

AVALIAÇÃO DE MEMBRANA COMPOSTA PARA
TRANFERÊNCIA DE OXIGÊNIO EM BIORREACTORES

Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Ronaldo Nóbrega, D.Sc.

Prof^a Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

Prof. Geraldo Lippel Sant'Anna Jr., Dr.Ing.

Prof^a Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

Prof. José Carlos Petrus, D.Sc.

Dr. Antonio Filipe Falcão Montalvão, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
OUTUBRO DE 2005

CERQUEIRA, ANA CLÁUDIA F. PEDREIRA DE

Avaliação de Membrana Composta para
Transferência de Oxigênio em Biorreatores [Rio
de Janeiro] 2005

XIX, 151 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,
Engenharia Química, 2005)

Tese – Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Biorreator
2. Membrana
3. Biofilme
4. Transferência de oxigênio

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

À minha família, David,
Luiza e Carolina

AGRADECIMENTOS

- À Márcia que mais do que orientadora (espiritual) é uma amiga cuja visão otimista transforma os momentos difíceis;
- Aos professores Geraldo e Ronaldo pela amizade e incentivo;
- À Joyce cujo trabalho dedicado foi fundamental para a finalização desta tese;
- Aos meus amigos do Labpol que sempre me fizeram sentir parte do grupo, mesmo estando muito tempo ausente;
- Ao amigo Henrique pela paciência em me ouvir nos momentos de estresse;
- À amiga Carla que está sempre pronta para me ajudar;
- Aos amigos do Grupo de Desenvolvimento de Equipamentos da White Martins pelas oportunidades diárias de discussões e de aprendizado;
- Ao José Paulo Ribeiro, gerente do Grupo de Desenvolvimento de Equipamentos, que sempre permitiu e incentivou o crescimento de seus funcionários;
- Ao Marcelo Albuquerque por ter entendido a dificuldade e a necessidade de conclusão deste trabalho;
- À Deus e aos meus pais pela oportunidade de aprendizado através da vida.

Resumo da Tese apresentada à COPPE como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

AVALIAÇÃO DE MEMBRANA COMPOSTA PARA
TRANFERÊNCIA DE OXIGÊNIO EM BIORREADORES

Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira

Outubro/2005

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti
Ronaldo Nóbrega

Programa: Engenharia Química

O objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicação de membranas compostas, desenvolvidas para separação de ar, em um biorreator no qual os microorganismos crescem aderidos à sua superfície. Além de suporte, a membrana transfere o oxigênio necessário ao processo de biodegradação sem a formação de bolhas.

Após seleção da membrana e montagem do módulo, a capacidade de concentração do oxigênio no permeado foi avaliada. Em seqüência, testou-se a capacidade de dissolução de oxigênio em água.

Na última fase dos testes, o módulo foi operado como biorreator para avaliação do seu desempenho no tratamento de um efluente sintético. A transferência de oxigênio através da membrana e a remoção de matéria orgânica, expressa em DQO, foram acompanhadas diariamente por um período de 160 dias.

Os resultados mostraram que a membrana selecionada é capaz de enriquecer com oxigênio o ar transferido para o biofilme. O biorreator apresentou boa eficiência para tempo de retenção reduzido e carga volumétrica alta, o que indica que ele é uma alternativa promissora ao processo convencional de lodos ativados.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

APPLICATION OF COMPOSITE MEMBRANE TO
OXYGEN TRANSFER IN BIOFILM REACTORS

Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira

October/2005

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti
Ronaldo Nóbrega

Department: Chemical Engineering

A highly permeable composite hollow-fiber membrane developed for air separation was used in a biofilm reactor. The module was first operated as a permeator and the capacity of air enrichment with oxygen was assessed by means of varying oxygen partial pressure and gas velocity inside the fibers. Subsequently, the module was operated as a gas/liquid contactor and the capacity of oxygen dissolution in clean water was also determined at different oxygen partial pressures and gas velocities inside the fibers.

Finally, the module was operated as a bioreactor. The biofilm that grows attached to the external membrane surface consumes oxygen for organic matter degradation. Air flowrate and oxygen partial pressure inside the fibers were the variables used to adjust oxygen flux and recovery.

The high removal rates observed, with improved oxygen transfer efficiency, indicate that this process is a promising and compact alternative to the conventional activated sludge process.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1. Membranas - Definições básicas	4
II.2. Transporte de gases através de filme denso.....	5
II.2.1. Fluxo.....	6
II.2.2. Seletividade	7
II.2.3. Recuperação	9
II.3. Separação oxigênio/nitrogênio	10
II.3.1. Polarização de Concentração.....	12
II.4. Contactores Gás/Líquido	14
II.4.1. O Modelo das Resistências em Série.....	16
II.4.2. Transferência de massa através da membrana porosa.....	19
II.4.3. Transferência de massa através da membrana composta	21
II.4.4. O coeficiente global de transferência de massa.....	23
II.4.5. Reação na fase líquida	26
II.4.6. Correlações empíricas.....	27
II.4.7. Taxa de transferência de oxigênio.....	29
II.5. O Tratamento de Efluentes	31
II.5.1. O processo de lodos ativados	32
II.5.2. Imobilização da biomassa em biofilmes.....	34
II.5.3. Biofilmes em reatores para tratamento de efluentes.....	35
II.5.4. Biofilmes e membranas em reatores para tratamento de efluentes	37
III.MATERIAIS E MÉTODOS	45
III.1. Caracterização da Membrana	45
III.2. Montagem dos Módulos	46
III.3. Caracterização dos Módulos.....	50
III.3.1. Permeador para Separação Oxigênio/Nitrogênio	51
III.3.2. Contactador para Dissolução de Oxigênio em Água.....	55
III.4. Biorreator para Tratamento de Efluente Sanitário.....	59

III.4.1. Remoção de matéria orgânica.....	60
III.4.2. Transferência de oxigênio	63
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
IV.1. Caracterização da membrana.....	68
IV.2. Permeabilidade aos gases puros	70
IV.3. Separação Oxigênio/Nitrogênio	71
IV.3.1. Resistência à transferência de massa.....	71
IV.3.2. Polarização de concentração.....	74
IV.3.3. Velocidade de escoamento do ar	77
IV.3.4. Pressão média na alimentação	80
IV.3.5. Fator de Separação e Recuperação	81
IV.3.6. Conclusões da avaliação do módulo como permeador.....	84
IV.4. Dissolução de oxigênio em água	85
IV.4.1. Resistência à transferência de massa.....	86
IV.4.2. Pressão média na alimentação	88
IV.4.3. Velocidade da água.....	90
IV.4.4. Velocidade do ar.....	91
IV.4.5. Correlação empírica.....	93
IV.4.6. Comparação com a literatura.....	95
IV.4.7. Conclusões da avaliação do módulo como contactor gás/líquido	98
IV.5. Transferência de oxigênio para o biofilme	99
IV.5.1. Resistência à transferência de massa.....	99
IV.5.2. Fator de Separação	102
IV.5.3. Concentração de oxigênio no permeado.....	104
IV.5.4. Recuperação	105
IV.5.5. Conclusões da avaliação da transferência de oxigênio para o biofilme ..	108
IV.6. Remoção de Matéria Orgânica	110
IV.6.1. Fase inicial da operação do biorreator	111
IV.6.2. Condição I	113
IV.6.3. Condição II	116
IV.6.4. Condições III e IV	119
IV.6.5. Condição V	122
IV.6.6. Condição VI.....	124
IV.6.7. Condição VII	125

IV.6.8. Conclusões da avaliação da remoção de matéria orgânica.....	129
IV.7. Biofilme.....	69
V. CONCLUSÕES FINAIS	140
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1- Fração molar dos componentes na alimentação: (a) gás mais permeável; (b) gás menos permeável (HE et al., 1999).....	12
Figura II.2 – Perfil de concentração de oxigênio na transferência gás/líquido através de membranas porosas hidrofóbicas.	17
Figura II.3 – Perfil de concentração de oxigênio na transferência gás/líquido através de membranas compostas.....	22
Figura II.4 - Esquema para determinação do coeficiente global de transferência de massa.	24
Figura II.5 - Esquema do processo de lodos ativados.	32
Figura II.6 - Diagrama esquemático da transferência de massa através de membranas usadas como suporte para crescimento de biofilme.	38
Figura II.7 - Perfis de concentração de oxigênio e de substrato em biofilme aderido a suporte não permeável e à membranas permeáveis ao oxigênio (SEMMENS et al., 2003).....	40
Figura III.1 - Módulos M8-18 e M8-87 construídos para o desenvolvimento do trabalho.....	47
Figura III.2 - Colagem das fibras em Niple de 1” de PVC	47
Figura III.3 - Extremidade das fibras - módulo M8-18.....	48
Figura III.4 - Detalhe da montagem do módulo M8-87.....	48
Figura III.5 - Aparato experimental usado para avaliação dos módulos como permeadores para concentração de oxigênio.....	52
Figura III.6- Aparato experimental usado para avaliação da dissolução do oxigênio na água durante operação dos módulos como contactores gás/líquido.....	56
Figura III.7 - Gráfico para determinação do coeficiente de transferência de massa.	58
Figura III.8 - Aparato experimental para avaliação do desempenho do Biorreator.	60
Figura III.9 – Aparato experimental usado para avaliação da remoção da matéria orgânica do efluente sanitário sintético durante operação do módulo M8-87 como um biorreator.	62
Figura III.10 - Aparato experimental usado para avaliação da transferência de oxigênio durante operação do módulo M8-87 como biorreator.....	64

Figura IV.1 - Detalhes da fibra M8 observados em Microscópio Eletrônico de Varredura.....	68
Figura IV.2 -Detalhes da superfície da fibra M8 em diferentes ângulos observados em Microscópio Eletrônico.....	69
Figura IV.3 – Fotomicrografia do biofilme aderido à fibra – aumento de 100 X.	69
Figura IV.4 - Permeabilidade dos gases puros - módulo M8-87.....	71
Figura IV.5 - Fluxo de oxigênio em função da pressão transmembrana para os módulos M8-18 e M8-87.....	72
Figura IV.6- Fluxo de nitrogênio em função da pressão transmembrana para os módulos M8-18 e M8-87.....	74
Figura IV.7 – Grau de Polarização de Concentração, CP, nos módulos M8-18 e M8-87 em função da velocidade do ar nas fibras expressa pelo número de Reynolds. ...	76
Figura IV.8 - Velocidade de escoamento do ar em função da perda de carga nas fibras.	78
Figura IV.9 - Determinação do fator de correção da equação de Hagen-Poiseuille para escoamento de fluido incompressível – Módulos M8-18 e M8-87.....	79
Figura IV.10 – Efeito da velocidade do ar no fluxo de oxigênio através da membrana.	80
Figura IV.11 - Aumento da fração molar de oxigênio no permeado com aumento de K ₂ , definido como a razão PA/PP.....	81
Figura IV.12 - Recuperação e Fator de Separação em função da velocidade de escoamento do ar no módulo M8-18.....	82
Figura IV.13 – Detalhe da formação de bolhas na superfície da membrana M8.....	85
Figura IV.14 – Perfil de concentração de oxigênio na transferência gás/líquido através de membranas compostas.....	86
Figura IV.15 – Fluxo de oxigênio permeado e dissolvido na água determinado para o módulo M8-87.....	88
Figura IV.16- Efeito da pressão parcial de oxigênio nas fibras e da velocidade de escoamento da água na carcaça do módulo M8-87 no fluxo de oxigênio para a água.....	90
Figura IV.17 - Fluxo de oxigênio em função da velocidade de escoamento da água pela carcaça.....	91
Figura IV.18 - Efeito da velocidade de escoamento do ar e da água no coeficiente global de transferência de massa – módulo M8-87.....	92
Figura IV.19 – Coeficiente global de transferência de massa expresso através de correlação empírica.....	94

Figura IV.20 – Coeficiente de transferência de massa KLa_{20} em função da velocidade de escoamento da água na carcaça para diferentes pressões parciais e velocidades de escoamento de gás nas fibras - Módulo M8-87.	96
Figura IV.21 - Fluxo de oxigênio no biorreator em função da pressão transmembrana para o módulo M8-87.	100
Figura IV.22 - Fluxo de oxigênio obtidos durante operação do módulo M8-87 como permeador, como contactor e como biorreator.	101
Figura IV.23 – Fator de separação em função da pressão média da alimentação e da velocidade do ar dentro das fibras.	102
Figura IV.24 - Redução do fluxo de nitrogênio em relação ao fluxo de oxigênio com aumento da velocidade de escoamento do ar dentro das fibras.	104
Figura IV.25 – Fração molar de oxigênio no permeado, $y_{P_{O_2}}$, em função da pressão média de alimentação e da velocidade do ar dentro das fibras.	105
Figura IV.26 - Recuperação de oxigênio em função da pressão média de alimentação e da velocidade do ar dentro das fibras do módulo M8-87.	106
Figura IV.27 - Fração molar de oxigênio no permeado em função da recuperação.	107
Figura IV.28 - Recuperação em função da velocidade de escoamento do ar no módulo M8-87.	108
Figura IV.29 – Detalhe das fibras com circulação de esgoto sanitário pela carcaça do módulo M8-87– 11/03/2004.	111
Figura IV.30 - Imagens das fibras mostrando o crescimento do biofilme após o 5 e o 8 dia do início da operação.	112
Figura IV.31 – Imagens do biorreator em diferentes períodos de operação.	112
Figura IV.32 - Perfil de DQO para tempo de retenção de 4,2 horas – condição I.	114
Figura IV.33 - Concentração de sólidos suspensos totais (SST) e turbidez do efluente tratado para tempo de retenção de 4,2 horas – condição I.	115
Figura IV.34 - Biofilme retirado das mangueiras de sucção e de descarga da bomba de reciclo.	116
Figura IV.35 - Perfil de DQO para tempo de retenção de 2,2 horas – condição II.	117
Figura IV.36 - Concentração de sólidos suspensos totais (SST) e turbidez do efluente tratado para tempo de retenção de 2,2 horas.	118
Figura IV.37 - Taxa de transferência de oxigênio e eficiência de remoção de DQO para tempo de retenção de 2,2 horas.	119

Figura IV.38 - Perfil de DQO para o tempo de retenção de aproximadamente 1 hora – condições III e IV.	120
Figura IV.39 - Concentração de sólidos suspensos totais (SST) e turbidez do efluente tratado para tempo de retenção de aproximadamente 1 hora – condições III e IV.	121
Figura IV.40 - Taxa de transferência de oxigênio e eficiência de remoção de DQO para tempo de retenção de aproximadamente 1 hora – condições III e IV.	122
Figura IV.41 - Perfil de DQO para tempo de retenção de aproximadamente 4 horas – Condições I e V.	123
Figura IV.42 - Perfil de DQO para tempo de retenção de 2 horas – condições II e VI.	125
Figura IV.43 - Perfis de DQO para tempo de retenção de aproximadamente 1 hora - Condições III, IV e VII.	127
Figura IV.44 - Concentração de sólidos suspensos totais (SST) e turbidez do efluente tratado para tempo de retenção de 1 hora – condições III e IV e VII.	128
Figura IV.45 - Carga orgânica removida e eficiência em função do tempo de retenção hidráulico.	129
Figura IV.46 - Fotomicrografia de amostras do biofilme - aumento de 100 X em microscópio óptico.	69
Figura IV.47 - Fotomicrografia de protozoários encontrados em amostra do biofilme - (a) Paramecium caudatum ou Colpidium em divisão celular e Arcella em aumento de 100 X; (b) Paramecium caudatum ou Colpidium em aumento de 400 X em microscópio óptico.	71
Figura IV.48 - Fotomicrografia de amostras do biofilme mostrando protozoários - Paramecium e Arcella em aumento de 100 X em microscópio óptico.	72
Figura IV.49 – Fotomicrografia de protozoários encontrados em amostra do biofilme - provavelmente Vorticella em aumento de 400 X.	73
Figura IV.50 - Fotomicrografia de Rotíferos encontrados em amostra do biofilme- (a) aumento de 100 X; (b) aumento de 400 X em microscópio óptico.	74
Figura IV.51 – Fotomicrografia de Nematóide encontrado em amostra do biofilme- aumento de 100 X em microscópio óptico.	75
Figura IV.52 – Fotomicrografia de microrganismo encontrado em amostra do biofilme- aumento de 100 X em microscópio óptico.	75
Figura IV.53 – Módulo após término dos testes.	76
Figura IV.54 - Fibras envoltas pelo biofilme.	76

Figura IV.55 – Fotomicrografia de uma amostra da fibra M8 envoltas pelo biofilme – aumento de 100 X.....	77
Figura IV.56 – Fomicrografia de amostras da fibra M8 em Microscópio Eletrônico de Varredura.....	78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 - Temperatura crítica e diâmetro das moléculas de oxigênio e de nitrogênio (MULDER, 1991).....	10
Tabela II.2 - Permeabilidade do oxigênio em diferentes polímeros.....	11
Tabela II.3 – Velocidades de escoamento de líquido publicadas em literatura para reatores nos quais o biofilme cresce aderido à superfície de membranas.	42
Tabela III.1 - Características das membranas avaliadas.....	46
Tabela III.2- Características dos módulos construídos para o desenvolvimento do trabalho	50
Tabela III.3- Características da água à 20°C (REID et al. 1977).....	59
Tabela III.4 - Composição do Efluente Sintético (HOLLER E TRÖSCH, 2001).....	61
Tabela III.5 - Principais características do efluente sanitário usado para inoculação do biorreator.	61
Tabela IV.1- Planejamento experimental para verificar o efeito da pressão parcial de oxigênio e da velocidade da água na carcaça no fluxo de oxigênio.....	89
Tabela IV.2- Planejamento experimental para verificar o efeito da velocidade de escoamento do ar no fluxo de oxigênio.....	92
Tabela IV.3 - Constantes α e β da correlação empírica para o escoamento de água na carcaça do módulo M8-87	94
Tabela IV.4 – Condições avaliadas durante operação do módulo M8-87 como biorreator.	110
Tabela IV.5 – Transferência de oxigênio durante operação do módulo M8-87 como biorreator na condição I.....	113
Tabela IV.6 - Remoção de DQO durante operação do módulo M8-87 como biorreator na condição I.....	113
Tabela IV.7 – Transferência de oxigênio durante operação do módulo M8-87 como biorreator na condição II.....	116
Tabela IV.8 - Remoção de DQO durante operação do módulo M8-87 como biorreator na condição II	117

Tabela IV.9 – Transferência de oxigênio durante operação do módulo M8-87 como biorreator nas condições III e IV.	119
Tabela IV.10 - Remoção de DQO durante operação do módulo M8-87 como biorreator nas condições III e IV.	120
Tabela IV.11 – Transferência de oxigênio durante operação do módulo M8-87 como biorreator na condição V.	123
Tabela IV.12 - Remoção de DQO durante operação do módulo M8-87 como biorreator na condição V.	123
Tabela IV.13 – Transferência de oxigênio durante operação do módulo M8-87 como biorreator na condição VI.	124
Tabela IV.14 - Remoção de DQO durante operação do módulo M8-87 como biorreator na condição VI.	124
Tabela IV.15 – Transferência de oxigênio durante operação do módulo M8-87 como biorreator na condição VII.	126
Tabela IV.16 - Remoção de DQO durante operação do módulo M8-87 como biorreator na condição VII.	126
Tabela IV.17 - Remoção de DQO Total e de DQO filtrada – condições IV e VII.	128
Tabela IV.18 – Transferência de oxigênio - Condições operacionais e resultados.	130
Tabela IV.19 – Remoção de matéria orgânica - Condições operacionais e resultados.	130

NOMENCLATURA

SÍMBOLOS

a	Área específica, definida na Equação (II.34)
A_M	Área de permeação, definida na Equação (III.2)
A_S	Área de permeação, definida na Equação (III.2)
c	Concentração
CP	Coefficiente que expressa o grau de polarização de concentração
$c_{O_2,L}^*$	Concentração na fase líquida em equilíbrio com a fase gasosa, definida na Equação (II.22)
D	Coefficiente de difusão
D_e	Diâmetro equivalente, definido na Equação (III.1)
d_e	Diâmetro externo da fibra
D_i	Diâmetro interno da carcaça do módulo
d_i	Diâmetro interno da fibra
E	Fator de aumento de transferência de massa definido na Equação (II.40)
Gr	Número de Graetz, definido na Equação (II.48)
H	Constante de Henry
J	Fluxo
$J_{O_2}^*$	Fluxo de oxigênio, definido na Equação (III.19)
k	Coefficiente de transferência de massa Taxa de reação (Equação II.42)
K	Coefficiente global de transferência de massa
K_2	Razão entre a pressão absoluta na alimentação e no permeado, P_A/P_P .
L	Comprimento da fibra
N	Número de fibras
n	Vazão molar na Equação (II.12) Número de moles
$N_{O_2,20}$	Taxa de transferência de oxigênio para a água definida na Equação (II.49)
P	Pressão total
p	Pressão parcial
$p_{O_2}^*$	Pressão parcial de oxigênio na fase gasosa em equilíbrio com a concentração de oxigênio dissolvido na água, definida na Equação (IV.16).

Q	Vazão volumétrica
r	Raio do poro
R	Constante dos gases ideais
Re	Número de Reynolds, definido na Equação (II.45)
Sc	Número de Schmidt, definido na Equação (II.46)
Sh	Número de Sherwood, definido na Equação (II.44)
S_i	Solubilidade do componente i no polímero que constitui a membrana
T	Temperatura
v	Velocidade
V	Volume
Y	Recuperação, definida na Equação (II.12)
y	Fração molar

LETRAS GREGAS

Θ	Ângulo de contato
α	Constante empírica (Equação II.43)
β	Constante empírica (Equação II.43)
ρ	Densidade
Δ	Espessura
α_{ij}	Fator de separação
α^*_{ij}	Fator de separação ideal
Π_i	permeabilidade de i no polímero que constitui a membrana
E	Porosidade
μ_i	Potencial químico
Σ	Tensão superficial
T	Tortuosidade
μ	Viscosidade

SUBSCRITOS

G	Fase gasosa
L	Fase líquida
M	Membrana
I	Interface
A	Alimentação
P	Permeado
1	Entrada de gás do módulo
2	Saída de gás do módulo

IV. INTRODUÇÃO

O resultado da última pesquisa nacional de saneamento básico (IBGE, 2000) revelou que do total de 9848 distritos brasileiros, 8656 (88%) têm rede geral de distribuição de água, 4097 (42%) têm coleta de esgoto sanitário e 1383 (14%) possuem tratamento de esgoto sanitário. Para 85% dos 2714 com coleta e sem tratamento de esgoto sanitário, os rios são os principais corpos receptores. Dos 44 distritos da região metropolitana do Rio de Janeiro, 32 (73%) coletam o esgoto sanitário e somente 12 (27%) o tratam.

Para proteção do meio ambiente e da saúde pública, os efluentes industriais e municipais devem ser tratados. Os tratamentos primário e secundário dos efluentes sanitários são considerados como requisitos básicos para o controle da poluição. Em muitas regiões, a ausência do sistema de coleta e a necessidade do tratamento do efluente, onde ele é gerado, são a força motriz para o desenvolvimento de processos alternativos ao processo convencional de lodos ativados. Menor área, menor geração de lodo e maior eficiência são características usualmente desejadas.

Dentre as tecnologias já comercializadas, membranas para separação de sólidos associadas ao processo biológico (MBR) e a aplicação de suporte para crescimento aderido em leito móvel (MBBR) são alternativas que combinam uma ou mais destas características. Na tecnologia MBR, a substituição da decantação pela filtração em membranas permite que os microorganismos sejam mantidos em suspensão em concentrações muito acima das normalmente encontradas no processo de lodos ativados, o que possibilita a redução de área e uma melhor qualidade do efluente tratado. Na tecnologia MBBR, o crescimento dos microorganismos sob a forma de biofilme aderido em suportes de alta relação área/volume, além de permitir a redução do volume do reator, dispensa o reciclo de lodo, o que facilita muito a operação.

O crescimento do biofilme em membranas que além de suporte são responsáveis pela transferência de oxigênio é uma alternativa ainda em estágio de desenvolvimento. O oxigênio é transferido para o biofilme através da membrana sem a formação de bolhas, o que aumenta significativamente a eficiência. A retenção da biomassa sob a forma de biofilme pode dispensar a decantação secundária devido à pequena geração de sólidos.

O desempenho de biorreatores nos quais a transferência de oxigênio é realizada através de membranas microporosas hidrofóbicas tem sido avaliado por vários autores. Fibras seladas em uma das extremidades são pressurizadas com oxigênio puro que é transferido para o biofilme aderido à superfície da membrana. Entretanto, membranas porosas são susceptíveis a alguns problemas operacionais como, por exemplo, o borbulhamento do gás no líquido devido em baixas pressões. A presença de surfactantes reduz a tensão superficial fazendo com que os poros fiquem cheios de água e assim a transferência de oxigênio seja dificultada. Da mesma forma, óleos livres e graxas, normalmente encontrados em efluentes industriais, impregnam nos poros reduzindo drasticamente a transferência.

Estes problemas operacionais podem ser solucionados com o uso de membranas compostas cuja camada porosa é protegida por uma fina camada ou pele superficial densa. Além de não apresentarem as desvantagens apresentadas pelas membranas porosas, as membranas compostas oferecem menor resistência à transferência de massa do que membranas densas.

De acordo com a seleção da membrana, a pele densa ainda pode ter a capacidade de separação dos gases do ar, isto é, a capacidade de transferir ar enriquecido com oxigênio para o biofilme. Esta abordagem da transferência de ar enriquecido para o biofilme não é encontrada na literatura.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade técnica do uso de membranas compostas, desenvolvidas para separação dos gases do ar, para transferência de ar enriquecido com oxigênio em biorreatores.

Após a seleção da membrana e a construção do módulo, o trabalho foi desenvolvido em etapas, com os seguintes objetivos específicos distintos:

1. Avaliação da capacidade de separação oxigênio/nitrogênio em operação do módulo como permeador.
2. Avaliação da capacidade de dissolução de oxigênio em água em operação como contactor gás/líquido.
3. Avaliação da transferência de oxigênio e da remoção de matéria orgânica durante a operação do módulo como biorreator.

Como meta em relação à operação do biorreator estabeleceu-se a capacidade de remoção de no mínimo 80% da matéria orgânica no tratamento de um efluente sanitário, com baixo tempo de retenção hidráulico (entre 1 e 2 horas) e com baixa geração de sólidos (≤ 30 mg/L), dispensando a etapa de decantação secundária.

A estrutura de apresentação do trabalho seguiu a divisão nas três etapas de avaliação. A Revisão Bibliográfica abrange, além do tratamento biológico de efluentes, a separação oxigênio/nitrogênio em permeadores e a dissolução de oxigênio em água em contactores gás/líquido. Os capítulos subsequentes, intitulados Materiais e Métodos e Resultados e Discussão, também foram divididos em subitens segundo os objetivos específicos de cada etapa de desenvolvimento do trabalho.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. MEMBRANAS - DEFINIÇÕES BÁSICAS

Membrana é uma barreira semipermeável e seletiva entre duas fases (MULDER, 1991). Por permitirem o transporte preferencial de uma ou mais espécies entre as fases, membranas são usadas em processos de separação e como contactores. Nos processos de separação, a corrente de *alimentação* é dividida em duas: os componentes que passam pela membrana constituem a corrente denominada *permeado*; os que ficam retidos constituem a corrente denominada *concentrado* (HO e SIRKAR, 1992).

Qualquer material que permita a síntese de filmes com porosidade controlada pode ser usado para fabricação de membranas. Quanto ao material usado para sua fabricação, as membranas sintéticas podem ser classificadas como orgânicas (poliméricas) ou inorgânicas (cerâmicas, por exemplo).

A estrutura ou morfologia da membrana determina o mecanismo de separação e conseqüentemente sua aplicação. Quanto à estrutura, as membranas podem ser classificadas como simétricas (densas ou porosas) ou assimétricas (porosas, cobertas ou não por uma fina camada ou pele densa). As membranas assimétricas possuem uma fina camada superficial de espessura entre 0,1 a 0,5 micra, suportada por uma subcamada porosa de espessura entre 50 a 150 micra (MULDER, 1991). A camada superficial, em contato com a corrente de alimentação, é responsável pelo processo de separação. Por ser fina, ela é capaz de conjugar alta permeabilidade com alta seletividade. A subcamada porosa é responsável pela resistência mecânica e, por normalmente apresentar poros bem abertos, não oferece resistência à transferência de massa. Por aliarem a alta seletividade com a alta permeabilidade, as membranas assimétricas propiciaram o avanço da aplicação industrial dos processos de separação por membranas (MULDER, 1991).

A convecção e a sorção-difusão são os dois principais modelos usados para explicar a transferência de massa através das fases separadas por membranas.

A separação por convecção ocorre pela retenção das moléculas ou partículas maiores do que os poros da membrana e pela passagem das menores dispersas em um solvente. A microfiltração, a ultrafiltração e a nanofiltração são exemplos de processos que ocorrem por convecção em membranas porosas.

A separação de gases e a pervaporação são exemplos de processos que podem ser explicados pelo modelo sorção/difusão em membranas cuja camada ou pele superficial é densa. Nos dois casos, a diferença de velocidade de transporte dos componentes pela membrana é responsável pela separação. As moléculas são adsorvidas na interface membrana/alimentação, difundem através de sua espessura e são desorvidas na interface membrana/permeado.

Tanto por convecção quanto por sorção/difusão, para que a transferência de massa através da membrana ocorra, é preciso que exista uma força motriz que, na maioria dos processos, é o gradiente de potencial químico apresentado na Equação II.1,

$$\mu_{ip} - \mu_{ia} = [\mu_i^0(T) + RT \ln p_{i_P}] - [\mu_i^0(T) + RT \ln p_{i_A}] = RT \ln (p_{i_P} / p_{i_A}) \quad (II.1)$$

onde $\mu_i^0(T)$ é o potencial químico do componente i puro no estado de referência (temperatura T e pressão 1 atm) e p_i é a pressão parcial do componente i na mistura.

Para que o processo seja espontâneo, $\mu_{i_P} - \mu_{i_A} < 0$ e conseqüentemente $p_{i_P} < p_{i_A}$.

II.2. TRANSPORTE DE GASES ATRAVÉS DE FILME DENSO

O fluxo e a seletividade determinam a eficiência dos processos de separação por membranas (MULDER, 1991). Quanto maior a seletividade, menor a força motriz para realizar a separação dos componentes e conseqüentemente menor o custo operacional. Quanto maior o fluxo, menor a área de membrana e conseqüentemente menor o investimento (KOROS E MAHAJAN, 2000).

II.2.1. Fluxo

A capacidade de produção ou produtividade é expressa através do fluxo, definido como a vazão de permeado dividida pela área de membrana.

O transporte de gases através de membranas densas é explicado pelo modelo sorção/difusão. A cinética de transferência entre as fases é descrita pela lei de Fick, tendo como força motriz para a difusão o gradiente de concentração do componente i através da membrana. Considerando a difusão unidirecional, escreve-se a Equação (II.2).

$$J_i = - D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (\text{II.2})$$

Onde:

J_i é o fluxo volumétrico de i através da membrana, definido como a vazão que permeia através da membrana por unidade de área,

D_i é o coeficiente de difusão,

dc_i/dx é o gradiente de concentração de i através da membrana.

Como a solubilidade de gases de baixa massa molar em elastômeros é baixa, o coeficiente de difusão pode ser considerado constante e a Lei de Henry descreve a relação linear entre a pressão parcial e a concentração na membrana, como apresentado na Equação (II.3),

$$c_i = S_i p_i \quad (\text{II.3})$$

Onde:

c_i é a concentração de i na membrana,

S_i é a solubilidade de i na membrana,

p_i é a pressão parcial do componente i .

Substituindo-se a Equação (II.3) na (II.2), obtém-se a Equação (II.4).

$$J_i = - D_i S_i dp_i/dx \quad (\text{II.4})$$

O coeficiente de solubilidade, S_i , é de natureza termodinâmica e está relacionado à quantidade do componente adsorvido na membrana no equilíbrio. O coeficiente de difusão é de natureza cinética e está relacionado à velocidade com a qual o componente é transportado através da membrana.

O produto dos coeficientes de difusão e de solubilidade é denominado *Permeabilidade*. A Equação (II.5), obtida a partir da Equação (II.4), mostra que o fluxo do componente i é diretamente proporcional ao diferencial de pressão através da membrana e inversamente proporcional à espessura da camada ativa da membrana.

$$J_i = \frac{\Pi_i}{\delta} (p_{i_A} - p_{i_P}) \quad (\text{II.5})$$

Onde:

Π_i é a permeabilidade do componente i no polímero que constitui a membrana,

δ é a espessura da camada ativa da membrana,

p_{i_A} e p_{i_P} são as pressões parciais do componente i nas correntes de alimentação e de permeado, respectivamente,

$p_{i_A} - p_{i_P}$ é o diferencial de pressão através da membrana também denominado de *Pressão Transmembrana*.

II.2.2. Seletividade

A seletividade da membrana aos componentes i e j pode ser expressa pelo *Fator de Separação* α_{ij} definido na Equação (II.6).

$$\alpha_{ij} = \frac{(y_{i_P}/y_{j_P})}{(y_{i_A}/y_{j_A})} \quad (\text{II.6})$$

Onde y_A e y_P são as frações molares dos componentes na alimentação e no permeado, respectivamente.

Usando-se a Equação (II.5), nas Equações (II.7) e (II.8) representa-se o fluxo do componente mais permeável, i, em relação ao fluxo do menos permeável, j,

$$\frac{J_i}{J_j} = \frac{\Pi_i / \delta}{\Pi_j / \delta} \cdot \left(\frac{y_{i_A} - \frac{P_P}{P_A} y_{i_P}}{y_{j_A} - \frac{P_P}{P_A} y_{j_P}} \right) \quad (\text{II.7})$$

$$\frac{J_i}{J_j} = \alpha_{ij}^* \cdot \left[\frac{y_{i_A} - 1/K_2 y_{i_P}}{y_{j_A} - 1/K_2 y_{j_P}} \right] \quad (\text{II.8})$$

Onde:

α_{ij}^* é o *Fator de Separação Ideal* definido como a razão entre as permeabilidades dos componentes puros,

K_2 é a razão entre a pressão absoluta na alimentação e no permeado, P_A/P_P .

Substituindo-se o fluxo pela fração molar dos componentes na Equação (II.8), obtêm-se as Equações (II.9) e (II.10).

$$y_{i_P} = \alpha_{ij}^* \cdot \frac{y_{i_A}}{y_{j_A}} y_{j_P} \left[\frac{1 - \frac{1}{K_2} \frac{y_{i_P}}{y_{i_A}}}{1 - \frac{1}{K_2} \frac{y_{j_P}}{y_{j_A}}} \right] \quad (\text{II.9})$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^* \cdot \left[\frac{1 - \frac{1}{K_2} \frac{y_{i_P}}{y_{i_A}}}{1 - \frac{1}{K_2} \frac{y_{j_P}}{y_{j_A}}} \right] \quad (\text{II.10})$$

Analisando-se a Equação (II.10) conclui-se que quando a pressão do permeado tende a zero, $1/K_2$ tende a zero e o fator de separação é igual ao fator de separação ideal (ZOLANDZ e FLEMING, 1992), conforme Equação (II.11).

$$\lim_{P_p \rightarrow 0} \alpha_{ij} = \alpha_{ij}^* = \frac{\Pi_i}{\Pi_j} \quad (\text{II.11})$$

Ainda avaliando-se as Equações (II.9) e (II.10) conclui-se que a fração molar de oxigênio no permeado pode ser aumentada:

- Escolhendo-se uma membrana que apresente alto fator de separação ideal;
- Aumentando-se a concentração do componente mais permeável na alimentação (y_{i_A});
- Aumentando-se K_2 , uma vez que $\frac{y_{i_P}}{y_{i_A}} > 1$ e $\frac{y_{j_P}}{y_{j_A}} < 1$.

II.2.3. Recuperação

Outro parâmetro importante para avaliação da separação é a *Recuperação*, definida na Equação (II.12) como a fração da corrente de alimentação que permeia pela membrana.

$$Y = \frac{n_{i_P}}{n_{i_A}} \quad (\text{II.12})$$

Onde n_{i_P} e n_{i_A} são as vazões molares do componente i no permeado e na alimentação, respectivamente.

O compromisso entre a recuperação e a pureza do permeado é inerente aos processos de separação por membrana. As condições operacionais que aumentam a recuperação também aumentam a vazão permeada dos componentes de menor permeabilidade, fazendo com que a fração molar do componente mais permeável seja reduzida (MULDER, 1991).

II.3. SEPARAÇÃO OXIGÊNIO/NITROGÊNIO

Como alternativa à destilação criogênica, a separação por membranas é industrialmente utilizada para produção de nitrogênio com pureza entre 95 e 99,9%. Membranas assimétricas, apresentando fina camada densa superficial, retêm o nitrogênio que é produzido praticamente com a pressão de alimentação - entre 4 e 6 bar (ZOLANDZ e FLEMING, 1992). Estima-se que 30% da produção mundial de nitrogênio seja feita através de membranas poliméricas (KOROS e MAHAJAN, 2000).

A destilação criogênica (pureza 99,999%) e a adsorção (95%) são os principais processos de produção de oxigênio. As membranas atualmente comercializadas não são economicamente capazes de produzir de oxigênio nesta pureza e somente um número limitado de aplicações utilizam oxigênio com pureza entre 25 e 50% (KOROS E MAHAJAN, 2000). BELYAEV et al. (2003), por exemplo, propuseram a intensificação do processo de gaseificação de carvão de baixa qualidade com ar enriquecido (27-33% de oxigênio) produzido através de módulos de membranas.

A permeabilidade, definida como o produto dos coeficientes de solubilidade e de difusão, é altamente dependente da natureza do polímero que constitui a membrana. A solubilidade dos gases em polímeros é baixa e está relacionada, entre outros fatores, à facilidade de condensação, que por sua vez é diretamente proporcional à temperatura crítica. O coeficiente de difusão é inversamente proporcional ao tamanho das moléculas. A temperatura crítica e o diâmetro das moléculas de oxigênio e do nitrogênio estão apresentados na Tabela II.1.

Tabela II.1 - Temperatura crítica e diâmetro das moléculas de oxigênio e de nitrogênio (MULDER, 1991).

	Oxigênio	Nitrogênio
Temperatura crítica, K	154,4	126,1
Diâmetro de Lennard-Jones, Å	3,46	3,64

Como a temperatura crítica do oxigênio é maior do que a do nitrogênio, sua solubilidade também é maior. Como a molécula de oxigênio é menor do que a do nitrogênio, seu

coeficiente de difusão é maior do que o do nitrogênio. Como os coeficientes de solubilidade e de difusão do oxigênio são maiores do que os do nitrogênio, a permeabilidade do oxigênio em polímeros é maior do que permeabilidade do nitrogênio. A Tabela II.2 mostra a permeabilidade do oxigênio e o fator de separação ideal oxigênio/nitrogênio em diferentes polímeros. A diferença na permeabilidade do oxigênio nas membranas testadas por JIANG e KUMAR (2005) foi atribuída à diferença na espessura da camada densa, apresentada entre parênteses, uma vez que ambas foram fabricadas a partir do mesmo material.

Tabela II.2 - Permeabilidade do oxigênio em diferentes polímeros.

Polímero	Permeabilidade do Oxigênio (Ncm ³ /cm ² .s.cmHg)	Fator de Separação Ideal	Referência
Polidimetilsiloxano (0,20 μm)	217E-06	1,9	JIANG e KUMAR (2005)
Polidimetilsiloxano (0,45 μm)	40E-06	1,6	
Poliviniltrimetilsiloxano	219E-6	3,5	BELYAIEV et al. (2003)
Etilcelulose/Poliacrilonitrila	74E-6	3,0	
Polidimetilsiloxano	126E-6	2,0	
Poliimida aromática	28E-6	5,0	
Poliuretano (1,0 μm)	0,00097E-6	2,6	AHMED e SEMENS (2004)

A alta densidade de empacotamento e a alta relação área/volume (6.500-13.000 m²/m³) são as características que fazem com que mais de 80% dos módulos usados para separação de gases sejam constituídos de membranas do tipo fibras-ocas (LI et al. 2004).

Na maioria dos módulos comerciais, a alimentação é feita pela carcaça e a densidade de empacotamento varia entre 45 e 60%. A baixa densidade de empacotamento resulta em caminhos preferencias para o escoamento do gás. Em contrapartida, a alta densidade de empacotamento resulta em alta perda de carga (LI et al. 2004).

A uniformidade da fibra é essencial para produção de nitrogênio com pureza acima de 99%. Variações em propriedades da membrana como espessura da camada densa e diâmetro das fibras reduzem a recuperação (LEMANSKI e LIPSCOMB, 2000, RAUTENCACK et al., 1998).

II.3.1. Polarização de Concentração

A polarização de concentração é um fenômeno inerente ao transporte através de membranas. As características intrínsecas de permeabilidade e de seletividade são responsáveis pelo gradiente de concentração na superfície da membrana pelo acúmulo do componente menos permeável e pela depleção do componente mais permeável. A polarização de concentração altera a força motriz para a permeação dos componentes, aumentando a do componente menos permeável e diminuindo a do componente mais permeável. Devido à redução da eficiência de separação e conseqüentemente ao aumento do investimento e do custo operacional, alguns modelos têm sido desenvolvidos para estimar e avaliar o fluxo e a permeabilidade de membranas sujeitas à polarização de concentração na separação de misturas binárias (SMITH et al., 1996, HE et al., 1999, WANG et al., 2002, MOURGUES e SANCHES, 2005)

Com base no modelo apresentado na Figura II.1, HE et al. (1999) analisaram os efeitos da polarização de concentração na separação de gases.

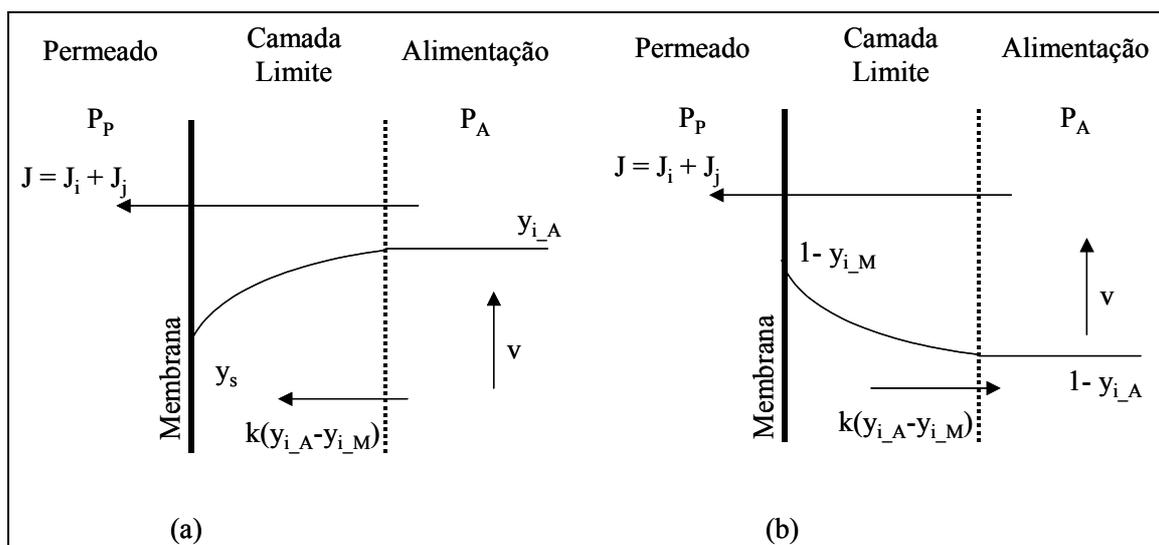


Figura II.1- Fração molar dos componentes na alimentação: (a) gás mais permeável; (b) gás menos permeável (HE et al., 1999).

No modelo aparecem as parcelas referentes ao transporte dos componentes através da membrana, $J_i + J_j$, e ao transporte difusivo em sentido contrário, $k(y_{i_A} - y_{i_M})$. A força motriz para o transporte através da membrana é a pressão transmembrana. A força motriz para o transporte difusivo é o diferencial de pressão parcial entre a superfície da membrana e a alimentação. As Equações (II.13) e (II.14) expressam o fluxo dos componentes da mistura considerando o efeito da concentração de polarização.

$$J_i = \frac{\Pi_i}{\delta} (P_A y_{i_M} - P_P y_{i_P}) \quad (\text{II.13})$$

$$J_j = \frac{\Pi_i}{\delta} \frac{1}{\alpha_{ij}^*} [P_A (1 - y_{i_M}) - P_P (1 - y_{i_P})] \quad (\text{II.14})$$

Onde:

J é o fluxo,

Π é a permeabilidade,

δ é a espessura da membrana,

α_{ij}^* é o fator de separação ideal dos componentes na membrana;

P_A é a pressão total na alimentação,

P_P é a pressão total no permeado,

y_{i_P} é a fração molar do componente no permeado,

y_{i_M} é a fração molar do componente na interface com a membrana

As Equações (II.15) e (II.16) expressam os fluxos dos componentes sem considerar o efeito da concentração de polarização.

$$J_i^0 = \frac{\Pi_i}{\delta} (P_A y_{i_A} - P_P y_{i_P}) \quad (\text{II.15})$$

$$J_j^0 = \frac{\Pi_i}{\delta} \frac{1}{\alpha_{ij}^*} [P_A (1 - y_{i_A}) - P_P (1 - y_{i_P})] \quad (\text{II.16})$$

Dividindo-se o fluxo do componente sob o efeito da polarização de concentração pelo fluxo sem o efeito da polarização de concentração, os autores definiram 3 coeficientes, apresentados nas Equações (II.17), (II.18) e (II.19), a partir dos quais avaliaram o efeito

da permeabilidade, do fator de separação, da velocidade do gás, da pressão de operação e da composição da alimentação na polarização de concentração.

$$CP_i = \frac{J_i}{J_i^0} \quad (\text{II.17})$$

$$CP_j = \frac{J_j}{J_j^0} \quad (\text{II.18})$$

$$CP = \frac{CP_i}{CP_j} = \frac{\alpha_{ij}}{\alpha_{ij}^0} \quad (\text{II.19})$$

HE et al. (1999) comentam que devido à baixa permeabilidade dos gases nas membranas e à alta difusividade na fase gasosa, acreditava-se que a polarização de concentração não afetava o processo de separação. Entretanto, os avanços alcançados na tecnologia de materiais e de fabricação resultaram no aumento da permeabilidade das membranas, tornando as suas aplicações nos processos de separação de gases mais competitivas e mais susceptíveis à polarização de concentração.

Usando como exemplo a separação de ar, os autores concluíram que a permeabilidade é a variável com maior efeito na polarização de concentração. Para membranas com a mesma permeabilidade, quanto maior o fator de separação maior a polarização de concentração. Enquanto o aumento da velocidade de alimentação diminui a polarização de concentração, o aumento do fluxo pelo aumento da pressão parcial do componente mais permeável contribui para o seu aumento.

II.4. CONTACTORES GÁS/LÍQUIDO

A aplicação de membranas em contactores permite a transferência gás/líquido e líquido/líquido sem que haja a dispersão de uma fase na outra. Membranas hidrofóbicas microporosas freqüentemente são utilizadas para desenvolvimento de contactores gás/líquido. A geometria mais utilizada é a fibra oca (WICKRAMASINGHE et al.,

1992, GABELMAN e HWANG, 1999, WICKRAMASINGHE et al., 2002, CAPATANO et al., 2004, ALBRECHT et al., 2005, DINDORE et al., 2005, KORIKOV E SIRKAR, 2005, NAGASE et al. 2005).

Estabilizando a interface entre as fases, as membranas eliminam as desvantagens dos contactores nos quais ocorre o contato direto como, por exemplo, a interdependência das vazões dos fluidos, o risco de geração de emulsões e aerossóis e a baixa relação área/volume.

A área de contato fixa e bem definida e a possibilidade de variação das condições das fases sem a perturbação da interface faz com que módulos de membrana sejam empregados com sucesso para determinar propriedades físico-químicas de sistemas gás-líquido como difusividade, solubilidade e taxas de reação (DINDORE et al., 2005).

Outra vantagem é a modularização e a facilidade de aumento de capacidade pelo aumento do número de módulos.

Dentre as desvantagens em relação aos equipamentos convencionais para transferência de massa estão a introdução de uma resistência adicional, a menor vida útil e a ocorrência de “fouling” (GABELMAN e HWANG, 1999).

O primeiro contactor gás/líquido bem sucedido foi desenvolvido para garantia da função cardio-pulmonar durante cirurgias cardíacas através da oxigenação do sangue (CAPATANO et al., 2004). O mercado de oxigenadores, estimado em 800 milhões de dólares, cresce continuamente com o número de cirurgias cardíacas. Estima-se que em 1995, 800.000 cirurgias cardíacas foram realizadas no mundo usando oxigenadores extracorpóreos (WICKRAMASINGHE et al., 2005).

GABELMAN e HWANG (1999) fizeram uma revisão das aplicações industriais de membranas porosas como contactores líquido/líquido e gás/líquido. Dentre outras foram citadas a carbonatação de bebidas, a desoxigenação e a ozonização de água na indústria de semicondutores e a transferência de oxigênio em tratamento de efluentes.

Para que necessidades e objetivos distintos possam ser atendidos, os contactores são desenvolvidos para cada aplicação. Características como material, geometria da membrana, geometria do módulo, condições operacionais e propriedades físico-químicas dos fluidos devem ser consideradas (GABELMAN e HWANG, 1999). No desenvolvimento de oxigenadores sanguíneos, por exemplo, busca-se maximizar a transferência por unidade de volume para minimizar o volume de circulação extracorpórea do sangue.

Em aplicações industriais o objetivo é reduzir o custo por quantidade de massa transferida, o que nem sempre coincide com a transferência máxima por unidade de volume. Tanto o investimento, cuja principal parcela é o custo por área de membrana, quanto o custo operacional, cuja principal parcela é a energia, devem ser considerados na otimização do módulo. Ao aumento do comprimento do módulo, por exemplo, estão associados o aumento da eficiência de transferência e o aumento da perda de carga. O aumento da eficiência reduz a área necessária e conseqüentemente o investimento. O aumento da perda de carga aumenta o custo operacional. O mesmo raciocínio pode ser aplicado para o diâmetro da fibra.

II.4.1. O Modelo das Resistências em Série

Embora a cinética da transferência de massa entre as fases seja descrita pela lei de Fick, como o valor exato do gradiente de concentração na interface gás/líquido é dificilmente conhecido, as abordagens do coeficiente ou da resistência global à transferência de massa são muito utilizadas (ALBRECHT, et al. 2005, DINDORE et al., 2005; MAHMUD et al. 2004, WICKRAMASINGHE et al.; 2002, etc.). Considerando o perfil de concentração apresentado na Figura II.2, o fluxo oxigênio, J_{O_2} , pode ser expresso pela Equação (II.20).

$$J_{O_2} = k_G (p_{O_2,G} - p_{O_2,M}) = k_M (p_{O_2,M} - p_{O_2,IL}) = k_L (c_{O_2,IL} - c_{O_2,L}) \quad (\text{II.20})$$

Onde:

k_G é o coeficiente de transferência de massa na fase gasosa,

k_M é o coeficiente de transferência de massa na membrana,

k_L é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida,

$p_{O_2, G}$ é a pressão parcial de oxigênio na fase gasosa,

$p_{O_2, M}$ é a pressão parcial de oxigênio na interface entre a fase gasosa e a membrana,

$p_{O_2, IL}$ é a pressão parcial de oxigênio na interface entre a membrana e a fase líquida,

$c_{O_2, IL}$ é a concentração de oxigênio dissolvido na interface entre a membrana e a fase líquida,

$c_{O_2, L}$ é a concentração de oxigênio dissolvido na fase líquida.

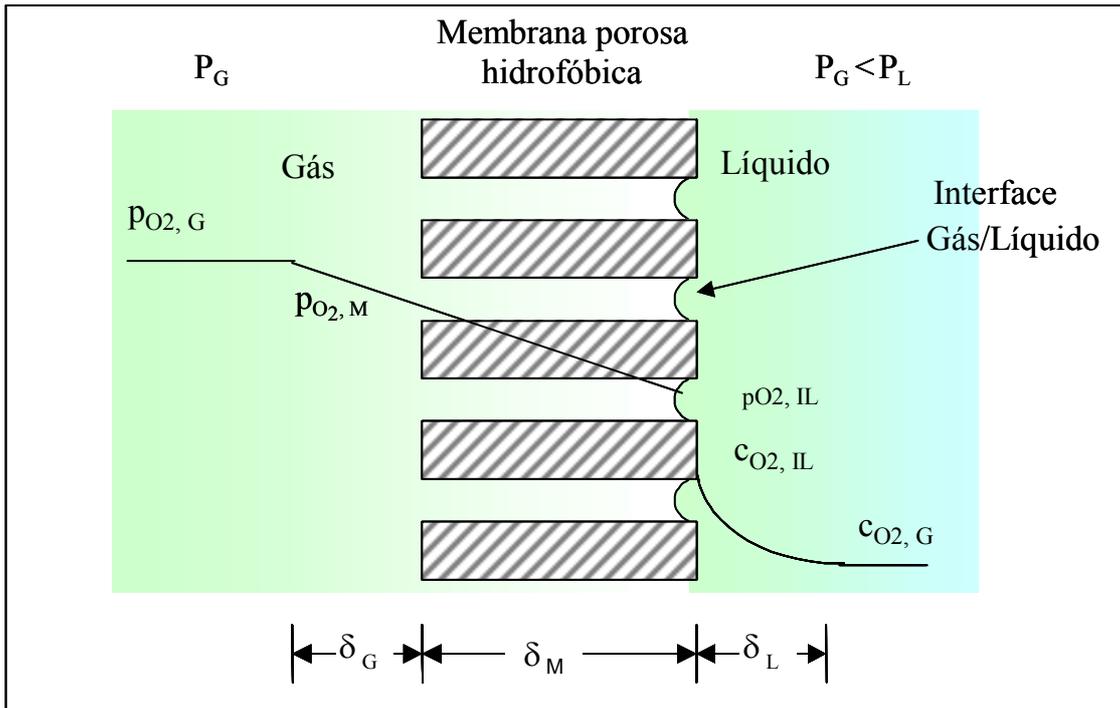


Figura II.2 – Perfil de concentração de oxigênio na transferência gás/líquido através de membranas porosas hidrofóbicas.

Quando a solubilidade do gás no líquido é baixa, como no caso da solubilidade do oxigênio em água, a concentração do gás dissolvido no líquido em equilíbrio com a fase gasosa pode ser estimada através da Lei de Henry (REID et al. 1977), conforme Equação (II.21).

$$c_{O_2, IL} = H_{O_2} p_{O_2, IL} \quad (II.21)$$

Rescrevendo-se a Equação (II.20) obtém-se o fluxo em função do coeficiente global de transferência de massa conforme Equação (II.22).

$$J_{O_2} = K_L (c_{O_2, L}^* - c_{O_2, L}) \quad (II.22)$$

Onde:

K_L é o coeficiente global de transferência de massa definido em referência à fase líquida,

$c_{O_2,L}^*$ é a concentração de oxigênio dissolvido em equilíbrio com a fase gasosa, definida como $c_{O_2,L}^* = H_{O_2} p_{O_2,G}$.

A resistência global à transferência de massa, definida na Equação (II.23) como o inverso do coeficiente global, é a soma das resistências individuais exercidas pela camada limite gasosa, pela resistência da membrana e pela camada limite líquida (ALBRECHT et al., 2005, KORIKOV e SIRKAR, 2005, NAGASE et al. 2005; CÔTÉ et al., 1989).

$$\frac{1}{K_L} = \frac{H_{O_2}}{k_G} + \frac{H_{O_2}}{k_M} + \frac{1}{k_L} \quad (\text{II.23})$$

As equações (II.22) e (II.23) expressam o *Modelo das Resistências em Série* a partir do qual conclui-se que o fluxo é diretamente proporcional à força motriz e inversamente proporcional ao somatório das resistências à transferência de massa.

As condições operacionais durante os testes para determinação do coeficiente global de transferência de massa são estabelecidas de forma que se possa eliminar uma ou duas parcelas do modelo da resistência em série.

Para gases pouco solúveis na fase líquida, como é o caso do oxigênio em água, o valor da constante de Henry é pequeno e as parcelas referentes à resistência da membrana porosa e da camada limite gasosa normalmente são desprezadas (NAGASE et al., 2005; CAPATANO et al., 2004, AHMED e SEMMENS, 2004, WICKRAMASINGHE et al., 2002, AHMED E SEMMENS, 1992a), resultando na A Equação (II.24).

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} \quad (\text{II.24})$$

Em outros trabalhos, para determinar a resistência da membrana, alguns autores estabelecem condições experimentais específicas para redução da resistência oferecida pela camada limite líquida. O escoamento em regime turbulento (ALBRECHT et al., 2005, CAPATANO et al., 2004) e a reação rápida na interface (KORIKOV e SIRKAR, 2005) são estratégias usadas com o intuito de diminuir a resistência da camada limite líquida no modelo das resistências em série.

II.4.2. Transferência de massa através da membrana porosa

Na aplicação de membranas porosas como contactores gás/líquido, controlando-se cuidadosamente a pressão diferencial entre as fases, o gás é imobilizado nos poros de forma que o contato entre elas acontece na superfície externa da membrana, conforme ilustrado na Figura II.2.

Dependendo do diâmetro do poro e da pressão do gás, o transporte acontece por convecção (poros maiores do que 10 µm e alta pressão), por difusão de Knudsen (poros menores do que 0,10 µm e baixa pressão) ou pelos dois mecanismos em poros com diâmetro intermediário (KUMAR et al., 2003).

A área de contato gás/líquido é a área dos poros expressa através da porosidade da membrana. Como referência, os módulos avaliados quanto à transferência de oxigênio por WICKRAMASINGHE et al. (1992) foram fabricados pela Hoescht-Celanese com fibras de porosidade em torno de 30%. NAGASE et al. (2005) avaliaram o desempenho de oxigenadores sanguíneos fabricados com fibras de polipropileno com porosidade entre 35,4% e 57,9%.

Para que não haja borbulhamento, a pressão do gás deve ser mantida abaixo da pressão do líquido. Para que o líquido não desloque o gás de dentro dos poros, isto é, para que o gás permaneça imobilizado nos poros da membrana, o diferencial de pressão entre a fase líquida e a fase gasosa deve ser menor do que o calculado pela Equação (II.25).

$$P_L - P_G < \frac{2 \sigma \cos \theta}{r} \quad (\text{II.25})$$

Onde:

σ é a tensão superficial,

θ é o ângulo de contato,

r o raio do poro.

Por exemplo, o ponto de bolha para a fibra X-10, hidrofóbica, de polipropileno, com tamanho de poro em torno de 0,03 μm , fabricada pela Hoescht-Celanese, para o sistema ar/água é aproximadamente 1013,25 kPa (MAJUNDAR e SIRKAR, 1992). A redução da tensão superficial pela presença de surfactantes, mesmo em pequenas concentrações, facilita o deslocamento do gás pelo líquido

O preenchimento dos poros pelo líquido aumenta a resistência global à transferência de massa que passa a acontecer através da difusão gás/líquido. A Equação (II.26) expressa a resistência global nesta situação.

$$\frac{1}{K_L} = \frac{H_{O_2}}{k_G} + \frac{1}{k_M} + \frac{1}{k_L} \quad (\text{II.26})$$

Para gases pouco solúveis, a difusão do gás no líquido contido nos poros controla a transferência de massa, cujo coeficiente pode ser estimado pela Equação (II.27)(SIRKAR, 1992).

$$k_M = \frac{D_{ij} \varepsilon_M}{\tau_M \delta_M} \quad (\text{II.27})$$

Onde:

D_{ij} é o coeficiente de difusão do soluto i no solvente j ,

ε_M é a porosidade,

τ_M é a tortuosidade,

δ_M é a espessura da parede da membrana.

Como referência, os coeficientes de difusão do oxigênio na água e no ar, à 20°C, são $1,99 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ e $1,98 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente (REID et al., 1977).

Nos testes de remoção de oxigênio dissolvido em água, VLADISAVLJEVIC (1993) atribuiu o valor limite do coeficiente global de transferência de massa à difusão através da água imobilizada nos poros de membranas hidrofílicas de polisulfona. O valor calculado pela Equação (II.27) apresentou boa concordância com o obtido experimentalmente igual a $3,6 \times 10^{-6}$ m/s.

II.4.3. Transferência de massa através da membrana composta

O desenvolvimento de contactores gás/líquido com fibras compostas, cobertas com uma fina camada superficial densa, elimina o problema de aumento da resistência de transferência pela imobilização do líquido nos poros. Entretanto, dependendo de características da membrana como permeabilidade e espessura, a camada densa pode representar uma resistência adicional significativa à transferência de massa. AHMED et al. (2004) avaliaram a transferência de oxigênio para água através de membrana composta produzida pela Mitsubishi Rayon Co. Os autores concluíram que de 53% a 82% da resistência global estavam associados à camada densa de poliuretano de 1 μm de espessura.

A Figura II.3 apresenta o perfil de concentração de oxigênio através de uma membrana composta. A expressão do fluxo de oxigênio correspondente é apresentada na Equação (II.28).

$$J_{O_2} = k_G (p_{O_2,G} - p_{O_2,S}) = k_S (p_{O_2,S} - p_{O_2,M}) = k_M (p_{O_2,M} - p_{O_2,IL}) = k_L (c_{O_2,IL} - c_{O_2,L}) \quad (\text{II.28})$$

Onde:

k_G é o coeficiente de transferência de massa na fase gasosa,

k_S é o coeficiente de transferência de massa no suporte poroso da membrana,

k_M é o coeficiente de transferência de massa na camada densa da membrana,

k_L é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida,

$p_{O_2,G}$ é a pressão parcial de oxigênio na fase gasosa,

$p_{O_2,S}$ é a pressão parcial de oxigênio na interface entre a fase gasosa e o suporte poroso da membrana,

$p_{O_2, M}$ é a pressão parcial de oxigênio na interface entre a fase gasosa e a camada densa da membrana,

$p_{O_2, IL}$ é a pressão parcial de oxigênio na interface entre a membrana e a fase líquida,

$c_{O_2, IL}$ é a concentração de oxigênio dissolvido na interface entre a membrana e a fase líquida,

$c_{O_2, L}$ é a concentração de oxigênio dissolvido na fase líquida.

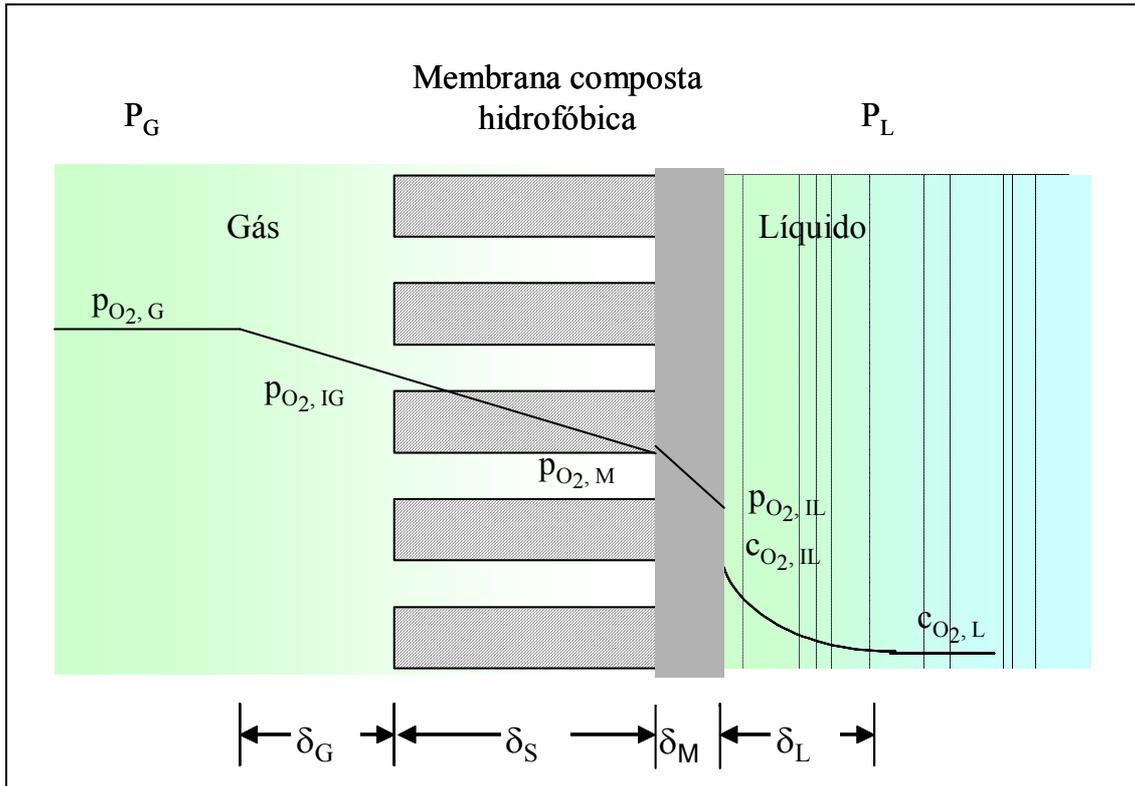


Figura II.3 – Perfil de concentração de oxigênio na transferência gás/líquido através de membranas compostas.

Tendo como referência a fase líquida, na Equação (II.29) escreve-se o fluxo em função do coeficiente global de transferência de massa.

$$J_{O_2} = K_L (c_{O_2}^* - c_{O_2, L}) \quad (II.29)$$

A expressão da resistência global à transferência de massa através da membrana composta é apresentada na Equação (II.30).

$$\frac{1}{K_L} = \frac{H_{O_2}}{k_G} + \frac{H_{O_2}}{k_S} + \frac{H_{O_2}}{k_M} + \frac{1}{k_L} \quad (II.30)$$

Desprezando-se a resistência do suporte poroso, $1/k_S$, frente à resistência da camada densa, $1/k_M$, a Equação (II.30) transforma-se na Equação (II.23) que expressa a resistência global à transferência de massa através de membranas porosas. A resistência da camada densa é igual ao inverso da permeabilidade do soluto na membrana.

$$\frac{1}{K_L} = \frac{H_{O_2}}{k_G} + \frac{H_{O_2}}{\frac{\Pi_i}{\delta_M}} + \frac{1}{k_L} \quad (\text{II.31})$$

Como a transferência através da membrana é controlada pela camada densa, espera-se que a pressão na interface membrana/líquido, $p_{O_2, IL}$, seja a mesma em toda a superfície da membrana, ou seja, as condições para a transferência são as mesmas em toda a área de contato gás/líquido. Pode-se dizer, então, que a área de contato efetiva para a transferência de massa através das membranas compostas é maior do que a das membranas porosas, neste caso restrita à área dos poros.

II.4.4. O coeficiente global de transferência de massa

O coeficiente global de transferência de massa pode ser determinado experimentalmente (CAPATANO et al. 2004, AHMED e SEMMENS, 2004, AHMED e SEMMENS, 1992a) através da medida da concentração de oxigênio dissolvido em um reservatório com volume conhecido de água que circula em circuito fechado através do módulo, segundo esquema da Figura II.4.

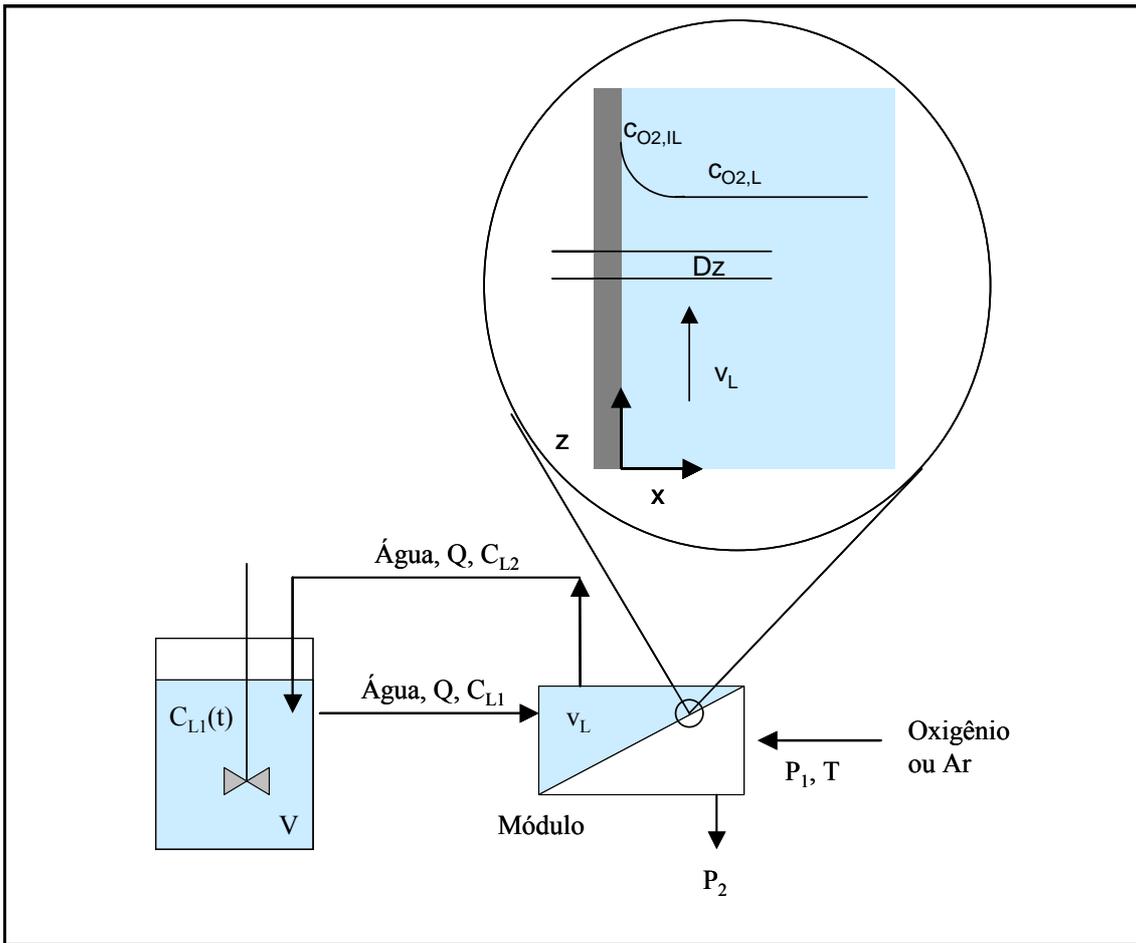


Figura II.4 - Esquema para determinação do coeficiente global de transferência de massa.

Escrevendo-se o balanço de massa no módulo para o escoamento do ar por dentro das fibras e o da água pela carcaça, a transferência de massa acontece por difusão na direção X e por convecção na direção Z, conforme as Equações (II.32) e (II.33).

$$v_L \left(c_{O_2,L} \Big|_{z+\Delta z} - c_{O_2,L} \Big|_z \right) \left(\frac{\pi D^2}{4} - n \frac{\pi d^2}{4} \right) = N \pi d K_L (c_{O_2}^* - c_{O_2,L}) \Delta z \quad (II.32)$$

$$v_L \frac{dc_{O_2,L}}{dz} = K_L a (c_{O_2}^* - c_{O_2,L}) \quad (II.33)$$

$$z = 0 \quad c_{O_2,L} = c_{L1}$$

$$z = L \quad c_{O_2,L} = c_{L2}$$

Onde:

a é a área específica de contato, definida na Equação (II.34),

$$a = \frac{N \pi d_e}{\left(\frac{\pi D_i^2}{4} - N \frac{\pi d_e^2}{4} \right)}, \quad (\text{II.34})$$

D_i é o diâmetro interno da carcaça,

d_e é o diâmetro externo das fibras,

N é o número de fibras,

$c_{O_2,L}^*$ é a concentração na fase líquida em equilíbrio com a fase gasosa,

$c_{O_2,L}$ é a concentração de oxigênio dissolvido no reservatório,

v_L é a velocidade da fase líquida na carcaça do módulo,

L é o comprimento da fibra.

Integrando-se a equação (II.33) considerando $c_{O_2,L}^*$ constante, calcula-se a concentração de oxigênio dissolvido na saída do módulo pela Equação (II.35).

$$c_{L2} = c_{O_2,L}^* - (c_{O_2,L}^* - c_{L1}) \exp\left(-K_L a \frac{L}{v_L}\right) \quad (\text{II.35})$$

Fazendo-se o balanço de massa no reservatório, chega-se a Equação (II.36).

$$V \frac{dc_{L1}}{dt} = Q (c_{L2} - c_{L1}) \quad (\text{II.36})$$

Onde:

V é o volume de água,

Q é a vazão de circulação de água pelo módulo.

Substituindo-se (II.35) em (II.36), obtém-se a Equação (II.37).

$$\frac{dc_{L1}}{c_{O2,L}^* - c_{L1}} = \frac{Q}{V} \left[1 - \exp\left(\frac{-K_L aL}{v_L}\right) \right] dt \quad (\text{II.37})$$

$$t = 0, \quad c_{L1} = c_{L1}(0)$$

$$t = t, \quad c_{L1} = c_{L1}(t)$$

A integração da Equação (II.37) resulta na Equação (II.38).

$$\ln\left(\frac{c_{O2,L}^* - c_{L1}(0)}{c_{O2,L}^* - c_{L1}(t)}\right) = \frac{Q}{V} \left[1 - \exp\left(\frac{-K_L aL}{v_L}\right) \right] t \quad (\text{II.38})$$

Acompanhando-se o aumento da concentração de oxigênio dissolvido com o tempo e traçando-se a curva $\ln [c_{O2,L}^* - c_{L1}(t)] \times t$, o coeficiente global de transferência de massa pode ser determinado através do coeficiente angular da reta que melhor representa os pontos experimentais.

II.4.5. Reação na fase líquida

A resistência da fase líquida pode ser diminuída através de reação química na interface com a membrana. A expressão para a resistência global nesta condição é apresentada na Equação (II.39).

$$\frac{1}{K_L} = \frac{H_{O2}}{k_G} + \frac{H_{O2}}{k_M} + \frac{1}{E k_L} \quad (\text{II.39})$$

onde E é o fator de aumento de transferência de massa, E (do inglês, “enhancement factor”), definido na Equação (II.40) como a razão entre os fluxos molares do soluto A com e sem reação química (KUMAR et al. 2003).

$$E = \frac{N_{A, \text{com reação química}}}{N_{A, \text{sem reação química}}} \quad (\text{II.40})$$

Através de soluções aproximadas de modelos de transferência de massa (DINDORE et al., 2005, KUMAR et al., 2003) o fator de aumento de transferência de massa por reação química pode ser expresso em função do número de Hatta, adimensional importante na transferência gás/líquido que relaciona a conversão máxima com o transporte difusivo máximo no filme líquido (KORIKOV e SIRKAR, 2005), conforme Equação (II.41).

$$Ha = \frac{\text{Conversão máxima no filme líquido}}{\text{Transporte difusivo máximo no filme líquido}} \quad (\text{II.41})$$

Reações lentas são caracterizadas por número de Hatta menor ou igual a 0,3. Reações rápidas, que ocorrem na interface gás/líquido, são caracterizadas por número de Hatta maior ou igual a 3 (AZEVEDO, 2003, KINNAN e JOHNSON, 2002).

A Equação (II.42) apresenta a solução assintótica aproximada para o fator de aumento da transferência de massa através de fibras porosas, seguida por reação rápida irreversível de primeira ordem (DINDORE et al., 2005).

$$E = Ha = \frac{\sqrt{k D_{G,L}}}{k_L} \quad (\text{II.42})$$

Onde:

k é a taxa de reação,

$D_{G,L}$ é o coeficiente de difusão do gás no líquido,

k_L o coeficiente de transferência de massa na fase líquida.

II.4.6. Correlações empíricas

Os coeficientes de transferência de massa na carcaça e dentro da fibra normalmente são expressos através de correlações de números adimensionais. (NAGASE et al. 2005, WICKRAMASINGHE et al. 2002, AHMED e SEMMENS, 2004, SEMMENS et al. 2000, MATSUDA et al. 2000, AHMED E SEMMENS 1992a, YANG e CUSSLER 1986).

A correlação apresentada na Equação (II.42) é utilizada para expressar o escoamento na carcaça.

$$Sh = \alpha Re^\beta Sc^{0,33} \quad (II.43)$$

Onde:

Sh, Re e Sc são os números adimensionais de Sherwood, Reynolds e Schmidt, respectivamente,

α e β são constantes empíricas que são determinadas pelo ajuste da correlação aos pontos experimentais.

Considerando a transferência de oxigênio para a água que circula pela carcaça, os adimensionais são definidos nas Equações (II.44), (II.45) e (II.46).

$$Sh = \text{número de Sherwood} = \frac{k_L D_e}{D_{O_2, H_2O}} \quad (II.44)$$

$$Re = \text{número de Reynolds} = \frac{D_e v_L \rho_L}{\mu_L} \quad (II.45)$$

$$Sc = \text{número de Schmidt} = \frac{D_{O_2, H_2O}}{\rho_L \mu_L} \quad (II.46)$$

Onde:

k_L é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida,

μ_L é a viscosidade da água,

ρ_L é a densidade da água,

v_L é a velocidade da água na carcaça,

D_e é o diâmetro equivalente do módulo,

D_{O_2, H_2O} é o coeficiente de difusão do oxigênio na água.

As constantes empíricas variam com a configuração do módulo e com as condições operacionais. NAGASE et al. (2005) acharam diferentes valores para as constantes empíricas no caso de escoamento paralelo e de escoamento cruzado de água na carcaça

de oxigenadores sangüíneos comerciais. AHMED et al. (2004) acharam valores crescentes para α e decrescente para β com a pressão parcial de oxigênio dentro da fibra. GABELMAN e HWANG (1999) apresentam uma revisão destas correlações.

O coeficiente de transferência de massa para escoamento dentro da fibra pode ser estimado pela Equação de Lévêque, apresentada na Equação (II.47).

$$Sh = 1,62 Gr \quad (II.47)$$

onde Gr é o número de Graetz definido na Equação (II.48).

$$Gr = \frac{d_i^2 v_G}{L D_{O_2, Ar}} \quad (II.48)$$

Onde:

d_i é o diâmetro interno da fibra,

L é o comprimento da fibra,

v_G é a velocidade do ar na fibra,

$D_{O_2, Ar}$ é o coeficiente de difusão do oxigênio no ar.

Para $Gz < 4$, isto é, para baixas velocidades, o valor estimado pela equação de Lévêque é maior do que o observado experimentalmente uma vez que o efeito da polarização de concentração não é considerado (YANG e CUSSLER, 1986, WICKRAMASINGHE et al., 2002, MAHMUD et al., 2004).

II.4.7. Taxa de transferência de oxigênio

Existe uma grande variedade de equipamentos usados para transferir oxigênio em processos biológicos, químicos e físicos. A diversidade de configurações e de condições operacionais se reflete em grandes diferenças de desempenho, que é um dos principais quesitos considerados para escolha de um equipamento. A *Taxa de Transferência de Oxigênio* para água é a base para comparação do desempenho de equipamentos usados para oxigenação, mesmo que em condições de processo este desempenho seja bem diferente (WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, 1988).

A norma da American Society of Civil Engineers (ASCE, 1992) descreve o procedimento para determinação da taxa de transferência de oxigênio através da remoção do oxigênio dissolvido na água pela adição de sulfito de sódio, em presença de um catalisador de cobalto, seguida de oxigenação. A medição da concentração de oxigênio dissolvido com tempo, efetuada durante a oxigenação, permite calcular o Coeficiente de Transferência de Massa, K_{La} , e a Taxa de Transferência de Oxigênio.

A taxa de transferência de oxigênio para água, apresentada na Equação (II.49), normalmente é padronizada para a condição hipotética de temperatura igual a 20°C, pressão atmosférica igual a 101325 Pa e concentração de oxigênio dissolvido igual a zero (GILLOT et al., 2005). A correção do coeficiente global de transferência de massa com a temperatura é apresentada na Equação (II.50).

$$N_{O_2\ 20^\circ C} = K_{L\ 20^\circ C} c_{O_2, L}^* \quad (\text{II.49})$$

$$K_{L\ 20^\circ C} = K_{LT} 1,024^{(20-T)} \quad (\text{II.50})$$

II.5. O TRATAMENTO DE EFLUENTES

Para proteção do meio ambiente e da saúde pública, os efluentes municipais e industriais devem ser tratados. O tratamento, normalmente dividido em primário, secundário e terciário, consiste em um conjunto de operações e processos físicos, químicos e biológicos para remoção de sólidos, matéria orgânica e nutrientes. A divisão em tratamento primário, secundário e terciário está relacionada ao grau de remoção de poluentes.

No tratamento primário de efluente sanitário, o material grosseiro responsável por problemas de entupimento e de abrasão em equipamentos e tubulações são comumente removidos por gradeamento, caixa de areia, caixa de gordura e por peneira estática ou rotativa. O material grosseiro retido no gradeamento e decantado na caixa de areia são descartados como lixo em aterro sanitário. A gordura não solubilizada e sólidos suspensos leves, que além de formar uma espuma de aspecto e odor desagradável são responsáveis por entupimentos e por redução da eficiência do tratamento biológico, ficam retidos na superfície da caixa de gordura de onde são periodicamente removidos por caminhão limpa-fossa. A instalação de peneiras aumenta a eficiência do tratamento primário pela retenção de sólidos, como caroços e grãos, em telas com abertura entre 1 e 2 mm.

O tratamento secundário consiste em processo biológico para remoção do material solúvel, coloidal e em suspensão não removidos no tratamento primário. A qualidade necessária para o efluente após o tratamento secundário é imposta pela legislação ou pela necessidade de reuso. VON SPERLING e CHERNICHARO (2002) apresentam uma lista dos processos comumente usados para o tratamento secundário de efluente sanitário, com as respectivas capacidades de atingir diferentes níveis de remoção de matéria orgânica e de nutrientes. A maioria dos processos consegue atingir níveis de remoção de carga orgânica compatíveis com as normas e critérios de lançamento existentes. Já para a remoção de nutrientes, a lista de processos possíveis é mais limitada.

Os tratamentos primário e secundário de efluente sanitário são considerados como requisitos básicos para controle da poluição. VON SPERLING e CHERNICHARO (2002) discutem a dificuldade dos países em desenvolvimento em cumprir a legislação e defendem a implementação escalonada do tratamento de efluente sanitário. No Brasil, a Resolução 357 de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente estabelece as condições e os padrões de lançamento de efluentes. Na Europa, com os critérios de lançamento mais restritivos que entram em vigor em 2005, espera-se o aumento do custo operacional das estações de tratamento dos efluentes gerados por pequenas comunidades (população equivalente menor do que 15.000 habitantes) e das penalidades no caso de não enquadramento. A adequação das plantas existentes aos novos critérios tem sido fortemente incentivada (CHACHUAT et al. , 2005).

Nos processos biológicos para tratamento de efluentes a biomassa raramente está presente como células em suspensão. Nos biorreatores, os microrganismos são selecionados por sua habilidade de formar agregados ou flocos, como no processo de lodos ativados, ou por sua habilidade de aderência em suporte sólido, como em filtros biológicos e em reatores de leito fluidizado.

II.5.1. O processo de lodos ativados

A Figura II.5 apresenta um esquema do processo de lodos ativados para tratamento secundário de efluentes.

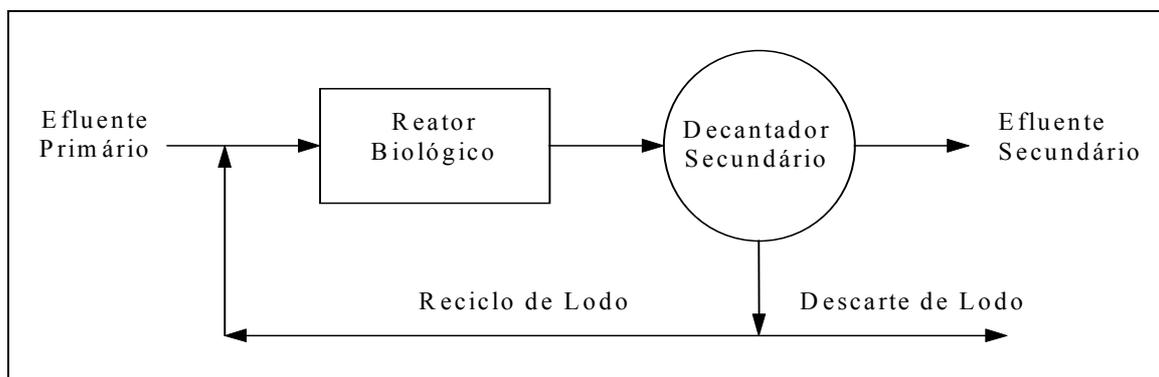


Figura II.5 - Esquema do processo de lodos ativados.

No reator biológico aeróbio e contínuo, o lodo ou biomassa mantida em suspensão oxida a matéria orgânica solúvel em presença de oxigênio. A oxigenação é realizada via equipamentos específicos de forma a manter a concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido normalmente em torno de 2 mg/L.

Para operação contínua do processo, no decantador secundário a biomassa em suspensão é separada do efluente tratado que apresenta baixa carga orgânica. O reciclo e o descarte do lodo, concentrado no fundo do decantador, são controlados de forma a manter a concentração de biomassa ativa em suspensão no reator em equilíbrio com a carga orgânica do efluente primário.

O processo gera como resíduo o lodo que deve ser descartado. Em estações de tratamento de efluentes onde o volume gerado é pequeno, opta-se pelo descarte de lodo via caminhão limpa-fossa, ou seja, sem condicioná-lo previamente. Existem diversos sistemas para redução do volume através de desaguamento do lodo como, por exemplo, centrífugas, filtros prensa, prensas desaguadoras e leitos de secagem.

Algumas das modificações possíveis do processo convencional são:

- A aeração intermitente (CHACHUAT et al., 2005) para redução do custo operacional e para remoção de nitrogênio;
- Substituição do ar por oxigênio puro para aumentar a capacidade de remoção de carga orgânica;
- Substituição da decantação secundária por filtração em membranas.

A separação de sólidos por membranas de micro ou de ultrafiltração permite aumentar a concentração de biomassa e conseqüentemente reduzir o volume do reator. Outras vantagens são a retenção total de sólidos, o aumento da eficiência de remoção de carga orgânica e a facilidade operacional propiciada pela completa automação. Existem inúmeras referências sobre o desenvolvimento, a aplicação e a otimização do processo biológico seguido de separação de sólidos por membranas. STEPHENSON et al. (2000) fazem uma revisão sobre o assunto.

Em empreendimentos residenciais e comerciais, o processo de lodos ativados nem sempre é a melhor alternativa para o tratamento de efluentes. A área ocupada, o

investimento e o custo operacional são os principais fatores que devem ser considerados na seleção do processo e no projeto das Estações de Tratamento de Efluentes. A operação e a manutenção simples também são requisitos fundamentais (RODGERS e PRENDERGAST, 2005). As maiores parcelas do custo operacional estão associadas ao descarte de lodo e a aeração. Quanto maior o biorreator, menor a geração de sólidos e maior o custo com a aeração (YOON et al., 2004).

II.5.2. Imobilização da biomassa em biofilmes

O termo biofilme abrange uma larga coleção de diferentes estruturas. Nas últimas duas décadas, os biofilmes foram reconhecidos como habitats altamente estruturados encontrados em praticamente todas as interfaces que tenham sido expostas à água por algum tempo.

Biofilmes são constituídos de microrganismos, substâncias poliméricas extracelulares e água (> 95%), organizados em uma estrutura porosa (HEBERT-GUILLOU et al., 2000). Nos anos 80, os biofilmes eram representado por uma estrutura simplificada plana de espessura constante. Os avanços das técnicas de microscopia, das análises físico-químicas e da biologia molecular revelaram uma estrutura tridimensional complexa (STAMS e ELFERINK, 1997). Um dos modelos recentes representa a estrutura sob a forma de cogumelos. Entre os caules dos cogumelos se formam canais que permitem a circulação de líquido e a transferência de oxigênio e de substrato por convecção (WINPENNY et al., 2000).

A estrutura dos biofilmes depende de vários fatores como:

- Interface entre fases (combinação entre sólida, líquida e gasosa);
- Composição e rugosidade do suporte;
- Composição e concentração do substrato;
- Mudanças no meio ambiente: luminosidade, temperatura, pH, concentração de oxigênio, etc.;
- Colonização inicial: adesão e desprendimento;
- Interação entre os microrganismos: competição, cooperação, predação, etc.;
- Condições hidrodinâmicas: regime laminar ou turbulento, abrasão, etc.;

Em paralelo à investigação experimental, a modelagem matemática tenta explicar o desenvolvimento, a estrutura e as interações existentes nos biofilmes (BEYENAL e LEWANDOWSKY, 2005, MORGENROTH e WILDERER, 1999).

A adesão de bactérias a uma superfície e a formação do biofilme acontece em duas etapas. A primeira é reversível e envolve características físico-químicas da superfície como o potencial zeta. A segunda é irreversível e envolve a síntese de substâncias poliméricas extracelulares e a cementação do biofilme (TERRADA et al., 2005, COSTERTON, J.W., 1999). Ao avaliar a etapa inicial de adesão em membranas com superfície modificada, TERRADA et al. (2005) concluíram que a rugosidade na superfície promove a adesão mesmo nas membranas cujas superfícies apresentaram forças repulsivas.

Segundo HEBERT-GUILLOU et al. (2000) em escala macroscópica os biofilmes se comportam como uma camada de água estagnada em uma superfície.

O crescimento indesejável de biofilmes podem causar riscos à saúde por contaminação bacteriológica em hospitais, em sistemas de abastecimento de água e em sistemas de climatização de ambientes. Em instalações industriais o crescimento de biofilme é um dos responsáveis pelo aumento da perda de carga, pelo aumento da resistência à transferência de calor e pela corrosão em superfícies.

II.5.3. Biofilmes em reatores para tratamento de efluentes

A imobilização da biomassa, na forma de biofilmes aderidos a um suporte sólido, permite a separação do tempo de retenção hidráulico do tempo de retenção celular, não havendo a necessidade de reciclo de lodo para manter a concentração de biomassa no biorreator.

A alta concentração de biomassa no biorreator, 5 a 10 vezes maior do que no processo de lodos ativados, permite alcançar altas taxas de remoção de carga orgânica em volumes relativamente pequenos (HIBIYA et al. 2004).

O suporte para crescimento do biofilme no biorreator pode ser fixo ou móvel (fluidizado). O biorreator pode ser operado de forma contínua ou em batelada. A retenção de bactérias de crescimento lento, como as nitrificantes por exemplo, e o arranjo espacial que permite a proximidade de espécies diferentes favorecem a degradação de moléculas recalcitrantes e a remoção de nitrogênio.

RAO et al. (2005), por exemplo, estudaram o tratamento de efluente industrial em biorreator com crescimento de biofilme aderido a partículas carvão ativado granular. Dentre as vantagens da utilização do carvão ativado granular estão a capacidade de adsorção de compostos recalcitrantes, a alta área superficial e a alta porosidade, que facilita a colonização inicial. O biorreator operado em batelada, com crescimento dos microrganismos em suspensão, alcançou 47,1% de remoção da carga inicial de 1,7 kgDQO/m³.d. Com o crescimento aderido em carvão ativado, foi possível alcançar 78% de remoção da mesma carga inicial. A concentração de DQO em torno de 6000 mg/L, a relação DQO/DBO em torno de 3 e a alta concentração de sólidos dissolvidos, em torno de 11 g/L, demonstram a complexidade do efluente industrial, constituído de uma mistura dos efluentes de aproximadamente 100 indústrias químicas.

HOSSEINI e BORGHEI (2005) avaliaram o tratamento de efluente contendo fenol por biofilme aderido em suportes de polietileno fluidizados no biorreator. O estudo foi conduzido em dois biorreatores em série alimentados com efluente sintético. Concentrações de fenol variando entre 200 e 800 mg/L e diferentes tempos de retenção hidráulico, variando entre 8 e 24 horas, foram avaliados. A DQO total foi mantida em 800 mg/L. Considerando que cada mg de fenol contribui com 2,15 mg de DQO, a eficiência máxima de remoção de DQO foi alcançada para a razão DQO referente ao fenol/DQO total igual a 0,6 em todos os tempos de retenção avaliados. A observação do biofilme ao microscópio mostrou a predominância de bactérias filamentosas.

LOUKIDOU e ZOUBOULIS (2001) estudaram o tratamento de chorume em biorreatores com crescimento de biofilme em carvão ativado granular e em suportes de poliuretano, ambos fluidizados. Para remoção de nitrogênio através da nitrificação e da denitrificação, os biorreatores foram operados em batelada com fases aeróbias e anóxicas alternadas. O tempo de retenção hidráulico foi mantido entre 20 e 24 dias. O biorreator com carvão ativado se mostrou mais eficiente, alcançando 81% de remoção

da DQO inicial de 5000 mg/L, 90% de remoção da DBO inicial de 1000 mg/L e 85% de remoção da concentração inicial de nitrogênio amoniacal de 1800 mg/L.

Para atender as diretrizes europeias quanto à remoção de carga orgânica (75%), de nitrogênio (70-80%) e de sólidos suspensos (90%), GÁLVEZ et al. 2003 estudaram a influência da carga volumétrica e da vazão de ar em um biofiltro submerso desenvolvido em duas colunas unidas pela parte inferior formando um “U”. Na primeira coluna, o biofiltro aerado de fluxo descendente era responsável pela remoção de carga orgânica e pela nitrificação. A segunda coluna, anóxica e de fluxo ascendente, era responsável pela denitrificação. Material reciclado da construção civil constituído de argila foi usado como suporte. A partir dos resultados de 12 meses de operação em diferentes condições, os autores determinaram a carga volumétrica máxima igual a $0,354 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$, correspondente ao tempo de retenção de 1,6 horas, para atendimento das diretrizes europeias quanto à remoção de nitrogênio. Considerando a concentração de DQO de 450 mg/L e de nitrogênio total de 80 mg/L, a carga máxima corresponde a $3,8 \text{ kgDQO}/\text{m}^3.\text{d}$ e a $0,7 \text{ kgN}/\text{m}^3.\text{d}$.

II.5.4. Biofilmes e membranas em reatores para tratamento de efluentes

Membranas têm sido usadas como suporte para crescimento de biofilme visando a transferência de oxigênio ou a permeação de poluentes específicos como, por exemplo, compostos orgânicos voláteis que são degradados pelo biofilme (EMANUELSSON et al., 2004).

Um esquema da transferência de oxigênio para o biofilme através de membrana é apresentado na Figura II.6.

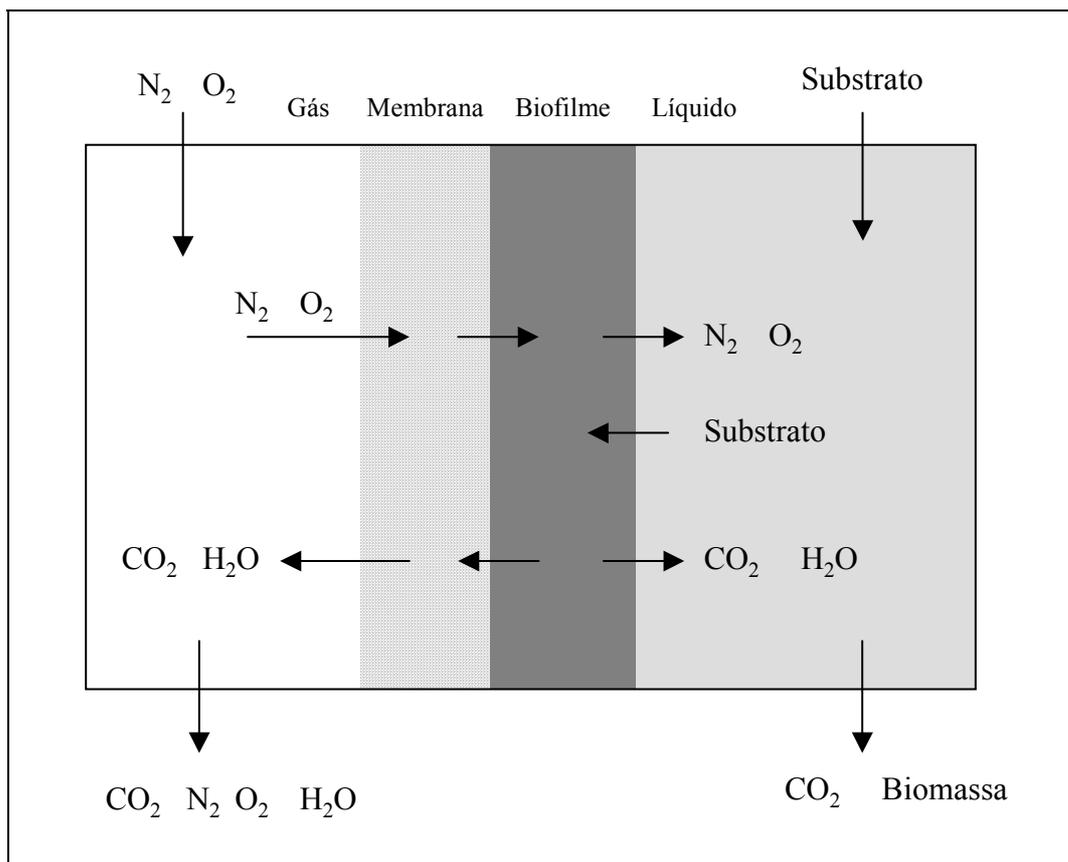


Figura II.6 - Diagrama esquemático da transferência de massa através de membranas usadas como suporte para crescimento de biofilme.

Oxigênio puro normalmente é utilizado em módulos de membranas porosas com as fibras seladas nas pontas. Mantendo-se a pressão nas fibras abaixo do ponto de bolha, o oxigênio é transferido para o líquido sem a formação de bolhas, o que corresponde a 100% de eficiência de transferência. Para comprovar que o oxigênio permeado pela membrana sem a formação de bolhas é todo consumido pelo biofilme na interface com a membrana, BRINDLE e STEPHENSON (1999) investigaram a transferência de oxigênio puro através de membranas porosas para a remoção de nitrogênio de uma solução de bicarbonato de amônio. Sabendo-se que para remoção de 1 g de nitrogênio amoniacal são necessários 4,6 g de oxigênio, a pressão do oxigênio nas fibras foi ajustada para manter a concentração de oxigênio dissolvido no biorreator próxima a zero. Nestas condições, todo o oxigênio transferido através da membrana é consumido pelo biofilme. Os autores concluíram que nas condições testadas 98% do oxigênio transferido foi consumido pelo biofilme. O restante foi perdido na forma de oxigênio dissolvido.

O ar normalmente é utilizado como fonte de oxigênio em módulos que permitem o seu escoamento por dentro das fibras. Neste caso, o nitrogênio também permeia pela membrana. Por não ser consumido pelo biofilme e ser pouco solúvel na água, o nitrogênio permeado pela membrana deixa o reator em forma de bolhas. O mesmo acontece com o excesso de oxigênio transferido que não é dissolvido na água e não é consumido pelo biofilme.

Devido à alta solubilidade, o gás carbônico gerado na reação de oxidação da matéria orgânica também permeia pela membrana. O mesmo acontece com o vapor d'água (METZ et al. 2005, TAN, et al. 2005). FANG et al. (2004) estudaram a condensação de água em membranas de silicone. Devido à alta permeabilidade da água nas membranas comerciais, a fase gasosa dentro das fibras se torna saturada com vapor d'água. A redução da vazão de gás pela permeação ou a redução da temperatura podem causar sua condensação nas fibras. Para facilitar a saída da água condensada, os autores sugerem que os módulos com escoamento de ar dentro das fibras sejam mantidos na vertical com escoamento do gás de cima para baixo. Para módulos com fibras seladas nas pontas, SEMMENS (1991) patenteou a selagem individual das fibras com um material hidrofóbico, permeável a água. No caso de membranas microporosas, a ponta é molhada por um solvente miscível em água, como álcool, ou por um surfactante. O vapor d'água condensado passa pelos poros "molhados" da membrana, que assim permanecem por capilaridade.

O crescimento do biofilme é limitado pelas concentrações de substrato e/ou de oxigênio. Os perfis de concentração de oxigênio e de substrato para os biofilmes que crescem aderidos aos suportes convencionais não permeáveis e às membranas são ilustrados na Figura II.7.

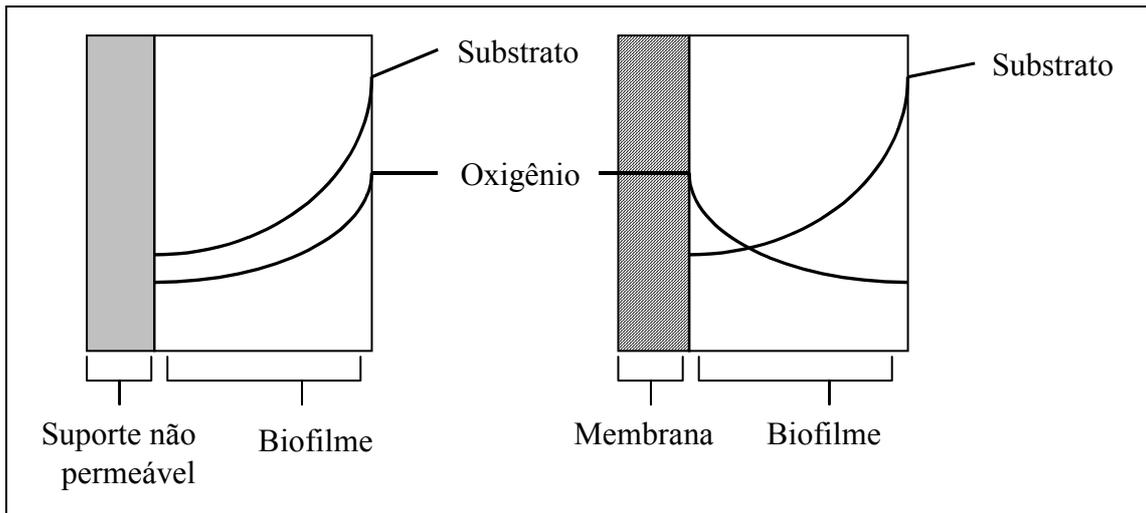


Figura II.7 - Perfis de concentração de oxigênio e de substrato em biofilme aderido a suporte não permeável e à membranas permeáveis ao oxigênio (SEMMENS et al., 2003).

Nos biofilmes que crescem em suportes convencionais, o oxigênio e o substrato são transferidos por difusão através do biofilme em direção ao suporte. A camada ativa aeróbica tem espessura correspondente à penetração do oxigênio no biofilme (CASEY et al., 1999). Nos biofilmes que crescem aderidos a membranas permeáveis, o oxigênio e o substrato são transferidos por difusão em direções opostas (NICOLELLA et al., 2000).

A concentração de oxigênio dissolvido próximo à superfície da membrana é alta mas a concentração de substrato é baixa, o que favorece o crescimento de bactérias nitrificantes. No centro do biofilme, as concentrações de oxigênio e de substrato favorecem o crescimento de bactérias aeróbicas heterotróficas. Na camada externa do biofilme, a alta concentração de substrato e a baixa concentração de oxigênio favorecem a denitrificação (ESSILA, SEMMENS e VOLLER, 2000, SEMMENS et al., 2003, RISHHELL, 2004, SATOH et al., 2004.). Por este modelo, os biorreatores com crescimento de biofilme aderido à superfície de membranas poderiam remover a carga orgânica e a carga nitrogenada, através da nitrificação e denitrificação simultâneas.

HIBIYA et al. (2004) usaram microeletrodos e modelagem matemática para estudar a penetração do oxigênio em biofilmes aderidos a suportes porosos fluidizados no biorreator. A avaliação da qualidade do efluente tratado em dois biorreatores com

biofilmes de espessuras diferentes confirmou a maior remoção de carga orgânica no biorreator com biofilme fino (120 μm) e a maior remoção de nitrogênio no biorreator com biofilme espesso (1200 μm). Os autores observaram que o oxigênio penetra completamente em biofilmes com espessura de até 300 μm . Embora a penetração do oxigênio aumente com a espessura do biofilme, a razão entre a penetração do oxigênio e a espessura diminui, aumentando a espessura da camada anóxica responsável pela denitrificação.

Outro estudo realizado com microeletrodos revelou que a penetração, a concentração de oxigênio e a taxa de respiração no biofilme alcançadas com o oxigênio puro são maiores do que as alcançadas com ar (STEPHENSON et al., 2000).

A ocorrência de nitrificação e de denitrificação simultâneas também foi confirmada pelos resultados obtidos no tratamento de efluente sanitário sintético em biorreator com biofilme aderido a membranas porosas (HIBIYA et al., 2003). A pressão manométrica de ar nas fibras, fechadas na saída, foi mantida igual a 10 kPa. A distribuição de concentração de NH_4^+ e de NO_2^- e o pH foram medidos através de microeletrodos e a técnica de FISH (“Fluorescence In Situ Hybridization”) foi usada para tentar detectar grupos específicos de bactérias. Os autores atingiram 90% de remoção da carga alimentada igual a 0,16 kg N/m^3 .dia através do controle da transferência de oxigênio.

Uma investigação similar foi feita por TERADA et al. (2003) para um efluente sintético mais concentrado, simulando o efluente proveniente de suinocultura. Com tempo de retenção de 15 dias, atingiu-se a remoção média de 83% em relação à carga de 0,27 kg N/m^3 .d.

As membranas utilizadas tanto por HIBIYA et al. (2003) quanto por TERADA et al. (2003) foram modificadas com a introdução de grupos dietilamino, o que, segundo os autores, aumenta a adesão de bactérias nitrificantes.

BRINDLE e STEPHENSON (1996) avaliaram a nitrificação em um biorreator construído com membranas porosas seladas e pressurizadas com oxigênio puro. Os autores reportam 99% de remoção de nitrogênio amoniacal de efluente secundário

sintético contendo entre 30 e 50 mg/L de amônia e DQO menor do que 0,5 mg/L, para a taxa de 0,2 kg NH₄-N/m³.d na alimentação. Em outro trabalho, BRINDLE et al. (1997) reportaram para a taxa de 1,2 kg NH₄-N/m³.d a eficiência de 91% de remoção.

Taxas de remoção de 4,5 kg/m³.d de DQO e de 1 kg/m³.d de nitrogênio foram obtidas por SEMMENS et al. (2003) durante a avaliação simultânea da remoção de DQO e de nitrogênio de um efluente sintético com alta concentração de amônia (COD/N = 5). Os autores observaram o crescimento excessivo do biofilme e através de traçadores comprovaram a redução do tempo de retenção hidráulico no biorreator de 6 horas, calculado com o reator vazio, para aproximadamente 1 hora.

CASEY et al. (2000) estudaram a influência da velocidade de escoamento do líquido na estrutura do biofilme e na transferência de massa no biorreator. Comparando os resultados obtidos para as velocidades de 2, 6 e 12 cm/s, os autores concluíram que quanto maior velocidade, maior a resistência da estrutura do biofilme à difusão do substrato. Por apresentar uma estrutura mais aberta, um maior coeficiente de difusão e, conseqüentemente, uma maior taxa de consumo de substrato foram observados para biofilme formado em velocidade mais baixa. Como referência, na Tabela II.3 são apresentadas as velocidades usadas em alguns dos trabalhos publicados em literatura.

Tabela II.3 – Velocidades de escoamento de líquido publicadas em literatura para reatores nos quais o biofilme cresce aderido à superfície de membranas.

Área específica (m ² /m ³)	Densidade de empacotamento (%)	Velocidade (cm/s)	Referência
511	4	2	PANKHANIA et al. (1999)
50	3	5	TERADA et al. (2003)
447	3	5	BRINDLE, et al. (1999)
447	3,1	10	BRINDLE e STEPHENSON (1997)
185	1,3	10	BRINDLE et al.(1997)

O suprimento de oxigênio e a velocidade de recirculação de efluente no módulo estão relacionados ao consumo de energia para a operação do biorreator e conseqüentemente

ao custo operacional. PANKHANIA et al. (1999) avaliaram o efeito da velocidade de recirculação do efluente na eficiência do biorreator, em condições de mistura completa e de escoamento empistonado. Na condição de mistura completa, a eficiência máxima de 89% foi alcançada para carga volumétrica de 24,5 kgDQO/m³.d na alimentação e velocidade de recirculação igual a 2 cm/s. Na condição de escoamento empistonado, correspondente a alimentação do efluente sem recirculação pelo módulo, a eficiência máxima de 86% foi alcançada para carga volumétrica de 5,8 kgDQO/m³.d na alimentação. Os autores atribuíram a menor capacidade de remoção de carga orgânica na condição de escoamento empistonado à limitação de transferência de massa do substrato no biofilme. Em trabalho similar, BRINDLE et al. (1999) obtiveram 81% de remoção de DQO para a carga de 27 kgDQO/m³.d durante operação de um biorreator em condição de escoamento empistonado. Nos dois trabalhos foram utilizadas fibras porosas, seladas na ponta, pressurizadas com oxigênio puro.

BELYAVEV et al. (2003) e SEMMENS (2003) estimaram a potência necessária para o escoamento do ar pelas fibras pela Equação (II.51).

$$P = \frac{Q}{\eta} \frac{k}{1-k} RT \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \quad (\text{II.51})$$

Onde:

P = potência,

Q = vazão mássica de ar na saída do soprador ou do compressor,

k = 1,4, para o ar

R = constante dos gases, 8,314 J/gmol K

T = temperatura ambiente,

P₁ = pressão na entrada do compressor,

P₂ = pressão na saída do compressor,

η = eficiência do soprador ou do compressor (entre 0,7 e 0,8).

A mesma equação é usada para calcular a potência necessária para o suprimento de oxigênio através de difusores poroso. Neste caso, a eficiência de transferência de oxigênio é função do nível de líquido no biorreator.

A transferência de oxigênio através de membranas é ajustada pela pressão média na alimentação que é função da pressão na entrada e da perda de carga no biorreator. A vazão de escoamento de ar pelas fibras é função da perda de carga no módulo. A potência requerida para a transferência do oxigênio através da membrana pode ser reduzida através da redução da vazão e da pressão de operação em relação aos sistemas de ar difuso.

Quanto maior a resistência da membrana à transferência de oxigênio, maior a pressão de operação e maior a potência requerida para o sistema de suprimento de ar. A resistência à transferência de oxigênio através de membranas porosas é desprezível. Entretanto, a obstrução dos poros por óleos e graxas ou pela própria água, quando em presença de surfactantes, praticamente interrompe a transferência de oxigênio (VOSS et al. 1999, SEMMENS, 2003).

A camada superficial densa das membranas compostas impede a obstrução dos poros. No entanto, ela representa uma resistência adicional à transferência de massa. Outro problema decorrente da utilização de membranas compostas é a fraca adesão do biofilme na superfície densa que facilita seu descolamento e reduz a eficiência do biorreator.

Para avaliar possibilidade de utilização de membranas compostas como suporte para crescimento de biofilmes em reatores para tratamento secundário de efluentes, membranas desenvolvidas para separação de ar foram pesquisadas para desenvolvimento deste trabalho. A vantagem do aumento da concentração de oxigênio no permeado, não citada em literatura, e desvantagens como a fraca adesão do biofilme e a resistência adicional à transferência de massa foram examinadas em aparatos experimentais descritos a seguir.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

Seguindo as etapas de realização do trabalho, primeiramente são apresentados os critérios usados para caracterização e seleção da membrana e uma breve descrição da montagem dos módulos.

Antes da operação como um biorreator, o módulo foi operado como um permeador e posteriormente como um contactor gás/líquido. Nestas etapas, as capacidades de enriquecimento do ar e de dissolução de oxigênio em água foram avaliadas, respectivamente. As condições experimentais e as variáveis, controladas e medidas, em cada etapa da avaliação do módulo foram descritas separadamente.

III.1. CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA

Como um dos objetivos do trabalho é aumentar a concentração do oxigênio no ar transferido para o biofilme, duas fibras compostas, hidrofóbicas, fabricadas para separação de ar, foram avaliadas. As características das fibras identificadas como M4 e M8, fornecidas pela Innovative Membrane Systems (IMS), são apresentadas na Tabela III.1.

As permeabilidades ao oxigênio e ao nitrogênio puros foram determinadas em amostras de aproximadamente 20 cm de fibra, através da medida de vazão de permeado em função da pressão transmembrana. De acordo com a Equação (II.5), traçando o gráfico do fluxo em função da pressão transmembrana, a permeabilidade pode ser calculada através do coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais.

Como a rugosidade na superfície da membrana favorece a adesão do biofilme, imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foram feitas para observação das fibras. Para não danificar a seção das fibras, as amostras foram fraturadas após congelamento com nitrogênio líquido. Para observação no Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 5300, as amostras fixadas em peças apropriadas foram cobertas por uma fina camada de ouro no metalizador ION-SPUTTERING IFC 1500 –JEOL.

Finalmente, para verificar a capacidade de adesão de biofilme, pedaços das fibras foram mergulhados em um becher contendo efluente sanitário sob aeração.

Tabela III.1 - Características das membranas avaliadas.

Membrana	Suporte Poroso/Camada Superficial Densa	Diâmetro externo d_e (μm)	Diâmetro Interno d_i (μm)	Espessura ϵ (μm)
M4	Polissulfona/Silicone	587	312	137,5
M8	Polietersulfona/Teflon	714	409	152,5

Por apresentar maior permeabilidade e maior fator de separação ideal, a membrana M8 foi escolhida para desenvolvimento do trabalho.

III.2. MONTAGEM DOS MÓDULOS

A membrana M8 foi desenvolvida para produção de nitrogênio em permeadores comerciais cuja configuração é inapropriada para a aplicação em biorreatores, principalmente devido à alta densidade de empacotamento.

Para operação como biorreator, o módulo foi concebido com fibras espaçadas para que toda a área de membrana estivesse livre para a adesão do biofilme.

Os módulos apresentados na Figura III.1 foram montados com tubos de acrílico e conexões de PVC e identificados pelo número de fibras. O módulo M8-18, com 18 fibras, foi montado com conexões de $\frac{1}{2}$ ". O módulo M8-59, com 59 fibras, foi montado com conexões de 1" e o módulo M8-87, com 87 fibras foi montado 1 $\frac{1}{2}$ ".

A baixa densidade de empacotamento e o espaçamento entre as fibras foram os principais requisitos para a configuração desenvolvida visando o crescimento do biofilme entre as fibras.



Figura III.1 - Módulos M8-18 e M8-87 construídos para o desenvolvimento do trabalho.

Para a entrada e a saída de líquido da carcaça, conexões tipo Tê foram roscadas nas extremidades dos tubos de acrílico. As fibras foram coladas em Nipples roscados nos Tês. Dois pedaços de tela presos a um dos Nipples de PVC foram usados para manter o espaçamento entre as fibras (Figura III.2).



Figura III.2 - Colagem das fibras em Niple de 1" de PVC .

Para a colagem das fibras no Niple, o espaço vazio deixado entre elas foi preenchido com resina epóxi (Araldite tipo 24 horas), com auxílio de uma seringa. Para evitar a obstrução das fibras com a resina, a extremidade de cada uma foi selada com fogo. Após aproximadamente 3 horas de cura, o excesso de resina foi cortado juntamente com as extremidades seladas das fibras. Na Figura III.3 observa-se a extremidade aberta das fibras após o corte.

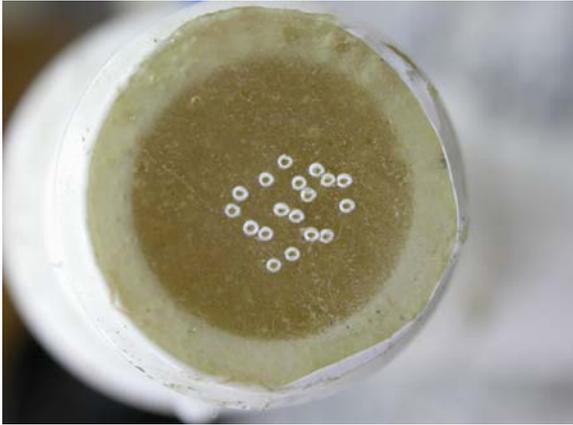


Figura III.3 - Extremidade das fibras - módulo M8-18.

Para que o Niple pudesse ser roscado ao Tê, as fibras presas ao segundo pedaço de tela foram passadas por dentro do módulo (Figura III.4). Para colagem das fibras, a tela foi esticada e presa no segundo Niple. O módulo foi colocado em posição vertical e a resina epóxi (Araldite tipo 24 horas) foi injetada através de seringa pelo Tê. Para manter as fibras esticadas durante a cura da resina e evitar sua coalescência com o escoamento de água pelo módulo, um peso foi usado para tensioná-las. Após a cura, o excesso de resina foi cortado juntamente com a extremidade das fibras.

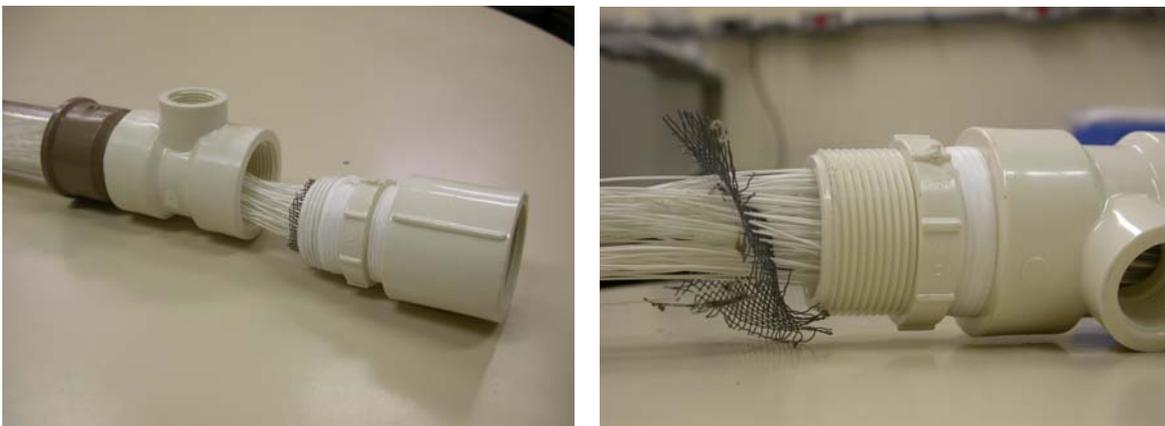


Figura III.4 - Detalhe da montagem do módulo M8-87.

As dimensões das fibras e do tubo de acrílico usadas para calcular as dimensões características dos módulos estão apresentadas na Tabela III.2.

O diâmetro equivalente, D_e , usado no cálculo do número de Reynolds na carcaça, é definido na Equação (III.1).

$$D_e = \frac{4 \left(\frac{\pi D_i^2}{4} - N \frac{\pi d_e^2}{4} \right)}{(\pi D_i + N \pi d_e)} \quad (\text{III.1})$$

Onde:

D_i é o diâmetro interno do tubo de acrílico,

d_e é o diâmetro externo das fibras.

A área específica, a , foi definida na equação (II.34). A área de permeação através da membrana usada para o cálculo do fluxo, A_M , é calculada pela Equação (III.2).

$$A_M = N \pi d_e L \quad (\text{III.2})$$

Onde:

N é o número de fibras

L é o comprimento da fibras.

A área da seção reta do módulo, A_S , usada para o cálculo de velocidade de escoamento de líquido pela carcaça, é definida pela Equação (III.3).

$$A_S = \frac{\pi D_i^2}{4} - N \frac{\pi d_e^2}{4} \quad (\text{III.3})$$

A *densidade de empacotamento*, definida como o percentual da área da seção reta do tubo ocupado pelas fibras, é calculada pela Equação (III.4).

$$\text{Densidade de Empacotamento} = \frac{N \frac{\pi d_e^2}{4}}{\frac{\pi D_i^2}{4}} = \frac{N d_e^2}{D_i^2} \quad (\text{III.4})$$

Tabela III.2- Características dos módulos construídos para o desenvolvimento do trabalho .

Módulo	N	L (cm)	D _i (cm)	D _e (cm)	a (cm ² /cm ³)	A _M (cm ²)	A _S (cm ²)	Densidade Empacotamento (%)
M8-18	18	55	1,53	0,80	2,28	223	1,77	3,9
M8-59	59	39	2,58	0,94	2,65	516	4,99	4,5
M8-87	87	68	3,90	1,46	1,68	1327	11,6	2,9

O controle da fabricação do módulo foi feito através da medição da permeabilidade ao oxigênio e ao nitrogênio puros e da determinação do fator de separação oxigênio/nitrogênio.

As medidas da permeabilidade dos gases puros foram realizadas com a saída de gás e a entrada de líquido fechadas. Desta forma, o gás alimentado pelas fibras é forçado a permear pela membrana e sair pela conexão na carcaça identificada na Figura III.1 como saída de líquido. A pressão interna das fibras foi medida em manômetro e a vazão de gás permeado em um bolhômetro.

A confirmação dos valores observados para a fibra indicaram que não havia defeitos como fibras partidas e rachaduras na resina.

III.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MÓDULOS

Segundo o Modelo das Resistências em Série, existem três resistências à transferência de oxigênio para o biofilme: a da camada limite gasosa na superfície interna, a da membrana composta e a da camada limite líquida na superfície externa. A resistência da camada limite líquida na superfície externa da membrana é modificada pelo biofilme que consome o oxigênio transferido. Para que a transferência através da membrana pudesse ser ajustada ao consumo de oxigênio pelo biofilme julgou-se importante o conhecimento do desempenho do módulo como permeador para concentração do

oxigênio e como contactor gás/líquido para a dissolução do oxigênio permeado em água.

Primeiramente a capacidade de enriquecimento do permeado com oxigênio foi avaliada em algumas condições de pressão e de vazão de ar dentro das fibras. Nesta fase de operação como um permeador espera-se que a principal resistência à transferência de oxigênio seja exercida pela membrana.

Em seguida, a capacidade de transferência de oxigênio para água e a resistência da camada limite líquida foram avaliadas em função da pressão parcial de oxigênio dentro das fibras e da velocidade da água na carcaça.

Os resultados obtidos foram usados como base para operação e para avaliação da transferência de massa para o biofilme.

III.3.1. Permeador para Separação Oxigênio/Nitrogênio

Ao pressurizar as fibras com ar, mantendo a saída fechada, tanto o oxigênio, quanto o nitrogênio são forçados a permear pela membrana. Nesta condição, a composição do permeado é a mesma da alimentação.

Ao abrir a saída de gás, o equilíbrio entre os componentes é estabelecido dentro das fibras e a concentração do componente mais permeável, neste caso o oxigênio, aumenta no permeado. Com o objetivo de aumentar a concentração de oxigênio no permeado, o fluxo, o fator de separação e a recuperação foram avaliados em função da pressão de alimentação e da velocidade de escoamento do ar.

III.3.1.1. Aparato Experimental

O desempenho dos módulos quanto à capacidade de enriquecimento do permeado com o oxigênio foi avaliado no esquema experimental apresentado na Figura III.5.

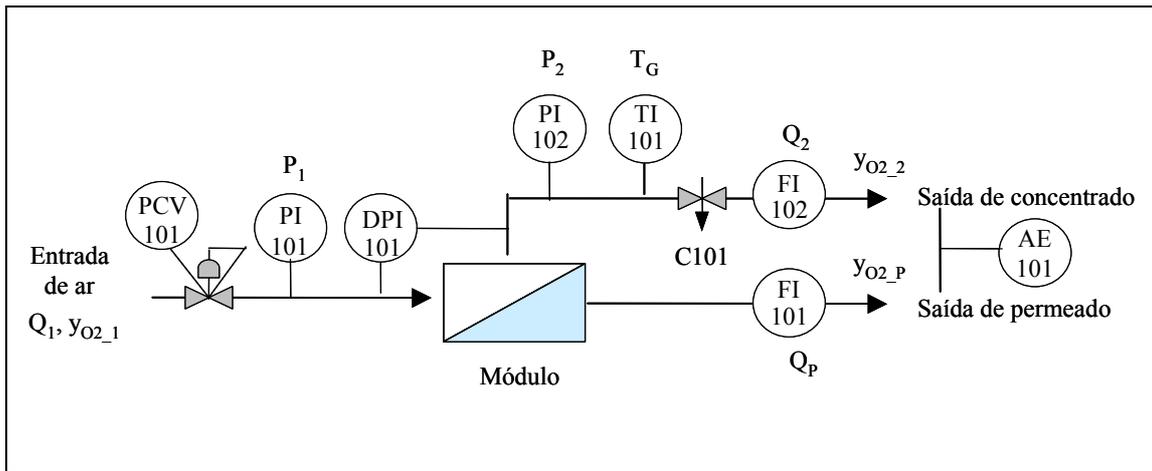


Figura III.5 - Aparato experimental usado para avaliação dos módulos como permeadores para concentração de oxigênio.

As pressões na entrada do módulo e na saída de concentrado foram lidas nos manômetros PI-101 e PI-102, respectivamente. O transmissor de pressão diferencial DPI-101 (SMAR, escala 0-5000 mmH₂O) foi usado para medir pressões na entrada, na saída e o diferencial entre esses dois pontos.

O analisador de oxigênio AE-101 (Servomex, modelo 1175) foi usado para medir a concentração de oxigênio no concentrado e no permeado. As medições das vazões de concentrado (FI-101) e de permeado (FI-102) foram feitas por rotâmetros e por bolômetros, dependendo da faixa. A válvula micrométrica C101 permitiu controlar a pressão de saída do ar concentrado em nitrogênio. A válvula reguladora de pressão (PCV-101), instalada na central de gases do laboratório, manteve a pressão na entrada do módulo constante.

III.3.1.2. Variáveis

As variáveis controladas durante a avaliação do módulo como permeador foram:

- Pressão na entrada do módulo, P_1 , através da válvula reguladora de pressão PCV-101;
- Pressão na saída de concentrado, P_2 , através da válvula micrométrica C101;

As variáveis medidas durante a avaliação do módulo como permeador foram:

- Vazão volumétrica de permeado Q_p , através do rotâmetro FI-101;

- Vazão volumétrica de concentrado, Q_2 , através do rotâmetro FI-102;
- Temperatura do ar, T_G , através do sensor TI-101;
- Fração molar de oxigênio na entrada do módulo, $y_{O_2_1}$, através do analisador de oxigênio AE-101;
- Fração molar de oxigênio no permeado, $y_{O_2_P}$, através do analisador de oxigênio AE-101;
- Fração molar de oxigênio no concentrado, $y_{O_2_2}$, através do analisador de oxigênio AE-101;

As vazões e as frações molares de oxigênio no concentrado e no permeado foram avaliadas em duas condições:

- 1) Pressão na entrada do módulo constante e pressão na saída de concentrado variável.
- 2) Pressão na saída de concentrado constante e pressão na entrada do módulo variável.

Em ambas, a pressão total na saída de permeado foi mantida igual à pressão atmosférica.

A vazão volumétrica na entrada do módulo, Q_1 , foi calculada através do balanço de massa, conforme Equação (III.5).

$$Q_1 P_1 y_{O_2_1} = Q_2 P_2 y_{O_2_2} + Q_p P_p y_{O_2_P} \quad (\text{III.5})$$

A velocidade média de escoamento de ar dentro das fibras foi calculada utilizando a média aritmética das vazões medidas na entrada e na saída do módulo, conforme Equação (III.6).

$$v_G = \frac{\frac{Q_1 + Q_2}{2}}{\frac{N \pi d_1^2}{4}} \quad (\text{III.6})$$

O fluxo de oxigênio, nas condições normais de temperatura e pressão (273 K, 101325 Pa), foi calculado a partir da vazão de permeado e da área do módulo, pela Equação (III.7).

$$J_{O_2} \text{ (Nm}^3\text{/m}^2\text{.s)} = \frac{Q_p \cdot y_{O_2_P}}{A_M} \frac{273}{T_G} \quad (\text{III.7})$$

onde A_M é a área de permeação através da membrana (Tabela III.2).

A pressão total, P_A , e parcial de oxigênio, $p_{O_2_A}$, na alimentação são definidas nas Equações (III.8) e (III.9) como as médias aritméticas das pressões totais e parciais na entrada e na saída do módulo.

$$P_A = \frac{P_1 + P_2}{2} \quad (\text{III.8})$$

$$p_{O_2_A} = \frac{P_1 y_{O_2_1} + P_2 y_{O_2_2}}{2} \quad (\text{III.9})$$

A fração molar de oxigênio na alimentação foi calculada pela Equação (III.10).

$$y_{O_2_A} = \frac{p_{O_2_A}}{P_A} \quad (\text{III.10})$$

O diferencial de pressão parcial de oxigênio transmembrana foi definido como

$$P_{O_2_Transmembrana} = P_A y_{O_2_A} - P_P y_{O_2_P} \quad (\text{III.11})$$

A recuperação, definida na Equação (II.12), e o fator de separação, definido na equação (II.6), foram calculados segundo as Equações (III.12) e (III.13).

$$Y = \frac{Q_P P_P y_{O_2_P}}{Q_1 P_1 y_{O_2_1}} \quad (\text{III.12})$$

$$\alpha = \frac{\frac{y_{O_2_P}}{(1-y_{O_2_P})}}{\frac{y_{O_2_A}}{(1-y_{O_2_A})}} \quad (\text{III.13})$$

III.3.2. Contactor para Dissolução de Oxigênio em Água

A resistência da camada limite líquida controla a transferência de massa através de membranas porosas em contactores gás/líquido. O diferencial de pressão entre as fases separadas pela membrana deve ser controlado para que a água não entre nos poros ou o gás borbulhe no líquido. As membranas compostas não apresentam os problemas operacionais das membranas porosas, já que a camada superficial densa não permite o contato direto entre as fases. Entretanto, a camada densa pode representar a principal resistência à transferência de massa.

III.3.2.1. Aparato experimental

As resistências envolvidas na transferência de oxigênio para água e o efeito das condições hidrodinâmicas foram avaliados para diferentes condições de pressão parcial de oxigênio no interior das fibras e de velocidade de água na carcaça no aparato experimental esquematizado na Figura III.6.

Os módulos foram fixados na posição vertical. A recirculação de água foi realizada através de uma bomba Netzsch tipo deslocamento positivo, modelo NMP05B06S12B, com inversor de frequência para controle de vazão.

Oxigênio puro e ar foram usados como fonte de oxigênio. As pressões do gás na entrada e na saída do módulo foram medidas em manômetros. Os testes foram realizados com a saída de concentrado aberta, isto é, com escoamento de ar ou de oxigênio puro no interior das fibras. A válvula micrométrica C101 permitiu controlar a pressão na saída de concentrado do módulo. As medições da vazão de gás foram feitas por rotâmetros ou bolhômetros (FI-101), dependendo da faixa.

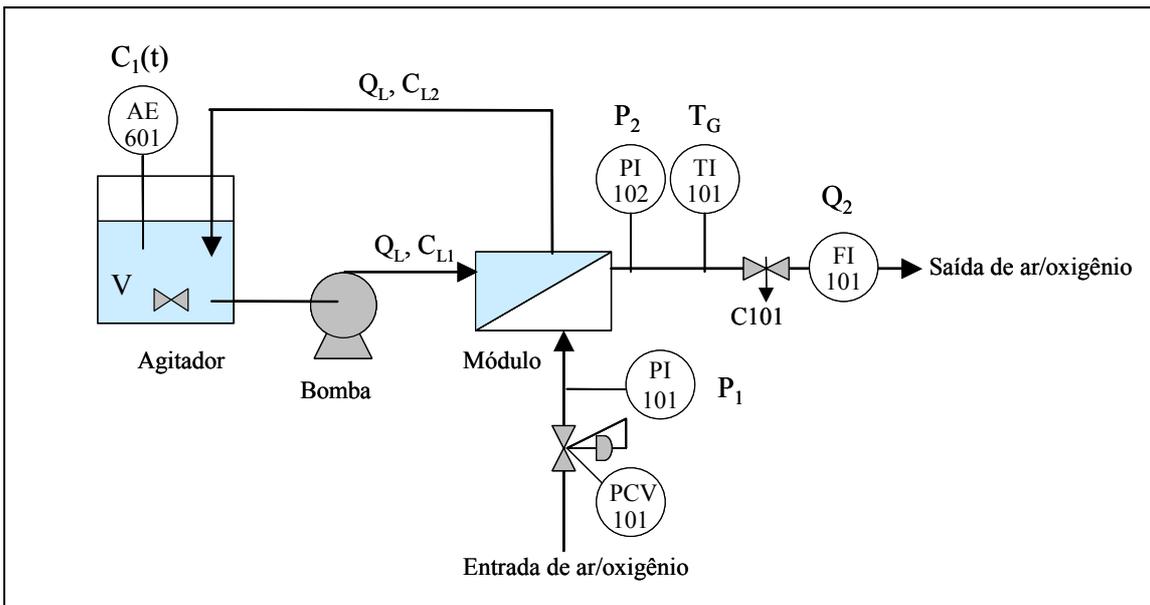


Figura III.6- Aparato experimental usado para avaliação da dissolução do oxigênio na água durante operação dos módulos como contactores gás/líquido.

A variação da concentração de oxigênio dissolvido com o tempo foi acompanhada continuamente por um sensor (AE-601) instalado no reservatório. O próprio agitador acoplado ao sensor foi suficiente para garantir a mistura. A concentração inicial de oxigênio dissolvido menor do que 1 mg/L foi conseguida através de borbulamento de nitrogênio na água.

III.3.2.2. Variáveis

As variáveis controladas durante os experimentos para avaliação do módulo como contactor gás/líquido foram: pressão na entrada do módulo, P_1 , através da válvula reguladora de pressão PCV-101;

- Pressão na saída de concentrado, P_2 , através da válvula micrométrica C101;
- Vazão de água, Q_L , através do inversor de frequência;

As variáveis medidas durante os experimentos para avaliação do módulo como contactor gás/líquido foram:

- Volume de água no reservatório, V ;
- Temperatura da água, T_L , através do sensor de oxigênio dissolvido (AE-601);
- Vazão de concentrado, Q_2 , através do rotâmetro FI-101;

- Concentração de oxigênio dissolvido, $C_{L1}(t)$, através do sensor de oxigênio dissolvido (AE-601) e de um cronômetro;

III.3.2.3. Determinação do Coeficiente Global de Transferência de Massa

O coeficiente global de transferência de massa foi determinado em cada condição experimental segundo o modelo proposto no item II.4.3. Rescrevendo a Equação (II.42), obtêm-se a Equação (III.14).

$$\ln [c_{O_2,L}^* - c_{L1}(t)] = \ln [c_{O_2,L}^* - c_{L1}(0)] - \frac{Q}{V} \left[1 - \exp\left(\frac{-K_L a L}{v_L}\right) \right] t \quad (\text{III.14})$$

Onde:

$c_{O_2,L}^* - c_{L1}(t)$ é a força motriz para a transferência do oxigênio da fase gasosa para a fase líquida, isto é, para a dissolução do oxigênio na água,

$c_{O_2,L}^*$ é a concentração de oxigênio dissolvido na água em equilíbrio com o ar na alimentação, definida na Equação (III.15).

$$c_{O_2,L}^* (\text{mg/L}) = \frac{32000}{18} x_{O_2,L} \rho_L \quad (\text{III.15})$$

Onde $x_{O_2,L}$ é a fração molar de oxigênio dissolvido na água calculada pela Lei de Henry, segundo Equação (III.16).

$$x_{O_2,L} = \frac{y_{O_2,1} P_A}{H_{O_2}} \quad (\text{III.16})$$

Onde:

P_A é a pressão total de alimentação da fase gasosa, definida na Equação (III.8) como a média aritmética das pressões na entrada e na saída do módulo,

H_{O_2} é a constante de Henry estimada pelo modelo sugerido por RETTICH et al. (2000) apresentado na Equação (III.17).

$$\ln H_{O_2} [\text{Pa}] = 4,98946 + \frac{5742,622}{T} - \frac{1070683}{T^2} \quad (\text{III.17})$$

Onde T é a temperatura em Kelvin.

Ajustando a Equação (III.14) aos pontos experimentais, o coeficiente global de transferência de massa é estimado pela Equação (III.18).

$$K_L = -\frac{v_L}{aL} \ln \left(1 - m \frac{V}{Q} \right) \quad (\text{III.18})$$

Onde m é o coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais pelo método dos Mínimos Quadrados. Um exemplo típico de gráfico é mostrado na Figura III.7.

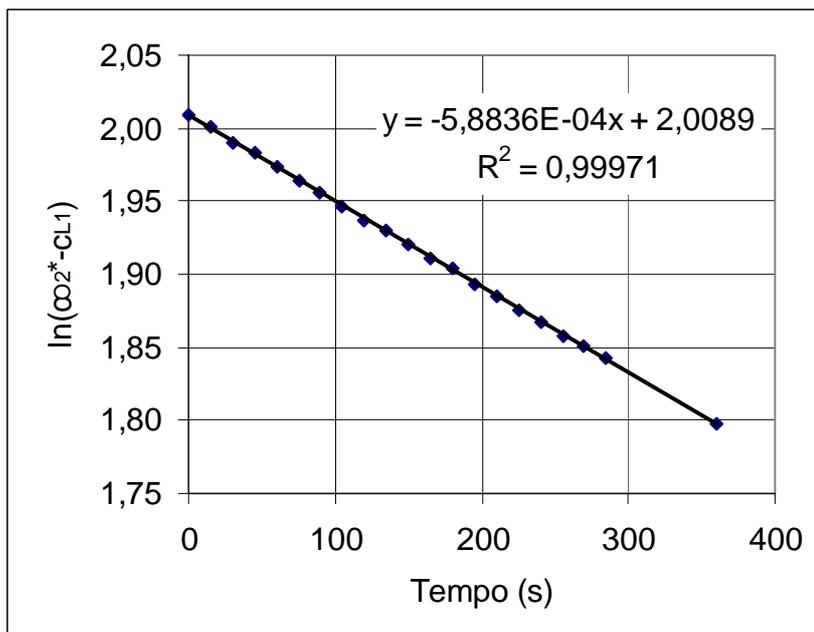


Figura III.7 - Gráfico para determinação do coeficiente de transferência de massa.

A taxa de transferência de oxigênio para a água, corrigida para as condições padrão, foi calculada pela Equação (II.49). Transformando-a em taxa volumétrica nas condições normais de temperatura e pressão e dividindo-se pela área de membrana, calcula-se a parcela do fluxo de oxigênio através da membrana que seria dissolvido na água, conforme Equação (III.19).

$$J_{O_2}^* \left[\text{Nm}^3/\text{m}^2\text{s} \right] = \frac{N_{O_2 20} V}{A_M} \frac{RT}{P \text{ Mol}} \quad (\text{III.19})$$

Para expressar os resultados através da correlação empírica, definida na Equação II.38 para o escoamento da água na carcaça, a densidade, a viscosidade e o coeficiente de difusão do oxigênio na água à 20°C, usados nos cálculos dos números adimensionais, estão listados na Tabela III.3.

Tabela III.3- Características da água à 20°C (REID et al. 1977)

Massa específica, ρ	998,2 kg/m³
Viscosidade, μ	1,016E-03 Pa.s
Coeficiente de difusão do oxigênio na água, D_{O_2, H_2O}	1,986E-09 m ² /s

III.4. BIORREATOR PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE SANITÁRIO

Após a avaliação dos módulos como permeadores para separação oxigênio/nitrogênio e como contactores gás/líquido para dissolução de oxigênio em água, somente o módulo M8-87 foi avaliado como um biorreator aeróbio contínuo para remoção de carga orgânica de efluente sanitário.

Para a manutenção da atividade biológica, a matéria orgânica e o oxigênio são consumidos pelo biofilme aderido à superfície da membrana. A taxa de transferência de oxigênio deve ser maior ou igual a taxa de consumo pelo biofilme para garantir a remoção da matéria orgânica.

Durante a operação do biorreator, a eficiência da remoção de matéria orgânica e a capacidade de transferência de oxigênio através da membrana foram investigadas simultaneamente. A remoção de matéria orgânica foi avaliada através de variáveis medidas na fase líquida enquanto que a transferência de oxigênio foi avaliada através das variáveis medidas na fase gasosa. As metodologias empregadas estão descritas a seguir juntamente com a apresentação do esquema experimental, cuja foto pode ser observada na Figura III.8.

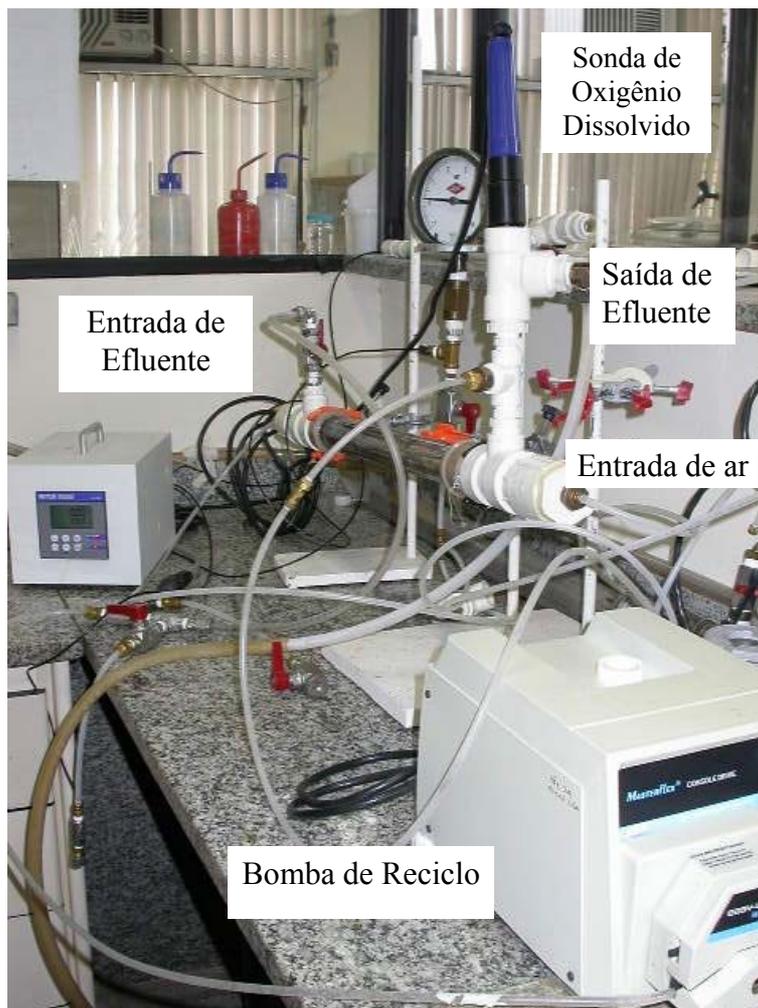


Figura III.8 - Aparato experimental para avaliação do desempenho do Biorreator.

III.4.1. Remoção de matéria orgânica

O desempenho do biorreator foi estudado em valores crescentes de carga orgânica e decrescentes de tempo de residência.

Para minimizar flutuações na composição do efluente bruto, os testes foram realizados com efluente sintético cuja composição é apresentada na Tabela III.4. Sabendo-se que a DQO do efluente sintético bruto é aproximadamente 30.000 mg/L, sempre que necessário, diluições do efluente sintético bruto foram preparadas de acordo com a concentração e a vazão de alimentação. O efluente sintético diluído foi mantido em reservatório pulmão (bombonas) sob refrigeração.

Tabela III.4 - Composição do Efluente Sintético (HOLLER E TRÖSCH, 2001)

Reagente	Concentração (g/L)
Extrato de Carne	16
Peptona	11
Uréia	3
K ₂ HPO ₄	2,8
NaCl	0,7
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,4
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,2

A inoculação do biorreator foi feita através da alimentação com lodo do tanque de aeração da Estação de Tratamento de Efluente sanitário do Centro Empresarial Barrashopping, durante uma semana. Na segunda semana, o biorreator foi alimentado com o efluente sanitário da mesma Estação de Tratamento de Efluentes após tratamento secundário cujas principais características são apresentadas na Tabela III.5. A partir da terceira semana, o biorreator passou a ser alimentado com o efluente sanitário sintético.

Tabela III.5 - Principais características do efluente sanitário usado para inoculação do biorreator.

Parâmetro	Concentração (mg/L)
DQO	365
Óleos e Graxas	26
Resíduo Não Filtrável Total	36
Nitrogênio Amoniacal	56,5

III.4.1.1. Aparato experimental

Um esquema do aparato experimental montado para verificação do desempenho do biorreator quanto à remoção de matéria orgânica e quanto à transferência de oxigênio está ilustrado na Figura III.9. Para facilitar o entendimento da metodologia empregada para o estudo da remoção de matéria orgânica, o caminho percorrido pela fase líquida está representado em destaque.

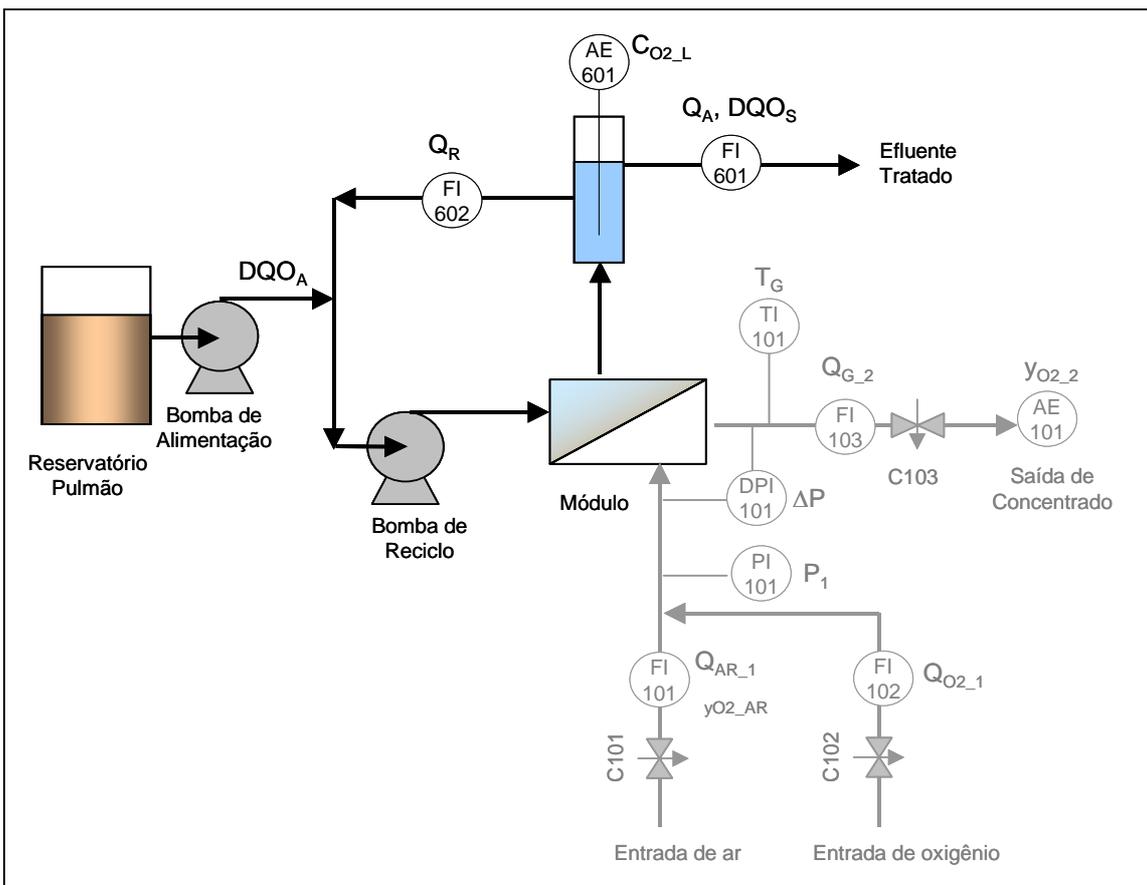


Figura III.9 – Aparato experimental usado para avaliação da remoção da matéria orgânica do efluente sanitário sintético durante operação do módulo M8-87 como um biorreator.

A alimentação do sistema foi feita por uma bomba dosadora (Milton Roy A751-393 SI) com vazão ajustada de acordo com as condições do teste. A velocidade de escoamento de efluente no módulo foi suprida pela Bomba de Reciclo (Peristáltica Masterflex Easy Load Modelo 7521-40).

O módulo foi instalado na posição horizontal, com a saída voltada para cima para facilitar a saída do nitrogênio não consumido pelo biofilme. Um Tê na saída do módulo foi usado como ponto para inserção da sonda de oxigênio dissolvido.

A vazão de alimentação de efluente sintético e de reciclo foram medidas usando provetas graduadas e um cronômetro. Como a vazão de alimentação é igual a vazão de saída, as medições foram feitas na saída de efluente tratado com uma proveta graduada de 100 mL. A vazão de reciclo foi medida abrindo-se o anel de reciclo no ponto

indicado como FI-602. A mangueira de sucção da bomba de reciclo foi imersa em um becher contendo o efluente tratado e o tempo para enchimento de uma proveta de 250 mL foi medido através do cronômetro. Para cada ponto foram realizadas 3 medições de vazão.

III.4.1.2. Variáveis

As variáveis controladas para avaliação da remoção de matéria orgânica durante a operação do módulo M8-87 como um biorreator foram:

- Vazão de alimentação do efluente, Q_A , através da bomba dosadora;
- Vazão de reciclo de efluente, Q_R , através da bomba Masterflex;
- DQO da alimentação, DQO_A , através da diluição do efluente sintético bruto;

As variáveis medidas para avaliação da remoção de matéria orgânica durante a operação do módulo M8-87 como biorreator foram:

- Concentração de oxigênio dissolvido, $C_{O_2_L}$, através do sensor de oxigênio dissolvido AE-601;
- DQO do efluente tratado, DQO_S , segundo procedimento do espectrofotômetro HACH DR 2000;
- Turbidez do efluente tratado, através do turbidímetro Policontrol AP-2000;
- Concentração de Sólidos Suspensos Totais, SST, segundo procedimento do Standard Methods (APHA, 1998).

O biofilme desprendido durante a operação do biorreator foi observado em microscópio óptico com iluminação com contraste de fases, Hund-Wetzlar, modelo H-500.

III.4.2. Transferência de oxigênio

Como em biorreatores aeróbios a transferência de oxigênio para o líquido tem que ser compatível com a atividade biológica, sempre que as condições de alimentação do efluente foram alteradas, também foram alteradas a pressão parcial do oxigênio e a vazão de ar dentro das fibras para suprir o oxigênio necessário à remoção da matéria orgânica.

III.4.2.1. Aparato experimental

O esquema do aparato experimental é o mesmo apresentado na Figura III.9. Entretanto, para facilitar a compreensão da metodologia empregada, o caminho percorrido pela fase gasosa está em destaque.

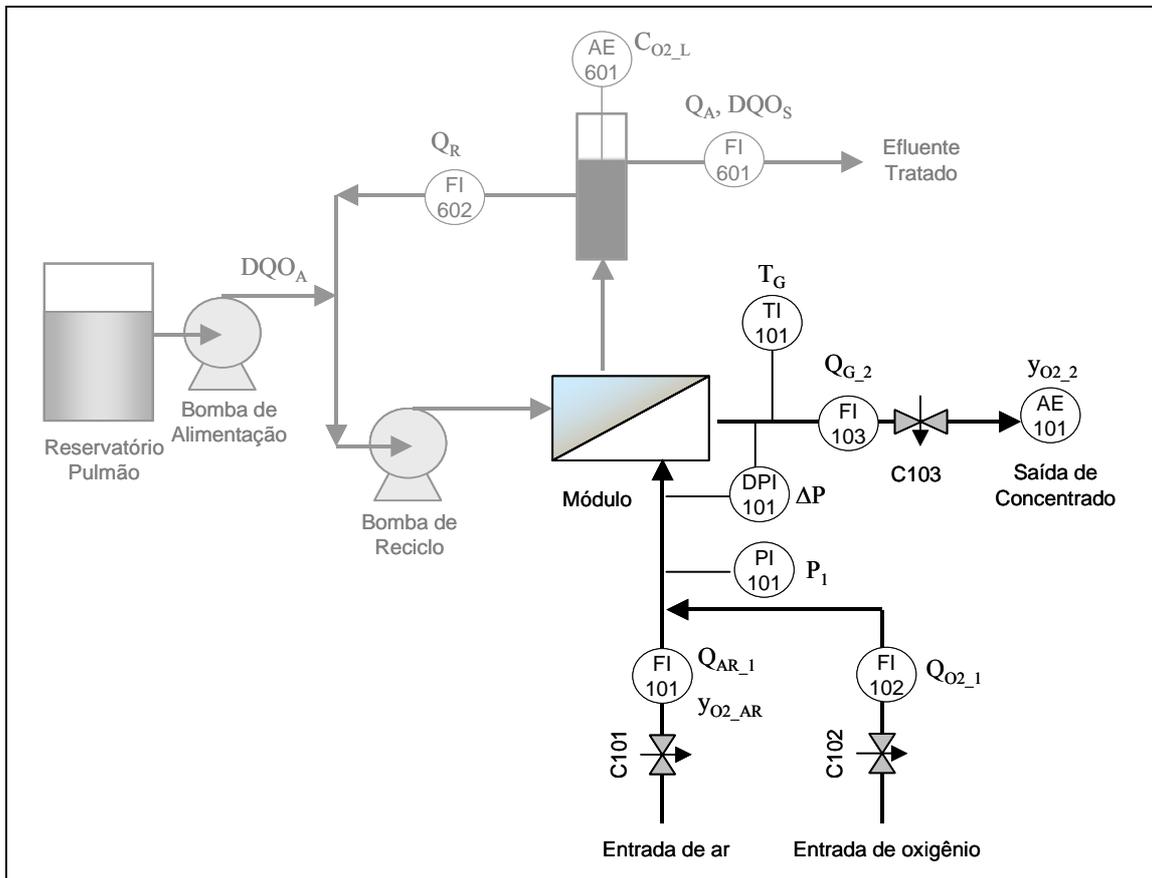


Figura III.10 - Aparato experimental usado para avaliação da transferência de oxigênio durante operação do módulo M8-87 como biorreator.

A pressão e a vazão de escoamento de ar dentro das fibras foram ajustadas através das válvulas agulha C101, C102 e C103, localizadas nas linhas de entrada e de saída do módulo. A pressão total na entrada, indicada no manômetro PI-101, e a pressão diferencial, indicada no DPI-101 (SMAR, escala 0-5000 mmH₂O), foram usadas para calcular a pressão total na saída do módulo.

III.4.2.2. Variáveis

As variáveis controladas para avaliação da transferência de oxigênio durante a operação do módulo M8-87 como biorreator foram:

- Pressão na entrada do módulo, P_1 , através das válvulas agulha C101 e C102 nas linhas de entrada de ar e de oxigênio puro, respectivamente;
- Vazão de ar na entrada do módulo, Q_{AR_1} , através da válvula agulha C101;
- Vazão de oxigênio na entrada do módulo, Q_{O2_1} , através da válvula agulha C102;
- Vazão de gás na saída do módulo, Q_{G_2} , através da válvula agulha C103;

As variáveis medidas para avaliação da transferência de oxigênio durante a operação do módulo M8-87 como biorreator foram:

Fração molar de oxigênio no ar, y_{O2_AR} , através do medidor de oxigênio AE-601;

Fração molar de oxigênio na saída de concentrado, y_{O2_2} , através do medidor de oxigênio AE-601;

Temperatura do gás, T_G , através do indicador TI-101.

As vazões molares de oxigênio e de nitrogênio na entrada e na saída do módulo foram calculadas pelas Equações (III.20), (III.21), (III.22) e (III.23).

$$n_{O2_1} = \frac{Q_{AR_1} P_1 y_{O2_AR}}{RT} + \frac{Q_{O2_1} P_1}{RT} \quad (III.20)$$

$$n_{O2_2} = \frac{Q_{G_2} P_2 y_{O2_2}}{RT} \quad (III.21)$$

$$n_{N2_1} = \frac{Q_{AR_1} P_1 (1 - y_{O2_AR})}{RT} \quad (III.22)$$

$$n_{N2_2} = \frac{Q_{G_2} P_2 (1 - y_{O2_2})}{RT} \quad (III.23)$$

As vazões molares de oxigênio e de nitrogênio permeados pela membrana foram calculadas pela diferença entre as vazões de entrada e as de saída, conforme Equações (III.24) e (III.25).

$$n_{O_2_P} = n_{O_2_1} - n_{O_2_2} \quad (\text{III.24})$$

$$n_{N_2_P} = n_{N_2_1} - n_{N_2_2} \quad (\text{III.25})$$

As frações molares de oxigênio e de nitrogênio no permeado foram calculadas pelas Equações (III.26) e (III.27).

$$y_{O_2_1} = \frac{n_{O_2_1}}{n_{O_2_1} + n_{N_2_1}} \quad (\text{III.26})$$

$$y_{O_2_P} = \frac{n_{O_2_P}}{n_{O_2_P} + n_{N_2_P}} \quad (\text{III.27})$$

Nas condições normais de temperatura e pressão (101,325 kPa e 273 K), a vazão volumétrica e o fluxo de oxigênio através da membrana são calculados conforme as Equações (III.28) e (III.29).

$$Q_{O_2_P} = \frac{n_{O_2_P} \cdot 8,314 \cdot 273}{101325} \quad (\text{III.28})$$

$$J_{O_2} = \frac{Q_{O_2_P}}{A_M} \quad (\text{III.29})$$

Escrevendo o fluxo de oxigênio segundo a Equação (II.5), obtêm-se as Equações (III.30) e (III.31).

$$J_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{\delta_M} (P_A y_{O_2_A} - P_P y_{O_2_P}) \quad (\text{III.30})$$

$$J_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{\delta_M} y_{O_2_P} \left(\frac{P_A y_{O_2_A}}{y_{O_2_P}} - P_P \right) \quad (\text{III.31})$$

Conhecendo-se a pressão parcial de oxigênio na alimentação e as frações molares de oxigênio no concentrado e no permeado, pela Equação (III.31) é possível estimar a pressão parcial de oxigênio na interface membrana/biofilme. Traçando-se o fluxo em função de $\frac{P_A y_{O_2_A}}{y_{O_2_P}}$, a pressão total no permeado é estimada através dos coeficientes angular e linear da reta ajustada aos pontos experimentais conforme Equações (III.32), (III.33), (III.34) e (III.35).

$$y = A x + B \quad (\text{III.32})$$

Onde:

$$A = \frac{P_{O_2}}{\delta_M} y_{O_2_P} \quad (\text{III.33})$$

$$B = \frac{P_{O_2}}{\delta_M} y_{O_2_P} P_P \quad (\text{III.34})$$

$$P_P = \frac{B}{A} \quad (\text{III.35})$$

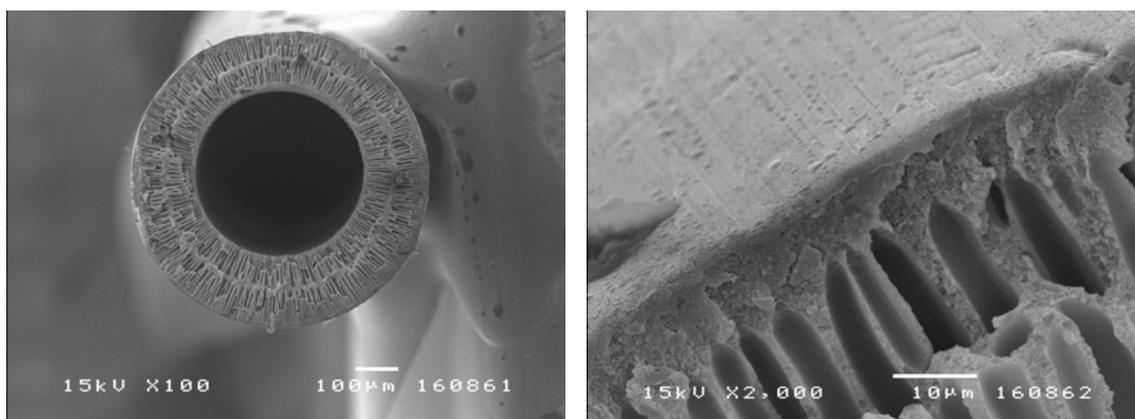
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização da membrana e os resultados obtidos na operação do módulo como permeador e como contactor gás/líquido são apresentados a seguir. O conhecimento adquirido na caracterização das condições operacionais do módulo como permeador e como contactor foram a base para a etapa final de operação do módulo como biorreator. Nesta outra etapa, tanto a transferência de oxigênio através da membrana para o biofilme quanto a eficiência de remoção de carga orgânica foram avaliadas.

IV.1. CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA

Algumas das imagens da fibra M8 obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura são apresentadas na Figuras IV.1 e IV.2.

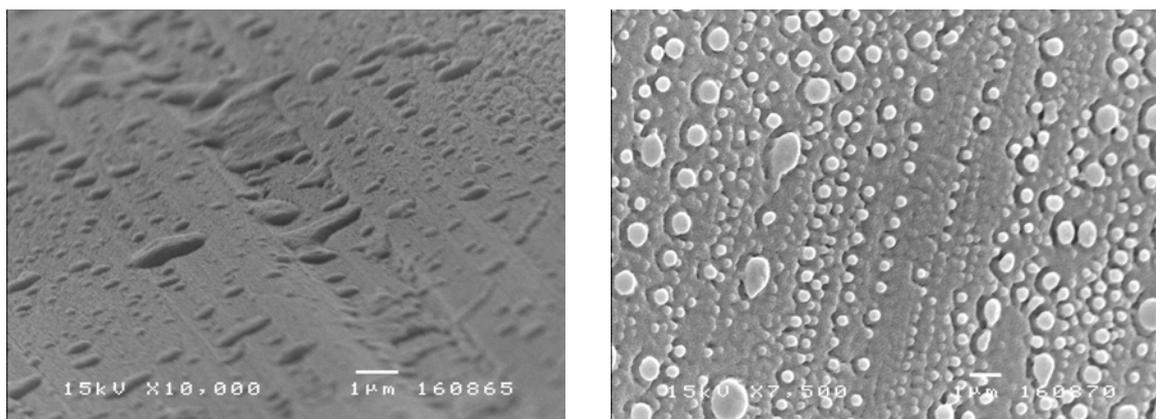
Nas imagens mostradas na Figura IV.1 observa-se que a camada superficial é muito fina, o que favorece a permeação dos gases através da membrana. Nas imagens mostradas nas Figura IV.2 percebe-se que a superfície da camada densa é bastante rugosa, o que favorece a adesão do biofilme.



(a) Vista da seção reta da fibra.

(b) Suporte poroso e superfície densa.

Figura IV.1 - Detalhes da fibra M8 observados em Microscópio Eletrônico de Varredura.



(a) Detalhe da superfície.

(b) Vista superior da superfície.

Figura IV.2 - Detalhes da superfície da fibra M8 em diferentes ângulos observados em Microscópio Eletrônico de Varredura.

A capacidade de adesão do biofilme na superfície da membrana foi confirmada mantendo pedaços da fibra sob aeração em um becher contendo efluente sanitário por aproximadamente uma semana. Como pode ser observado na Figura IV.3, o biofilme cresceu aderido à fibra.



Figura IV.3 – Fotomicrografia do biofilme aderido à fibra – aumento de 100 X.

Confirmada a adesão do biofilme na superfície da membrana, os módulos foram montados e caracterizados quanto à capacidade de separação dos gases do ar e quanto à dissolução do oxigênio em água.

IV.2. PERMEABILIDADE AOS GASES PUROS

Para detectar defeitos de fabricação, a permeabilidade ao oxigênio e ao nitrogênio foram determinadas em todos os módulos. Para o módulo M8-87, também foi determinada a permeabilidade ao gás carbônico. A Figura IV.4 apresenta os resultados.

Dos coeficientes angulares das retas ajustadas aos pontos experimentais, estima-se a permeabilidade da membrana aos gases puros, apresentadas nas Equações (IV.1) a (IV.3).

$$\frac{\Pi_{\text{CO}_2}}{\delta_M} = (1,07 \pm 0,36) \times 10^{-3} \text{ Ncm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} = (8,01 \pm 0,27) \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa} \quad (\text{IV.1})$$

$$\frac{\Pi_{\text{O}_2}}{\delta_M} = (4,91 \pm 0,09) \times 10^{-4} \text{ Ncm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} = (3,68 \pm 0,06) \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa} \quad (\text{IV.2})$$

$$\frac{\Pi_{\text{N}_2}}{\delta_M} = (1,89 \pm 0,03) \times 10^{-4} \text{ Ncm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} = (1,42 \pm 0,03) \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 / \text{Nm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa} \quad (\text{IV.3})$$

O fator de separação ideal, definido como a razão entre as permeabilidades dos componentes puros, foi calculado segundo as Equações (IV.4) e (IV.5).

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}^* = \frac{\Pi_{\text{CO}_2}}{\Pi_{\text{N}_2}} = 5,66 \quad (\text{IV.4})$$

$$\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}^* = \frac{\Pi_{\text{O}_2}}{\Pi_{\text{N}_2}} = 2,60 \quad (\text{IV.5})$$

Embora a molécula de gás carbônico seja maior do que as do oxigênio e do nitrogênio, sua permeabilidade é maior porque sua solubilidade no polímero é maior (MULDER, 1991). Embora o fator de separação esteja na faixa dos reportados em alguns trabalhos, conforme os valores apresentados na Tabela II.2, a alta permeabilidade confere a membrana M8 uma excelente propriedade para transferência de oxigênio em biorreatores.

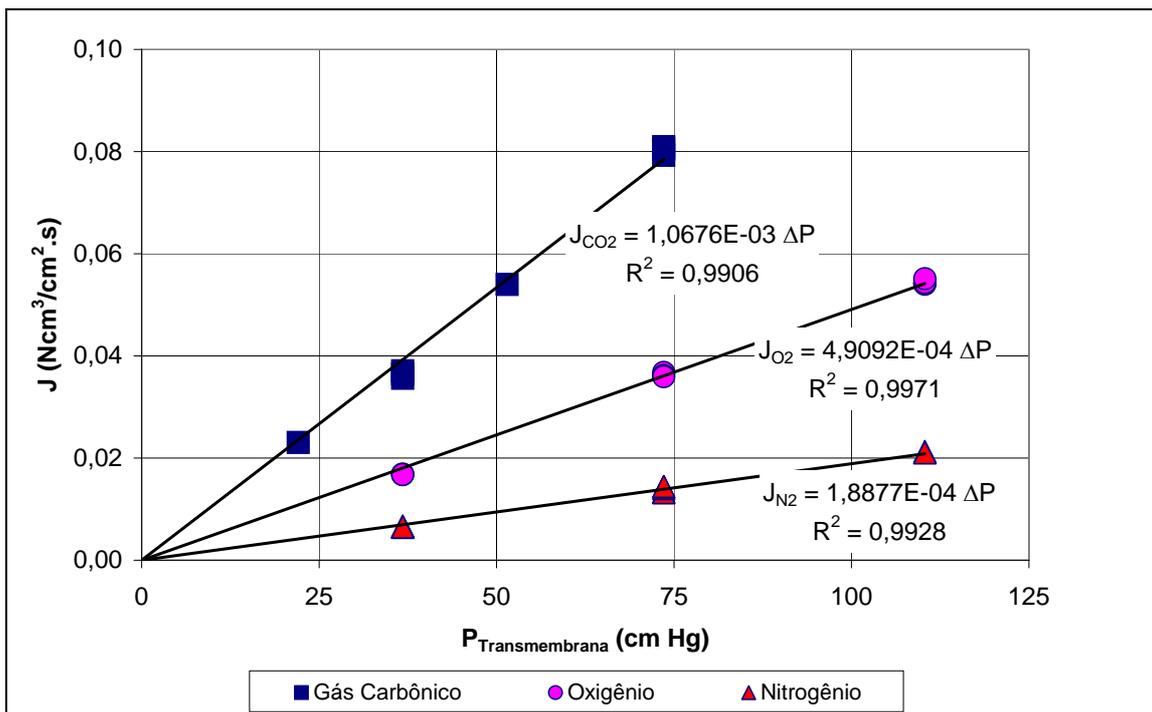


Figura IV.4 - Permeabilidade dos gases puros - módulo M8-87.

IV.3. SEPARAÇÃO OXIGÊNIO/NITROGÊNIO

A operação do módulo como permeador, visando o enriquecimento do permeado com oxigênio, foi avaliada através do comportamento do fluxo, do fator de separação e da recuperação em função da pressão de alimentação e da velocidade de escoamento do ar dentro das fibras.

IV.3.1. Resistência à transferência de massa

O fluxo de oxigênio e do nitrogênio do ar através da membrana foram calculados dividindo-se a vazão correspondente de permeado, medida em cada condição experimental, pela área de membrana, segundo a Equação III.7.

A Figura IV.5 mostra o comportamento linear do fluxo de oxigênio com a pressão transmembrana para os módulos M8-18 e M8-87.

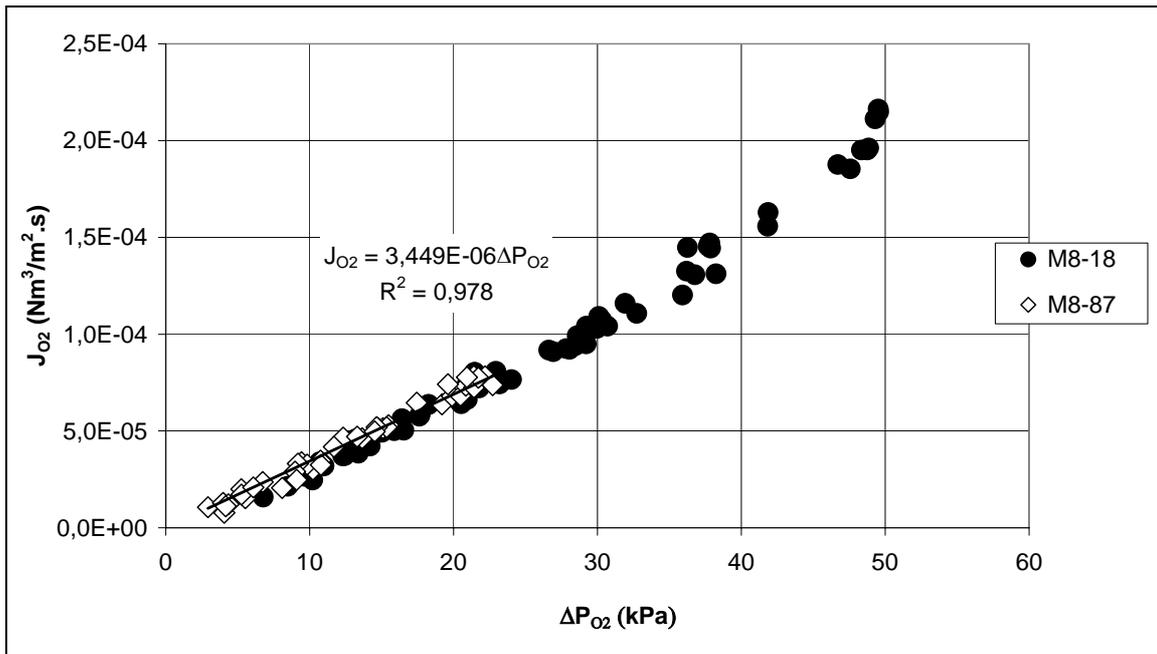


Figura IV.5 - Fluxo de oxigênio em função da pressão transmembrana para os módulos M8-18 e M8-87.

De acordo com a Equação (II.5), representando-se em gráfico o fluxo em função da pressão parcial transmembrana, o coeficiente global de transferência de massa pode ser determinado pelo coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais. Para o módulo M8-87, a expressão do fluxo em função da pressão transmembrana é apresentada na Equação (IV.6).

$$J_{O_2} [\text{Nm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}] = (3,45 \pm 0,07) \times 10^{-6} \Delta P_{O_2} [\text{kPa}] \quad (\text{IV.6})$$

A resistência global à transferência de massa, definida como o inverso do coeficiente global de transferência de massa, K_G , é igual a resistência da membrana, $1/k_M$, somada às resistências das camadas limite na interface membrana/alimentação, $1/k_{G_A}$, e na interface membrana/permeado, $1/k_{G_P}$.

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_{G_A}} + \frac{1}{k_M} + \frac{1}{k_{G_P}} = (2,90 \pm 0,06) \times 10^5 \frac{\text{kPa}}{\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}} \quad (\text{IV.7})$$

A resistência exercida pela membrana à permeação do oxigênio do ar foi calculada pela Equação (IV.8) como o inverso da permeabilidade ao oxigênio puro .

$$\frac{1}{k_M} = \frac{1}{\frac{\Pi_{O_2}}{\delta_M}} = (2,71 \pm 0,05) \times 10^5 \frac{\text{kPa}}{\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}} \quad (\text{IV.8})$$

Diminuindo-se a resistência da membrana da resistência total, estima-se a resistência exercida pelas camadas limite na alimentação e no permeado, conforme Equação (IV.9).

$$\frac{1}{k_{G_A}} + \frac{1}{k_{G_P}} = 1,71 \times 10^4 \frac{\text{kPa}}{\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}} \quad (\text{IV.9})$$

Comparando-se os valores apresentados nas Equações (IV.8) e (IV.9), conclui-se que a membrana é a principal resistência à transferência de massa na operação do módulo como permeador, representando aproximadamente 93% da resistência total.

Fazendo o mesmo para o nitrogênio, na Figura IV.6 observa-se o fluxo calculado para cada condição experimental em função pressão parcial transmembrana. O fluxo de nitrogênio calculado através da permeabilidade da membrana ao nitrogênio puro (Equação IV.3) também está representado no gráfico. Analisando-se o gráfico, percebe-se que o fluxo do nitrogênio do ar é maior do que o estimado a partir da permeabilidade do gás puro, principalmente na faixa de pressão diferencial transmembrana acima de 150 kPa.

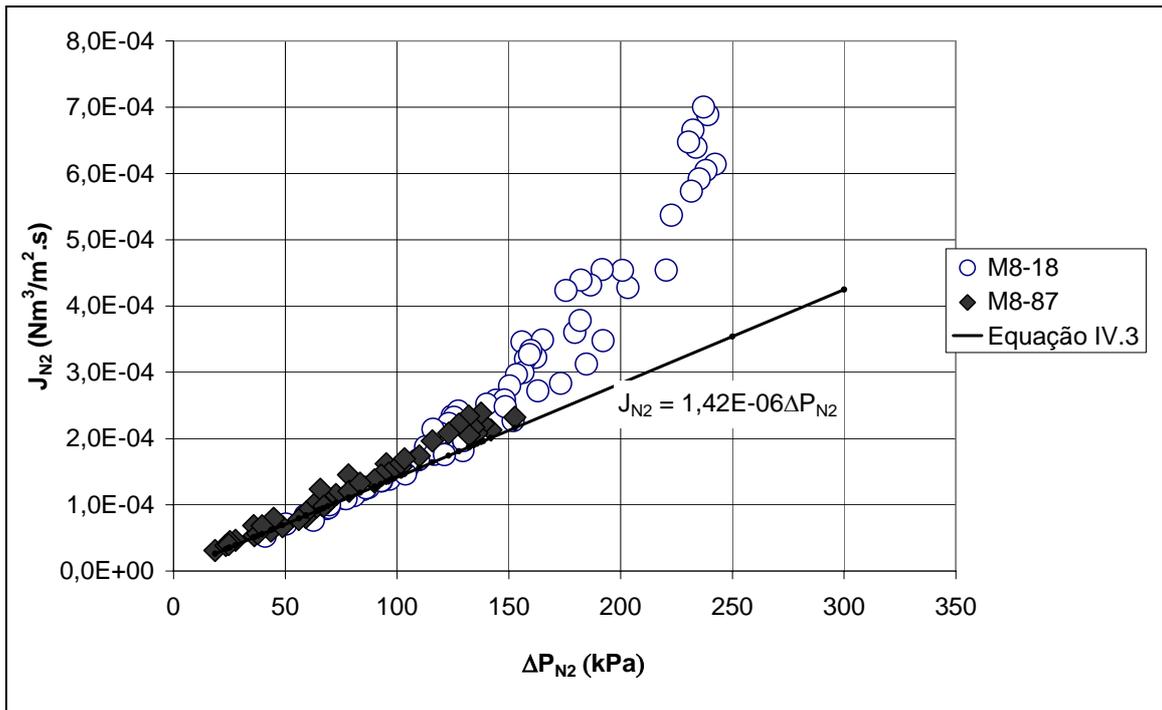


Figura IV.6- Fluxo de nitrogênio em função da pressão transmembrana para os módulos M8-18 e M8-87.

A redução do fluxo do componente mais permeável, no caso o oxigênio, e o aumento do fluxo do nitrogênio, observados com o escoamento do ar dentro das fibras, foram atribuídos à polarização de concentração, que será discutida a seguir.

IV.3.2. Polarização de concentração

Além da pressão transmembrana, a velocidade de escoamento do ar no interior das fibras tem efeito significativo no fluxo de oxigênio e de nitrogênio, devido à *Polarização de Concentração*, fenômeno inerente aos processos de separação por membranas. Como há rejeição parcial do nitrogênio pela membrana, sua concentração na interface aumenta, diminuindo a concentração de oxigênio. O aumento da concentração de nitrogênio na interface aumenta a força motriz para permeação e conseqüentemente o fluxo de nitrogênio. A redução da concentração de oxigênio resulta na redução da força motriz e conseqüentemente do fluxo de oxigênio.

A espessura da camada limite gasosa é função do balanço entre o transporte convectivo até a superfície da membrana e a difusão em sentido contrário. Quanto maiores a permeabilidade e o fator de separação ideal, mais significativa a polarização de

concentração. O aumento da velocidade de escoamento na superfície da membrana reduz a espessura da camada limite aumentando o fluxo do oxigênio.

O grau de polarização de concentração nas condições testadas pode ser avaliado através do coeficiente CP, definido na Equação (II.19).

$$CP = \frac{\alpha}{\alpha^0} = \frac{J_{O_2} / J_{N_2}}{J_{O_2}^0 / J_{N_2}^0} \quad (IV.10)$$

Onde:

$J_{O_2}^0$ e $J_{N_2}^0$ são os fluxos de oxigênio e nitrogênio calculados sem considerar a polarização de concentração a partir da permeabilidade aos gases puros na membrana e das pressões parciais na alimentação,

J_{O_2} e J_{N_2} são os fluxos de oxigênio e de nitrogênio oriundos do ar calculados a partir das medidas de vazão, da fração molar de oxigênio no permeado e da área da membrana,

α é o fator de separação considerando o efeito de polarização de concentração,

α^0 é o fator de separação sem considerar o efeito de polarização de concentração.

Como a polarização de concentração reduz o fluxo do componente mais permeável, J_{O_2} é menor do que $J_{O_2}^0$, J_{N_2} é maior do que $J_{N_2}^0$ e CP é menor do que a unidade. Quanto maior o grau de polarização de concentração, menor o valor de CP e menor o fator de separação. Para a situação ideal de CP igual a unidade, não há polarização de concentração.

O efeito da velocidade do ar no grau de polarização de concentração foi analisado mantendo-se a pressão na entrada dos módulos M8-18 e M8-87 constante e reduzindo-se a pressão na saída. O gráfico da Figura IV.7 mostra o coeficiente CP em função do número de Reynolds calculado com velocidade média do ar nas fibras, para vários níveis de pressão na entrada dos módulos.

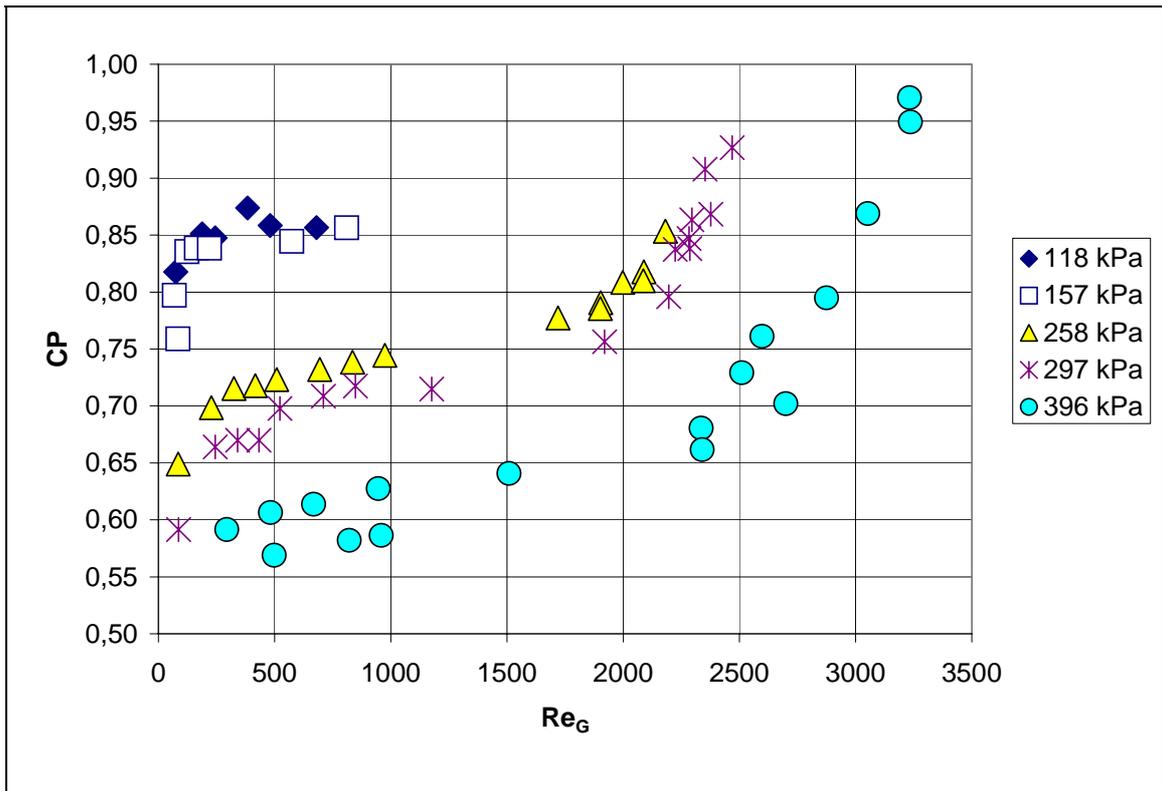


Figura IV.7 – Grau de Polarização de Concentração, CP, nos módulos M8-18 e M8-87 em função da velocidade do ar nas fibras expressa pelo número de Reynolds.

A faixa de Reynolds maior do que 2300 foi alcançada somente no módulo M8-18 para as pressões mais altas (entre 258 e 396 kPa). Na faixa de pressão avaliada no módulo M8-87 (118 e 157 kPa), não foi possível atingir Reynolds acima de 1000 por limitação no sistema de suprimento de ar do laboratório. Como a área para escoamento do ar no módulo M8-87 é aproximadamente 4,8 vezes maior do que a área do módulo M8-18, a vazão de ar no módulo M8-87 tem que ser 4,8 vezes maior do que no módulo M8-18 para que as velocidades sejam iguais nos dois módulos.

Observando-se a Figura IV.7, comprova-se que quanto maior a pressão menor o coeficiente CP, isto é, maior o grau de polarização de concentração e menor o fator de separação. O efeito da velocidade no grau de polarização de concentração é menor no regime laminar. No regime turbulento, à medida que a velocidade aumenta o grau de polarização de concentração diminui, tendendo a situação ideal de CP = 1.

IV.3.3. Velocidade de escoamento do ar

A pureza e a recuperação do oxigênio são variáveis importantes para o projeto e para a operação de permeadores. Ambas são função do fluxo permeado e da velocidade de escoamento do ar dentro das fibras.

O fluxo pode ser estimado a partir da permeabilidade dos gases puros e da pressão média nas fibras, uma vez que transferência de massa é controlada pela resistência da membrana.

A velocidade pode ser estimada (TAN et al., 2005, SEMMENS et al., 2000; ZOLANDZ e FLEMING, 1992, AHMED e SEMMENS, 1992b) a partir da perda de carga associada ao escoamento do ar nas fibras através da equação de Hagen-Poiseuille, apresentada na Equação (IV.11).

$$\frac{P_1 - P_2}{L} = \frac{\Delta P}{L} = \frac{32 \mu}{D_i^2} v \quad (\text{IV.11})$$

Onde:

P_1 = pressão na entrada do tubo;

P_2 = pressão na saída do tubo;

μ = viscosidade do fluido;

v = velocidade de escoamento do fluido incompressível;

D_i = diâmetro interno do tubo;

L = comprimento do tubo.

Entretanto, a equação de Hagen-Poiseuille se aplica ao escoamento laminar desenvolvido, de um fluido em escoamento incompressível, em um tubo longo de comprimento L e diâmetro interno D_i . Na Figura IV.8 observa-se que para a mesma velocidade, o diferencial de pressão calculado pela equação de Hagen-Poiseuille é menor do que a calculada a partir da medição de vazão nos módulos.

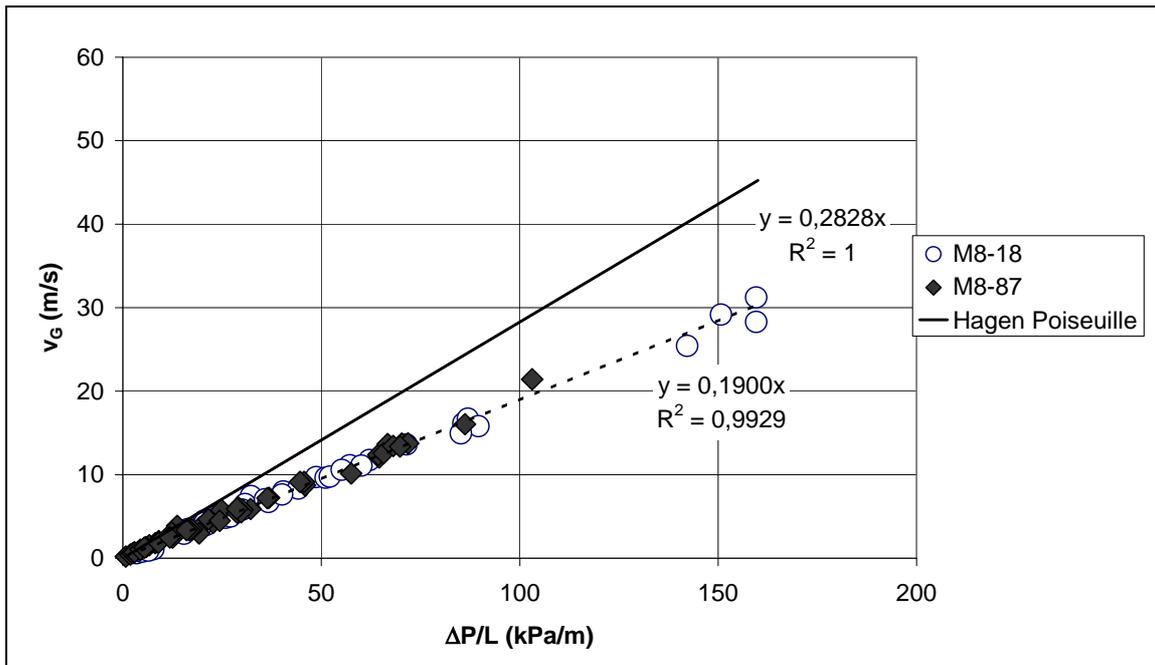


Figura IV.8 - Velocidade de escoamento do ar em função da perda de carga nas fibras.

Para escoamento de fluidos compressíveis com diferencial de pressão, ΔP , maior do que 10% da pressão na entrada, P_1 , a velocidade estimada pela Equação de Hagen-Poiseuille deve ser multiplicada por um fator de correção para compensar as mudanças nas propriedades do fluido devido à expansão (CRANE, 1986).

$$v_G = \Psi^2 \frac{D_i^2}{32 \mu} \frac{\Delta P}{L} = \frac{(\Psi D_i)^2}{32 \mu} \frac{\Delta P}{L} \quad (\text{IV.12})$$

Onde:

v_G = velocidade de escoamento do gás (fluido compressível);

Ψ^2 = fator de correção devido à expansão.

Pela Equação IV.12, percebe-se que a expansão do gás aumenta a perda de carga da mesma forma que a redução do diâmetro no escoamento de um fluido incompressível.

Substituindo-se a Equação (IV.11) na (IV.12),

$$v_G = \Psi^2 v_{HP} \quad (\text{IV.13})$$

A Figura IV.9 apresenta a velocidade média de escoamento do ar dentro das fibras, v_G , calculada a partir da equação (III.6), em função da velocidade estimada pela Equação de Hagen-Poiseuille, v_{HP} . O fator de expansão determinado através do coeficiente angular da reta que melhor representa os pontos experimentais, obtidos para os módulos M8-18 e M8-87 é apresentado na Equação (IV.14).

$$\Psi^2 = 0,672 \pm 0,08 \text{ (IV.14)}$$

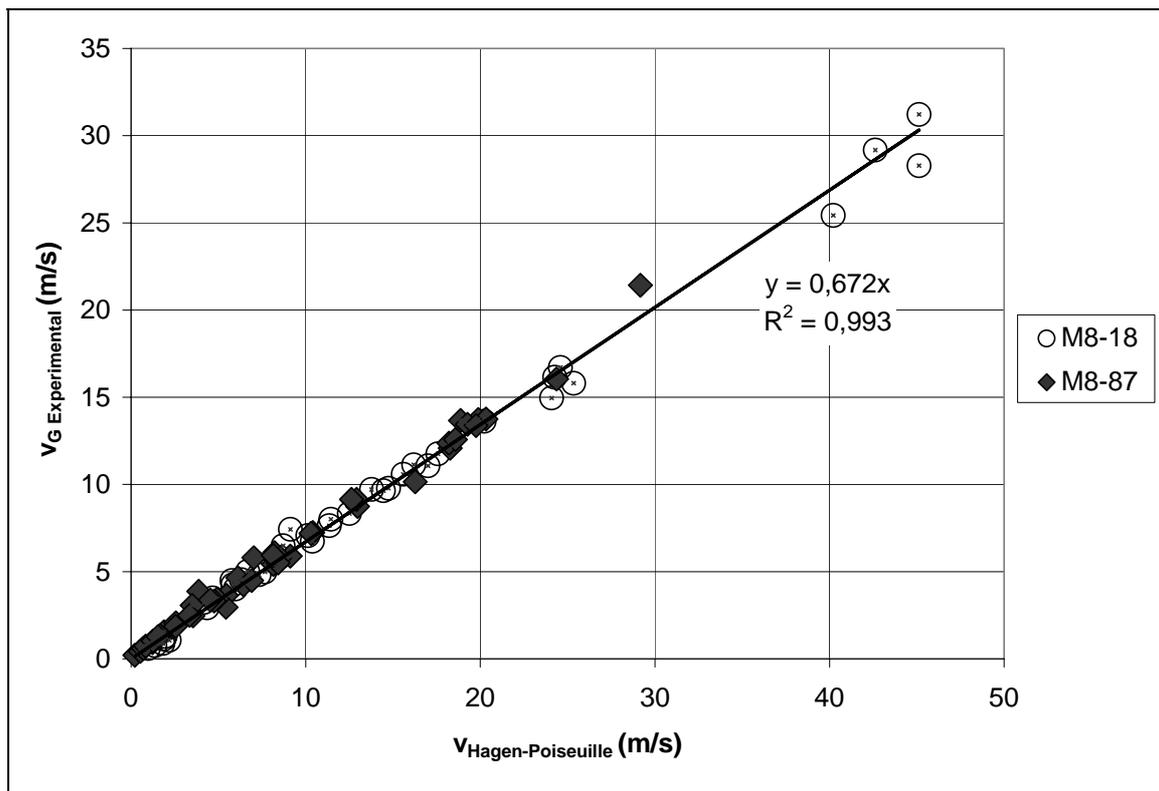


Figura IV.9 - Determinação do fator de correção da equação de Hagen-Poiseuille para escoamento de fluido incompressível – Módulos M8-18 e M8-87.

Pela Equação de Hagen-Poiseuille conclui-se que a velocidade e a pressão média de escoamento dentro das fibras são variáveis correlacionadas. O aumento da velocidade de escoamento do ar dentro das fibras aumenta a perda de carga, reduzindo a pressão média na alimentação, definida na Equação (III.8). O aumento da velocidade e a redução da pressão de alimentação reduzem a polarização de concentração.

Para verificar o efeito do aumento da velocidade do ar dentro das fibras, o fluxo obtido para pressões fixas na entrada do módulo foi representado em função da velocidade

média do ar, como mostrado na Figura IV.10. As curvas foram obtidas mantendo-se a pressão na entrada constante e reduzindo-se a pressão na saída do módulo. O primeiro ponto das curvas corresponde à saída do módulo fechada; o último à saída totalmente aberta. Observa-se no gráfico que para a mesma velocidade de escoamento, quanto maior a pressão na entrada do módulo, maior o fluxo de oxigênio permeado.

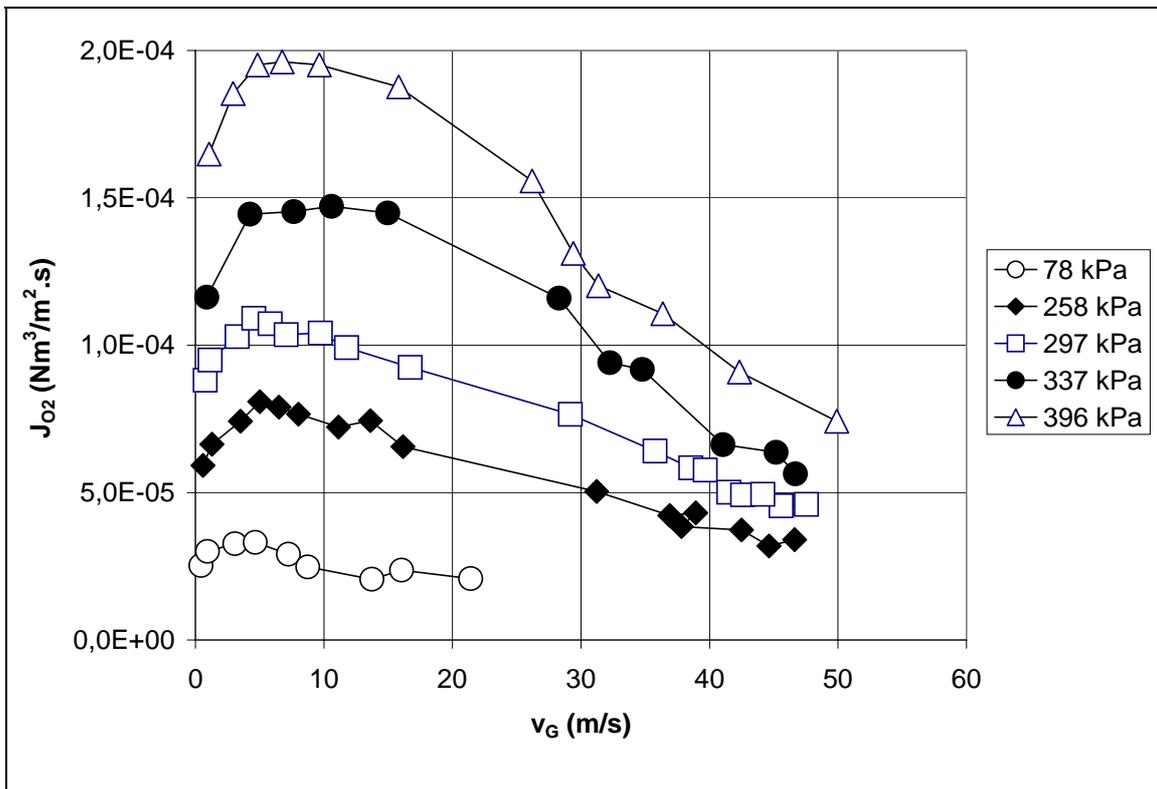


Figura IV.10 – Efeito da velocidade do ar no fluxo de oxigênio através da membrana.

Observa-se também que, partindo-se da saída do módulo fechada, à medida que a velocidade aumenta, há um aumento do fluxo de oxigênio devido à redução da polarização de concentração. A partir de um determinado ponto, verifica-se a redução do fluxo de oxigênio pela redução da pressão média no interior das fibras.

IV.3.4. Pressão média na alimentação

O efeito da pressão total e da fração molar de oxigênio na alimentação, na fração molar de oxigênio no permeado, foram avaliados.

Segundo a Equação (II.9), a fração molar de oxigênio no permeado aumenta com K_2 , definido como a razão entre a pressão total média na alimentação e a pressão total no permeado. A Figura IV.11 confirma este comportamento para a condição de escoamento turbulento e velocidade média de escoamento do ar nas fibras igual a $44,8 \pm 0,6$ m/s.

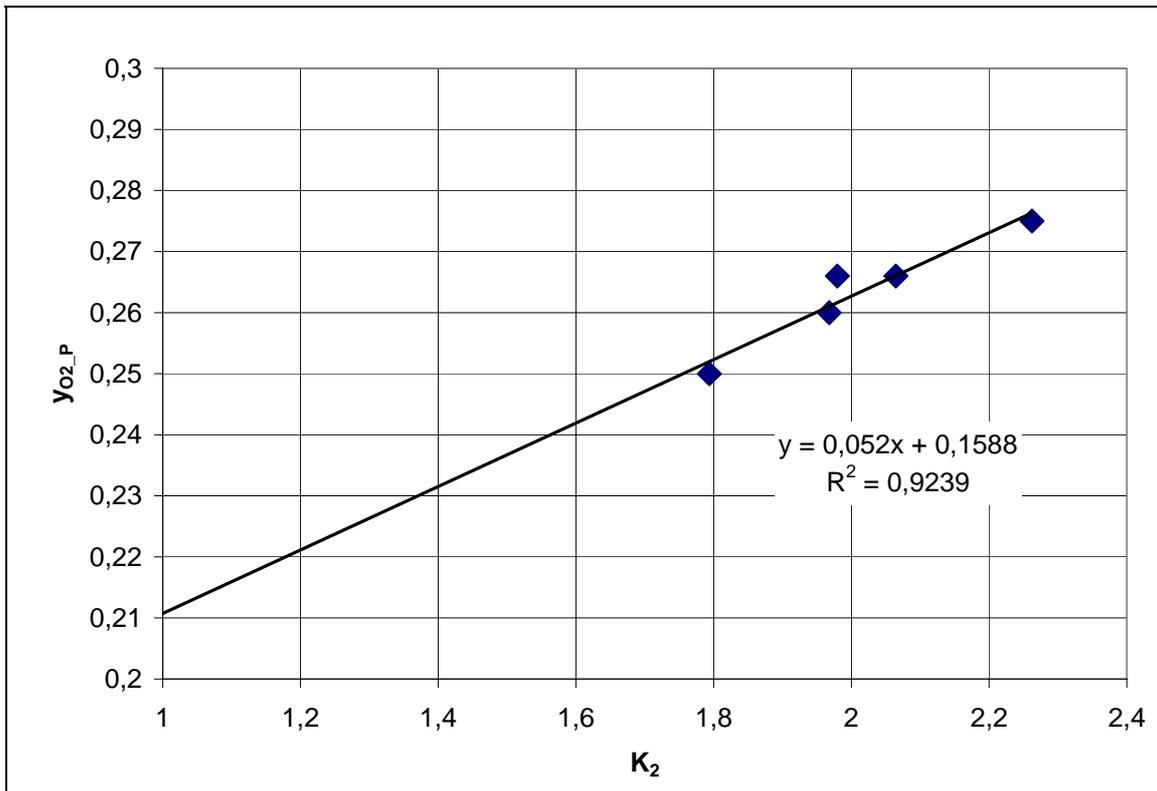


Figura IV.11 - Aumento da fração molar de oxigênio no permeado com aumento de K_2 , definido como a razão P_A/P_P .

Como no escoamento turbulento o grau de polarização de concentração é pequeno, o aumento da pressão parcial observado na Figura IV.11 foi atribuído exclusivamente ao aumento da pressão total na alimentação. Quando K_2 tende a 1, a fração molar de oxigênio no permeado tende a fração molar de oxigênio no ar.

IV.3.5. Fator de Separação e Recuperação

A pressão média e a velocidade de escoamento do ar nas fibras são as duas principais variáveis manipuladas para controlar a recuperação, a fração molar de oxigênio no permeado e, conseqüentemente, o custo operacional. Quanto maiores a pressão e a

velocidade necessárias para a operação do biorreator, maior a potência do compressor para suprimento de ar e maior o consumo de energia.

Conforme analisado no item IV.3.3, a velocidade é diretamente proporcional ao diferencial de pressão entre a entrada e a saída das fibras. O fator de separação, conforme analisado no item IV.3.2, aumenta com a velocidade devido à redução da polarização de concentração. Entretanto, o aumento da velocidade reduz a recuperação.

Para definir a faixa de velocidade correspondente à recuperação do oxigênio maior do que 30%, a recuperação e o fator de separação foram representados em função da velocidade média de escoamento do ar no módulo M8-18 no gráfico da Figura IV.12.

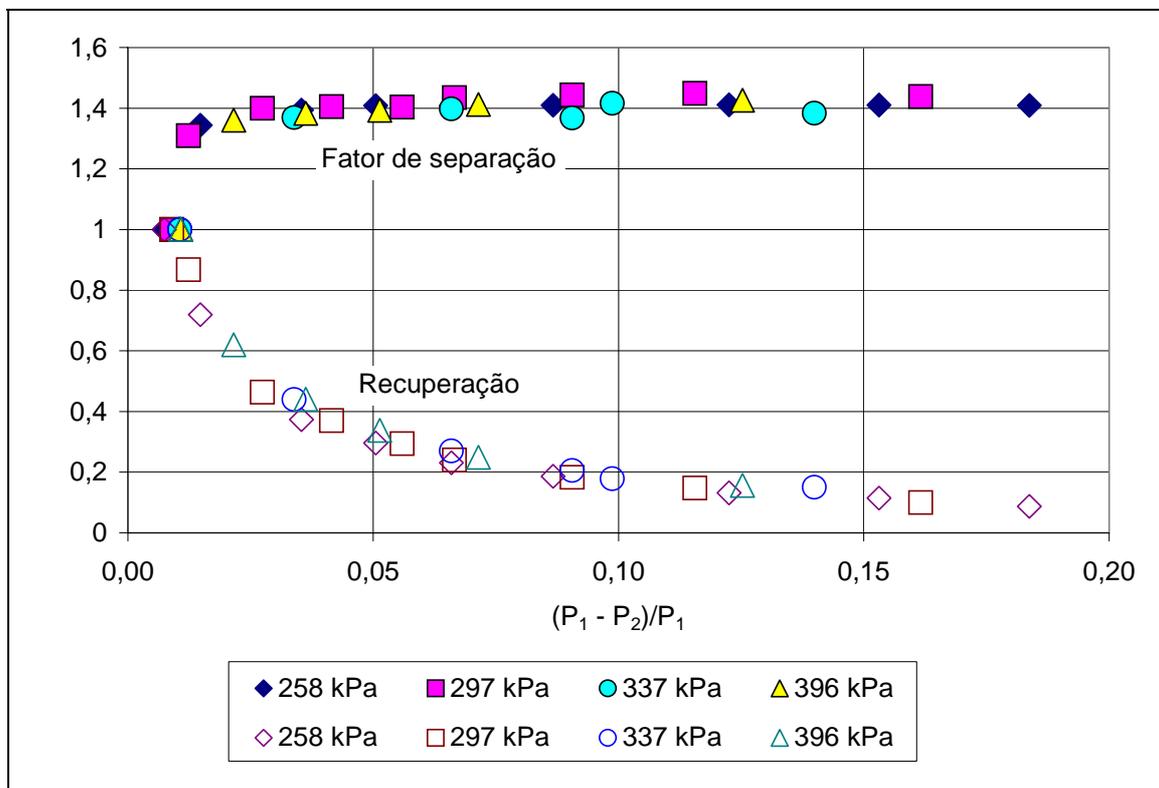


Figura IV.12 - Recuperação e Fator de Separação em função da velocidade de escoamento do ar no módulo M8-18.

O primeiro ponto das curvas corresponde à saída do módulo fechada. Nesta condição, a recuperação é igual a 1, isto é, todo o oxigênio que entra no módulo permeia pela membrana. O fator de separação também é igual 1, isto é, a composição do permeado é igual a composição da alimentação.

Mantendo-se a pressão na entrada constante e reduzindo-se a pressão na saída através da abertura da válvula C101, representada na Figura III.5, aumenta-se a diferença de pressão e a velocidade média de escoamento. A recuperação cai acentuadamente pelo aumento da vazão de escoamento e pela redução do fluxo permeado. O fator de separação aumenta até atingir um valor limite relacionado ao grau de polarização de concentração.

Para todas as pressões totais avaliadas na entrada do módulo M8-18, a recuperação é aproximadamente igual a 30% para velocidade média de 5 m/s, que corresponde à diferença de pressão entre a entrada e a saída do módulo igual a 5% da pressão de entrada. Como nesta faixa de velocidade, o regime de escoamento é laminar, o fator de separação é praticamente constante para velocidade média maior do que 3 m/s, que corresponde à diferença de pressão de 2% da pressão da entrada.

IV.3.6. Conclusões da avaliação do módulo como permeador

Do estudo da operação do módulo como permeador concluiu-se que:

- A resistência da membrana controla a transferência de massa, representando aproximadamente 93% da resistência total.
- A alta permeabilidade é responsável pela polarização de concentração na faixa de velocidade avaliada.
- Embora a velocidade de escoamento do ar nas fibras seja proporcional à diferença de pressão entre a entrada e a saída do módulo, a perda de carga devido à expansão do ar deve ser considerada.
- A fração molar de oxigênio no permeado aumenta linearmente com a razão entre a pressão total na alimentação e a pressão total no permeado no regime de escoamento turbulento, no qual o grau de polarização de concentração é pequeno.
- A fração molar de oxigênio no permeado aumenta com a fração molar de oxigênio na alimentação.
- Para que a recuperação seja maior do que 30%, a velocidade do ar nas fibras deve ser baixa, correspondendo ao regime de escoamento laminar.

IV.4. DISSOLUÇÃO DE OXIGÊNIO EM ÁGUA

A operação do módulo como contactor gás/líquido, visando a dissolução do oxigênio em água, foi avaliada através da taxa de transferência de oxigênio em função da pressão parcial de oxigênio na alimentação e da velocidade de escoamento do ar dentro das fibras.

Embora a fibra M8 seja coberta por um filme denso, a permeabilidade da membrana aos gases é alta e, mesmo para baixas pressões, verifica-se a formação de micro-bolhas pela saturação da interface da água com a membrana, conforme pode ser observado na Figura IV.13. Para minimizar a perda de oxigênio sob a forma de bolhas, os testes de dissolução foram realizados numa faixa de pressão entre 123 kPa e 189 kPa.



Figura IV.13 – Detalhe da formação de bolhas na superfície da membrana M8.

A transferência de água através da membrana densa e sua condensação dentro das fibras foi comprovada através do aparecimento de gotículas de água na mangueira conectada na saída de concentrado. Para evitar o acúmulo de água nas fibras, todos os testes foram realizados com escoamento de ar.

Para facilitar a avaliação dos resultados, o perfil de concentração de oxigênio através de membranas compostas, apresentado na Figura II.3, é novamente apresentado na Figura IV.14.

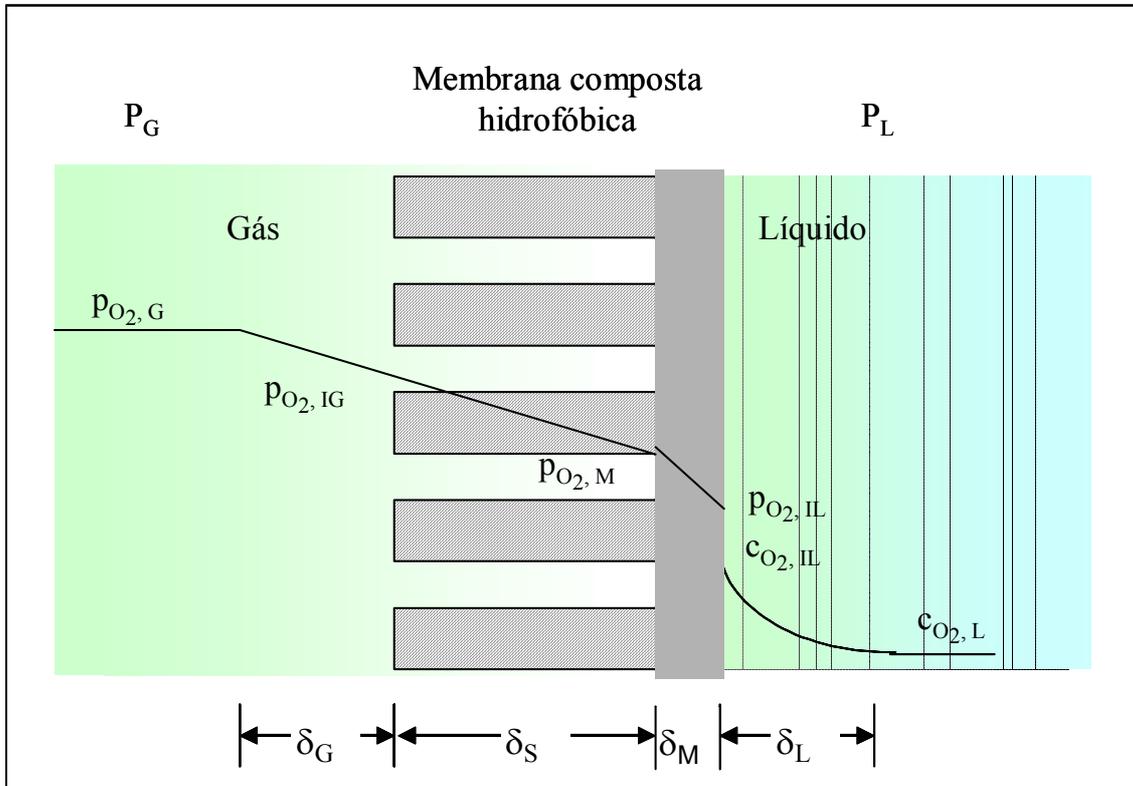


Figura IV.14 – Perfil de concentração de oxigênio na transferência gás/líquido através de membranas compostas.

Para calcular a taxa de transferência de oxigênio para a água, o coeficiente global de transferência de massa, K_L , foi estimado para cada condição experimental segundo o modelo proposto nos itens II.4.4 e III.3.2.3.

Para facilitar a comparação com os resultados obtidos na operação como permeador, a taxa de transferência de oxigênio para a água foi transformada em fluxo segundo a Equação III.19.

IV.4.1. Resistência à transferência de massa

Para comparar a resistência global à transferência de oxigênio para água, resultante da operação dos módulos como contactores, com a resistência global resultante da

operação como permeadores, o fluxo de oxigênio foi rescrito em função do coeficiente global de transferência de massa definido em relação à fase gasosa, conforme a Equação (IV.15).

$$J_{O_2} = K_G (p_{O_2,G} - p_{O_2}^*) \quad (IV.15)$$

Onde:

K_G é o coeficiente global de transferência de massa definido com referência à fase gasosa,

$p_{O_2}^*$ é a pressão parcial de oxigênio na fase gasosa em equilíbrio com a concentração de oxigênio dissolvido na água, definida na Equação (IV.16).

$$p_{O_2}^* = \frac{c_{O_2,L}}{H_{O_2}} \quad (IV.16)$$

A resistência global à transferência de massa, definida como o inverso do coeficiente global, K_G , é a soma das resistências individuais exercidas pela camada limite gasosa, pela resistência da membrana e pela camada limite líquida.

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_M} + \frac{1}{H k_L} = \frac{1}{H K_L} \quad (IV.17)$$

Representando o fluxo em função da pressão transmembrana na Figura IV.15, a resistências global é estimada pelo inverso do coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais pelo método dos Mínimos Quadrados, apresentada na Equação (IV.18).

$$\frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_M} + \frac{1}{H k_L} = (5,7 \pm 0,3) \times 10^7 \frac{\text{kPa}}{\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}} \quad (IV.18)$$

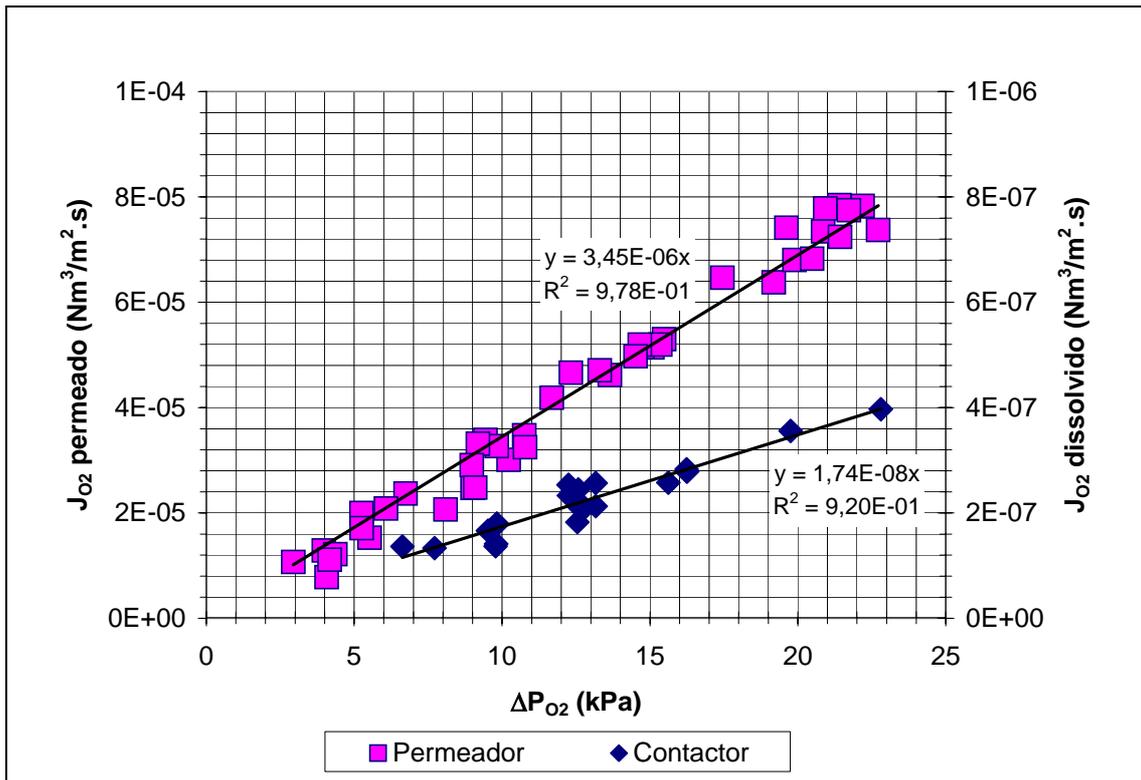


Figura IV.15 – Fluxo de oxigênio permeado e dissolvido na água determinado para o módulo M8-87.

Comparando-se os valores apresentados nas Equações (IV.18) e (IV.7), na operação do módulo M8-87 como contactor, a resistência à transferência de oxigênio para a água é aproximadamente 200 vezes maior do que a resistência global obtida para a operação do módulo como permeador. Conclui-se, então, que a transferência de massa é controlada pela resistência da camada limite líquida. Nas condições operacionais avaliadas, a parcela referente à resistência da membrana é desprezível, sendo aproximadamente igual a 0,5% da resistência total.

IV.4.2. Pressão média na alimentação

Mantendo-se as resistências à transferência de massa constantes, a pressão parcial de oxigênio na interface membrana/água, $p_{O_2,IL}$, aumenta com o aumento da pressão parcial de oxigênio nas fibras, $p_{O_2,G}$. Como as fases estão em equilíbrio na interface membrana/água, a concentração de oxigênio dissolvido na interface também aumenta e conseqüentemente a força motriz para a dissolução do oxigênio. Desta forma, espera-se que o fluxo de oxigênio para água aumente com o aumento da pressão parcial de

oxigênio nas fibras. Para comprovar este comportamento, os experimentos foram realizados segundo planejamento experimental apresentado na Tabela IV.1 para duas variáveis (gás e velocidade de água) em dois níveis. A velocidade de 2,0 cm/s corresponde ao ponto central. Os resultados são apresentados na Figura IV.16.

Tabela IV.1- Planejamento experimental para verificar o efeito da pressão parcial de oxigênio e da velocidade da água na carcaça no fluxo de oxigênio.

Experimentos	v_L (cm/s)	Gás/ $p_{O_2,G}$	J_{O_2} (Nm ³ /m ² .s)
1	0,8	Ar/26 kPa	9,32E-08
			9,83E-08
			9,68E-08
2	0,8	O ₂ /106 kPa	3,28E-07
			3,23E-07
			3,22E-07
3	2,0	Ar/26 kPa	8,21E-08
			8,57E-08
			8,26E-08
4	2,0	O ₂ /106 kPa	2,37E-07
			2,38E-07
			2,21E-07
5	3,3	Ar/26 kPa	1,11E-07
			1,13E-07
			1,10E-07
6	3,3	O ₂ /106 kPa	3,99E-07
			3,94E-07
			3,96E-07

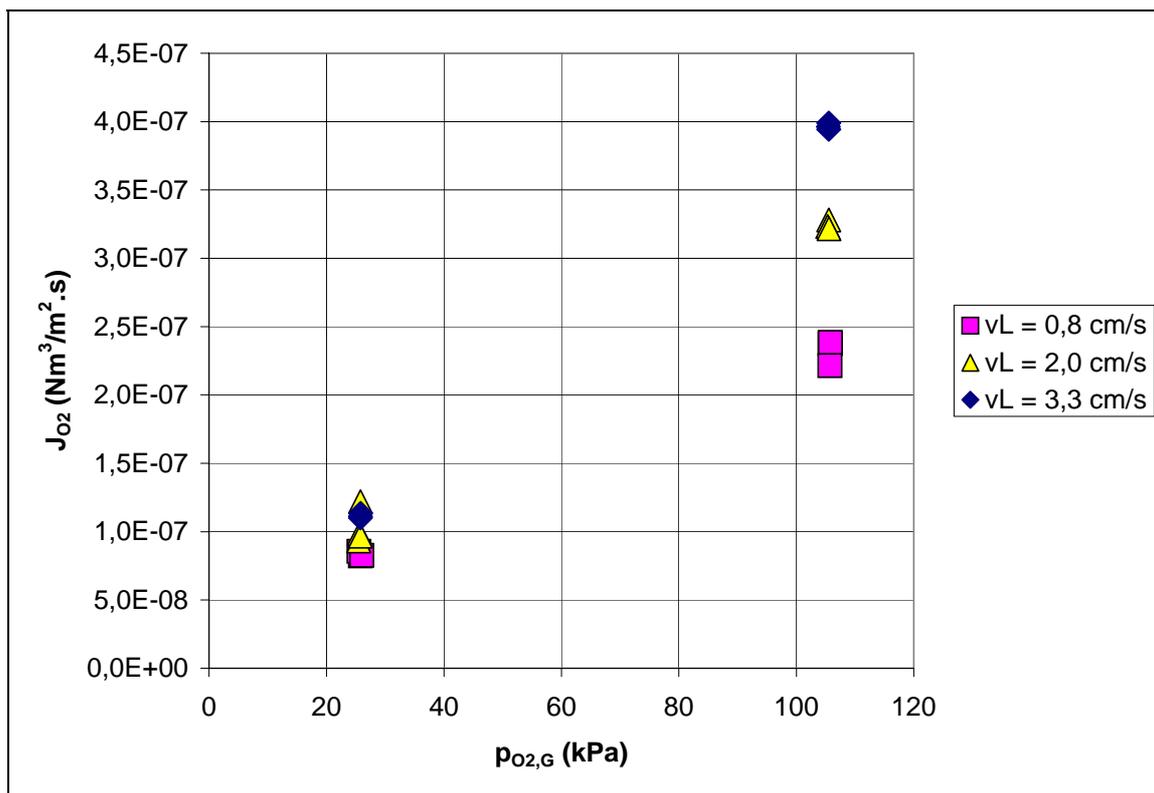


Figura IV.16- Efeito da pressão parcial de oxigênio nas fibras e da velocidade de escoamento da água na carcaça do módulo M8-87 no fluxo de oxigênio para a água.

Todos os pontos apresentados no gráfico foram obtidos em regime laminar de escoamento do ar dentro das fibras, com velocidade média de $9,9 \pm 1,3$ cm/s.

Como na operação de contactores gás/líquido a transferência é limitada pela resistência da camada limite líquida, aumentando-se a velocidade de escoamento da água externamente às fibras reduz-se a espessura da camada líquida e aumenta-se a transferência de oxigênio para a água. Quanto maior a pressão parcial de oxigênio, maior o fluxo através da membrana e maior o efeito da velocidade na transferência de oxigênio.

IV.4.3. Velocidade da água

Como na etapa de operação do módulo como biorreator a velocidade de escoamento do efluente é baixa, a transferência de oxigênio para a água foi avaliada em regime de escoamento laminar com velocidade variando entre 0,8 e 3,3 cm/s.

O aumento do fluxo de oxigênio, com o aumento da velocidade da água nos módulos, pode ser observado na Figura IV.17, para a pressão parcial média de oxigênio igual a $26 \pm 0,2$ kPa e a $106 \pm 0,2$ kPa. A pressão parcial média de 26 kPa corresponde à pressão total de $122,9 \pm 0,7$ kPa e fração molar de oxigênio igual a 0,21. A pressão parcial de 106 kPa corresponde à fração molar de oxigênio igual a 1.

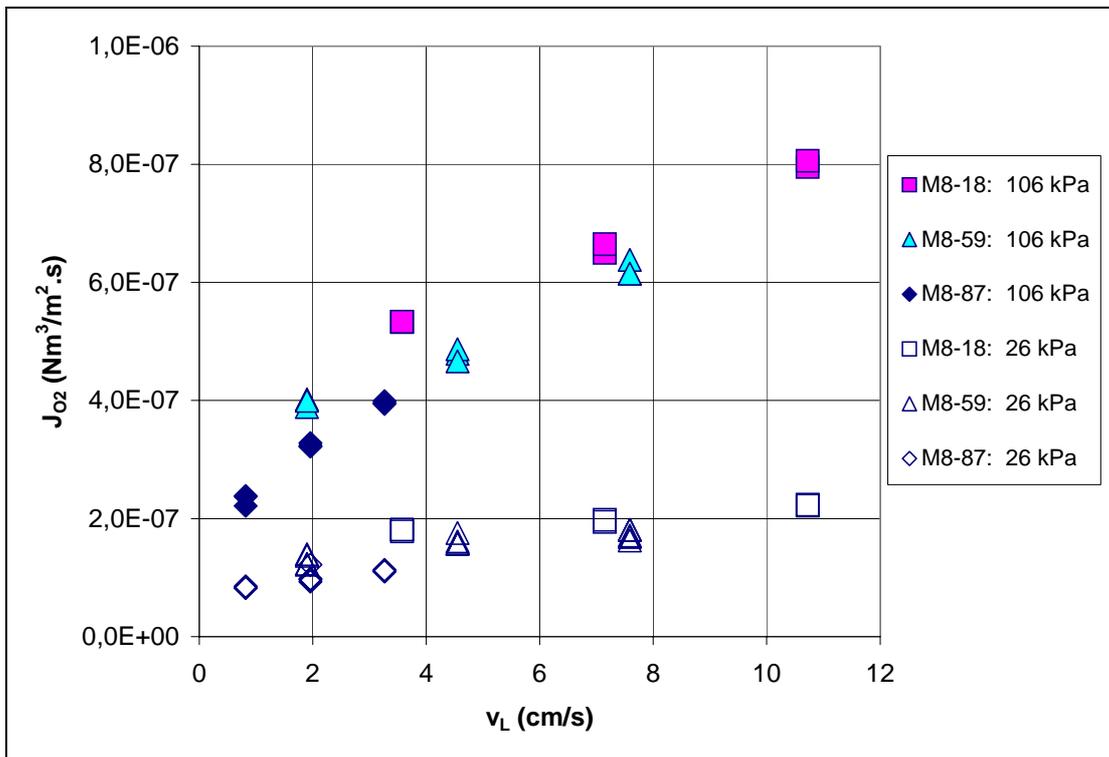


Figura IV.17 - Fluxo de oxigênio em função da velocidade de escoamento da água pela carcaça.

Analisando-se o gráfico comprova-se que o fluxo de oxigênio é proporcional à pressão parcial de oxigênio nas fibras e à velocidade de escoamento de água na carcaça. Observa-se que o efeito da velocidade se torna mais significativo à medida que a pressão parcial de oxigênio aumenta.

IV.4.4. Velocidade do ar

Para avaliar o efeito da velocidade do ar no coeficiente global de transferência de massa, as medições foram feitas segundo o planejamento experimental apresentado na Tabela IV.2. A pressão parcial média de oxigênio nas fibras foi mantida em torno de $24,0 \pm 1,40$ kPa.

Tabela IV.2- Planejamento experimental para verificar o efeito da velocidade de escoamento do ar no fluxo de oxigênio.

Experimentos	Variáveis		Resultados	
	v_L (cm/s)	v_G (cm/s)	K_{L20} (m/s)	J_{O_2} (Nm ³ /m ² .s)
1	0,8	22	1,294E-05	5,661E-02
2	0,8	353	1,933E-05	9,298E-02
3	2,0	186	1,824E-05	1,021E-01
4	2,0	186	1,741E-05	9,824E-02
5	2,0	186	1,718E-05	9,712E-02
6	3,3	22	1,833E-05	9,343E-02
7	3,3	353	2,464E-05	1,301E-01

Observando-se os valores obtidos para o coeficiente global de transferência de massa, apresentados na Figura IV.18, percebe-se o aumento do coeficiente global de transferência de massa com o aumento da velocidade de escoamento do ar nas fibras.

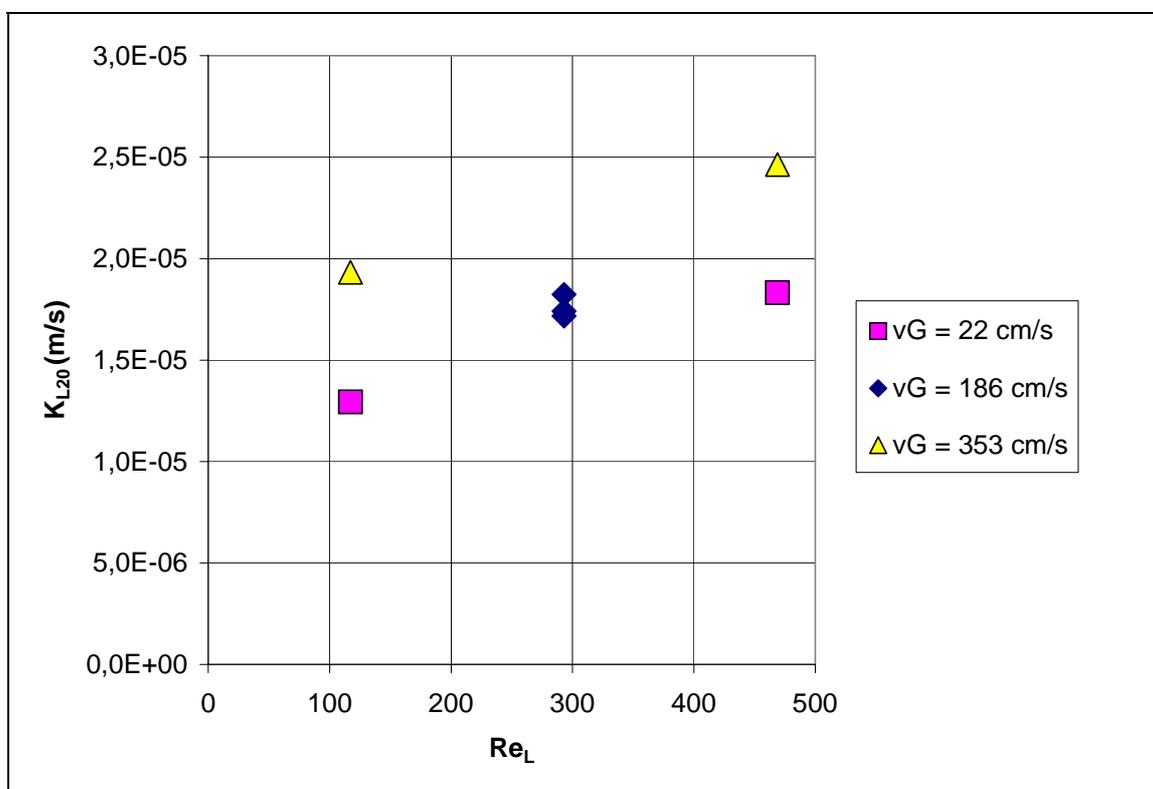


Figura IV.18 - Efeito da velocidade de escoamento do ar e da água no coeficiente global de transferência de massa – módulo M8-87.

Como a permeabilidade do oxigênio na membrana M8 é alta, nas condições avaliadas, a polarização de concentração afeta o fluxo de oxigênio através da membrana e conseqüentemente a força motriz para dissolução de oxigênio. A faixa de velocidade de escoamento do ar avaliada corresponde ao regime laminar. Para a velocidade de 353 cm/s o número de Reynolds é igual a 107.

Nas condições avaliadas, o efeito da velocidade de água na carcaça é mais significativo do que o efeito da velocidade de ar no coeficiente global de transferência de massa, comprovando que a transferência de massa é controlada pela resistência da camada limite líquida.

Como a variação de K_L com a variação da velocidade de escoamento de água não se altera para as duas velocidades de ar avaliadas, confirma-se que as condições de escoamento dentro das fibras e na carcaça não são correlacionadas. Esta é uma das vantagens da utilização de módulos de membranas como contactores gás/líquido.

IV.4.5. Correlação empírica

Para expressar o coeficiente global de transferência de massa através da correlação empírica definida para o escoamento da água na carcaça, as constantes empíricas α e β foram determinadas através de ajuste da Equação (IV.19) ao conjunto de pontos experimentais.

$$\ln\left(\frac{Sh}{Sc^{0,33}}\right) = \ln \alpha + \beta \ln Re_L \quad (IV.19)$$

Na Tabela IV.3 estão as constantes determinadas em três condições experimentais. As curvas correspondentes podem ser observadas na Figura IV.19.

Tabela IV.3 - Constantes α e β da correlação empírica para o escoamento de água na carcaça do módulo M8-87

Gás	Pressão parcial de oxigênio $p_{O_2,G}$ (kPa)	Velocidade do gás v_G (m/s)	α	β
Ar	27	3,2	13,71	0,14
Ar	26	0,1	6,73	0,15
Oxigênio puro	106	0,1	2,07	0,29

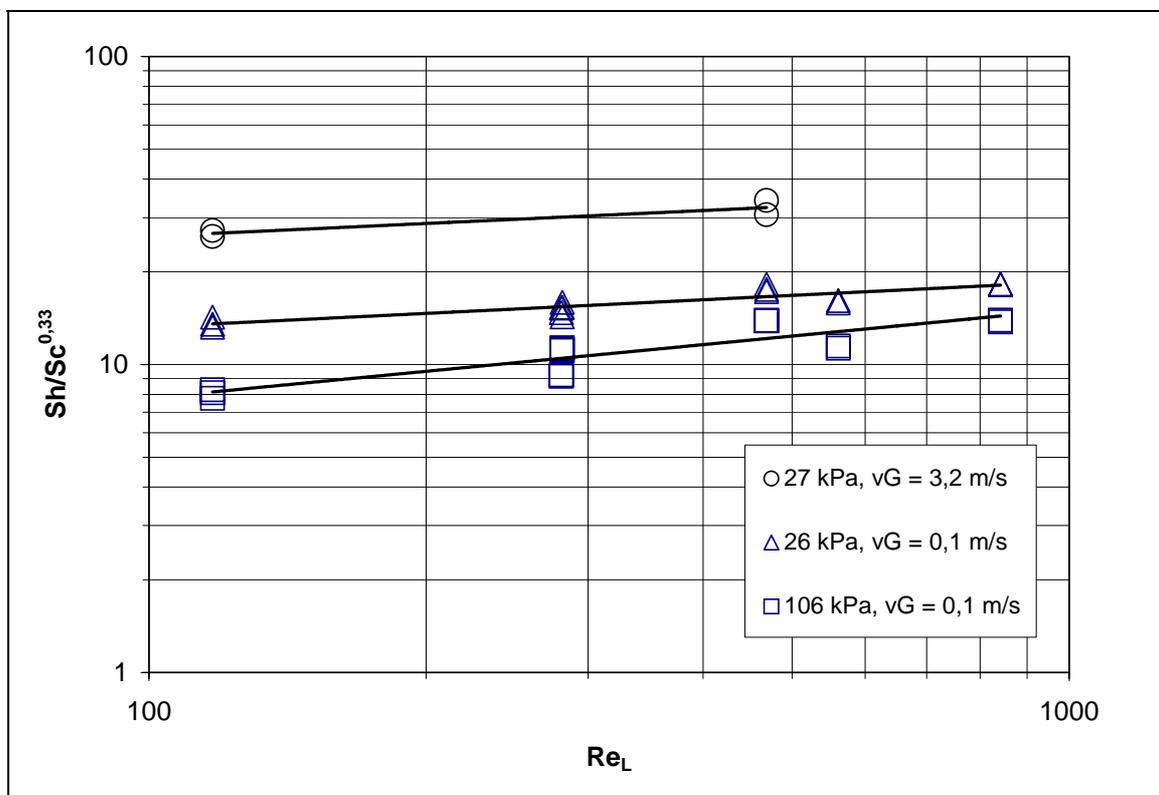


Figura IV.19 – Coeficiente global de transferência de massa expresso através de correlação empírica.

Tanto o coeficiente α quanto o expoente β variam com a pressão parcial média do oxigênio na fibra. Quanto maior o expoente β , maior a inclinação da curva e conseqüentemente a variação do coeficiente de transferência de massa, expresso através do número de Sh , com a velocidade da água, expressa através do número de Re_L .

O aumento da velocidade do ar nas fibras reduz a polarização de concentração, aumentando a transferência de oxigênio através da membrana e a pressão parcial na interface membrana/água. Para a mesma pressão parcial de oxigênio dentro das fibras, a pressão parcial na interface membrana/água é maior para a velocidade do ar igual a 3,2 m/s.

Entretanto, a transferência de oxigênio para a água é controlada pela resistência da camada limite líquida. O coeficiente global de transferência aumenta com a pressão parcial de oxigênio nas fibras até que a capacidade máxima de transferência, relacionada à velocidade da água na carcaça seja atingida. Na Figura IV.17, o fluxo de oxigênio pela membrana na pressão parcial de 106 kPa está acima da capacidade de dissolução de água para a faixa de velocidade avaliada na carcaça. Fisicamente, o aumento do fluxo acima da capacidade de dissolução resulta na perda de parte do gás sob a forma de bolhas. Matematicamente, o aumento do fluxo de oxigênio acima da capacidade de dissolução, pelo aumento da força motriz, reduz o coeficiente global de transferência de massa.

IV.4.6. Comparação com a literatura

Como referência, os valores obtidos para o coeficiente global de transferência de massa foram comparados com os publicados em literatura para a avaliação da transferência de oxigênio para água em módulos de membranas porosas e de membranas compostas.

AHMED e SEMMENS (1992a) reportam valores de K_L entre 1,0E-05 e 2,0E-04 m/s para dissolução de oxigênio em água através de módulos de membranas porosas. Os autores avaliaram o coeficiente global de transferência de massa para pressões parciais de oxigênio variando entre 115 e 170 kPa e Re_L variando entre 600 e 46.000. O valor de K_L igual a 2,0E-04 m/s foi associado ao alto Re_L . Observando-se a Figura IV.18, todos os valores de K_L obtidos para pressão parcial de oxigênio igual a 24 kPa estão acima do menor valor reportado pelos autores.

BRINDLE E SEMMENS (1996) reportam valores de $K_L a$ entre 12 h⁻¹ e 26 h⁻¹ para velocidade da água entre 0,7 e 2,8 cm/s em um módulo de fibras porosas com área específica de 185 m²/m³ e pressão parcial de oxigênio igual à 119 kPa. Na Figura IV.20

observam-se os valores de $K_{L,a}$ obtidos para o módulo M8-87 variando-se a pressão parcial de oxigênio e as velocidades do ar nas fibras e a da água na carcaça. Para velocidade de escoamento da água na carcaça entre 0,8 e 3,2 cm/s, valores de $K_{L,a}$ entre 9 h^{-1} e 31 h^{-1} foram obtidos para o módulo M8-87 variando-se a pressão parcial de oxigênio entre 26 e 40 kPa e a velocidade do ar dentro das fibras.

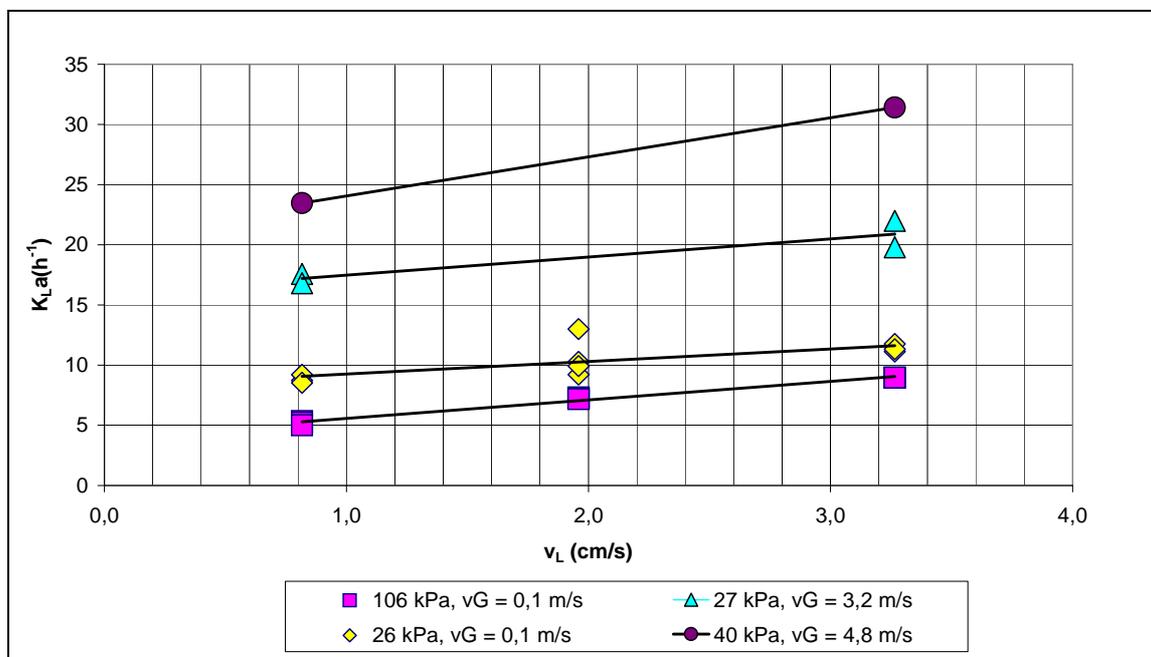


Figura IV.20 – Coeficiente de transferência de massa $K_{L,a20}$ em função da velocidade de escoamento da água na carcaça para diferentes pressões parciais e velocidades de escoamento de gás nas fibras - Módulo M8-87.

AHMED et al. (2004) avaliaram a transferência de oxigênio para água através de membrana composta para pressão total de oxigênio puro entre 136 e 515 kPa e para velocidade da água entre 81 e 171 cm/s, o que corresponde ao regime de escoamento turbulento.

Como a permeabilidade ao oxigênio na membrana composta de poliuretano testada por AHMED et al. (2004) é aproximadamente 5000 vezes menor do que a permeabilidade na membrana M8, os valores do coeficiente de transferência de massa K_L estimados neste trabalho, usando ar como fonte de oxigênio e em regime laminar de escoamento de água pela carcaça, são maiores do que os estimados pelos autores. Nas condições avaliadas por AHMED et al. (2004), entre 53 e 82% da resistência global é relativa à camada densa da membrana composta.

IV.4.7. Conclusões da avaliação do módulo como contactor gás/líquido

Da avaliação do módulo como contactor gás/líquido conclui-se que:

- A parcela relativa à resistência da membrana é desprezível, representando somente 0,5% da resistência total;
- A velocidade de escoamento da água na carcaça tem influência significativa na transferência de massa, que é controlada pela resistência na fase líquida;
- Para a faixa avaliada de velocidades de escoamento do ar nas fibras, correspondente ao regime laminar, a polarização de concentração exerce influência sobre o fluxo de oxigênio transferido para a água.
- Da comparação dos resultados obtidos com os publicados em literatura conclui-se que o coeficiente global de transferência de massa, estimado nas condições experimentais em que se pretende avaliar o desempenho do biorreator, é próximo ao reportado para membranas porosas pressurizadas com oxigênio puro.

IV.5. TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO PARA O BIOFILME

A transferência de oxigênio para o biofilme foi avaliada durante a operação do módulo M8-87 como biorreator simultaneamente com a avaliação da eficiência de remoção de matéria orgânica. A velocidade de escoamento do ar nas fibras foi controlada através das pressões na entrada e na saída do módulo para manter a recuperação de oxigênio maior do que 30%.

A pressão total e a fração molar de oxigênio nas fibras foram ajustadas para garantir o fluxo de oxigênio necessário à degradação da matéria orgânica. Oxigênio puro foi misturado à alimentação para aumentar a fração molar de oxigênio para aproximadamente 0,35. Esta concentração poderia ser alcançada no permeado de um módulo para separação em série com o biorreator.

Como o consumo de oxigênio pelo biofilme modifica a resistência global de transferência de massa, os efeitos da variação da pressão parcial e da velocidade do ar foram analisados e comparados com os resultados obtidos para a operação do módulo como permeador e como contactor.

IV.5.1. Resistência à transferência de massa

Em biorreatores aeróbios, o oxigênio necessário à atividade biológica deve ser suprido para garantir o consumo da matéria orgânica. Neste trabalho, a capacidade de transferência de oxigênio coincide com o fluxo através da membrana, cujo comportamento em função da pressão transmembrana pode ser observado no gráfico da Figura IV.21.

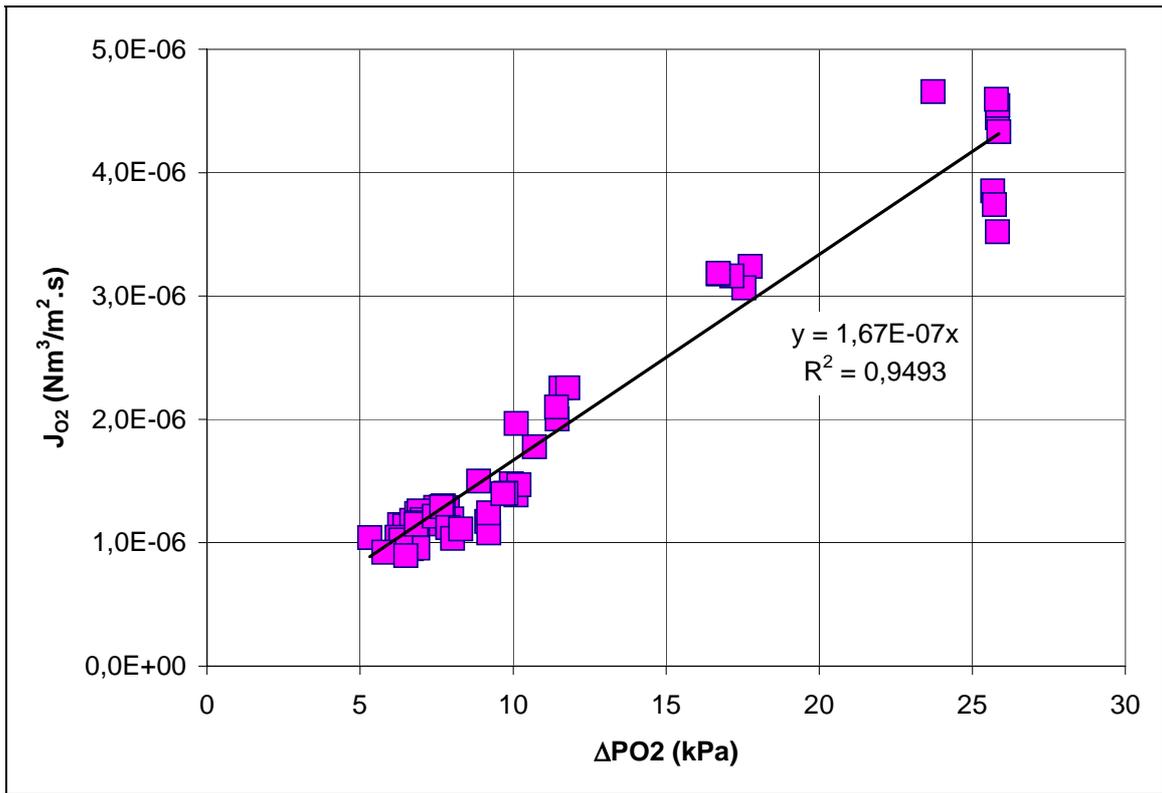


Figura IV.21 - Fluxo de oxigênio no biorreator em função da pressão transmembrana para o módulo M8-87.

O coeficiente global de transferência de massa, K_G , é igual ao coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais. Escrevendo-se a expressão do fluxo de oxigênio na Equação (IV.20),

$$J_{O_2} [\text{Nm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}] = (1,67 \pm 0,05) \times 10^{-7} \Delta P_{O_2} [\text{kPa}] \quad (\text{IV.20})$$

a resistência à transferência de massa é o inverso do coeficiente global de transferência de massa. Da mesma forma que nas avaliações anteriores, a resistência global em relação à fase gasosa foi considerada como sendo o somatório das resistências individuais, conforme Equação (IV.21). Como o consumo de oxigênio modifica a resistência na interface membrana/líquido, o biofilme não foi considerado como uma resistência adicional.

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_M} + \frac{1}{E H k_L} = (6,0 \pm 0,2) \times 10^6 \frac{\text{kPa}}{\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}} \quad (\text{IV.21})$$

Onde E é o fator de aumento de transferência de massa pelo consumo de oxigênio, definido na Equação (II.40).

Comparando com as resistências estimadas na operação do módulo como permeador (Equação IV.7) e na operação do módulo como contactor gás/líquido (Equação IV.18), o valor estimado para a resistência global à transferência de oxigênio para o biorreator é aproximadamente 20 vezes maior do que a resistência global estimada para o permeador e 10 vezes menor do que a resistência global estimada para o contactor gás/líquido. O fluxo estimado nos três modos de operação podem ser observados na Figura IV.22.

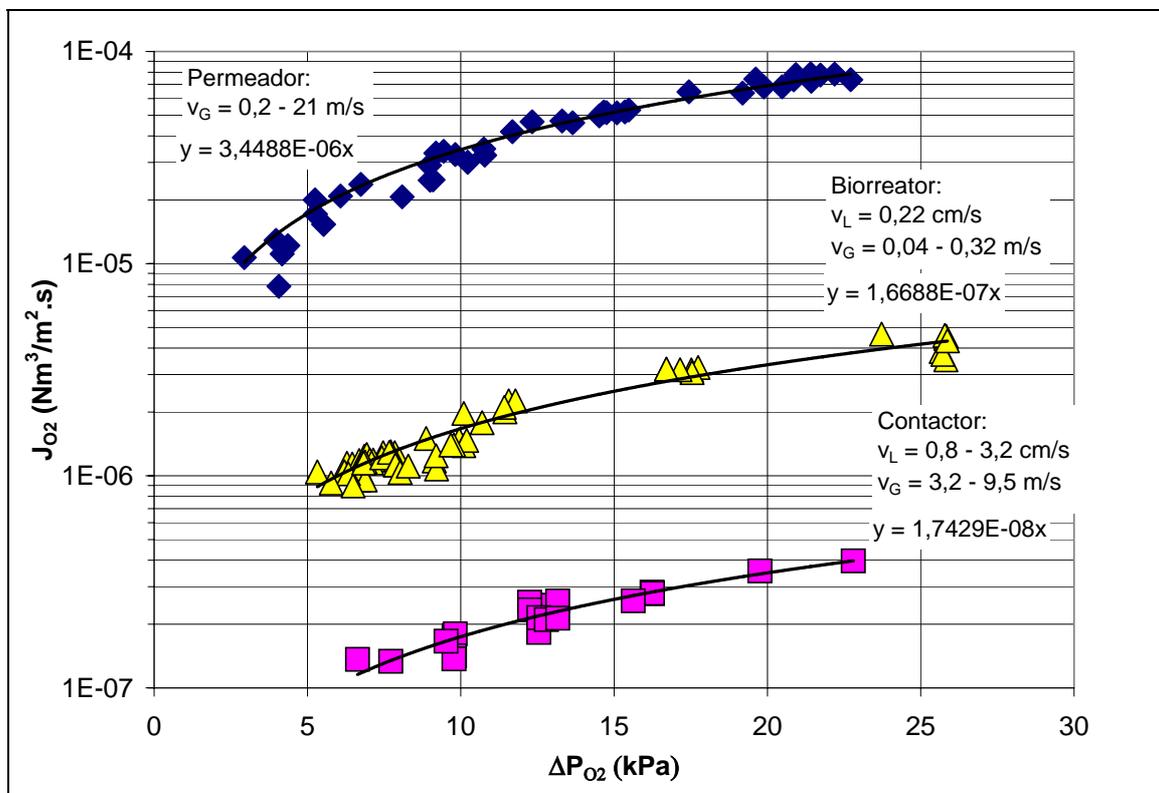


Figura IV.22 - Fluxo de oxigênio obtidos durante operação do módulo M8-87 como permeador, como contactor e como biorreator.

Para quantificar a redução da resistência à transferência de massa pelo fator E seria preciso conhecer a parcela do fluxo de oxigênio que é realmente consumida pelo biofilme. A resistência da membrana, cujo valor é apresentado na Equação (IV.8), é aproximadamente 5% da resistência global à transferência de massa nas condições avaliadas para o biorreator.

IV.5.2. Fator de Separação

O fator de separação α , calculado segundo Equação (III.13), é apresentado na Figura IV.23 em função do inverso da velocidade do ar dentro das fibras, para três pressões parciais médias de oxigênio na alimentação.

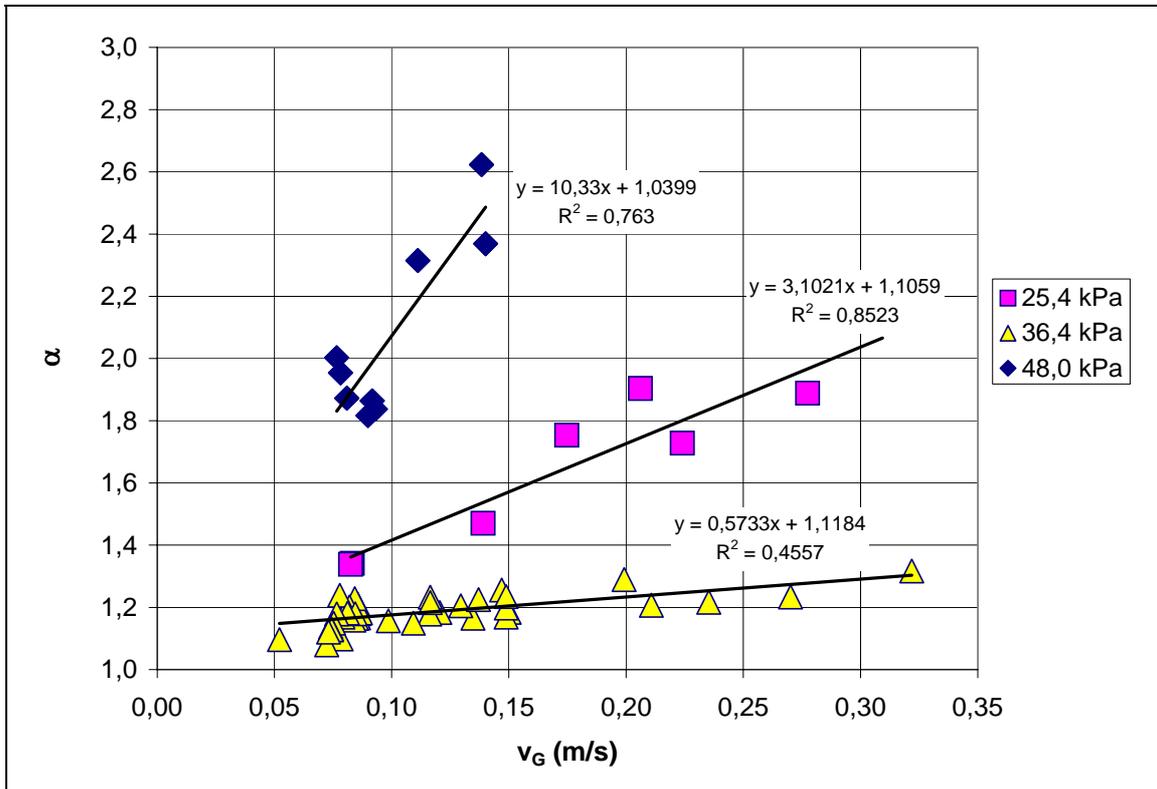


Figura IV.23 – Fator de separação em função da pressão média da alimentação e da velocidade do ar dentro das fibras.

Pelas curvas observa-se que aumentando-se a velocidade de escoamento do ar dentro da fibra, aumenta-se o fator de separação, o que indica que a polarização de concentração nestas condições não pode ser desprezada.

Analisando-se novamente o fator de separação obtido durante a operação do módulo como permeador (Figura IV.12), a velocidade mínima do ar nas fibras resultante da permeação dos gases com a saída do módulo fechada é aproximadamente 0,6 m/s. Nesta condição, o fator de separação é igual a 1.

Como na operação do módulo como biorreator o fluxo de oxigênio através da membrana é 20 vezes menor, foi possível trabalhar numa faixa de velocidade abaixo de 0,6 m/s com a saída de ar do módulo aberta.

As pressões parciais médias iguais à $25,4 \text{ kPa} \pm 0,2 \text{ kPa}$ e a $36,4 \pm 0,7 \text{ kPa}$ correspondem às pressões totais médias de $120,2 \pm 0,3$ e $179,4 \pm 1,8 \text{ kPa}$, respectivamente. Na pressão parcial de $25,4 \text{ kPa}$ o fator de separação varia de aproximadamente 1,3 a 1,9 na faixa de velocidade entre 0,08 e 0,28 m/s. Aumentando-se a pressão total média para aproximadamente $179,4 \text{ kPa}$, que corresponde à pressão parcial média de oxigênio de $36,4 \text{ kPa}$, aumenta-se proporcionalmente a força motriz para o fluxo de oxigênio e de nitrogênio através da membrana. A redução do fator de separação nesta condição foi atribuída ao aumento da polarização de concentração.

Como alternativa para aumentar o fluxo de oxigênio, a alimentação foi enriquecida com oxigênio puro, simulando a situação de enriquecimento do ar por um módulo de membranas. A pressão total foi reduzida para $150,1 \text{ kPa} \pm 0,1 \text{ kPa}$ e a fração molar média de oxigênio na alimentação foi aumentada para igual à $0,32 \pm 0,1$, o que corresponde à pressão parcial de oxigênio de $48,0 \pm 2,8 \text{ kPa}$. Observa-se no gráfico, nesta condição operacional, a maior influência da velocidade na redução da polarização de concentração e conseqüentemente no aumento do fator de separação.

Nas três pressões parciais avaliadas, o fator de separação é maior do que obtido na avaliação do módulo como permeador, o que foi atribuído ao aumento do fluxo pelo consumo de oxigênio aliado à possibilidade da redução da polarização de concentração.

No biorreator, o consumo de oxigênio pelo biofilme controla o fluxo de oxigênio. Como o nitrogênio não é consumido, sua concentração aumenta na interface da membrana com o biofilme, o que reduz a pressão transmembrana e o fluxo do nitrogênio. Conforme pode ser observado na Figura IV.24, a redução do fluxo de nitrogênio aumenta o fator de separação.

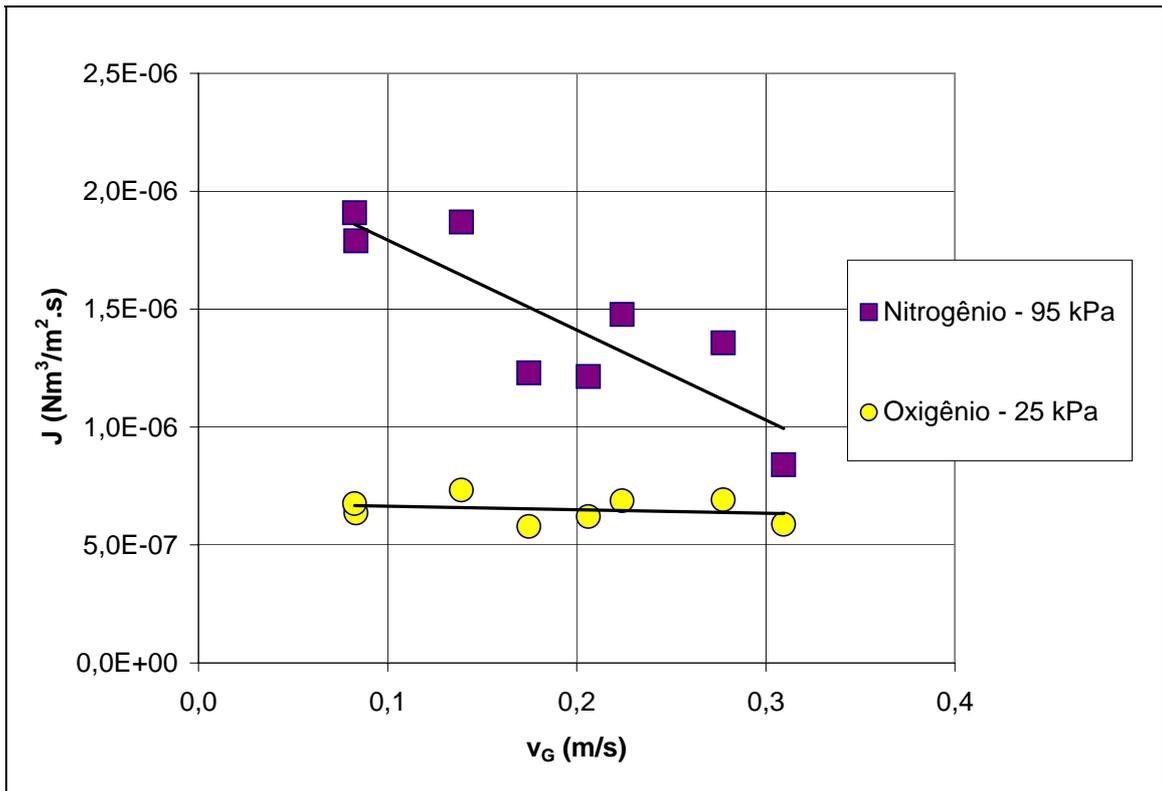


Figura IV.24 - Redução do fluxo de nitrogênio em relação ao fluxo de oxigênio com aumento da velocidade de escoamento do ar dentro das fibras.

IV.5.3. Concentração de oxigênio no permeado

Na realidade o fator de separação é função da fração molar do oxigênio no permeado, $y_{O_2,P}$, calculado pela Equação (III.27). Traçando o gráfico da fração molar de oxigênio no permeado em função da velocidade do ar nas fibras, observa-se o mesmo comportamento do fator de separação apresentado no gráfico da Figura IV.23. Para as três pressões parciais médias de oxigênio na alimentação, o aumento da fração molar de oxigênio no permeado é reflexo do aumento do fator de separação.

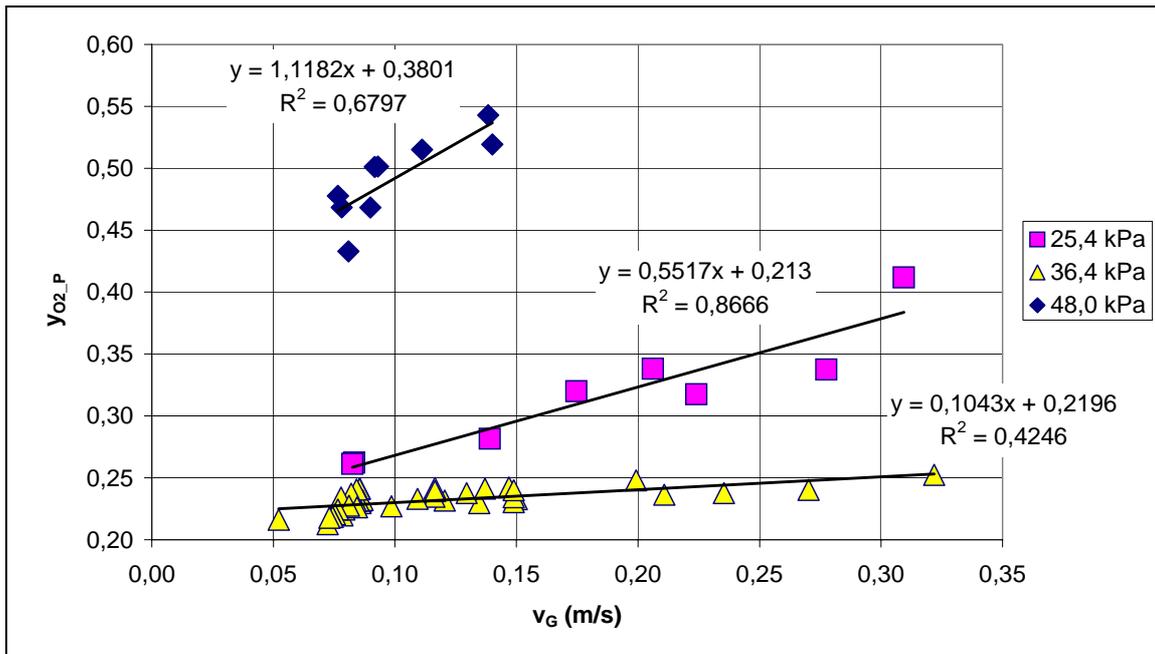


Figura IV.25 – Fração molar de oxigênio no permeado, $y_{P_O_2}$, em função da pressão média de alimentação e da velocidade do ar dentro das fibras.

Para a saída do módulo fechada, isto é, velocidade próxima a zero, a fração molar no permeado tende à fração molar na alimentação. Partindo-se do ar é possível atingir fração molar de oxigênio em torno de 0,4 para a pressão parcial na alimentação igual a 25,4 kPa e velocidade igual a 0,3 m/s. Mantendo-se a velocidade e aumentando-se a pressão, aumenta-se a polarização de concentração e conseqüentemente reduz-se a fração molar de oxigênio no permeado para 0,25.

IV.5.4. Recuperação

Assim como o fator de separação e a fração molar de oxigênio no permeado, a recuperação, definida na Equação (II.12), está representada na Figura IV.26 em função da velocidade de escoamento do ar para as mesmas pressões parciais de oxigênio.

Para avaliar o compromisso que existe entre a pureza do permeado e a recuperação, a fração molar de oxigênio no permeado foi representada em função da recuperação no gráfico da Figura IV.27. O aumento da pressão parcial de oxigênio corresponde ao aumento da pressão total do ar nas fibras.

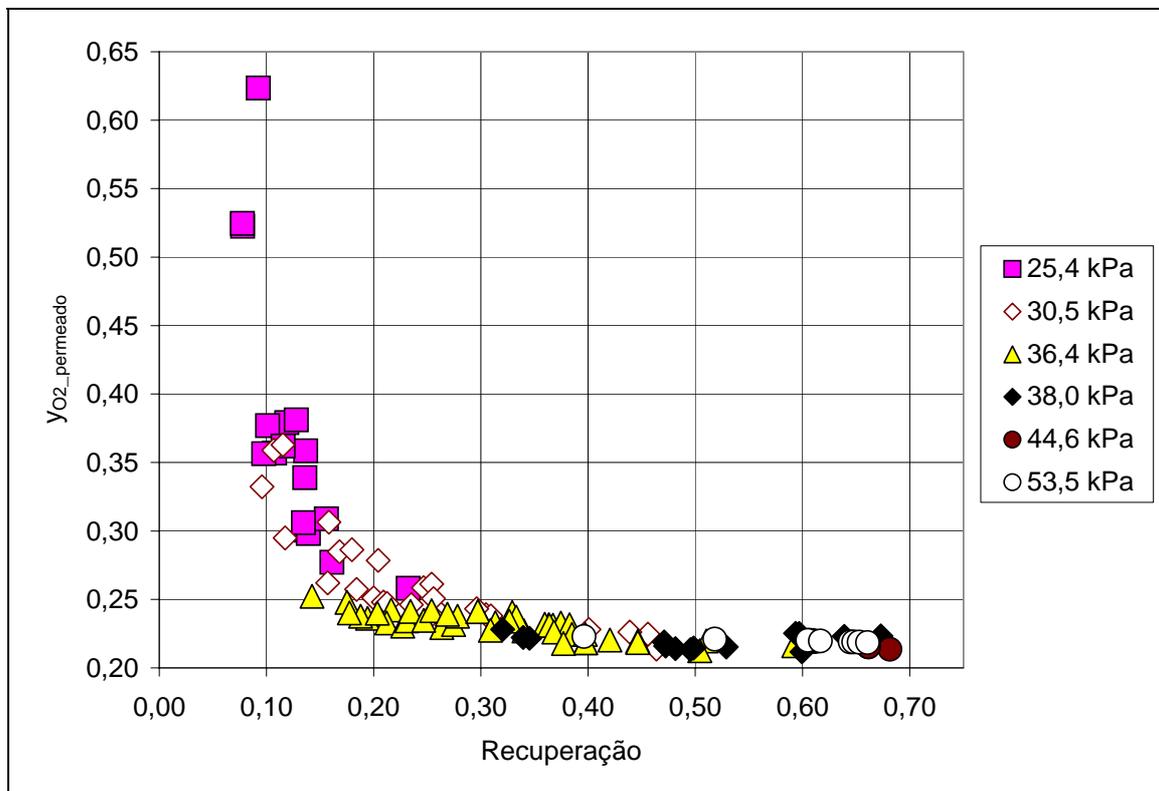


Figura IV.27 - Fração molar de oxigênio no permeado em função da recuperação.

Como esperado, a alta recuperação está associada a baixa pureza do oxigênio no permeado. A recuperação máxima de 100% corresponde a saída fechada e a permeação total do oxigênio e do nitrogênio pela membrana. Por outro lado, a alta pureza está associada à baixa recuperação.

Para avaliar os efeitos da redução da permeabilidade e do aumento do fator de separação pelo consumo de oxigênio, a recuperação de oxigênio obtida durante a operação do módulo M8-87 como biorreator e como permeador foram representadas em função da velocidade do ar no gráfico da Figura IV.28.

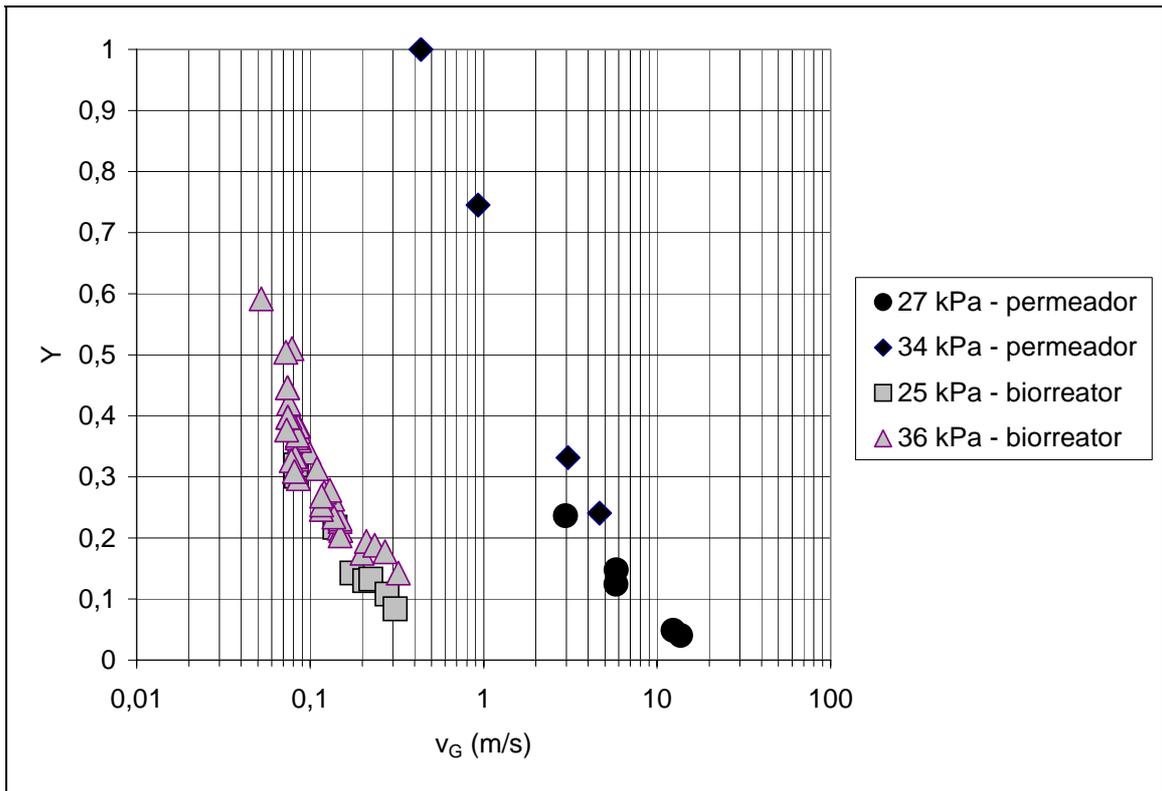


Figura IV.28 - Recuperação em função da velocidade de escoamento do ar no módulo M8-87.

No gráfico observa-se que a faixa de velocidade do ar nas fibras, durante a operação do biorreator, é bem menor do que a faixa de velocidade de operação do módulo como permeador. Nos dois casos, a recuperação é máxima com a saída do módulo fechada. Para a pressão parcial média de oxigênio nas fibras igual a 27 kPa, durante a operação como permeador, a velocidade resultante da permeação do gás pela membrana é igual a 0,4 m/s. Como durante a operação do biorreator a resistência à transferência de oxigênio é aproximadamente 20 vezes maior, a recuperação nesta velocidade é menor do que 10%.

IV.5.5. Conclusões da avaliação da transferência de oxigênio para o biofilme

Da avaliação da transferência de oxigênio através da membrana durante a operação do biorreator concluiu-se que:

- A resistência da membrana representa aproximadamente 5% da resistência total.

- A transferência de oxigênio através da membrana é aproximadamente 10 vezes maior do que a capacidade de dissolução do oxigênio na água.
- O consumo de oxigênio pelo biofilme aumenta o fator de separação O_2/N_2 .
- Nas condições operacionais avaliadas, a polarização de concentração na fase gás exerce influência no fluxo de oxigênio e conseqüentemente no fator de separação e na recuperação.
- Com o aumento da resistência à transferência de massa em relação ao permeador, a faixa de velocidade para recuperação de oxigênio em torno de 30% no biorreator é 20 a 30 vezes menor do que a faixa correspondente para o permeador.

IV.6. REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

Durante o período de operação do módulo M8-87 como biorreator, a pressão e a vazão de escoamento do ar dentro das fibras foram ajustadas para manter a taxa de transferência de oxigênio maior do que a necessária para remoção de carga orgânica. A vazão de escoamento de ar foi ajustada para manter a recuperação acima dos valores observados para difusores porosos.

Os 160 dias de operação do biorreator foram divididos nas 7 condições operacionais listadas na Tabela IV.4.

Tabela IV.4 – Condições avaliadas durante operação do módulo M8-87 como biorreator.

Condição	Dias	Período (Dias)	Tempo de Retenção Hidráulico (h)	Carga Orgânica (kgDDO/m ³ .d)	P _A (kPa)	Y _{O2_A}
I	1 - 17	17	4,2 ± 0,2	3,4 ± 0,5	179 ± 3	0,205 ± 0,002
II	18 - 44	27	2,19 ± 0,06	4,2 ± 0,5	181 ± 4	0,200 ± 0,003
III	45 - 69	25	1,13 ± 0,03	8,7 ± 0,6	218 ± 28	0,204 ± 0,006
IV	70 - 87	18	1,11 ± 0,03	8,4 ± 0,6	201 ± 3	0,32 ± 0,02
V	88 - 100	13	3,96 ± 0,06	3,8 ± 0,2	155 ± 16	0,32 ± 0,03
VI	101 - 144	44	1,96 ± 0,04	4,4 ± 0,6	182 ± 19	0,35 ± 0,03
VII	145 - 160	16	1,08 ± 0,3	8,7 ± 1,9	222 ± 2	0,43 ± 0,03

Da condição I à condição III, o tempo de retenção hidráulico foi reduzido de aproximadamente 4 horas para 1 hora. Para avaliar se a remoção de matéria orgânica estava limitada pela transferência de oxigênio, na condição IV as condições de escoamento do efluente na carcaça foram mantidas e a pressão parcial de oxigênio foi aumentada. Nas condições V, VI e VII, o tempo de retenção e a carga orgânica avaliados nas condições I, II e III foram repetidos com aumento da pressão parcial de oxigênio dentro das fibras.

IV.6.1. Fase inicial da operação do biorreator

A circulação de esgoto sanitário proveniente da Estação de Tratamento de Efluentes do Centro Empresarial Barrashopping pelo módulo, objetivando o crescimento do biofilme, foi iniciada no dia 10/03/2004. Ao substituir a água pelo esgoto, a formação de bolhas na superfície da membrana praticamente foi eliminada conforme pode ser observado na Figura IV.29.

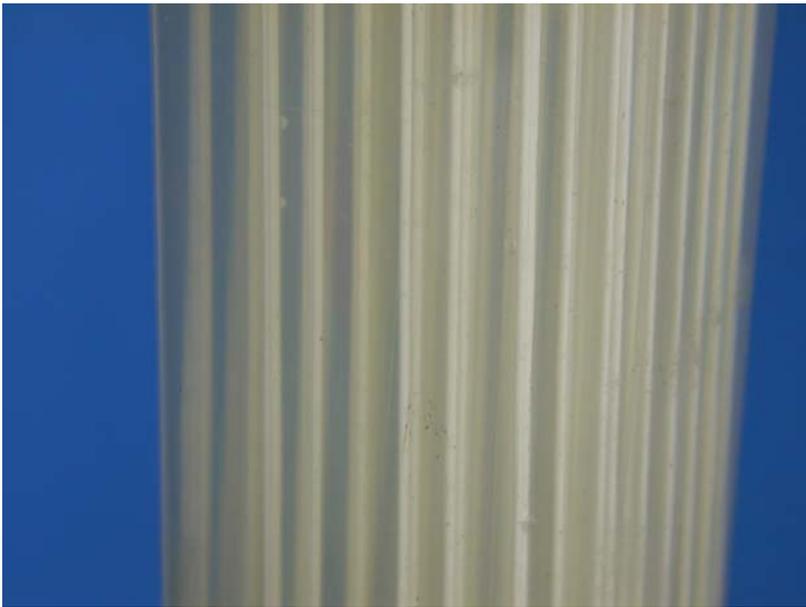


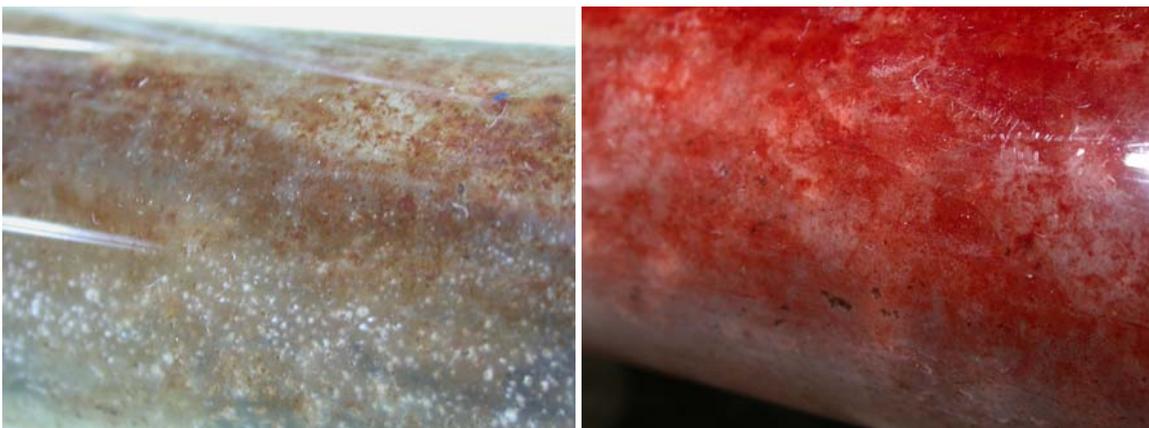
Figura IV.29 – Detalhe das fibras com circulação de esgoto sanitário pela carcaça do módulo M8-87– 11/03/2004.

Na Figura IV.30 é possível observar o crescimento do biofilme após o quinto e o oitavo dia do início da operação do biorreator.



Figura IV.30 - Imagens das fibras mostrando o crescimento do biofilme após o 5 e o 8 dia do início da operação.

A Figura IV.31 mostra imagens do biorreator após aproximadamente 2 e 3 meses do início da operação. As fibras estão totalmente cobertas pelo biofilme. Com a concentração de oxigênio dissolvido na saída do reator próxima a zero, a cor vermelha foi atribuída às bactérias que crescem em ambientes anóxicos, como as bactérias púrpura por exemplo.



(a) Após 2 meses.

(b) Após 3 meses.

Figura IV.31 – Imagens do biorreator em diferentes períodos de operação.

Nos primeiros 2 meses de operação, problemas com a bomba de recirculação não permitiram operação estável. Após a substituição da bomba, o ajuste das condições

operacionais foi realizado no período entre os dias 14/Maio e 12/Junho de 2004. O dia 13/Junho de 2004 foi considerado o primeiro para a avaliação do desempenho do biorreator em relação à transferência de oxigênio e à remoção de matéria orgânica. Os resultados para cada condição operacional são apresentados a seguir.

IV.6.2. Condição I

A condição I corresponde ao tempo de retenção médio de $4,2 \pm 0,2$ horas e a pressão total média do ar nas fibras em torno de 179 ± 3 kPa, o que corresponde à pressão parcial média de oxigênio de $36,839 \pm 0,002$ kPa. Os resultados referentes à transferência de oxigênio e à remoção de DQO são apresentados na Tabela IV.5 e na Tabela IV.6.

Tabela IV.5 – Transferência de oxigênio durante operação do módulo M8-87 como biorreator na condição I.

P _{O2_A} kPa	Y _{O2_A}	Y _{O2_P}	Y	α	Taxa de Transferência de Oxigênio	
					kg/m ³ .d	g/m ² .h
179 ± 3	0,205 ± 0,002	0,234 ± 0,006	32 ± 7%	1,19 ± 0,03	25 ± 4	6,130 ± 0,001

Tabela IV.6 - Remoção de DQO durante operação do módulo M8-87 como biorreator na condição I.

Alimentação		Remoção			Efluente Tratado	
DQO mg/L	kgDQO/m ³ .d	kgDQO/m ³ .d	gDQO/m ² .h	Remoção %	DQO mg/L	SST mg/L
589 ± 87	3,4 ± 0,5	3,1 ± 0,5	0,8 ± 0,2	91 ± 2	50 ± 14	15 ± 5

A vazão de recirculação de efluente pela carcaça do módulo foi mantida em torno de $6,7 \pm 0,4$ L/h, que corresponde a velocidade de $0,16 \pm 0,03$ cm/s. A eficiência média de $91 \pm 2\%$ de remoção de DQO corresponde à taxa volumétrica média de remoção de matéria orgânica de $3,1 \pm 0,5$ kg DQO total/m³.dia. Os perfis de DQO da alimentação e do efluente tratado juntamente com a eficiência de remoção podem ser observados na Figura IV.32.

O perfil da concentração de sólidos suspensos totais e de turbidez do efluente tratado é apresentado na Figura IV.33. A concentração média de sólidos suspensos totais de 15 ± 5 mg/L no efluente tratado indica que nesta condição operacional a decantação secundária poderia ser dispensada.

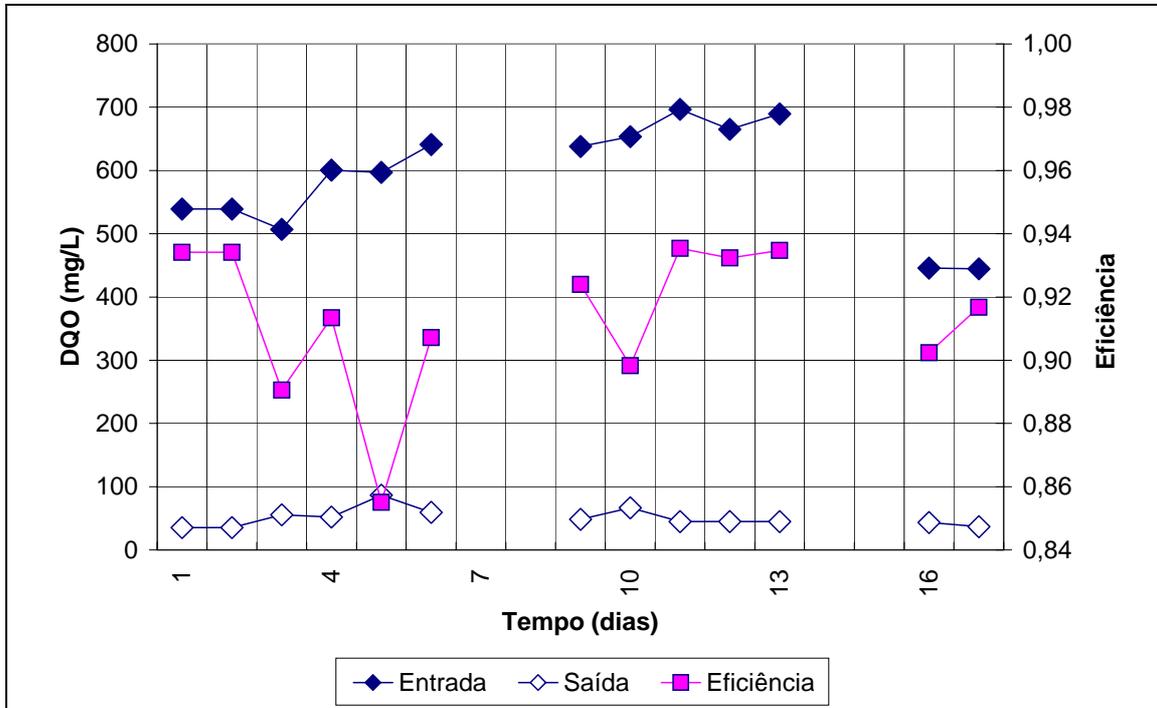


Figura IV.32 - Perfil de DQO para tempo de retenção de 4,2 horas – condição I.

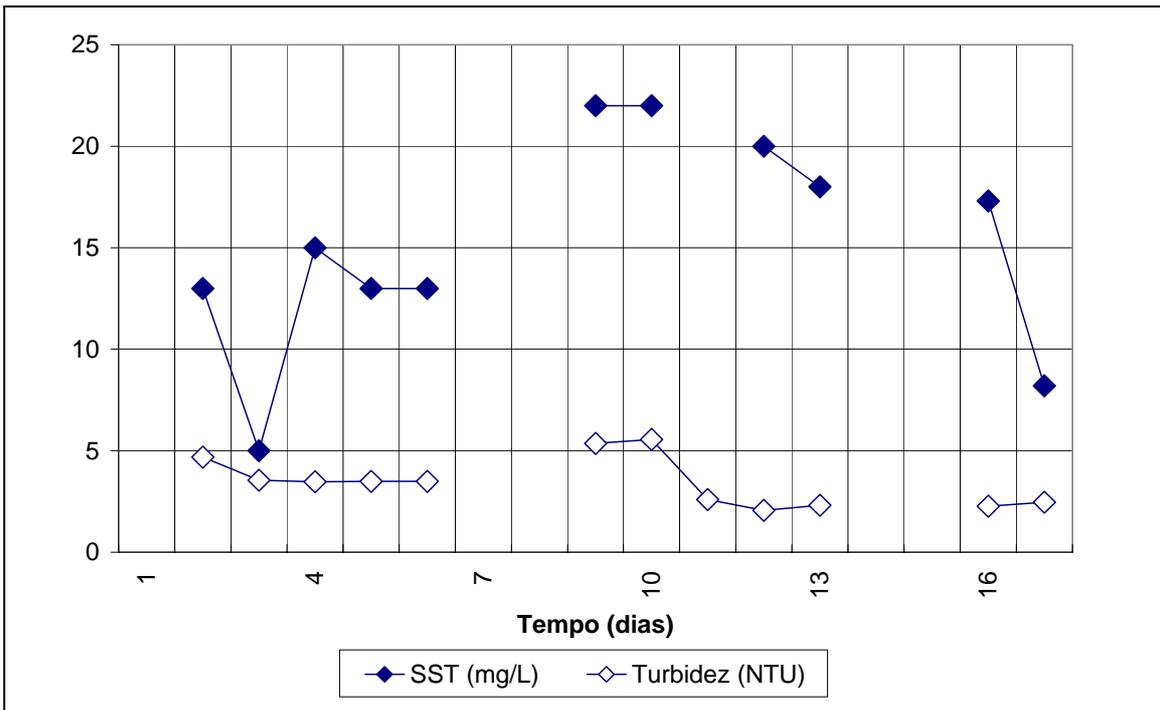


Figura IV.33 - Concentração de sólidos suspensos totais (SST) e turbidez do efluente tratado para tempo de retenção de 4,2 horas – condição I.

Deve-se ressaltar a excelente remoção de DQO durante a operação na Condição I em torno de 91% para o tempo de retenção hidráulico de 4,2 horas. Além de baixa turbidez, o efluente tratado não apresentava odor.

O entupimento das mangueiras pelo crescimento do biofilme foi o principal problema operacional enfrentado durante a operação do biorreator. No dia 5, a obstrução parcial das mangueiras na entrada e na saída do módulo pelo biofilme causou a redução da vazão de recirculação para 3,2 L/h e, conseqüentemente, a redução da remoção de DQO para aproximadamente 85%. A Figura IV.34 mostra o biofilme retirado com o formato das mangueiras.



Figura IV.34 - Biofilme retirado das mangueiras de sucção e de descarga da bomba de reciclo.

IV.6.3. Condição II

Na condição operacional II, o tempo de retenção foi reduzido para aproximadamente 2 horas ($2,19 \pm 0,06$ h) e a concentração de DQO na alimentação para aproximadamente 400 mg/L (379 ± 82 mg/L). Os resultados referentes à transferência de oxigênio e à remoção de DQO estão mostrados na Tabela IV.7 e na Tabela IV.8.

Tabela IV.7 – Transferência de oxigênio durante operação do módulo M8-87 como biorreator na condição II.

P _{O₂_A} kPa	Y _{O₂_A}	Y _{O₂_P}	Y	α	Taxa de Transferência de Oxigênio	
					kg/m ³ .d	g/m ² .h
181 ± 4	0,200 ± 0,003	0,225 ± 0,007	38 ± 5%	1,16 ± 0,04	24 ± 4	5,996±0,001

Tabela IV.8 - Remoção de DQO durante operação do módulo M8-87 como biorreator na condição II

Alimentação		Remoção			Efluente Tratado	
DQO mg/L	kgDQO/m ³ .d	kgDQO/m ³ .d	GDQO/m ² .h	Remoção %	DQO mg/L	SST mg/L
379±82	4,2±0,5	3,5±0,6	0,8 ± 0,1	83 ± 8	66±32	18±12

A vazão de recirculação de efluente pela carcaça do módulo foi mantida em torno de $7,3 \pm 0,5$ L/h, que corresponde a velocidade de $0,17 \pm 0,01$ cm/s. Os perfis de DQO e a eficiência de remoção podem ser observados na Figura IV.35.

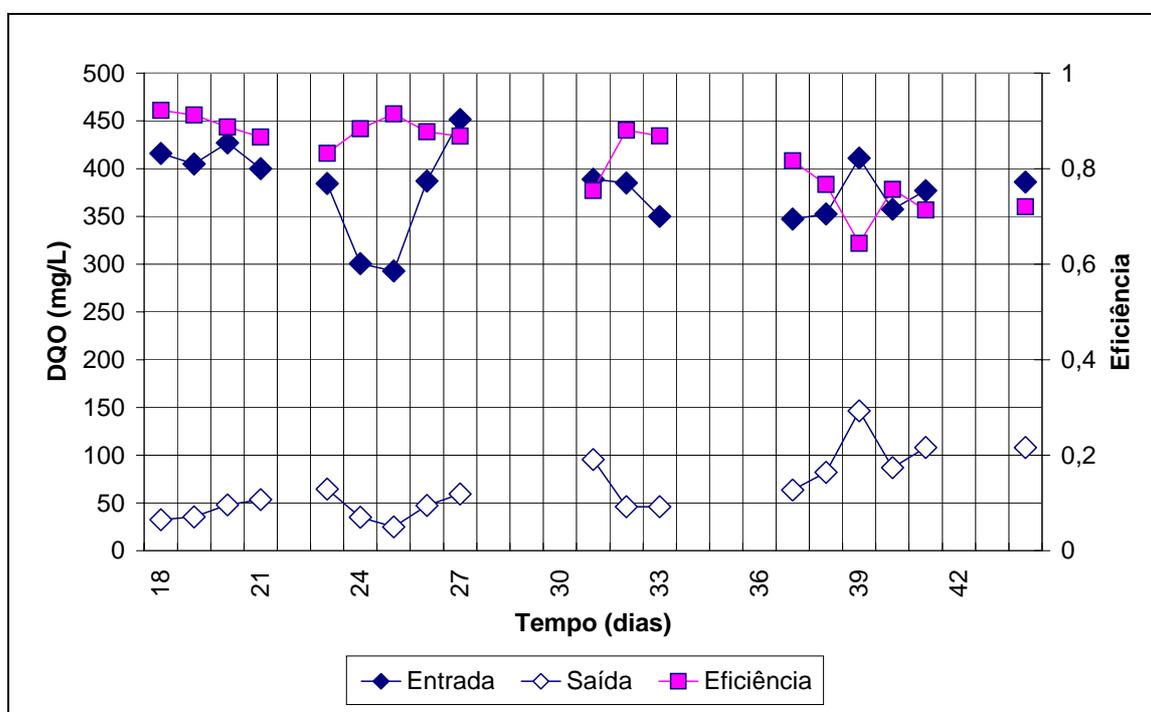


Figura IV.35 - Perfil de DQO para tempo de retenção de 2,2 horas – condição II.

A eficiência média de remoção de DQO igual 83 ± 8 % corresponde à taxa volumétrica média de remoção de $3,5 \pm 0,6$ kgDQO/m³.dia. Observando os 26 dias de operação nesta condição na Figura IV.35, percebe-se a redução da eficiência de remoção de 90% para 70% após 26 dias de operação. No dia 31, a eficiência de 75% foi atribuída a parada da bomba de recirculação. No dia 39, a eficiência de 64% foi resultado da redução da vazão de recirculação para 0,08 cm/s, pelo entupimento das mangueiras de sucção e descarga das bombas.

De um modo geral, pode-se observar que houve uma redução da eficiência do biorreator. A deterioração da qualidade do efluente tratado também pode ser observada no gráfico da Figura IV.36 através do aumento da concentração de sólidos suspensos totais e da turbidez do efluente tratado.

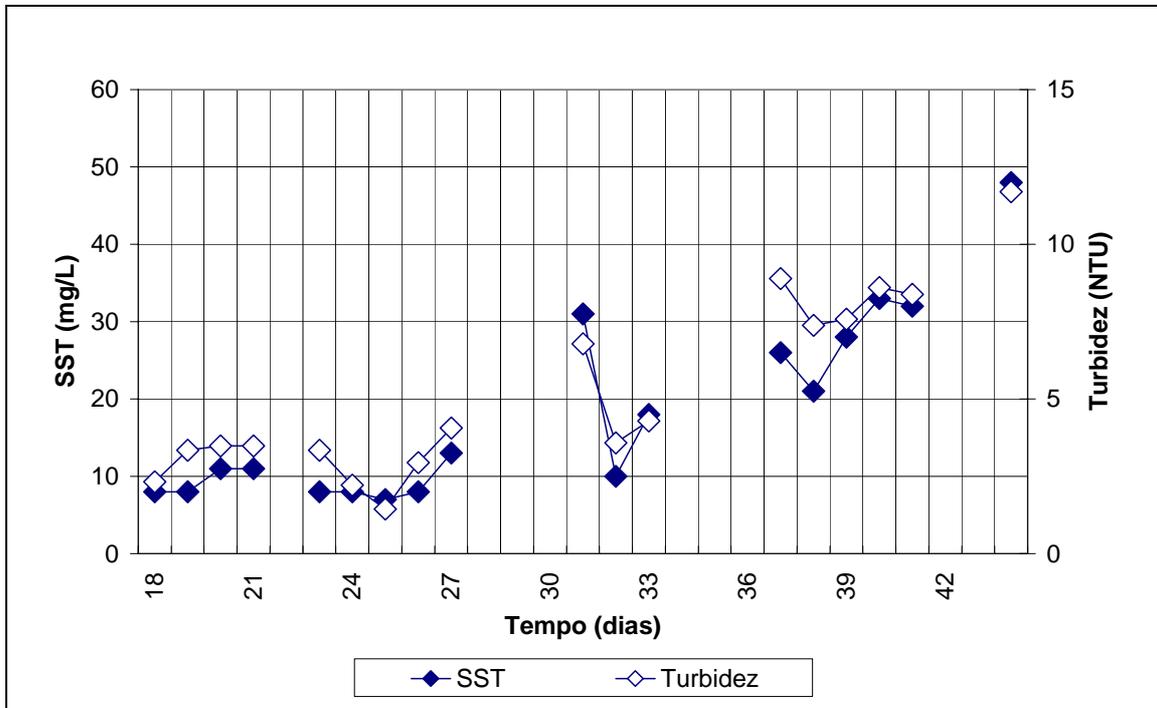


Figura IV.36 - Concentração de sólidos suspensos totais (SST) e turbidez do efluente tratado para tempo de retenção de 2,2 horas.

Como os perfis mostrados na Figura IV.37 indicam que a remoção de DQO e da taxa de transferência de oxigênio podem estar correlacionadas, uma das hipóteses para a queda do desempenho foi o aumento da carga orgânica sem o aumento correspondente da taxa de transferência de oxigênio.

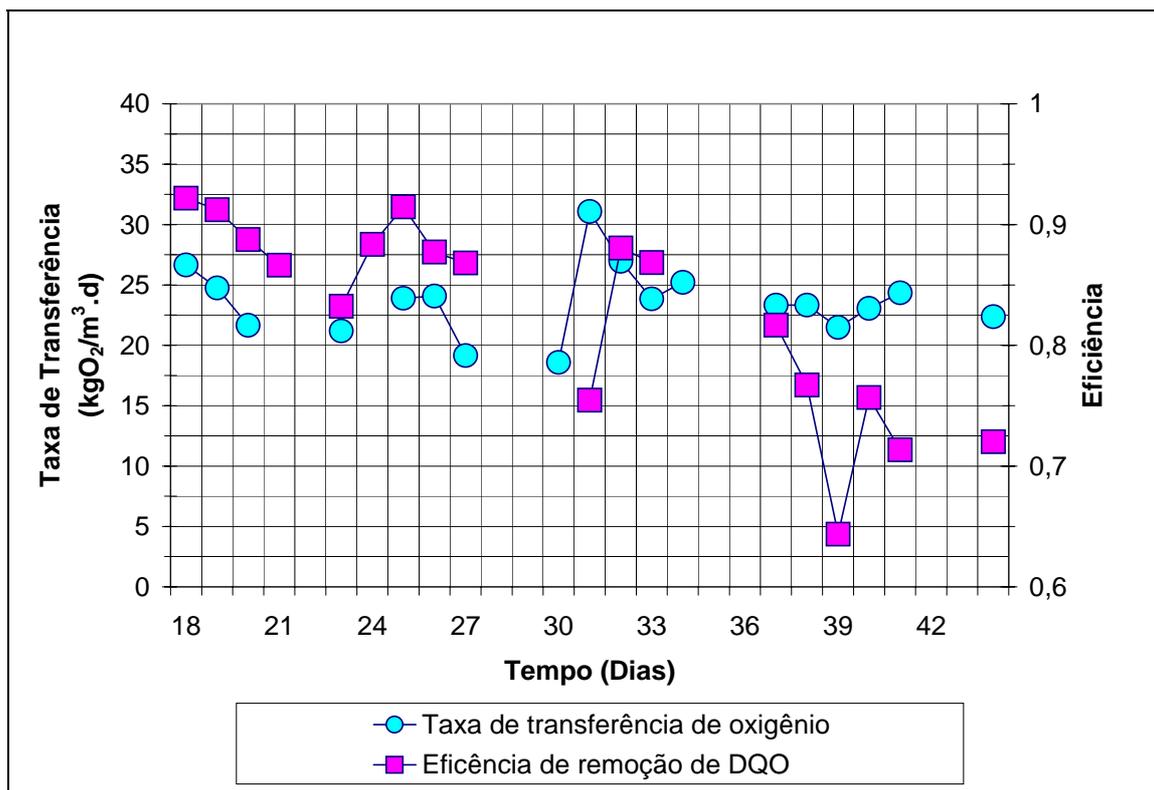


Figura IV.37 - Taxa de transferência de oxigênio e eficiência de remoção de DQO para tempo de retenção de 2,2 horas.

IV.6.4. Condições III e IV

Na condição III e na condição IV, o tempo de retenção foi reduzido para aproximadamente 1 hora. Os resultados referentes à transferência de oxigênio e à remoção de DQO estão mostrados na Tabela IV.9 e na Tabela IV.10. Os perfis de DQO da alimentação e do efluente tratado juntamente com a eficiência de remoção podem ser observados na Figura IV.38. Os perfis de sólidos suspensos totais e de turbidez do efluente tratado podem ser observados na Figura IV.39.

Tabela IV.9 – Transferência de oxigênio durante operação do módulo M8-87 como biorreator nas condições III e IV.

P _{O₂A} kPa	Y _{O₂A}	Y _{O₂P}	Y	A	Taxa de Transferência de Oxigênio	
					kg/m ³ .d	g/m ² .h
218 ± 28	0,204 ± 0,006	0,218 ± 0,004	59 ± 8%	1,09 ± 0,02	60 ± 23	14,900±0,006
201 ± 3	0,32 ± 0,02	0,42 ± 0,03	70 ± 3%	1,5 ± 0,1	114 ± 6	28,349±0,002

Tabela IV.10 - Remoção de DQO durante operação do módulo M8-87 como biorreator nas condições III e IV.

Alimentação		Remoção			Efluente Tratado	
DQO mg/L	kgDQO/m ³ .d	kgDQO/m ³ .d	gDQO/m ² .h	Remoção %	DQO mg/L	SST mg/L
411 ± 34	8,70 ± 0,6	4,87 ± 1,01	1,2 ± 0,2	56 ± 11	182 ± 47	43 ± 14
392 ± 27	8,44 ± 0,6	4,75 ± 1,00	1,2 ± 0,2	56 ± 12	171 ± 52	33 ± 14

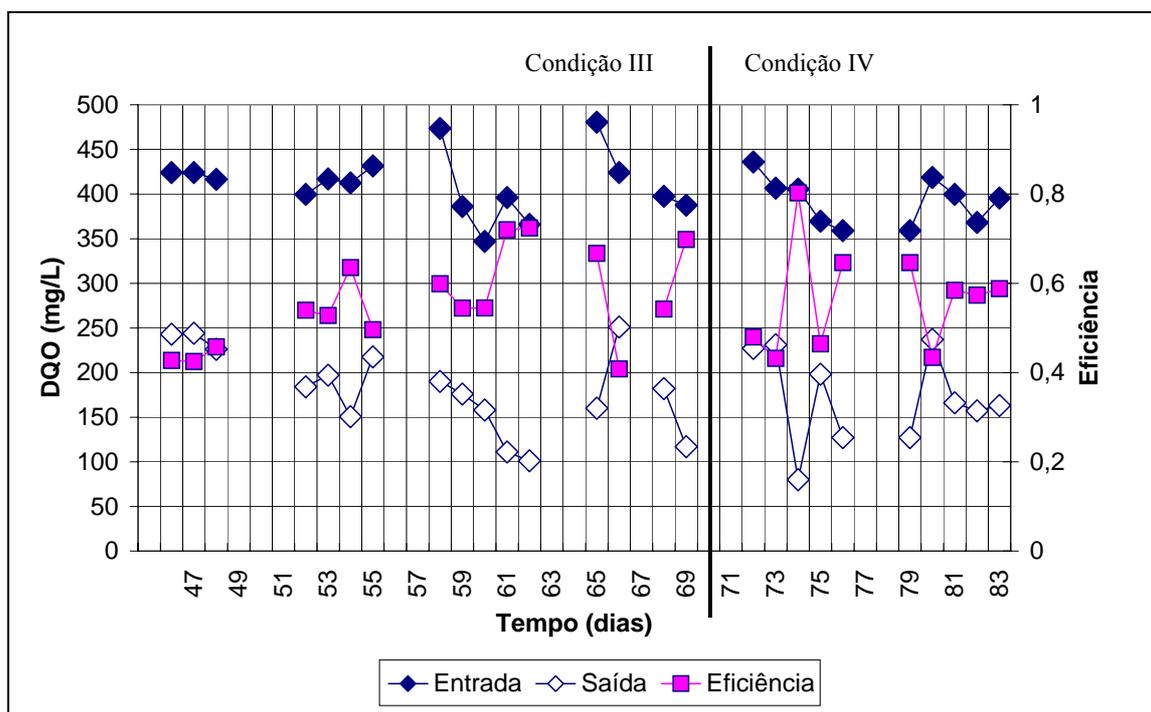


Figura IV.38 - Perfil de DQO para o tempo de retenção de aproximadamente 1 hora – condições III e IV.

A DQO média na alimentação igual a 411 ± 34 mg/L corresponde à carga orgânica média de $8,7 \pm 0,6$ kgDQO total/m³.d. No período entre os dias 45 e 69, correspondente à condição III, para compensar o aumento de carga, a taxa média de transferência de oxigênio foi aumentada para 60 ± 23 kg/m³.d através do aumento da pressão média dentro das fibras.

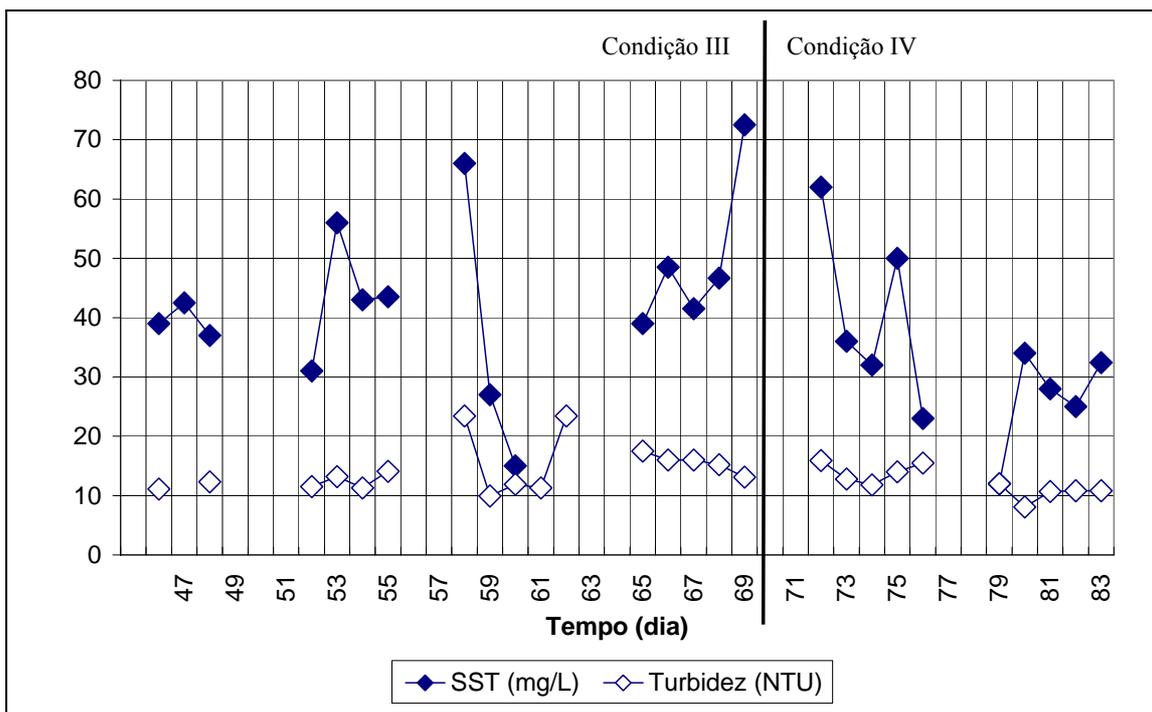


Figura IV.39 - Concentração de sólidos suspensos totais (SST) e turbidez do efluente tratado para tempo de retenção de aproximadamente 1 hora – condições III e IV.

A eficiência de remoção de matéria orgânica e a taxa de transferência de oxigênio foram representadas na Figura IV.40. Para tentar aumentar a remoção de carga, no período entre os dias 70 e 83, correspondente à condição IV, a pressão total média foi reduzida para 201 kPa e a fração molar de oxigênio foi aumentada para 0,32. Com esta medida, a taxa média de transferência foi aumentada para $114 \pm 6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$.

A vazão de recirculação também foi aumentada, ficando, na média, igual a $9,2 \pm 0,2 \text{ L/h}$, que corresponde à velocidade de recirculação de $0,220 \pm 0,005 \text{ cm/s}$.

Os resultados médios obtidos para as condições III e IV são estatisticamente iguais, como pode ser observado na Tabela IV.10. Os aumentos da taxa de transferência de oxigênio e da velocidade de escoamento de água não alteraram a remoção de DQO.

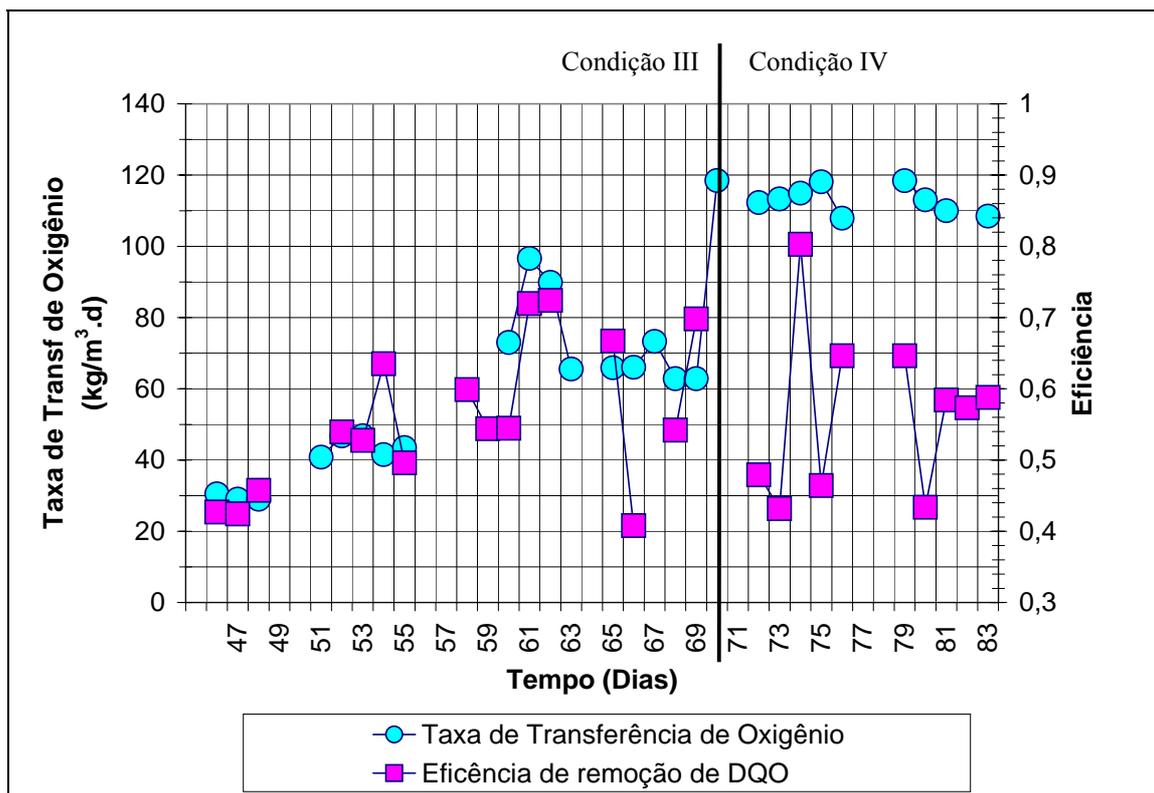


Figura IV.40 - Taxa de transferência de oxigênio e eficiência de remoção de DQO para tempo de retenção de aproximadamente 1 hora – condições III e IV.

Devido ao acúmulo excessivo no biorreator, no dia 81, grande parte do biofilme se despreendeu, sendo arrastado para fora do módulo. Com a perda de sólidos, para não sobrecarregar o biorreator, a carga orgânica e o tempo de retenção foram alterados para a condição I.

Para verificar a hipótese da remoção de carga orgânica estar limitada pela transferência de oxigênio, as condições I, II e III foram repetidas com enriquecimento do ar com oxigênio puro. A fração molar de oxigênio na alimentação foi aumentada de forma a simular a situação de enriquecimento do ar por um módulo de membranas instalado em série com o biorreator.

IV.6.5. Condição V

Após a perda do biofilme, o tempo de retenção foi aumentado novamente para aproximadamente 4 horas ($3,96 \pm 0,6$ h). Os resultados referentes à transferência de oxigênio e à remoção de DQO são apresentados na Tabela IV.11 e na Tabela IV.12. Os

perfis de DQO da alimentação e do efluente tratado juntamente com a eficiência de remoção nesta condição e na condição I podem ser observados na Figura IV.41.

Tabela IV.11 – Transferência de oxigênio durante operação do módulo M8-87 como biorreator na condição V.

P _{O₂_A} kPa	Y _{O₂_A}	Y _{O₂_P}	Y	α	Taxa de Transferência de Oxigênio	
					kg/m ³ .d	g/m ² .h
155 ± 16	0,32 ± 0,02	0,50 ± 0,06	54 ± 10%	2,0 ± 0,3	67 ± 12	16,618±0,003

Tabela IV.12 - Remoção de DQO durante operação do módulo M8-87 como biorreator na condição V.

Alimentação		Remoção			Efluente Tratado	
DQO mg/L	kgDQO/m ³ .d	kgDQO/m ³ .d	gDQO/m ² .h	Remoção %	DQO mg/L	SST mg/L
610 ± 32	3,8 ± 0,2	3,5 ± 0,2	0,86 ± 0,05	92,2 ± 0,5	47 ± 3	21 ± 4

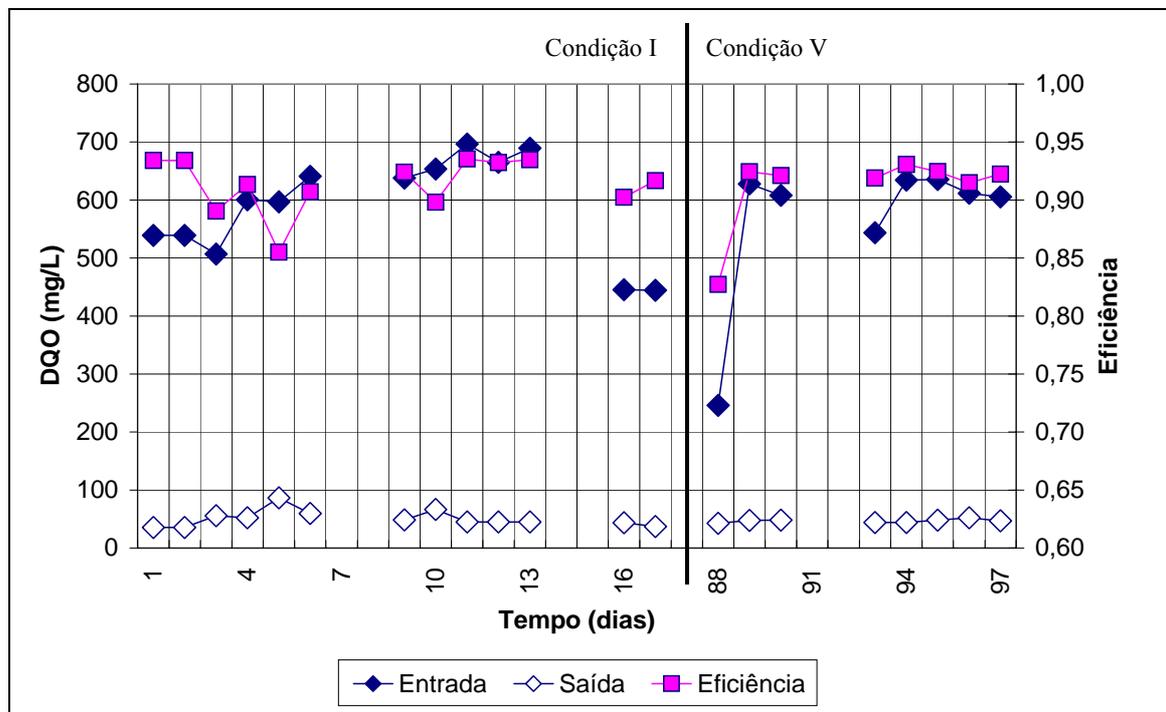


Figura IV.41 - Perfil de DQO para tempo de retenção de aproximadamente 4 horas – Condições I e V.

A eficiência de 83% no dia 88 foi atribuída à redução da vazão de recirculação devido ao entupimento das mangueiras de sucção e descarga da bomba.

As médias nas condições I e V foram comparados através do teste estatístico Teste-t de Student. A concentração média de DQO e a carga orgânica média na alimentação são estatisticamente iguais nas duas condições. O aumento da taxa de transferência de oxigênio de $25 \pm 4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ para $67 \pm 12 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ não alterou a taxa de remoção média de carga orgânica e a eficiência, que são estatisticamente iguais a da condição I.

IV.6.6. Condição VI

O tempo de retenção foi reduzido para aproximadamente 2 horas ($1,97 \pm 0,04$ horas). A DQO média na alimentação igual a $360 \pm 50 \text{ mg/L}$, corresponde a carga orgânica de $4,4 \pm 0,6 \text{ kg DQO/m}^3 \cdot \text{d}$. Os resultados referentes à transferência de oxigênio e a remoção de DQO estão na Tabela IV.13 e na Tabela IV.14.

Tabela IV.13 – Transferência de oxigênio durante operação do módulo M8-87 como biorreator na condição VI.

P _{O₂_A} kPa	Y _{O₂_A}	Y _{O₂_P}	Y	α	Taxa de Transferência de Oxigênio	
					kg/m ³ .d	g/m ² .h
182±19	0,35±0,03	0,7±0,1	45±10%	5,38±5,18	77±11	19,026±0,003

Tabela IV.14 - Remoção de DQO durante operação do módulo M8-87 como biorreator na condição VI.

Alimentação		Remoção			Efluente Tratado	
DQO mg/L	kgDQO/m ³ .d	kgDQO/m ³ .d	gDQO/m ² .h	Remoção %	DQO mg/L	SST mg/L
360±50	4,4±0,6	3,4±0,4	0,85±0,10	79 ± 6	79±36	31±16

A pressão total média na alimentação igual a $182 \pm 19 \text{ kPa}$ e a fração molar média de oxigênio igual a $0,35 \pm 0,03$, resultaram na pressão parcial média de oxigênio na alimentação igual a $64 \pm 9 \text{ kPa}$. Nestas condições, a média da taxa de transferência de

oxigênio igual a 77 ± 11 mg/L é três vezes maior do que a média verificada na condição II.

Através de teste estatístico é possível afirmar que, com 95% de confiança, não há diferença entre a taxa média de remoção de matéria orgânica nas condições II e VI. Também não há diferença entre as condições II e VI quanto à DQO total do efluente tratado. Os perfis de DQO da alimentação e do efluente tratado juntamente com a eficiência de remoção obtidos nas condições II e VI podem ser observados na Figura IV.42.

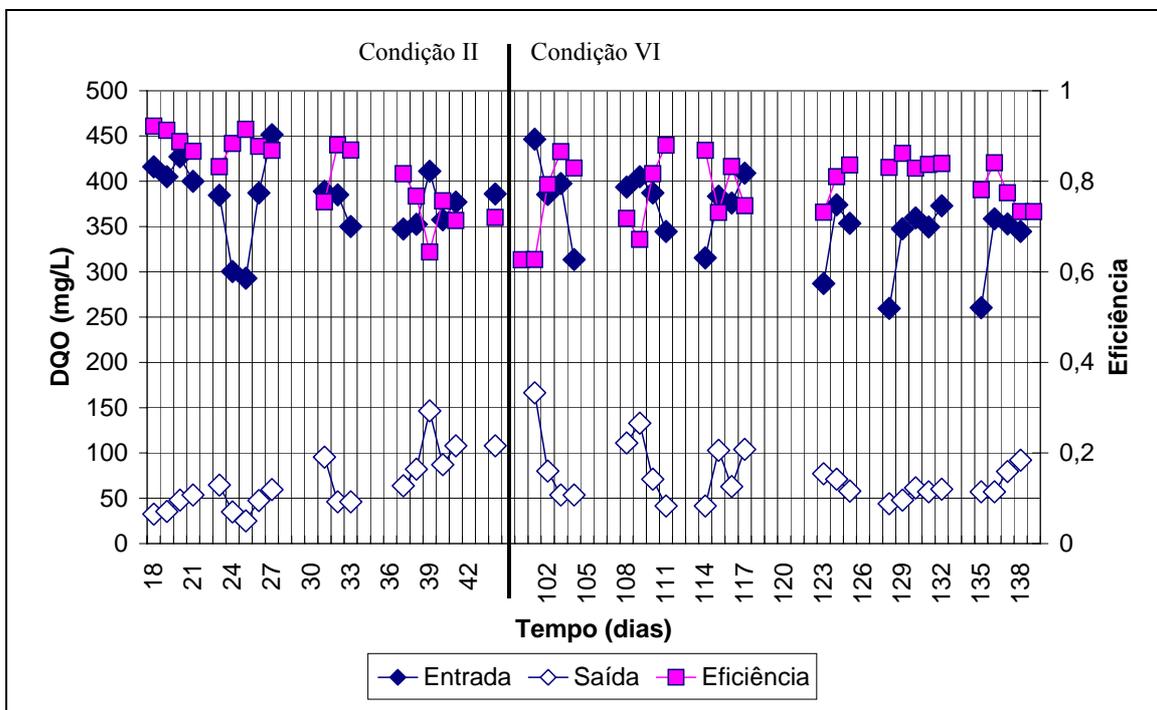


Figura IV.42 - Perfil de DQO para tempo de retenção de 2 horas – condições II e VI.

Como não foi possível detectar diferenças significativas entre as duas condições, conclui-se que a remoção de matéria orgânica na condição II não estava limitada pela transferência de oxigênio através da membrana.

IV.6.7. Condição VII

Os testes com tempo de retenção de aproximadamente 1 hora ($1,08 \pm 0,25$ horas) foram repetidos com DQO média na alimentação igual a 392 ± 27 mg/L e carga orgânica

média igual $8,4 \pm 0,6$ kg DQO total/m³.d. Estas condições são estatisticamente iguais às estabelecidas na condições III e IV. Os resultados referentes à transferência de oxigênio e à remoção de DQO são apresentados na Tabela IV.15 e na Tabela IV.16.

Tabela IV.15 – Transferência de oxigênio durante operação do módulo M8-87 como biorreator na condição VII.

P _{O₂_A} kPa	Y _{O₂_A}	Y _{O₂_P}	Y	α	Taxa de Transferência de Oxigênio	
					kg/m ³ .d	g/m ² .h
222±2	0,43±0,03	0,80±0,09	38±5%	6,8±4,2	107±15	26,531±0,004

Tabela IV.16 - Remoção de DQO durante operação do módulo M8-87 como biorreator na condição VII.

Alimentação		Remoção			Efluente tratado	
DQO mg/L	kgDQO/m ³ .d	kgDQO/m ³ .d	gDQO/m ² .h	Remoção %	DQO mg/L	SST mg/L
380 ± 52	8,7 ± 1,9	6,5 ± 1,4	1,6 ± 0,3	75 ± 9	96 ± 40	37 ± 24

A pressão média do ar dentro das fibras igual a 222 ± 5 kPa e a fração molar média de oxigênio igual a $0,434 \pm 0,001$ correspondem a pressão parcial média de oxigênio de 96 ± 45 kPa. Nestas condições a taxa de remoção de carga orgânica de $6,5 \pm 1,4$ kg DQO total/m³.d corresponde à 75% de eficiência. Na Figura IV.43 observam-se os perfis de DQO e a eficiência de remoção para as condições III, IV e VII.

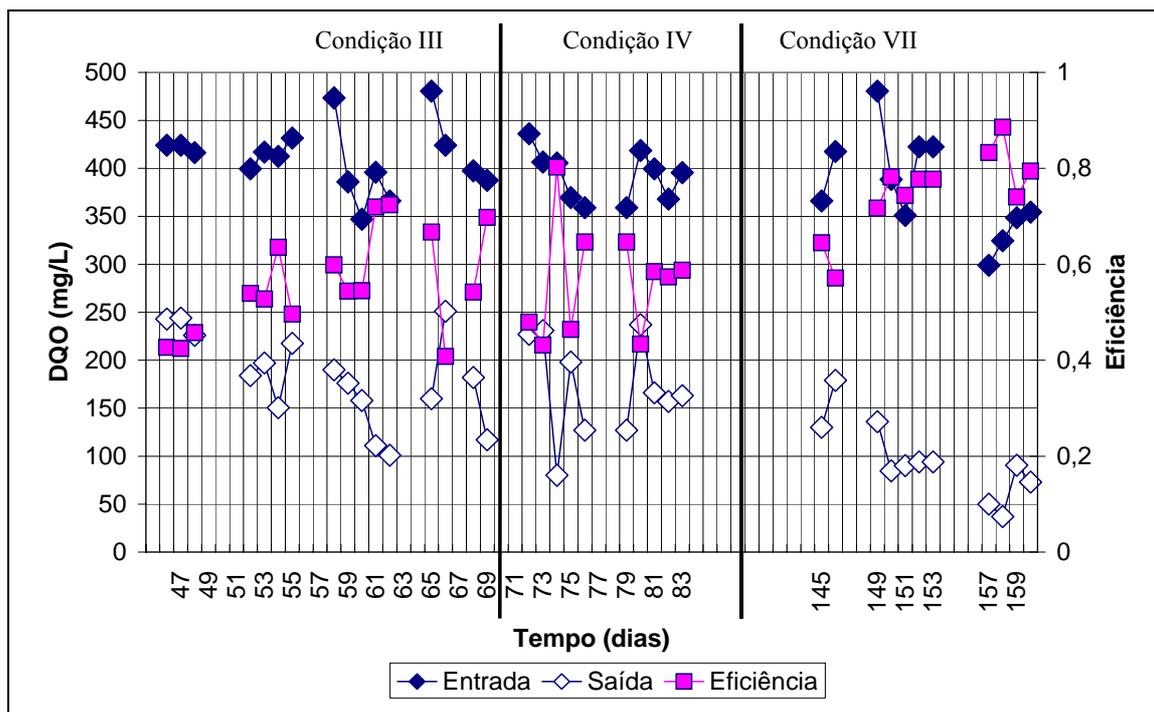


Figura IV.43 - Perfis de DQO para tempo de retenção de aproximadamente 1 hora - Condições III, IV e VII.

Como a taxa de transferência média de oxigênio igual a $107 \pm 18 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ é estatisticamente igual a obtida para a condição IV, a melhoria no desempenho não pode ser atribuída ao aumento da taxa de transferência de oxigênio. Entretanto, a fração molar média de oxigênio no permeado igual a $0,80 \pm 0,09$ é quase o dobro da fração molar na condição IV.

Como a transferência do oxigênio na água e no biofilme ocorre por difusão, quanto maior a concentração na interface da membrana, maior a penetração do oxigênio no biofilme. O aumento da eficiência de remoção de matéria orgânica foi atribuído ao aumento da porção do biofilme em condições aeróbias.

Na Figura IV.44 observa-se a concentração de sólidos suspensos totais no efluente tratado nas condições III, IV e VII.

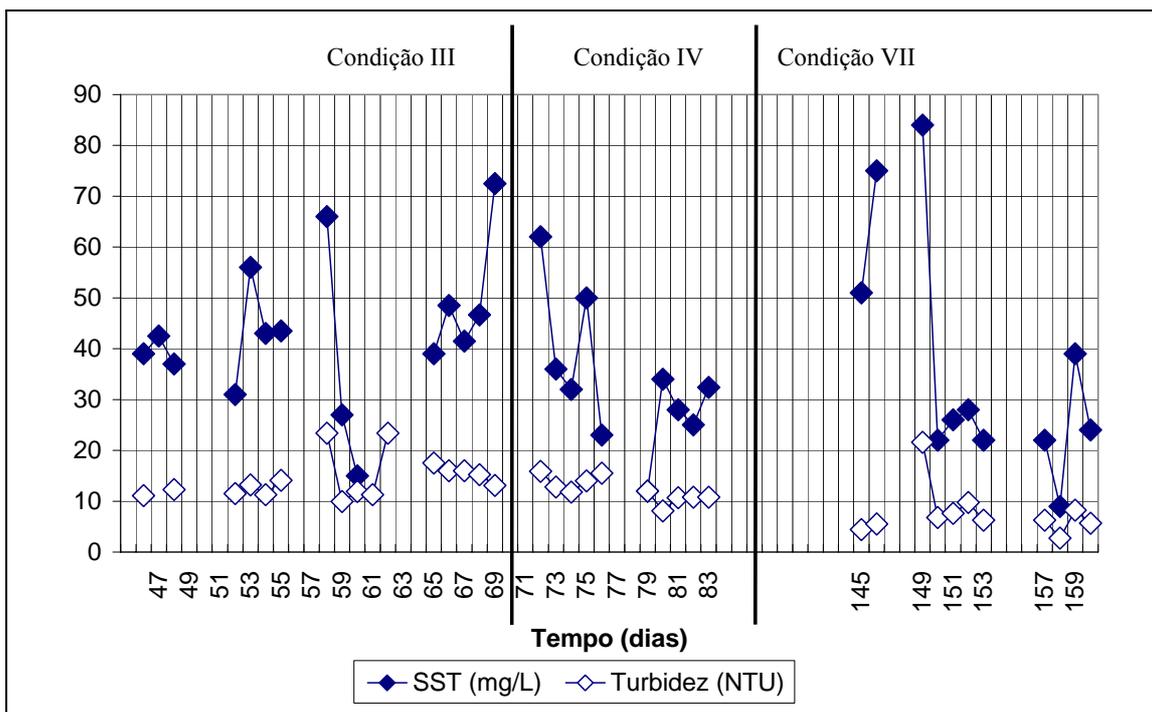


Figura IV.44 - Concentração de sólidos suspensos totais (SST) e turbidez do efluente tratado para tempo de retenção de 1 hora – condições III e IV e VII.

Como os valores médios são maiores do que 30 mg/L e o desvio é grande, a DQO filtrada do efluente tratado foi avaliada nas condições IV e VII. Os resultados são apresentados na Tabela IV.17.

Tabela IV.17 - Remoção de DQO Total e de DQO filtrada – condições IV e VII.

Condição	Alimentação	DQO Total		DQO filtrada	
	DQO total mg/L	DQO mg/L	Remoção %	DQO mg/L	Remoção %
IV	392 ± 27	171 ± 52	56 ± 12	127 ± 53	67 ± 13
VII	380 ± 52	96 ± 40	75 ± 9	36 ± 22	88 ± 3

A alta concentração de sólidos suspensos do efluente tratado e aumento da eficiência de remoção após filtração apontam para a necessidade de separação de sólidos após o biorreator nas condições IV e VII.

IV.6.8. Conclusões da avaliação da remoção de matéria orgânica

Na Tabela IV.18 e na Tabela IV.19 estão as médias de todas as condições operacionais e dos resultados obtidos durante os 160 dias de operação do biorreator. Na Figura IV.45 observam-se os valores médios obtidos para a eficiência de remoção em função do tempo de retenção hidráulico.

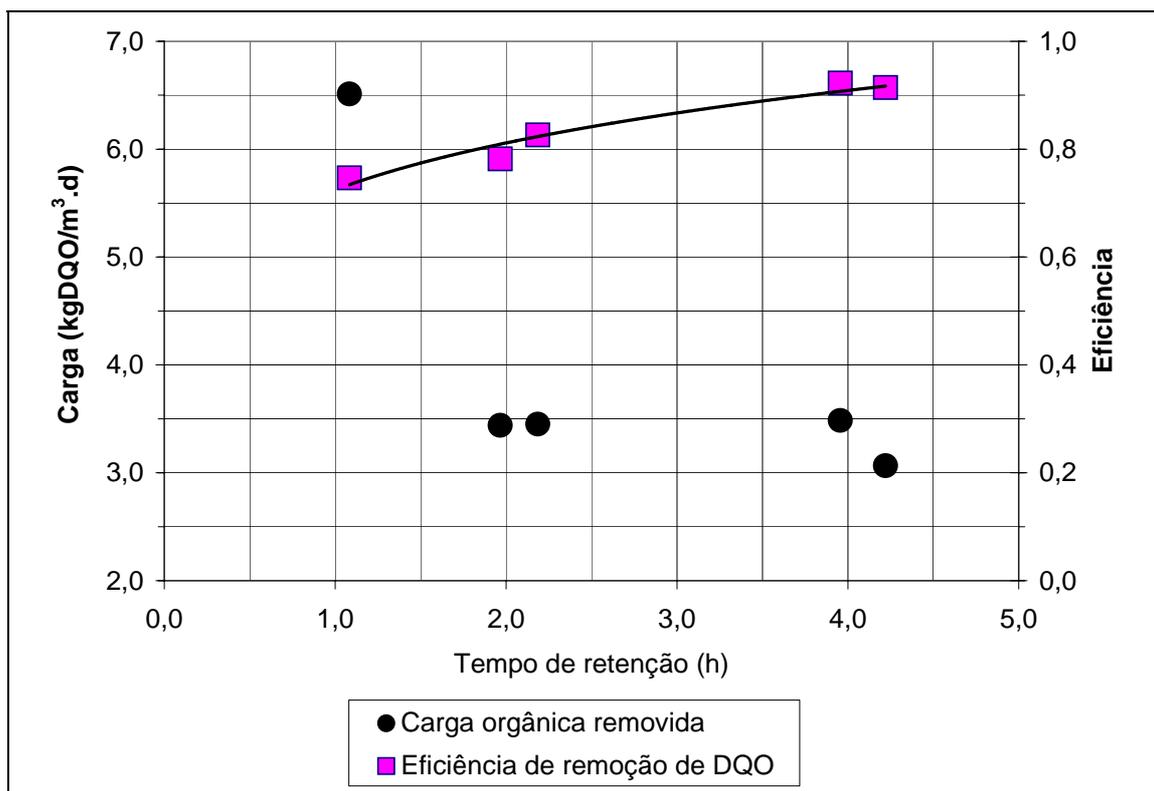


Figura IV.45 - Carga orgânica removida e eficiência em função do tempo de retenção hidráulico.

Tabela IV.18 – Transferência de oxigênio - Condições operacionais e resultados.

	Dias	TRH h	P _{O₂_A} Kpa	Y _{O₂_A}	Y _{O₂_P}	Y %	α	Taxa de Transferência de Oxigênio	
								kg/m ³ .d	G/m ² .h
I	1 – 17	4,2 ±0,2	179 ± 3	0,205 ±0,002	0,234 ±0,006	32 ±7	1,19 ±0,03	25 ±4	6,130 ±0,001
II	18 – 44	2,19 ±0,06	181 ±4	0,200 ±0,003	0,225 ±0,007	38 ±5	1,16 ±0,04	24 ±4	5,996 ±0,001
III	45 – 69	1,13 ±0,03	218 ±28	0,204 ±0,006	0,218 ±0,004	59 ±8	1,09 ±0,02	60 ±23	14,900 ±0,006
IV	70 – 87	1,11 ±0,03	201 ±3	0,32 ±0,02	0,41 ±0,03	70 ±3	1,5 ±0,1	114 ±6	28,349 ±0,002
V	88 – 100	3,96 ±0,06	155 ±16	0,32 ±0,02	0,50 ±0,06	54 ±10	2,0 ±0,3	67 ±12	16,618 ±0,003
VI	101 – 144	1,96 ±0,04	182 ±19	0,35 ±0,03	0,67 ±0,13	45 ±10	5,4 ±5,2	77 ±11	19,026 ±0,003
VII	145 – 160	1,08 ±0,25	222 ±2	0,43 ±0,03	0,80 ±0,09	38 ±5	6,8 ±4,2	107 ±15	26,531 ±0,004

Tabela IV.19 – Remoção de matéria orgânica - Condições operacionais e resultados.

	Dias	TRH H	Alimentação		Remoção			Efluente Tratado	
			DQO mg/L	kgDQO/ m ³ .d	kgDQO/ m ³ .d	gDQO/ m ² .h	Remoção %	DQO mg/L	SST mg/L
I	1 – 17	4,2 ±0,2	589 ±87	3,4 ±0,5	3,1 ±0,5	0,8 ±0,1	91 ± 2	50 ±14	15 ±5
II	18 – 44	2,19 ±0,06	379 ±82	4,2 ±0,5	3,5 ±0,6	0,9 ±0,1	83 ± 8	66 ±32	18 ±12
III	45 – 69	1,13 ±0,03	411 ±34	8,7 ±0,6	4,87 ±1,01	1,2 ±0,2	56 ± 11	182 ±47	43 ±14
IV	70 – 87	1,11 ±0,03	392 ±27	8,4 ±0,6	4,75 ±1,00	1,2 ±0,2	56 ± 12	171 ±52	33 ±14
V	88 – 100	3,96 ±0,06	564 ±132	3,8 ±0,2	3,5 ±0,2	0,88 ±0,05	92,2 ± 0,5	47 ±3	21 ±4
VI	101 - 144	1,96 ±0,04	360 ±50	4,4 ±0,6	3,4 ±0,4	0,8 ±0,1	79 ±7	79 ±36	31 ±16
VII	145 - 160	1,08 ±0,3	380 ±52	8,7 ±1,9	6,5 ±1,4	1,6 ±0,3	75 ± 9	96 ±40	37 ±24

Durante os 160 dias de operação foi possível observar que:

- A qualidade do efluente tratado diminui à medida que a taxa volumétrica aumenta e o tempo de retenção diminui: a concentração de DQO e de sólidos suspensos totais no efluente tratado aumentam;
- A operação se torna mais instável à medida que a taxa volumétrica aumenta e o tempo de retenção diminui, o que pode ser percebido pelo aumento do desvio em relação à remoção média de DQO.
- Quanto maior a concentração de oxigênio no permeado, maior a difusão através do biofilme e conseqüentemente maior a eficiência de remoção de matéria orgânica.

IV.7. BIOFILME

Em todas as fases de operação do biorreator, a observação em microscópio revelou a diversidade dos microrganismos constituintes do biofilme. A estrutura do biofilme formada por bactérias filamentosas pode ser observada em todas as imagens. Na Figura IV.46, observa-se também bactérias pigmentadas.

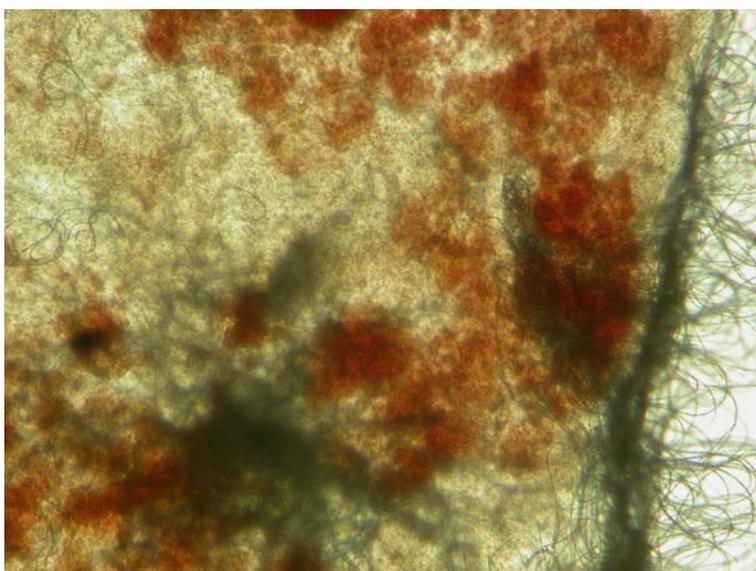


Figura IV.46 - Fotomicrografia de amostras do biofilme - aumento de 100 X em microscópio óptico.

O tempo de retenção hidráulico e a carga orgânica têm grande influência sobre a comunidade de microrganismos, composta principalmente por bactérias e protozoários. O papel das bactérias é a oxidação de compostos orgânicos solúveis e particulados, a conversão de amônia em nitrato (nitrificação) e do nitrato em nitrogênio gasoso (desnitrificação). Os protozoários e os metazoários consomem o material particulado, inclusive as bactérias, reduzindo a turbidez do efluente tratado (STEPHENSON e al., 2000)

Nas amostras do biofilme observadas em microscópio óptico, protozoários ciliados e amebas (*Arcella*) estavam presentes em grande número. Algumas imagens são

mostradas na Figura IV.47 e Figura IV.48. Os protozoários ciliados observados na Figura IV.47 são similares a *Colpidium* e a *Paramecium caudatum*. Segundo PATTERSON e HEDLEY (1992), as duas espécies são encontradas em grande número em meios ricos em matéria orgânica e ligeiramente anóxicos.

Protozoários fixos, como a *Vorticella*, e metazoários, como rotíferos e nematóides, foram observados em menor número. Algumas imagens podem ser observadas nas Figuras IV.54, IV.55 e IV.56.

O microrganismo mostrado na Figura IV.52, encontrado em várias amostras de biofilme, é similar a imagem de uma larva de crustáceo apresentada por PATTERSON e HEDLEY (1992).



(a)



(b)

Figura IV.47 - Fotomicrografia de protozoários encontrados em amostra do biofilme - (a) *Paramecium caudatum* ou *Colpidium* em divisão celular e *Arcella* em aumento de 100 X; (b) *Paramecium caudatum* ou *Colpidium* em aumento de 400 X em microscópio óptico.

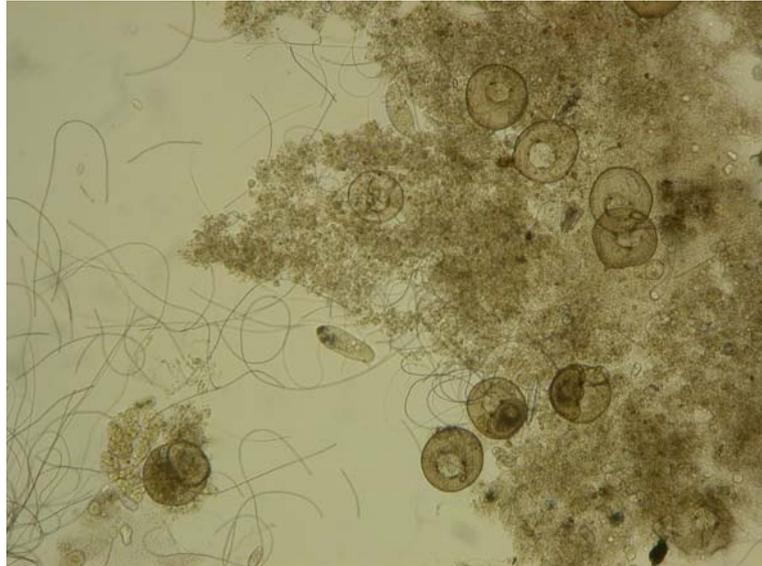


Figura IV.48 - Fotomicrografia de amostras do biofilme mostrando protozoários - *Paramecium* e *Arcella* em aumento de 100 X em microscópio óptico.

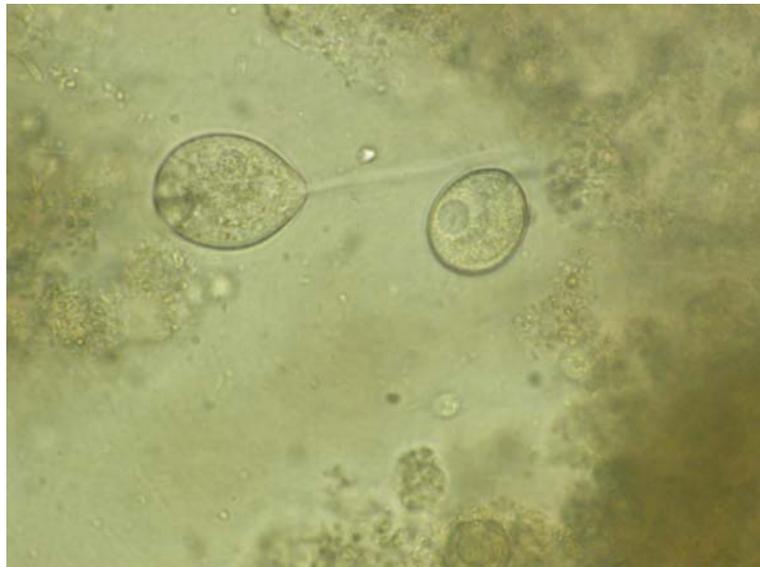
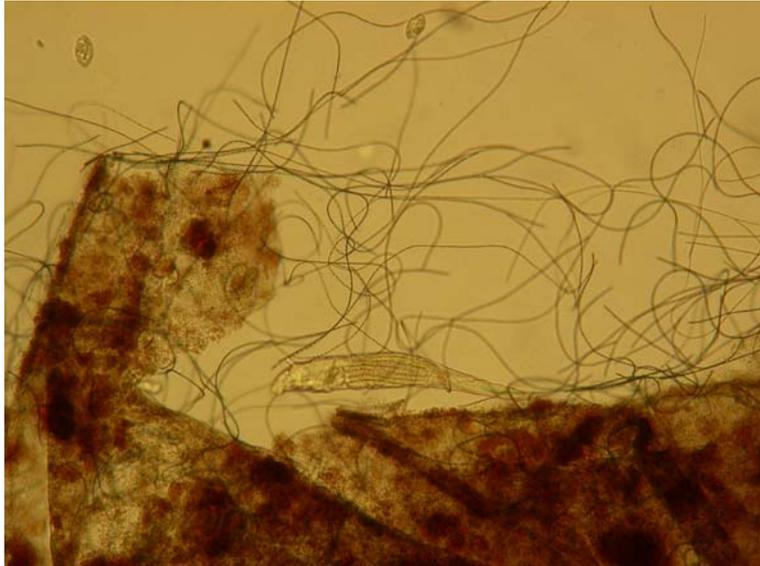


Figura IV.49 – Fotomicrografia de protozoários encontrados em amostra do biofilme - provavelmente *Vorticella* em aumento de 400 X



(a)



(b)

Figura IV.50 - Fotomicrografia de Rotíferos encontrados em amostra do biofilme- (a) aumento de 100 X; (b) aumento de 400 X em microscópio óptico.



Figura IV.51 – Fotomicrografia de Nematóide encontrado em amostra do biofilme-
amento de 100 X em microscópio óptico.

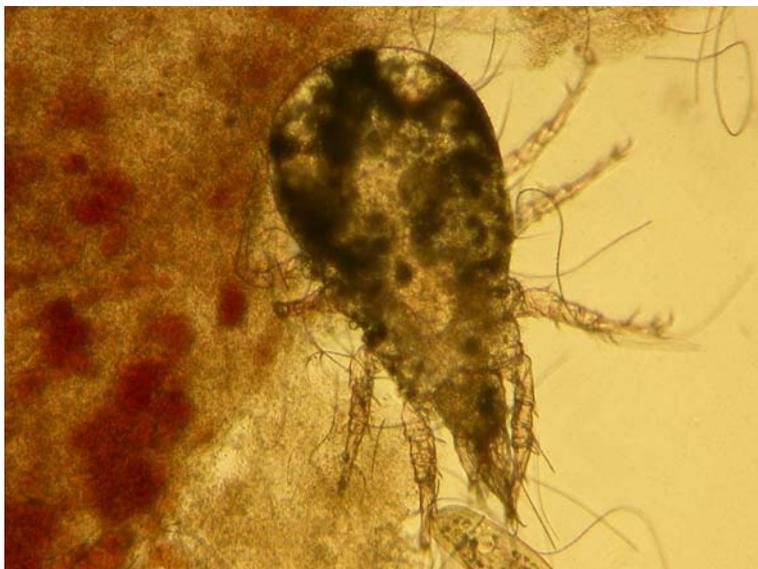


Figura IV.52 – Fotomicrografia de microrganismo encontrado em amostra do biofilme-
amento de 100 X em microscópio óptico.

Na Figura IV.53 e na Figura IV.54 podem ser observadas imagens do módulo e do feixe de fibras após o término dos testes. O biofilme de aspecto gelatinoso preenche os espaços entre as fibras.



Figura IV.53 – Módulo após término dos testes.



Figura IV.54 - Fibras envoltas pelo biofilme.

As imagens obtidas em microscópio óptico, apresentadas na Figura IV.55, mostram pedaços da fibra envolta pelo biofilme. A Figura IV-50 mostra imagens de pedaços da fibra em Microscópio Eletrônico de Varredura onde se pode observar uma camada fina de biofilme cobrindo sua superfície.

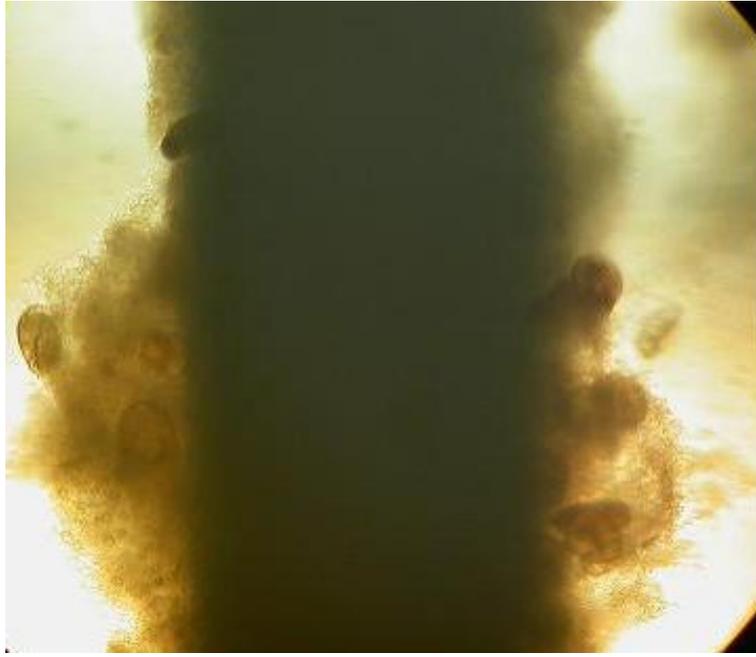


Figura IV.55 – Fotomicrografia de uma amostra da fibra M8 envolta pelo biofilme – aumento de 100 X.

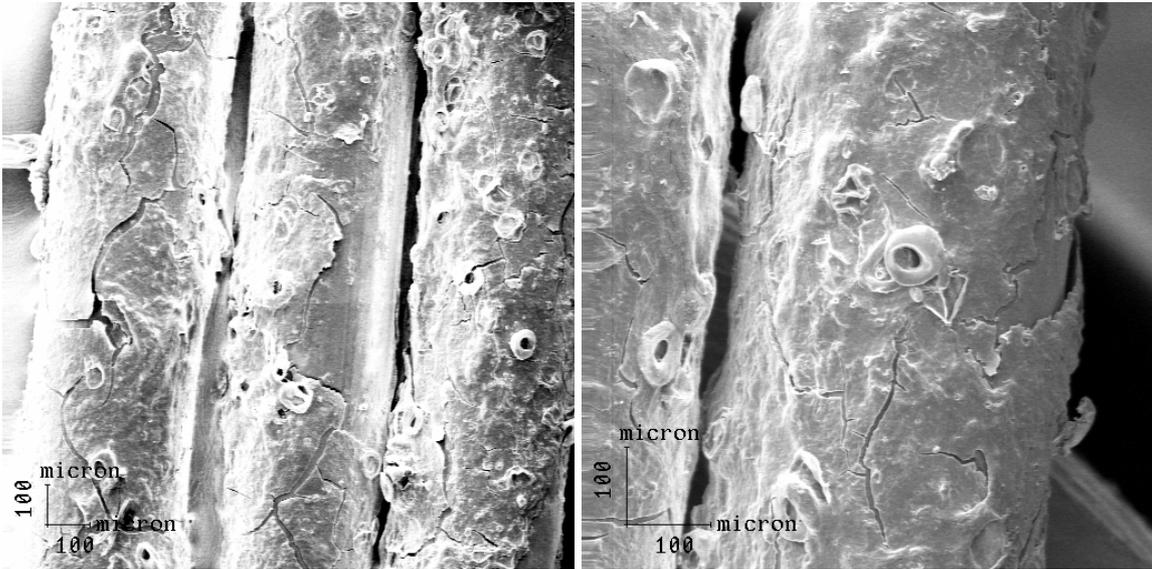


Figura IV.56 – Fomicrografia de amostras da fibra M8 em Microscópio Eletrônico de Varredura.

V. CONCLUSÕES FINAIS

Uma das desvantagens apontadas para o uso de membranas compostas para a transferência de oxigênio em contactores gás/líquido é a resistência adicional exercida pela camada densa à transferência de massa. Os resultados da avaliação da operação do módulo como contactor e como biorreator apontam que, devido à alta permeabilidade da membrana selecionada, a transferência de oxigênio foi controlada pela resistência da fase líquida.

O desafio da operação do biorreator é ajustar a transferência de oxigênio à necessidade do processo biológico através do controle da pressão parcial média do oxigênio dentro das fibras. A capacidade de transferência da membrana selecionada é maior do que a capacidade de consumo pelo biofilme. A concentração de oxigênio dissolvido na saída do biorreator próxima a zero, observada durante a operação do biorreator, sugere que o oxigênio não consumido pelo biofilme provavelmente foi perdido em forma de bolhas, junto com o nitrogênio permeado pela membrana.

Os resultados sugerem que o aumento da fração molar de oxigênio no permeado aumenta a penetração do oxigênio no biofilme, aumentando a espessura da camada aeróbica. O consumo de oxigênio pelo biofilme aumenta o fator de separação oxigênio/nitrogênio. Como a permeabilidade da membrana selecionada é alta, a polarização de concentração na fase gasosa tem efeito sobre o fator de separação e consequentemente sobre a fração molar de oxigênio no permeado. Neste caso, a melhor estratégia para aumentar a pressão parcial de oxigênio no permeado é manter a pressão total baixa e aumentar a fração molar de oxigênio na alimentação, o que pode ser feito por módulos de membrana desenvolvidos para separação oxigênio/nitrogênio.

As taxas de remoção de matéria orgânica apresentadas neste trabalho maiores do que as observadas para o processo de lodos ativados, com aeração através dos sistemas usuais, podem ser atribuídas à grande área específica para transferência de oxigênio e para retenção da biomassa na forma de biofilme. As taxas de remoção se comparam às observadas para o processo de lodos ativados com oxigênio puro, no qual a penetração

do oxigênio no floco e a atividade biológica são incrementadas pelo aumento da fração molar de oxigênio.

A microscopia do lodo mostra a estrutura do biofilme formada por bactérias filamentosas. A grande população de protozoários, em grande atividade, e a presença de metazoários evidenciam a estabilidade do biofilme.

Considerando os valores médios da eficiência de remoção de DQO, igual a $80 \pm 2\%$, e da concentração de sólidos suspensos totais, igual a 26 ± 15 mg/L, observados para o tempo de retenção de aproximadamente 2 horas, o biorreator desenvolvido cumpriu os objetivos de remover no mínimo 80% da matéria orgânica de um efluente sanitário, com baixo tempo de retenção hidráulico e com baixa geração de sólidos, dispensando a etapa de decantação secundária, estabelecidos no início do trabalho. Conclui-se, então, que o processo é uma alternativa promissora ao processo convencional de lodos ativados.

A eficiência de transferência de oxigênio, expressa através da recuperação, e conseqüentemente o custo operacional são função da pressão total e da velocidade de escoamento do ar nas fibras. A otimização do processo visando a redução do custo operacional é uma sugestão para trabalhos futuros. A operação de módulos em série, tanto em relação ao escoamento do ar nas fibras quanto ao escoamento do efluente na carcaça, podem incrementar a remoção de matéria orgânica e a recuperação do oxigênio.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, T.; SEMMENS, M.J.; VOSS, M.A., 2004, “Oxygen transfer characteristics of hollow-fiber, composite membranes”, *Advances in Environmental Research*, v. 8, pp. 637-646.
- AHMED, T., SEMMENS, M.J., 1992a, “Use of sealed end hollow fibers for bubbleless membrane aeration: experimental studies”, *Journal of Membrane Science*, v. 69, pp. 1-10.
- AHMED, T., SEMMENS, M.J., 1992b, “The use of independently sealed microporous hollow fiber membranes for oxygenation of water: model development”, *Journal of Membrane Science*, v. 69, pp. 11-20.
- ALBRECHT, W., HILKE, R., KNEIFEL, K. et al. 2005, “Selection of microporous hydrophobic membranes for use in gas/liquid contactors: An experimental approach”, *Journal of Membrane Science*, v. X, pp. XXX-XXX.
- APHA, AWWA, WPCF, 1998, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20 ed.
- ASCE, 1992, *ASCE Standard Measurement of Oxygen Transfer in Clean Water*. American Society of Civil Engineers, New York.
- AZEVEDO, E.B., 2003, *Identificação e toxicidade de intermediários formados na degradação fotocatalítica e na ozonização de fenol em meio salino*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- BELYAEV, A.A., YAMPOLSKII, Y.P., STATANNIKOVA, L.E., et al., 2003, “Membrane air separation for intensification of coal gasification process”, *Fuel Processing Technology*, v. 80, pp. 119-141.

- BEYENAL, H., LEWANDOWSKI, Z., 2005, "Modeling mass transport and microbial activity in stratified biofilms", *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 4337-4348.
- BRINDLE, K., STEPHENSON, 1996, "Nitrification in a bubbleless oxygen mass transfer membrane bioreactor", *Water Science Technology*, v. 34, n. 9, pp. 261-267.
- BRINDLE, K., STEPHENSON, 1999, "Interfacial oxygen transfer in a membrane aeration bioreactor", <http://www.cranfiel.ac.uk/sims/water/mabr.htm>.
- BRINDLE, K., STEPHENSON, T., SEMMENS, M.J., 1997, "Enhanced biological treatment of high oxygen demanding wastewaters by a membrane bioreactor capable of bubbleless oxygen mass transfer", In: *Proceedings of the Water Environment Federation Annual Conference*, v. 1, pp. 63-72.
- BRINDLE, K., STEPHENSON, T., SEMMENS, M.J., 1999, "Pilot-Plant Treatment of a High-Strength Brewery Wastewater Using a Membrane-Aeration Bioreactor", *Water Environment Research*, v. 71, n. 6, pp. 1197-1204.
- CASEY, E., GLENNON, B., HAMER, G., 1999, "Review of membrane aerated biofilm reactors", *Resource, Conservation and Recycling*, v. 27, pp. 203-215.
- CASEY, E., GLENNON, B., HAMER, G., 2000, "Biofilm development in a membrane aerated biofilm reactor: effect of flow velocity on performance", *Biotechnology and Bioengineering*, v. 67, pp 476-486.
- CATAPANO, G., HORNSCHEIDT, R., WODETZKI, A., et al., 2004, "Turbulent flow technique for the estimation of oxygen diffusive permeability of membranes for the oxygenation of blood and other cell suspensions", *Journal of Membrane Science*, v. 230, pp. 131-139.
- CHACHUAT, B., ROCHE, N., LATIFI, M.A., 2005, "Optimal operation control of industrial alternating activated sludge plants", *Biochemical Engineering Journal*, v. 23, pp. 277-289.

- RAO, N.C., MOHAN, S. V., MURALIKRISHNA, P. et al., 2005, "Treatment of composite chemical wastewater by aerobic GAC-biofilm sequencing batch reactor (SBGR)", *Journal of Hazardous Materials*, v. XX, pp. XXX-XXX.
- COSTERTON, J.W., 1995, "Introduction to Biofilm", *International Journal of Antimicrobial Agents*, v. 11, pp. 217-221.
- CÔTÉ, P., BUISSON, H., PRADERIE, M., 1989, "Bubble-free aeration using membranes: mass transfer analysis", *Journal of Membrane Science*, v. 47, pp. 91-106.
- CÔTÉ, P. et al., 1988, "Bubble-free aeration using membranes: process analysis", *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 11, pp. 1986-1992.
- CÔTÉ, P.; BERSILLON J.-L., HUYARD, A., 1989, "Bubble-free aeration using membranes: mass transfer analysis", *Journal of Membrane Science*, v. 47, pp. 91-101.
- CRANE Co., 1986, *Technical paper No. 410M*, New York, USA.
- DINDORE, V.Y.; BRILMAN, D.W.F.; VERSTEEG, G.F., 2005, "Hollow-fiber membrane contactor as a gas-liquid model contactor", *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 467-479.
- LI, D., WANG, R.; CHUNG, T-S., 2004, "Fabrication of lab-scale hollow-fiber membrane modules with high packing density", *Separation and Purification Technology*, v. 40, pp. 15-30.
- ESSILA, N.J., SEMMENS, M., VOLLER, V.R., 2000, "Modelling biofilms on gas-permeable supports: concentration and activity profiles", *Journal of Environmental Engineering*, v.126, pp.250-257.

- FANG, Y., NOVAK, P.J., HOZALSKI, R.M. et al., 2004, "Condensation studies in gas permeable membranes", *Journal of Membrane Science*, v. 231, pp. 47-55.
- GABELMAN, A., HWANG, S-T., 1999, "Hollow fiber membrane contactors", *Journal of Membrane Science*, v. 159, pp. 61-106.
- GÁLVEZ, J.M., GÓMEZ, M.A., HONTORIA, E., et al., 2003, "Influence of hydraulic loading and air flowrate on urban wastewater nitrogen removal with a submerged fixed-film reactor", *Journal of Hazardous Materials*, B101, pp. 219-229.
- GILLOT, S. et al., 2005, "Predicting oxygen transfer of fine bubble diffused aeration systems-model issued from dimensional analysis", *Water Research*, v. 39, pp. 1370-1387.
- HE, G. et al., 1999, "Theoretical study on concentration polarization in gas separation membrane process", *Journal of Membrane Science*, v. 153, pp. 243-258.
- HERBERT-GUILLOU, D., TRIBOLLET, B., FESTY, D., 2000, "Influence of the hydrodynamics on the biofilm formation by mass transport analysis", *Bioelectrochemistry*, v. 53, p. 119-125.
- HIBIYA, K., NAGAI, J., TSUNEDA, S. et al., 2004, "Simple prediction of oxygen penetration depth in biofilms for wastewater treatment", *Biochemical Engineering Journal*, v. 19, pp. 61-68.
- HIBIYA, K., TERRADA, A., TSUNEDA, S. et al., 2003, "Simultaneous nitrification and denitrification by controlling vertical and horizontal microenvironment in a membrane-aerated biofilm reactor", *Journal of Biotechnology*, v. 100, pp. 23-32.
- HO, W.S.W., SIRKAR, K.K., 1992, "Overview". In: Sirkar, K.K., Ho, W.S.W. (eds), *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, New York, pp. 3-15.
- HOLLER, S.; TRÖSCH, W., "Treatment of urban wastewater in a membrane bioreactor at high organic loads", *Journal of Biotechnology*, v. 92, p. 95-101.

HOSSEINI, S.H., BORGHEI, S. M., 2005, “The treatment of phenolic wastewater using a moving bed bio-reactor”, *Process Biochemistry*, v. 40, pp. 1027-1031.

IBGE. Diretoria de Pesquisas. Departamento de População e Indicadores Sociais, 2000, *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico*.

JIANG, X., KUMAR, A., 2005, “Performance of silicone-coated polymeric membrane in separation of hydrocarbons and nitrogen mixtures”, *Journal of Membrane Science*, v. 254, p. 179-188.

KINNAN, C.M., JOHNSON, D.W., 2002, “Iron fouling in membrane gas transfer applications”, *Journal of Membrane Science*, v. 230, pp. 45-71.

KORIKOV, A.P., SIRKAR, K.K., 2005, “Membrane gas permeance in gas-liquid membrane contactor systems for solutions containing a highly reactive absorbent”, *Journal of Membrane Science*, v. 246, pp. 27-37.

KOROS, W.J., MAHAJAN, R., 2000, “Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?”, *Journal of Membrane Science*, v. 175, pp. 181-196.

KUMAR, P.S.; HOGENDOORN, J.A., FERON, P.H.M. et al., 2003, “Approximate solution to predict the enhancement factor for the reactive absorption of a gas in a liquid flowing through a microporous membrane hollow fiber”, *Journal of Membrane Science*, v. 213, pp. 231-245.

LEMANSKI, J., LIPSCOMB, G.G., 2000, “Effect of fiber variation on the performance of countercurrent hollow fiber gas separation modules”, *Journal of Membrane Science*, v.167, pp. 241-252.

LOUKIDOU, M.X., ZOUBOULIS, A.I., 2001, “Comparison of two biological treatment processes using attached-growth biomass for sanitary landfill leachate treatment”, *Environmental Pollution*, v.111, pp. 273-281.

- MAHMUD, H., KUMAR, A., NARBAITZ, R., et al., 2005, "The air phase mass transfer resistance in the lumen of a hollow fiber at low air flow", *Chemical Engineering Journal*, v. 97, pp. 69-75.
- MAJUNDAR, S., SIRKAR, K.K., 1992, "Hollow-fiber contained liquid membrane In: Sirkar, K.K., Ho, W.S.W. (eds), *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, New York, pp. 795-796.
- MATSUDA, N., SAKAI, K., YAMAMOTO, K. et al., 2000, "Effects of hollow fiber packing fraction on blood flow pattern and gas transfer rate of intravascular oxygenator (IVOX)", *Journal of Membrane Science*, v. 179, pp. 231-241.
- METZ, S.J., MULDER, M.H.V., WESSLING, M., 2005, "Transport of water vapor and inert gas mixtures through highly selective and highly permeable polymer membranes", *Journal of Membrane Science*, v. 251, pp. 29-41.
- MORGENROTH, E.; WILDERER, P.A., 2000, "Influence of detachment mechanisms on competition in biofilms", *Water Research*, v. 34, pp. 417-426.
- MOURGUES, A., SANCHEZ, J., 2005, "Theoretical analysis of concentration polarization in membrane modules for gas separation with feed inside the hollow-fibers", *Journal of Membrane Science*, v. 252, pp. 133-144.
- MULDER, M., 1991, *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publisher, The Netherlands.
- NAGASE, K. et al., 2005, "Oxygen transfer performance of a membrane oxygenator composed of crossed and parallel hollow fibers", *Biochemical Engineering Journal*, v. 24, pp. 105-113.
- NICOLELLA, C., PAVASANT, P., LIVINGSTON, A.G., 2000, "Substrate counterdiffusion and reaction in membrane-attached biofilms: mathematical analyses of rate limiting mechanisms", *Chemical Engineering Science*, v. 55, pp. 1385-1398.

- PANKHANIA, M., BRINDLE, K., STEPHENSON, T., 1999, "Membrane Aeration Bioreactors for Wastewater Treatment: Completely Mixed and Plug-Flow Operation", *Chemical Engineering Journal*, v. 73, pp. 131-136.
- PATTERSON, D.J., HEDLEY, S., 1992, *Free-living freshwater protozoa. - A colour guide*, WOLFE Publishing, England.
- RAO, N.C., MOHAN, S. V., MURALIKRISHNA, P. et al., 2005, "Treatment of composite chemical wastewater by aerobic GAC-biofilm sequencing batch reactor (SBGR)", *Journal of Hazardous Materials*, v. XX, pp. XXX-XXX.
- RAUTENBACH, R., STRUCK, A., ROKS, M.F.M., 1998, "A variation in fiber properties affects the performance of defect-free hollow fiber membrane modules for air separation, *Journal of Membrane Science*, v. 150, pp. 31-41.
- REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; SHERWOOD, T.K., 1977, *The properties of gases and liquids*, 3 ed., McGraw Hill.
- RETTICH, T.R., BATTINI, R.; WILHELM, E., 2000, "Solubility of gases in liquids.22.High-precision determination of Henry's law constants of oxygen in liquid water from T=274K to T=328K", *J. Chem. Thermodynamics*, v. 32, 1145-1156.
- RISHELL, E.C., CASEY, E., GLENNON, B. et al., 2004, "Mass transfer analysis of a membrane aerated reactor", *Biochemical Engineering Journal*, v. 18, pp. 159-167.
- RODGERS, M., ZHAN, X.-M., PRENDERGAST, J., 2005, "Wastewater treatment using vertically moving biofilm system followed by a sand filter", *Process Biochemistry*, v. xx, pp. xxx-xxx.
- SATOH, H., ONO, H., RULIN, B. et al., 2004, "Macroscale and microscale analyses of nitrification and denitrification in biofilms attached on membrane aerated biofilm reactors", *Water Research*, v. 38, pp. 1633-1641.

- SEMMENS, M.J., 2003, *Membrane aeration for activated sludge treatment*". In: *Membrane Technologies: Application in Wastewater Treatment*, WEFTEC 2003 Workshop #110.
- SEMMENS, M.J., DAHM, K., SHANAHAN, J. et al., 2003, "COD and nitrogen removal by biofilms growing on gas permeable membranes", *Water Research*, v. 37, pp. 4343-4350.
- SEMMENS, M.J., 1991, *High efficiency microbubble aeration*, US 5.034.164.
- SIRKAR, K.K., 1992, "Other new membrane process", In: Sirkar, K.K., Ho, W.S.W. (eds), *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, New York, pp. 885-890.
- SMITH, S.W., HALL, C.K., FREEMAN, B.D. et al., 1996, "Corrections for analytical gas-permeation models for separation of binary gas mixtures using membrane modules", *Journal of Membrane Science*, v. 188, pp. 289-294.
- STAMS, A. JM, ELFERINK, S. JWH. O., 1997, "Understanding and advancing wastewater treatment", *Current Opinion in Biotechnology*, v.8, pp. 328-334.
- STEPHENSON, T, BRINDLE, K., JUDD, S. et al, 2000, *Membrane Bioreactors for wastewater treatment*, IWA Publishing, London.
- TAN, X., CAPAR, G., LI, K., 2005, "Analysis of dissolved oxygen removal in hollow fibre membrane modules; effect of water vapour", *Journal of Membrane Science*, v. 251, pp. 111-119.
- TERRADA, A., KAZUAKI, H., NAGAI, J., et al., 2003, "Nitrogen removal characteristics and biofilm analysis of a membrane-aerated biofilm reactor applicable to high-strength nitrogenous wastewater treatment", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 45, n. 2, pp. 170-178.

- TERRADA, A., YUASA, A., TSUNEDA, S., et al., 2005, "Elucidation of dominant effect on initial bacterial adhesion onto polymer surfaces prepared by radiation-induced graft polymerization", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 43, pp. 99-107.
- VLADISAVLJEVIC, G.T., 1999, "Use of polysulfone hollow-fibers for bubbleless membrane oxygenation/deoxygenation of water", *Separation and Purification Technology*, v. 17, pp. 1-10.
- VON SPERLING, M.; CHERNICHARO, C.A.L., 2002, "Urban wastewater treatment technologies and the implementation of discharge standards in developing countries", *Urban Water 4*, v. 4, pp. 105-114.
- VOSS, M.A.; AHMED, T.; SEMMENS, M.J., 1999, "Long term performance of parallel flow bubbleless hollow fiber membrane aerator", *Water Environmental Research*, v. 71, n. 1, pp. 23-30.
- WANG, R. et al., 2002, "Characterization of hollow fiber membranes in a permeator using binary gas mixtures", *Chemical Engineering Science*, v. 57, pp. 967-976.
- WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, 1988, *Aeration: Manual of Practice*, FD-13.
- WICKRAMASINGHE, S.R. et al., 2002, "Mass and momentum transfer in hollow fibre blood oxygenators", *Journal of Membrane Science*, v. 208, pp. 247-256.
- WICKRAMASINGHE, S.R., SEMMENS.M.J., CUSSLER, E.L., 1992, "Mass transfer in various hollow fiber geometries", *Journal of Membrane Science*, v. 69, pp. 235-250.
- WINPENNY, J., MANZ, W., SZEWZYK, U., 2000, "Heterogeneity in biofilms", *FEMS Microbiology Reviews*, v. 24, pp. 661-671.

YOON, S-H.; KIM, H-S.; YEOM, I-T., 2004, "The optimum operational condition of membrane bioreactor (MBR): cost estimation of aeration and sludge treatment", *Water Research*, v. 38, pp. 37-46.

YANG, M.C., CUSSLER, E.L., 1986, "Designing hollow-fiber contactors", *AIChE Journal*, v. 32, v. 11, pp. 1910-1916.

ZOLANDZ, R.R.; FLEMING, G.K., 1992, "Applications", In: Sirkar, K.K., Ho, W.S.W. (eds), *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, New York, pp. 85-87.