493, 2008.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Nutrient Control Design Manual**. p. 369, 2010.
- VERBERK, J. Q. J. C. **Application of air in membrane filtration**. Thesis (Civil Engineering and Geosciences) - Technical University of Delft, 2005.
- VIEIRA, N. M. **Caracterização de comunidades bacterianas mesófilas e termófilas em biorreatores a membrana durante o tratamento de efluentes de fábrica de papel reciclado**. Dissertação (Mestrado em Associações micorrízicas; Bactérias lácticas e probióticos; Biologia molecular de fungos de interesse) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.
- VISVANATHAN, C.; BEN AIM, R.; PARAMESHWARAN, K. **Membrane Separation Bioreactors for Wastewater Treatment**. *Environmental Science and Technology*, v. 30, p. 1–48, 2000.
- VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Lodos Ativado**. Belo Horizonte: Editora UFMG, v. 4, p. 275- 331, 2016.
- XIA, L.; LAW, A. W. K.; FANE, A. G. **Hydrodynamic effects of air sparging on hollow fiber membranes in a bubble column reactor**. *Water research*, v. 47, n. 11, p. 3762-3772, 2013.
- WANG, L. K.; CHEN, J. P.; HUNG, Y.-T.; SHAMMAS, N. K. **Membrane and Desalination Technologies**. *Handbook of Environmental Engineering*, 2011.
- WEI, Y.; VAN HOUTEN, R. T.; BORGER, A. R.; EIKELBOOM, D. H.; FAN, Y. **Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment**. *Water Research*, v. 37, n. 18, p. 4453-4467, 2003.
- WONG, S.; TENG, T.; AHMAD, A.; ZUHAI, A.; NAJAFPOUR, G. **Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 135, p. 378–388, 2006.
- YAN, X.; BILAD, M. R.; GERARDS, R.; VRIENS, L.; PIASECKA, A.; VANKELECOM, I. F. J. **Comparison of MBR performance and membrane cleaning in a single-stage activated sludge system and a two-stage anaerobic/aerobic (A/A) system for treating synthetic molasses wastewater**. *Journal of Membrane Science*, v. 394 - 395, p. 49-56, 2012.
- YANG, S.; YANG, F.; FU, Z.; LEI, R. **Comparison between a moving bed membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor on organic carbon and nitrogen removal**. *Bioresource Technology*, v.100, p. 2369-2374, 2009.

YOU, S. J.; TSENG, D. H.; LIU, C. C.; OU, S. H.; CHIEN, H. M. **The performance and microbial diversity of a membrane bioreactor treating real textile dyeing wastewater.** Water Practice & Technology, v. 28, p. 935–941, 2006.

ZENATAIS, M. G.; SANDHU, H.; DUFF, S. J. B. **Combined biological and ozone treatment of log yard run-off.** Water Research, v. 36, p. 2053-2061, 2002.

ZHANG, Y.; MA, C.; YE, F.; KONG, Y.; LI, H. **The treatment of wastewater of paper mill with integrated membrane process.** Desalination, v. 236, p. 349–356, 2009.

APÊNDICE

A – Script obtido no software *R Studio* para o parâmetro cor verdadeira tendo como fator a aplicação ou não do processo no efluente final da segunda estratégia adotada e como variável resposta o percentual obtido de concentração residual dos parâmetros

```
> #COR VERDADEIRA
> require(lmtest)
> require(agricolae)
>
> #teste de normalidade
> shapiro.test(residuals(lm(conc~trat)))

      shapiro-wilk normality test

data: residuals(lm(conc ~ trat))
w = 0.8909, p-value = 0.121

>
> #teste de homocedasticidade
> bartlett.test(conc~trat, data=dadosCorV_ozonio)

      Bartlett test of homogeneity of variances

data: conc by trat
Bartlett's K-squared = 20.075, df = 1, p-value = 7.445e-06

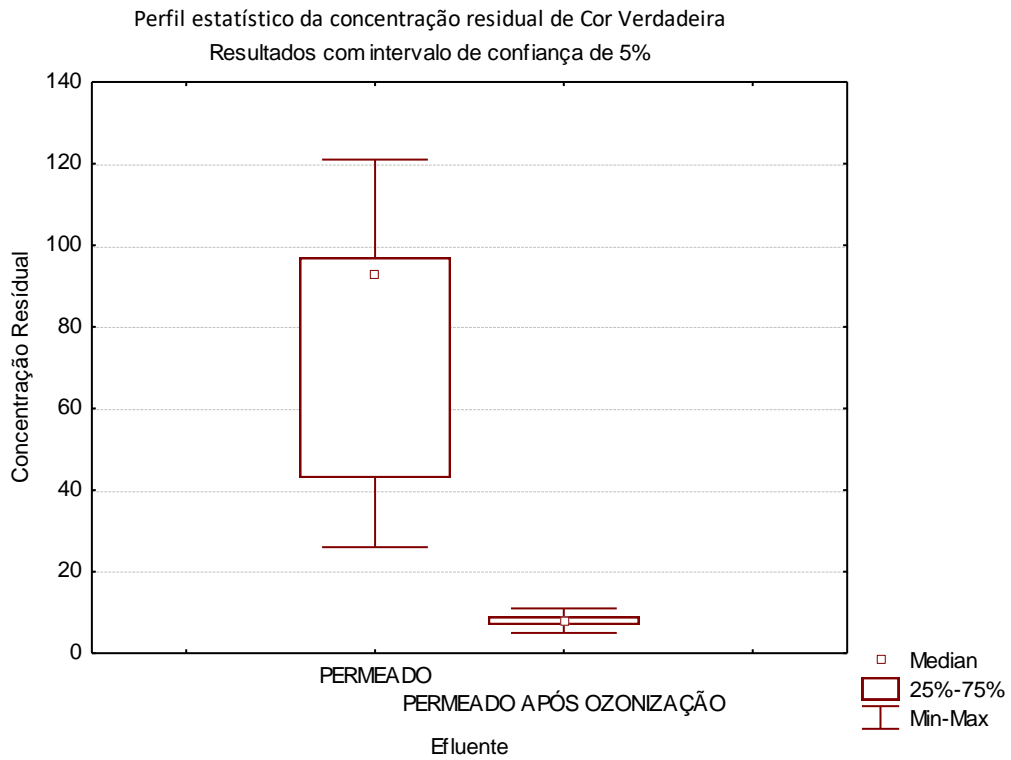
>
> #teste de independencia
> dwtest(lm(conc~trat,data=dadosCorV_ozonio))

      Durbin-watson test

data: lm(conc ~ trat, data = dadosCorV_ozonio)
DW = 1.5588, p-value = 0.1267
alternative hypothesis: true autocorrelation is greater than 0
```

B – Análise obtida no software *Statistica 7 StatSoft®* para o parâmetro cor verdadeira após a aplicação do teste u de Mann-Whitney

Mann-Whitney U Test (CorV_ozonio)										
By variable Efluente										
Marked tests are significant at p <,05000										
variable	Rank Sum PERMEADO	Rank Sum PERMEADO APÓS OZONIZAÇÃO	U	Z	p-level	Z adjusted	p-level	Valid N PERMEADO	Valid N PERMEADO APÓS OZONIZAÇÃO	2*1sided exact p
Concentração Residual	57,00000	21,00000	0,00	2,882307	0,003948	2,892438	0,003823	6	6	0,002165



C - Script obtido no software *R Studio* para o parâmetro demanda química de oxigênio tendo como fator a aplicação ou não do processo no efluente final da segunda estratégia adotada e como variável resposta o percentual obtido de concentração residual dos parâmetros

```
> #DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO
> require(lmtest)
> require(agricolae)
>
> #teste de normalidade
> shapiro.test(residuals(lm(conc~trat)))

      Shapiro-Wilk normality test

data:  residuals(lm(conc ~ trat))
W = 0.82229, p-value = 0.04931

>
> #teste de homocedasticidade
> bartlett.test(conc~trat, data=dadosDQO_ozonio)

      Bartlett test of homogeneity of variances

data:  conc by trat
Bartlett's K-squared = 1.0077, df = 1, p-value = 0.3155

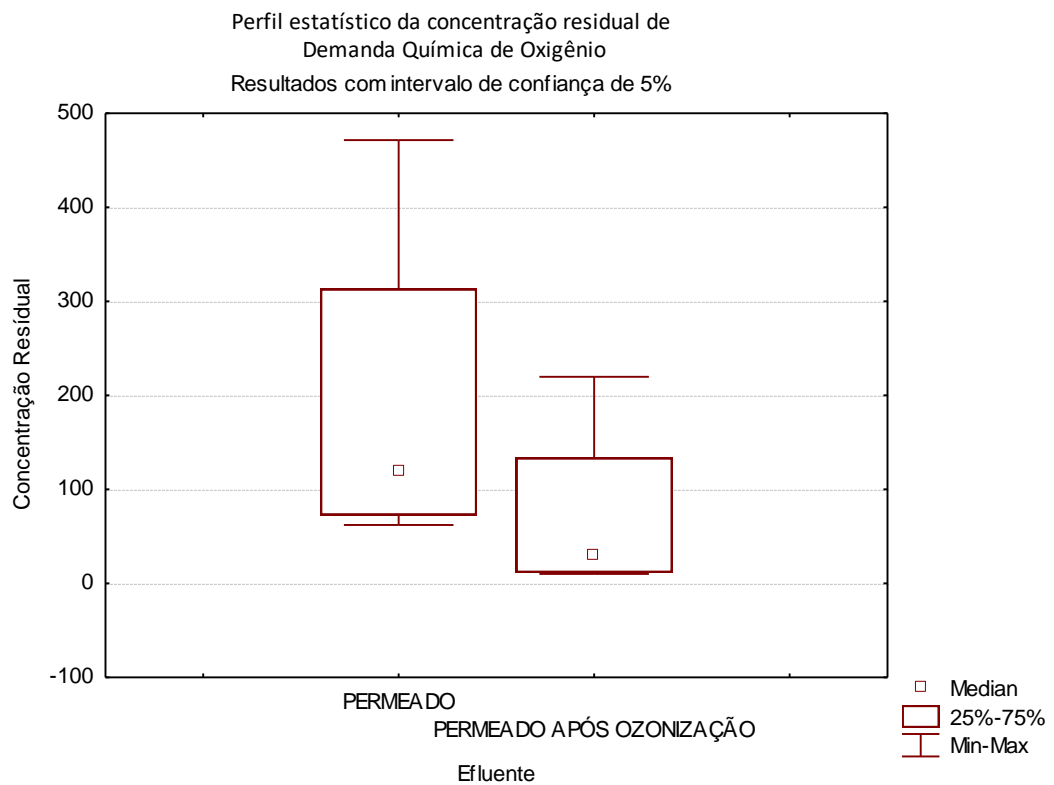
>
> #teste de independencia
> dwtest(lm(conc~trat,data=dadosDQO_ozonio))

      Durbin-Watson test

data:  lm(conc ~ trat, data = dadosDQO_ozonio)
DW = 2.0521, p-value = 0.367
alternative hypothesis: true autocorrelation is greater than 0
```


D - Análise obtida no software *Statistica 7 StatSoft®* para o parâmetro demanda química de oxigênio após a aplicação do teste u de Mann-Whitney

Mann-Whitney U Test (DQO_ozonio)										
By variable Efluente										
Marked tests are significant at p < .05000										
variable	Rank Sum PERMEADO	Rank Sum PERMEADO APÓS OZONIZAÇÃO	U	Z	p-level	Z adjusted	p-level	Valid N PERMEADO	Valid N PERMEADO APÓS OZONIZAÇÃO	2*1sided exact p
Concentração Residual	10,00000	18,00000	0,000000	-2,12132	0,033896	-2,12132	0,033896	4	3	0,057143



E – Script obtido no software *R Studio* para o parâmetro compostos fenólicos totais tendo como fator a aplicação ou não do processo no efluente final da segunda estratégia adotada e como variável resposta o percentual obtido de concentração residual dos parâmetros

```
> #COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS
> require(lmtest)
> require(agricolae)
>
> #teste de normalidade
> shapiro.test(residuals(lm(conc~trat)))

      Shapiro-Wilk normality test

data:  residuals(lm(conc ~ trat))
W = 0.88451, p-value = 0.1001

>
> #teste de homocedasticidade
> bartlett.test(conc~trat, data=dadosFenol_ozonio)

      Bartlett test of homogeneity of variances

data:  conc by trat
Bartlett's K-squared = 0.34653, df = 1, p-value = 0.5561

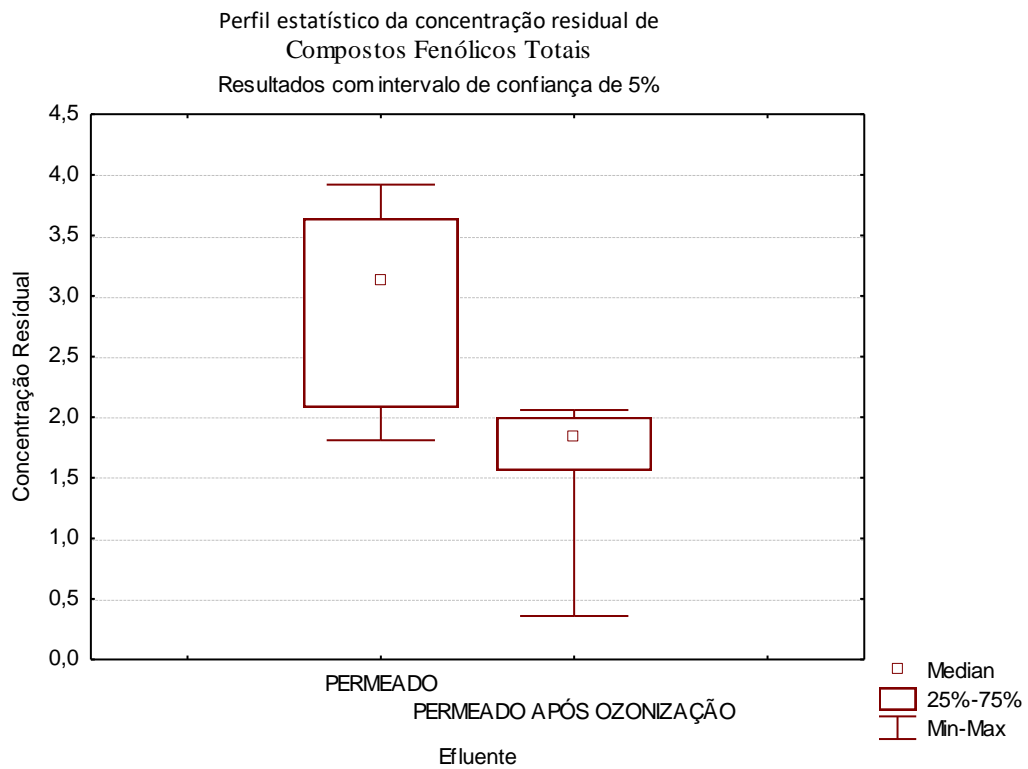
>
> #teste de independencia
> dwtest(lm(conc~trat,data=dadosFenol_ozonio))

      Durbin-Watson test

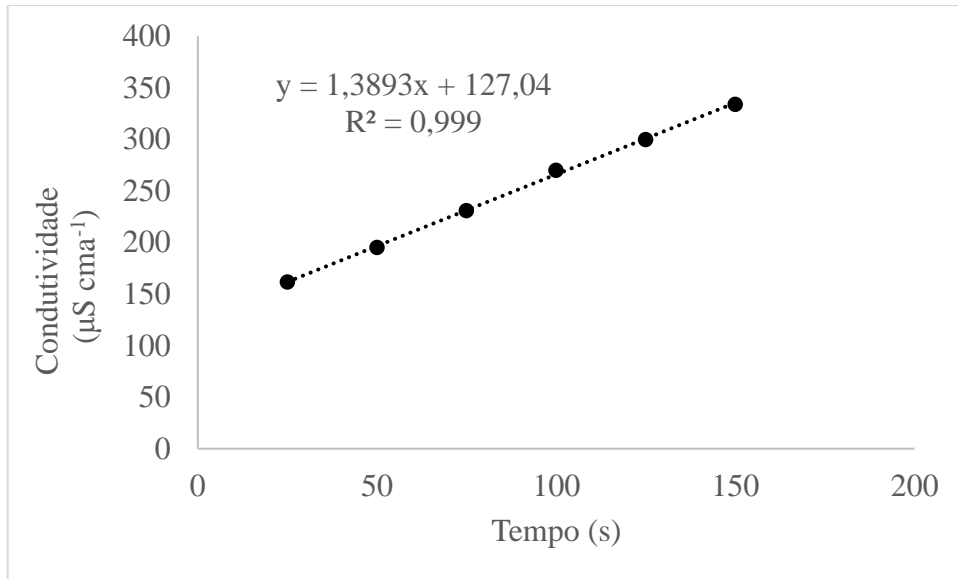
data:  lm(conc ~ trat, data = dadosFenol_ozonio)
DW = 1.2656, p-value = 0.04173
alternative hypothesis: true autocorrelation is greater than 0
```

F - Análise obtida no software *Statistica 7 StatSoft®* para o parâmetro compostos fenólicos totais após a aplicação do teste u de Mann-Whitney

Mann-Whitney U Test (Fenol_ozonio)										
By variable Efluente										
Marked tests are significant at p <.05000										
variable	Rank Sum PERMEADO	Rank Sum PERMEADO APÓS OZONIZAÇÃO	U	Z	p-level	Z adjusted	p-level	Valid N PERMEADO	Valid N PERMEADO APÓS OZONIZAÇÃO	2*1sided exact p
Concentração Residual	54,00000	24,00000	3,000000	2,401922	0,016310	2,401922	0,016310	6	6	0,015152



G – Curva de calibração para o tempo de mistura



G – Curva de calibração para o tempo de mistura desconsiderando a condutividade inicial

