Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Projeto de Formatura – Engenharia Ambiental

Desenvolvimento de um sistema de pré-tratamento para osmose reversa

Orientador:

Prof. Dr. René Peter Schneider (schneide@icb.usp.br)

Graduação em Engenharia Ambiental:

Bruna de Sandre Oristanio (oristaniobruna@yahoo.com)
Daniel Brooke Peig (daniel@brookepeig.com)
Marcelo Augusto Sartori Lopes (maslusp@gmail.com)

Dezembro de 2006

ÍNDICE

RESUMO/ ABSTRACT.....4

1. INTRODUÇÃO..... 2

2. OBJETIVOS.....9

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 3
3.1. Sistemas de separação por membrana.....3
3.2. Sistema de osmose reversa..... 3
3.2.1. Princípio de funcionamento da osmose reversa..... 3
3.2.2. Depósito em membranas.....4
3.2.3. Depósito Biológico..... 4
3.2.4. Polarização.....6
3.2.4. Controle de depósitos em membranas.....6
3.3. Métodos de pré-tratamento mais utilizados..... 7
3.3.1. Convencional..... 7
3.3.2. Microfiltração e ultrafiltração..... 7
3.3.3. Tratamento biológico..... 7
3.3.4. Condicionamento químico..... 8

4. JUSTIFICATIVA..... 10
4.1. Filtro em espiral..... 10
4.2. Biorreator de filme fixo..... 10
4.3. Ultrafiltração por sucção em membranas submersas..... 10

5. PLANO DE TRABALHO.....11
5.1. Desenvolvimento dos protótipos..... 11
5.2. Determinação de parâmetros e métodos de quantificação.....11
5.3. Operação e coleta de dados..... 11
5.4. Análise dos resultados..... 11

6. DESENVOLVIMENTO DO PLANO DE TRABALHO..... 11
6.1. Estratégia de desenvolvimento dos sistemas de pré-tratamento.... 22
6.2. Cronograma do desenvolvimento do projeto..... 31
6.3. Desenvolvimento dos protótipos..... 32
6.3.1. Protótipo: Filtro em Espiral.....32
6.3.1.1. Configuração do sistema.....34
6.3.1.2. Dosagem de químicos..... 34
6.3.1.3. Sistema de Retrolavagem.....35
6.3.1.4. Dimensionamento do filtro..... 35
6.3.2. Protótipo: Biorreator de filme fixo.....37
6.3.2.1. Pacotes de enchimentos.....38
6.3.2.2. Sistema de aeração..... 38
6.3.2.3. Dimensionamento do biorreator..... 39
6.3.3. Protótipo: Ultrafiltração por sucção em membranas..... 41
6.3.3.1.O elemento e os módulos de membranas.....42
6.3.3.2.Sistema de aeração..... 43
6.3.3.3. Sistema de retrolavagem.....43

6.3.3.4. Fluxo Crítico..... 44
6.3.3.5. Dimensionamento da ultrafiltração..... 44
6.4. Determinação dos parâmetros e métodos de quantificação..... 45
6.5. Operação e Coleta de dados..... 47
6.6. Análise dos resultados..... 47

7. DISCUSSÃO DE RESULTADOS..... 48

8. CONCLUSÃO 50

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 51

10. ANEXOS 54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01 - Remoção de partículas..... 08
Figura 02 - Fenômeno da Osmose.....10
Figura 03 - Processo de osmose reversa..... 10
Figura 04 - Elemento de membrana..... 11
Figura 05 - Instalação dos elementos membranas..... 11
Figura 06 - Fluxograma de uma máquina de osmose reversa..... 11
Figura 07 - Montagem de uma membrana de Osmose Reversa 12
Figura 08 - Filtração tangencial.....12
Figura 09 - Etapas de desenvolvimento do biofilme.....13
Figura 10 - Queda de produtividade na osmose reversa da Petrobrás 18
Figura 11 - Aumento das pressões de alimentação em função do fouling.....19
Figura 12 - Desenho esquemático do filtro em espiral..... 33
Figura 13 - Descrição da passagem das partículas ao longo do filtro.....33
Figura 14 - Fluxograma de operação do Filtro em Espiral..... 34
Figura 15 - Perfil isométrico do sistema do biorreator de filme fixo.....37
Figura 16 - Esquema de funcionamento do pacote de enchimentos..... 37
Figura 17 - Esquema de funcionamento da seqüência de enchimentos.....38
Figura 18 - Fluxograma de operação do Biorreator..... 39
Figura 19 - Organização dos módulos de membrana no tanque.....41
Figura 20 - Fluxograma do sistema de ultrafiltração.....42
Figura 21 - Elemento de membrana e sua composição..... 42
Figura 22 - Fotografias da construção das máquinas na fábrica..... 49

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Cronograma do projeto.....31
Tabela 2 – Dados do cálculo do dimensionamento do filtro..... 36
Tabela 3 – Parâmetros analisados e seus pontos de coleta..... 46

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1 - Protocolo para a determinação de Carboidratos.....55
Anexo 2 - Proposta de ensaios – validação do protocolo de Carboidratos..... 57
Anexo 3 - Protocolo para a determinação de Proteínas..... 59
Anexo 4 - Propostas de ensaios – validação do ensaio de Proteínas.....61
Anexo 5 - Protocolo para a determinação da Série de Sólidos..... 66
Anexo 6 - Propostas de ensaios – validação do ensaio da Série de Sólidos.....70
Anexo 7 - Métodos padronizados para a determinação da DBO..... 75
Anexo 8 - Verificação de acurácia e precisão do respirômetro Oxitop.....81
Anexo 9 - Protocolo de uso do respirômetro Oxitop.....87
Anexo 10 - Manual de uso do Oxitop.....90
Anexo 11 - Determinação da acurácia e precisão de equipamentos.....96

ABSTRACT / RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos os projetos para um conjunto de protótipos cujo objetivo é aprimorar a qualidade de pré-tratamento de água de alimentação para sistemas de osmose reversa. Os objetivos deste pré-tratamento são: a remoção de sólidos em suspensão da água bruta, redução dos compostos causadores de depósito biológico para o aumento da vida útil das membranas de osmose reversa e a redução dos custos operacionais.

Os protótipos servirão para gerar os dados básicos de desempenho operacional para permitir o dimensionamento de plantas-piloto dos sistemas. Neste projeto foram desenvolvidos os planos para a construção de três máquinas: um biorreator de filme fixo para remoção de carbono orgânico, um filtro em espiral para a remoção de sólidos com diâmetro maior que 15 m e um sistema de ultrafiltração para remoção de sólidos coloidais em suspensão e bactérias.

Para cada máquina desenvolvida, foram determinados os parâmetros a serem controlados para analisar a eficiência do processo de pré-tratamento, além das metodologias de análise mais adequadas para avaliação de cada um destes.

O projeto é resultado de uma parceria entre a Universidade de São Paulo e a Perenne, uma empresa de tratamento de água. Trata-se de um projeto multidisciplinar, com a participação de biólogos, engenheiros e projetistas.

1. INTRODUÇÃO

O sistema convencional de tratamento de água, usado em larga escala no último século, não é capaz de assegurar a remoção eficiente de substâncias indesejáveis, principalmente quando a fonte de água bruta é poluída, é salobra ou já foi previamente utilizada (reúso) [16]. A busca por sistemas mais eficientes levou aos tratamentos por membranas e de osmose reversa em particular, tecnologias que têm apresentado excelentes resultados em diferentes aplicações.

A osmose reversa é um sistema de tratamento de água através de separação por membranas capaz de remover substâncias dissolvidas na água até o tamanho de íons. Esta tecnologia tem sido utilizada para a desmineralização de água, ou seja, para remover todos os compostos dissolvidos na água. A água desmineralizada tem aplicações na agricultura, abastecimento público, em processos industriais e na área médica.

Infelizmente, a tecnologia de osmose reversa está sujeita a uma série de problemas, um dos maiores deles é a redução acelerada da vida útil das membranas em virtude do entupimento das membranas. Isso leva ao aumento dos custos e de sua complexidade operacional. As causas deste problema estão relacionadas com a qualidade da água que alimenta o sistema.

Este trabalho enfoca a solução do problema do entupimento de membranas através do pré-tratamento da água que alimenta os sistemas de osmose reversa, ou seja, uma remoção prévia de sólidos, matéria orgânica e outros compostos para evitar que prejudiquem a osmose reversa em si.

Neste projeto, serão concebidas, desenvolvidas e dimensionadas máquinas para o pré-tratamento de água, mais eficientes e economicamente viáveis do que outras opções atualmente utilizadas. A iniciativa parte de um convênio entre a empresa Perenne Equipamentos e Sistemas de Água Ltda. e a Universidade de São Paulo.

Os autores deste relatório integraram uma equipe multidisciplinar constituída por biólogos, engenheiros e projetistas. Durante 10 meses os equipamentos foram concebidos e construídos. Paralelamente foram realizadas atividades para determinar o modo de operação e definir estratégias para avaliar a eficiência dos sistemas concebidos.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento do projeto, incluindo a concepção, cálculos preliminares de dimensionamento de um sistema de pré-tratamento de água para plantas de osmose reversa composto de:

- Um biorreator de filme fixo;
- Um sistema de ultrafiltração por sucção em membranas submersas;
- Um filtro em espiral.

Os equipamentos serão projetados, construídos, operados e otimizados, tanto individualmente quanto de forma integrada, para garantir:

- A máxima remoção dos compostos formadores de depósitos (fouling) em membranas: principal responsável pela degradação e redução de produtividade dos sistemas de osmose reversa;
- Minimização de interferências nos processos: propiciando maior continuidade na forma de operação dos sistemas de osmose reversa, minimizando o número de paradas para manutenção;
- Minimização dos custos de operação: reduzindo gastos energéticos, de produtos químicos ou de pessoal para manutenção;
- Minimização do uso de produtos químicos (anti- incrustantes e outros).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Sistemas de separação por membrana

O processo de membranas é uma técnica que permite concentrar e separar compostos de uma solução sem o uso de calor [24]. As partículas são separadas de acordo com o seu tamanho molecular e formato através da aplicação de pressões e o uso de membranas especiais semipermeáveis. O emprego da tecnologia de membranas no tratamento de água é relativamente recente. As primeiras unidades comerciais de osmose reversa foram construídas no início da década de 60 do século passado, enquanto que os primeiros sistemas de ultra e microfiltração entraram em operação no final da década de 80 e os primeiros reatores de membrana para tratamento de águas residuárias em meados da década de 90.

Na filtração convencional, a água com sólidos é forçada a atravessar, perpendicularmente, um meio filtrante. Toda a solução atravessa por esse meio criando apenas uma corrente de saída conhecida como filtrado. Os sólidos ficam retidos no interior do filtro. Este é o tipo de filtração utilizado em filtros de cartucho e filtros de areia.

A tecnologia de filtração convencional é limitada a partículas em suspensão, com diâmetros superiores a 20 micrômetros. Para a remoção de partículas menores que 0,2 m utiliza-se vários tipos de tecnologias de membrana.

A microfiltração (MF) remove partículas de diâmetro da ordem de 0.1 a 1 micrômetro. É utilizada para remover colóides e bactérias. Sólidos em suspensão e dissolvidos não são removidos de forma eficiente por este processo. Existem diversas configurações de sistemas de microfiltração, cada uma com uma diferente aplicação.

A Ultrafiltração (UF) tem a capacidade de separar macro moléculas, de diâmetros de até 0,01 micrômetros. Embora apresente uma remoção completa de sólidos em suspensão e colóides, permite a passagem de sais dissolvidos e moléculas menores. As configurações de sistemas de ultrafiltração são semelhantes ás de processos de microfiltração. A ultrafiltração tem tido um grande desenvolvimento no campo de tratamento de água para o abastecimento público.

Nanofiltração (NF): A nanofiltração é um processo especial de membranas que remove partículas de diâmetros até a ordem de 1 nanômetro (*10 Ångstroms*). A nanofiltração é um processo situando entre a osmose reversa e a ultrafiltração. Matéria orgânica e sais com ânions divalentes são eficientemente removidos. A Nanofiltração é utilizada, principalmente para a remoção de cor, carbono orgânico total e sólidos dissolvidos em águas residuárias. Por se tratar de uma tecnologia relativamente nova, seu uso ainda é pouco difundido.

Osmose Reversa (OR): A osmose reversa é o mais seletivo processo de filtração disponível. A membrana de osmose reversa atua como uma barreira seletiva a todos os sais dissolvidos, moléculas orgânicas e inorgânicas. A rejeição típica de sais no processo de OR vai de 95% a 99% [24]. Este trabalho será focado no processo de Osmose Reversa, a ser detalhado mais adiante.

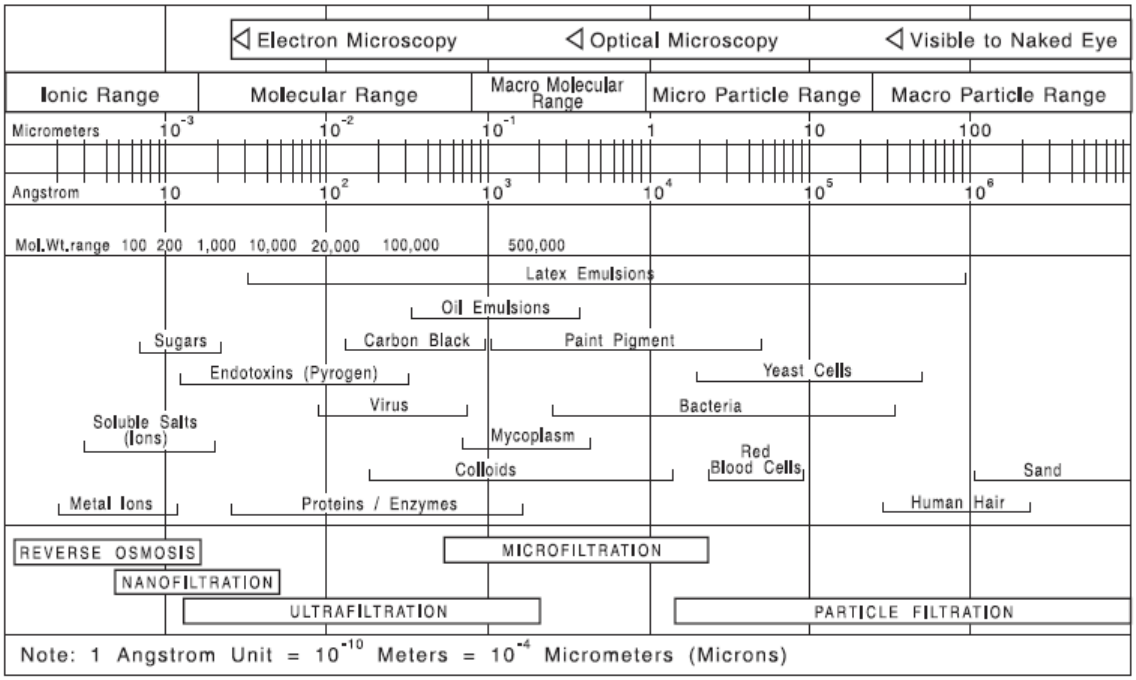


Figura 01 – Tamanho de partículas removidas em diferentes sistemas de filtração (Fonte: ECC USA 2004)

3.2. Sistema de osmose reversa

O sistema de osmose reversa é um processo que tem a capacidade de remover sólidos dissolvidos na água com eficiência altíssima. É possível obter de forma simples e contínua, água puríssima com salinidade próxima a água destilada. Os usos da osmose reversa no tratamento de água são diversos (referências):

- **Dessalinização de água do mar:** Tanto para consumo humano quanto para outros processos, a membrana de Osmose Reversa pode reduzir a concentração de cloreto de sódio de 35.000mg/L para 350mg/L.

- **Irrigação:** Um dos problemas da agricultura é a acumulação de sais no solo em função da irrigação com água de rios ou poços. A partir de certo patamar os sais tornam-se nocivos às plantações. A Osmose Reversa é capaz de remover este excesso de sais de forma economicamente viável.

- **Alimentação de caldeiras:** Caldeiras exigem água puríssima, pois a evaporação da água causa a incrustração da superfície dos tubos pelos sólidos presentes na mesma, reduzindo a transferência de calor, aumentando o consumo de combustível e o risco de explosões. A osmose reversa, assim como a troca iônica, têm sido o tratamento mais utilizado nestes casos.

- **Produção de produtos químicos:** Hospitais, conglomerados farmacêuticos e laboratórios utilizam o processo de Osmose Reversa para garantira máxima pureza em seus produtos. Processos de hemodiálise são alimentados com água desmineralizada ou destilada.

Comparada ao processo de troca iônica, muito utilizado para o abrandamento (remoção de dureza) de águas industriais, a osmose reversa tem a vantagem de dispensar a etapa de regeneração, um processo que interrompe a produção e ao mesmo tempo consome uma grande quantidade de soluções químicas (ácidos e bases fortes). Como desvantagem existe a geração de um fluxo de rejeito, solução com elevadas concentrações de sais em volumes de até 50% da alimentação total. Completar informação.

3.2.1. Princípio de funcionamento da osmose reversa

O princípio de funcionamento dos sistemas de osmose reversa baseia-se na inversão do fenômeno do equilíbrio osmótico (Figura 02), que consiste na geração de um gradiente de pressão para levar um solvente da fase mais concentrada para a menos concentrada através de uma membrana semipermeável (Figura 03).

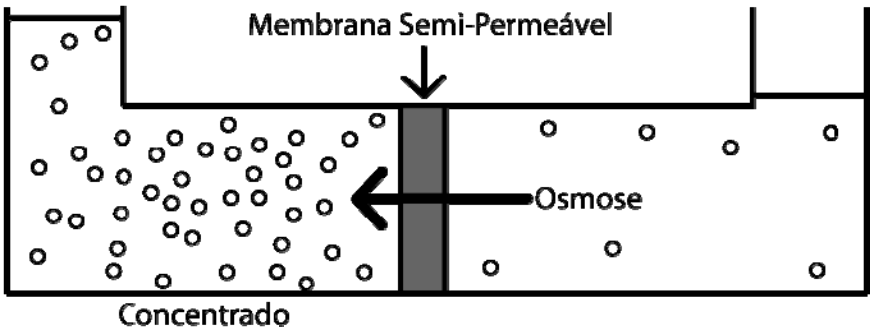


Figura 02 – Fenômeno da osmose

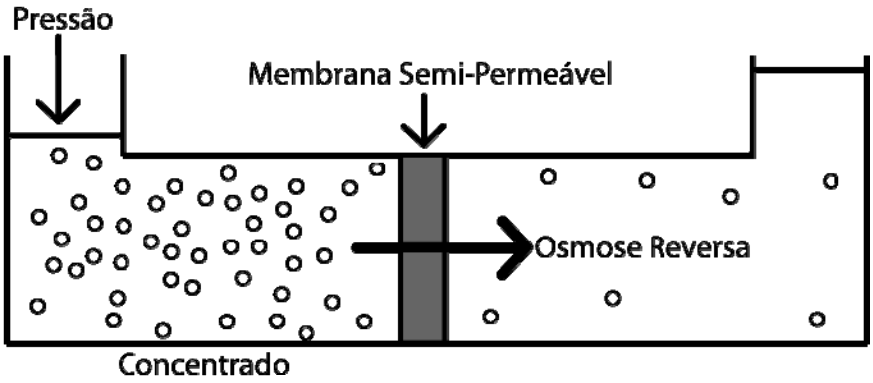


Figura 03 – Processo de osmose reversa

As membranas semipermeáveis de osmose-reversa são compostas de três camadas. A primeira é um suporte de poliéster, que garante a resistência mecânica do conjunto. A segunda é uma camada de polisulfona com característica de membrana de ultrafiltração, cujo objetivo é funcionar como suporte para a fixação da terceira camada, que é a membrana de osmose, uma película ultrafina de poliamida, que estabelece a barreira de rejeição dos sais. Todo este conjunto possui cerca de 1/10 de milímetro e consistência e aparência de uma folha de papel.

Na prática, um sistema de osmose reversa é composto de elementos de membranas (Figura 04), vasos de pressão e uma bomba de alimentação (Figura 05). Os vasos de pressão asseguram o suporte e a proteção mecânica dos elementos de membrana.

A bomba de alta pressão injeta continuamente água nas membranas com energia suficiente para superar a pressão osmótica. A solução que alimenta o sistema divide-se em dois fluxos, um de permeado (água dessalinizada) e outro de concentrado. Esta relação de fluxos é controlada através de uma válvula na tubulação de concentrado (Figura 06). Normalmente a produção de concentrado varia de 40 a 80% do fluxo de alimentação do sistema.

Figura 04 – Elemento de membrana (Fonte: TMA América, 2006)

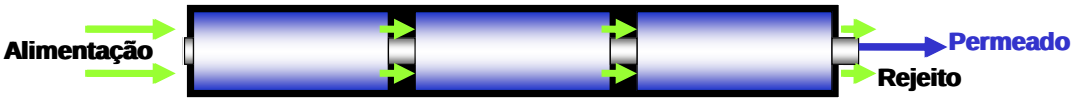


Figura 05 – Instalação dos elementos membranas, em série, e um vaso de pressão. As setas indicam o fluxo da água.

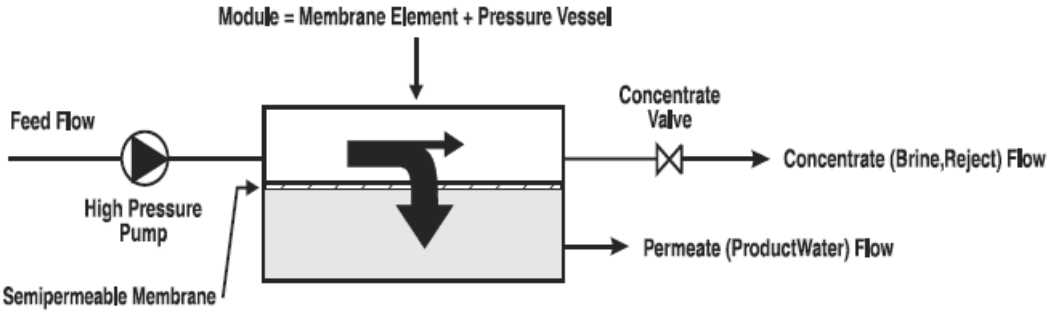


Figura 06: Fluxograma de uma máquina de osmose reversa [24].

Em sistemas comerciais, as membranas de osmose reversa são dispostas na conformação em espiral (elementos). O arranjo em espiral oferece a vantagem e permitir agregar uma grande área de membranas em um pequeno volume e simplicidade de construção e instalação.

No arranjo em espiral, duas folhas de membranas são unidas com uma tela em seu interior e suas laterais coladas. A partir daí são enroladas ao redor de um tubo e separadas externamente por mais uma tela (Figura 07). Uma das telas forma o canal de coleta de permeado, a outra, o canal de alimentação.

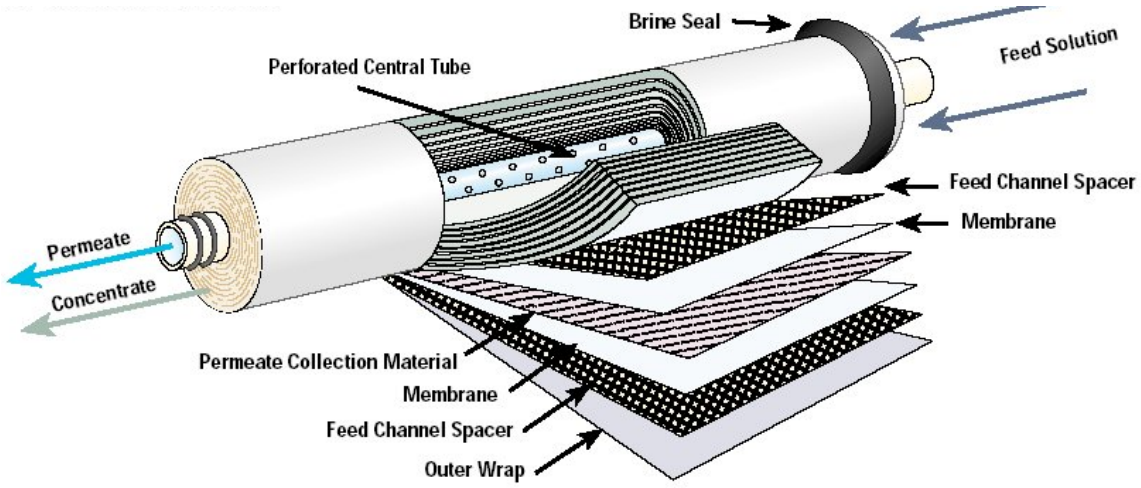


Figura 07 – Montagem de uma membrana de Osmose Reversa (Fonte: ECC USA 2004)

O arranjo em espiral torna o sistema mais compacto e facilita a operação a altas pressões em virtude do formato cilíndrico dos módulos. Ao mesmo tempo, esta configuração deixa espaços muito pequenos para a circulação de água, da ordem de décimos de milímetro, cria um ambiente propício para o acúmulo de material e a proliferação de microrganismos [1].

Estas membranas são geralmente operadas através de fluxo tangencial (Figura 08). Nesta modalidade, a solução circula paralelamente à membrana. Parte da água é permeada (atravessa as membranas) e o restante, incluindo os sólidos remanescentes são arrastados e levados para fora dos filtros criando uma segunda saída conhecida como concentrado ou rejeito.

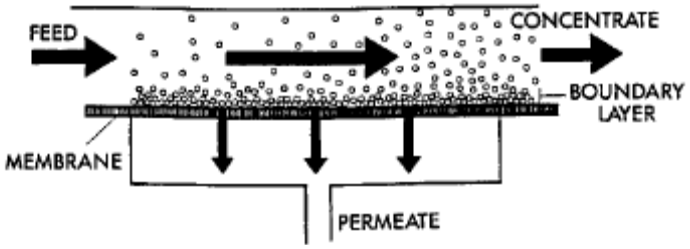


Figura 08 – Filtração tangencial (Fonte: ECC USA 2004)

Existem diferentes tecnologias que utilizam a filtração tangencial, cada uma é aplicável a um tamanho distinto de partícula que se deseja remover (Figura 01). As quatro principais são listadas abaixo.

Fluxo tangencial em elementos espirais: vazão máxima de alimentação, vazão mínima de concentrado para garantir a remoção do material retido pelo arraste hidráulico.

3.2.2. Depósito em membranas

O fenômeno de depósito em membranas, conhecido em inglês como *fouling*, pode ser entendido como um acúmulo de material na superfície de membranas e nos espaçadores [16], muitas vezes pode ser irreversível. Este acúmulo leva à deterioração física e química das membranas pela abrasão e oxidação das camadas poliméricas e o aumento das pressões em virtude da maior resistência da água em atravessar a membrana. Também é comum o aumento da passagem de sais uma vez que a concentração no interior dos módulos passa a ser maior.

O depósito em membranas depende da qualidade da água de alimentação no sistema sendo, na grande maioria das vezes, ocasionado por sais insolúveis (fenômeno conhecido como *scaling*), substâncias coloidais e matéria orgânica.

É interessante ressaltar que a formação destes depósitos é facilitada pela geometria dos elementos de membranas, onde a água de alimentação deve passar por estreitos canais formados pelos espaçadores de alimentação que agem como uma espécie de filtro.

3.2.3. Depósito Biológico

O depósito biológico (conhecido como biofouling, em inglês) é o tipo de depósito mais preocupante na operação de sistemas de osmose reversa alimentados com águas de superfície e de reúso [3]. A água bruta contém diversos tipos de microrganismos, como bactérias, algas, fungos e vírus.

A principal diferença entre os microrganismos e partículas não vivas, é a habilidade dos

microrganismos de se reproduzir, e formar um biofilme na superfície da membrana. Ao entrar em um sistema de osmose reversa, os microrganismos encontram uma grande superfície de membrana onde o efeito da concentração-polarização (item 3.3.3. deste relatório) proporciona uma maior concentração de nutrientes dissolvidos, formando um ambiente adequado para a formação do biofilme.

O depósito biológico em membranas reduz drasticamente o desempenho das membranas de osmose, causando o aumento da pressão diferencial no canal de alimentação (diferença de pressão no canal de alimentação entre a entrada e a saída do elemento de membrana). Em casos extremos, o entupimento do canal de alimentação por biofilmes microbianos pode causar o colapso telescópico e danos mecânicos nos elementos de membrana, além da redução do fluxo nas membranas. Este tipo de depósito pode ocorrer também do lado do permeado da membrana, contaminando a água tratada.

A formação do biofilme ocorre em três etapas: adesão, crescimento e desprendimento (Figura 09).

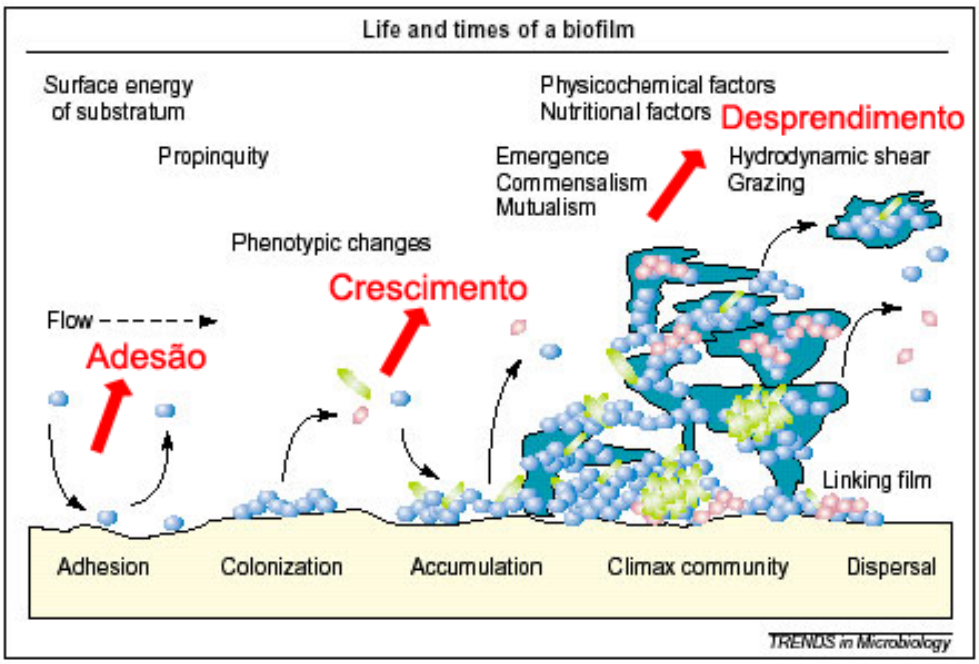


Figura 09 – Etapas de desenvolvimento do biofilme (Fonte: Trends in Microbiology)

A formação de biofilme microbiano se inicia com a adesão de microrganismos colonizadores, que se fixam por meio de estruturas adesivas (fimbria, flagelos), após um tempo mínimo de contato (segundos) na superfície da membrana condicionada pela adsorção de componentes orgânicos e inorgânicos da água de alimentação Após esta adesão primária, os microrganismos fixados, capazes de metabolizar carbono orgânico do meio líquido, iniciam a biossíntese de biomassa, o que inclui a formação de polímeros extracelulares (EPS). O crescimento do biofilme é o resultado do metabolismo dos compostos orgânicos presentes na água de alimentação pelas células do biofilme, que os transformam em biomassa celular e em energia metabólica. A estrutura de um biofilme geralmente é permeada por canais de passagem de líquido. Células presentes na água de alimentação também podem se aderir ao biofilme pré-formado, contribuindo assim para o aumento da biodiversidade de organismos na estrutura. O fluxo tangencial no canal de alimentação pode causar o desprendimento de pedaços do biofilme por meio da ação hidrodinâmica do fluido.

Os polímeros extracelulares da matriz do biofilme formam uma camada gelatinosa que envolve os organismos do biofilme e garante a estabilidade e coesão mecânica desta estrutura biológica. Esta matriz também protege os microrganismos em seu interior, servindo de barreira a ataques químicos e biológicos. O crescimento do biofilme causa o aumento da espessura da matriz de EPS sobre a membrana, aumentando portanto a resistência de filtração.

Os nutrientes e demais compostos da água de alimentação, ao passarem pelo biofilme, podem sofrer:

Aderência: partículas em suspensão e células podem ser fisicamente retidas no biofilme por meio de aderência ao EPS, devido a forças de atração (cargas eletrostáticas do EPS e das partículas).

Transformação: o biofilme também pode se utilizar dos nutrientes presentes na água de alimentação para seu crescimento, gerando energia e gases (ex: CO_2), ou então transformando os componentes da água em partículas menores (ex: degradação de proteínas em aminoácidos) ou maiores através da biossíntese.

Nenhuma transformação: os componentes da água podem entrar em contato com o biofilme e não sofrer nenhum tipo de aderência ou degradação (por se tratar de um material recalcitrante ou de difícil biodegradação) ou, devido à hidrodinâmica do fluido nos poros entre os substratos que sustenta o biofilme, pode ocorrer a passagem direta dos componentes da água, sem tempo suficiente de contato com o biofilme, de forma a impedir que alguma reação possa ocorrer.

A dificuldade de remoção do biofilme se deve aos exopolímeros (EPS) produzidos pelas bactérias, que tem a função justamente de prover maior fixação e proteção dos microrganismos contra a ação hidrodinâmica e o ataque de biocidas. Assim, o pré-tratamento torna-se indispensável na prevenção do depósito biológico, focando principalmente na remoção nos nutrientes, visando limitar o crescimento do biofilme.

3.2.4. Concentração-Polarização

A concentração-polarização é o fenômeno do aumento da concentração de sais na superfície da membrana durante o processo de filtração. Os sais rejeitados pela membrana, concentram-se temporariamente na superfície da membrana formando uma fina camada onde a concentração de componentes é superior à da água de alimentação. Essa concentração não se trata de um problema relevante para a operação de membranas de osmose reversa, porém proporciona concentração de cargas elétricas e aumento de nutrientes dissolvidos, propiciando um ambiente favorável para o depósito de sais, de microrganismos e o crescimento de biofilmes, estimulando a precipitação de sais e o acúmulo de depósitos de matéria orgânica e inorgânica [23].

3.2.5. Controle de depósitos em membranas

Depósitos formados na superfície de membranas durante a operação são removidos periodicamente através da execução de rotinas de limpeza química, processo em que uma solução química (ácida, básica ou composta de detergentes) circula pelos vasos eliminando parte da incrustação. Uma das deficiências da limpeza química é que este processo também degrada a superfície das membranas, reduzindo a sua vida útil. Muitas vezes, quando a camada de depósito sobre as membranas é muito espessa ou de composição muito complexa, os procedimentos de limpeza química não permitem a remoção da totalidade de componentes dos depósitos. Eventualmente a membrana ficará colmatada de forma irreversível, exigindo a sua reposição.

O depósito irreversível (aquele que não pode ser eliminado nas limpezas químicas) pode ser evitado através da eliminação prévia de seus agentes causadores. Este processo é conhecido como pré-tratamento.

3.3. Métodos de pré-tratamento mais utilizados

3.3.1. Convencional

O método convencional consiste na adição de um coagulante na água a ser tratada, seguido da floculação, sedimentação das partículas maiores e, finalmente, da passagem por filtros de areia, antracito ou granada, para remover partículas menores. Este sistema mais antigo é amplamente difundido em diversos campos do tratamento de água e dominado por projetistas de sistemas de tratamento de água . O método convencional é eficiente na remoção de matéria coloidal, e demonstra-se pouco eficiente na remoção de bactérias e compostos orgânicos ou inorgânicos dissolvidos.

As principais desvantagens do método convencional podem ser apontadas como a necessidade de áreas de instalação superiores à de sistemas ais modernos, altos custos de operação e a baixa eficiência na remoção de partículas dissolvidas, microrganismos e carbono orgânico, mesmo quando bem operados [4]. A utilização de coagulantes como sulfato de alumínio ou cloreto férrico gera lodo, um passivo ambiental que deve ser tratado e disposto adequadamente. Em um de seus estudos, realizado em 2004, a American Water Works Association [6] considera insuficiente o uso exclusivo de pré-tratamento, pelo método convencional, em sistemas de osmose reversa.

3.3.2. Microfiltração e ultrafiltração

Sistemas de microfiltração e ultrafiltração têm se demonstrado as opções mais modernas no pré-tratamento para sistemas de osmose reversa. Possuem uma alta eficiência na remoção de sólidos em suspensão e colóides [5] além de ocuparem pouco espaço e permitirem a operação automatizada.

Os sistemas de micro e ultrafiltração também são baseados em membranas, assim como a Osmose Reversa, apresentam diversas opções de configurações, desde o formato de placas com operação por sucção até o uso de fibras ocas em vasos pressurizados. Todavia, nem a micro nem a ultrafiltração são capazes de separar íons.

As desvantagens nos sistemas de micro e ultrafiltração ficam por conta de seus elevados custos de implantação e operação, além da remoção insuficiente dos causadores de depósito biológico nas membranas. Neste tipo de pré-tratamento, há também a geração de rejeito, que requer descarte adequado.

3.3.3. Tratamento Biológico

O tratamento convencional ou por membranas de micro ou ultrafiltração não têm a capacidade de remover o material biodisponível presente na água de alimentação, principal responsável pela ocorrência do depósito biológico na superfície das membranas de osmose reversa [9]. Este é o principal diferencial do tratamento biológico, que atua justamente na remoção dos constituintes orgânicos da água de alimentação, mesmo na presença de baixíssimas taxas de carbono orgânico total (TOC). Os sistemas biológicos mais utilizados no pré-tratamento de sistemas de osmose reversa são os biorreatores de membrana (MBR) principalmente em sistemas alimentados com água de reúso.

Estes sistemas apresentam altas taxas de remoção de: TOC, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), além da degradação biológica de compostos farmacêuticos [11].

A principal desvantagem destes sistemas é a ineficácia na remoção de material particulado, de sais inorgânicos e de compostos dissolvidos não biodegradáveis, além da alta sensibilidade dos reatores às variações de pH, oxigênio dissolvido (OD), temperatura e fontes de carbono, que influenciam no crescimento e manutenção dos microrganismos responsáveis pela degradação biológica.

3.3.4. Condicionamento químico

O condicionamento químico, geralmente utilizado em combinação ou como parte dos sistemas de pré-tratamento citados anteriormente, é uma prática comum no controle dos agentes causadores de depósitos em membranas.

Dentre os compostos químicos mais utilizados estão os anti-incrustantes, cujo objetivo é reduzir a colmatação por deposição de sulfatos e carbonatos. Os anti-incrustantes são substâncias químicas, do grupo dos fosfonatos, dosadas na alimentação da osmose reversa em concentrações muito pequenas (da ordem de 3ppm). Apresentam como característica negativa o potencial incremento do depósito biológico por possuírem em sua composição, nutrientes para o crescimento bacteriano [7].

Outros compostos amplamente utilizados são oxidantes à base de cloro e outros agentes como os peróxidos. Estes produtos permitem a remoção de diversos componentes da água de alimentação, como a matéria orgânica, metais oxidáveis e a desinfecção para controle do fouling biológico porém, ao mesmo tempo, são prejudiciais aos sistemas de osmose reversa pois agridem a camada polimérica das membranas, devendo ser removidos antes que cheguem à osmose reversa [8].

O condicionamento químico é um processo caro. Além de exigir cuidados com o controle contínuo da dosagem, uma vez que as características da água não são constantes ao longo do tempo, são necessários serviços laboratoriais e, principalmente, cuidados com a segurança dos trabalhadores, armazenamento e transporte. Agentes oxidantes como o cloro e peróxidos são considerados substâncias perigosas, oferecem tanto riscos ocupacionais quanto riscos ambientais.

4. JUSTIFICATIVA

O fouling das membranas tem atualmente sido um dos fatores que mais encarecem o tratamento de água por Osmose Reversa.

Um elemento de membrana de com 8 polegadas de diâmetro (mais utilizado atualmente) custa cerca de R$ 2.000 e tem uma vida útil estimada de 3 anos. Plantas de porte tipicamente operadas em unidades industriais brasileiras chegam a ter 400 elementos instalados, o que representa um investimento de R$ 800.000,00 apenas em membranas. Em uma das maiores plantas de osmose do Brasil, pertencente à Petrobrás (400m³/h de produção), a vida útil estimada das membranas tem sido de 6 meses. Isso representa um gasto de R$ 4,8 milhões em três anos com reposição de membranas, seis vezes mais do que o ideal.

O equipamento da Petrobrás citado anteriormente, possui um dos pré-tratamentos mais modernos e caros disponíveis no mercado: um sistema de clarificação convencional seguido de ultrafiltração automatizada, dosagem de biocidas *online* e análise físico-química diária de praticamente todos os parâmetros de qualidade. Mesmo assim, o fouling biológico ocorre de forma tão intensa que a produtividade cai cerca de 30% na primeira quinzena de operação (Figura 10). Limpezas químicas são realizadas mais que uma vez ao mês, com as condições mais agressivas e mesmo assim não surtem os resultados desejados.

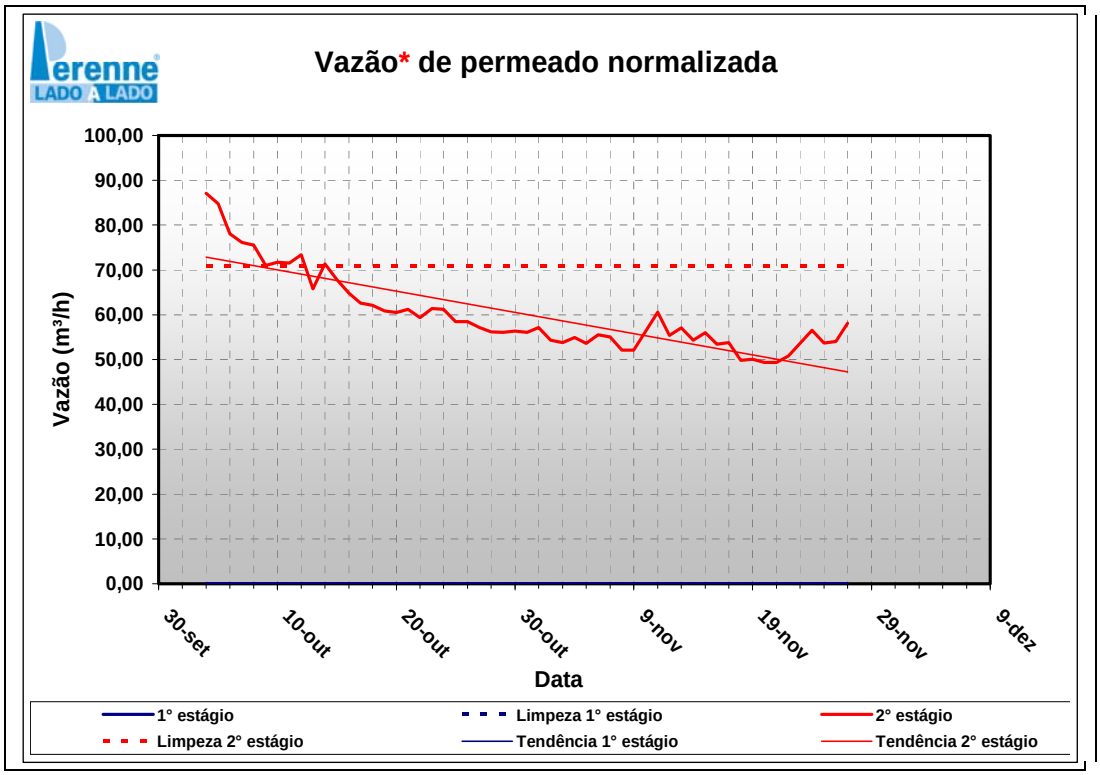


Figura 10 – Queda de produtividade em sistema de osmose reversa da Petrobrás (Perenne 2006)

Em outra análise, podemos considerar o consumo energético. Tomando como base as equações fornecidas pela CAT Pumps ® (fabricante de bombas) em seu catálogo [27], é possível constatar que um aumento de 15% nas pressões de alimentação leva a um aumento de aproximadamente 15% no consumo energético. Em plantas com problemas de fouling, a ordem de grandeza deste aumento de pressões pode chegar facilmente a 30% (Figura 11).

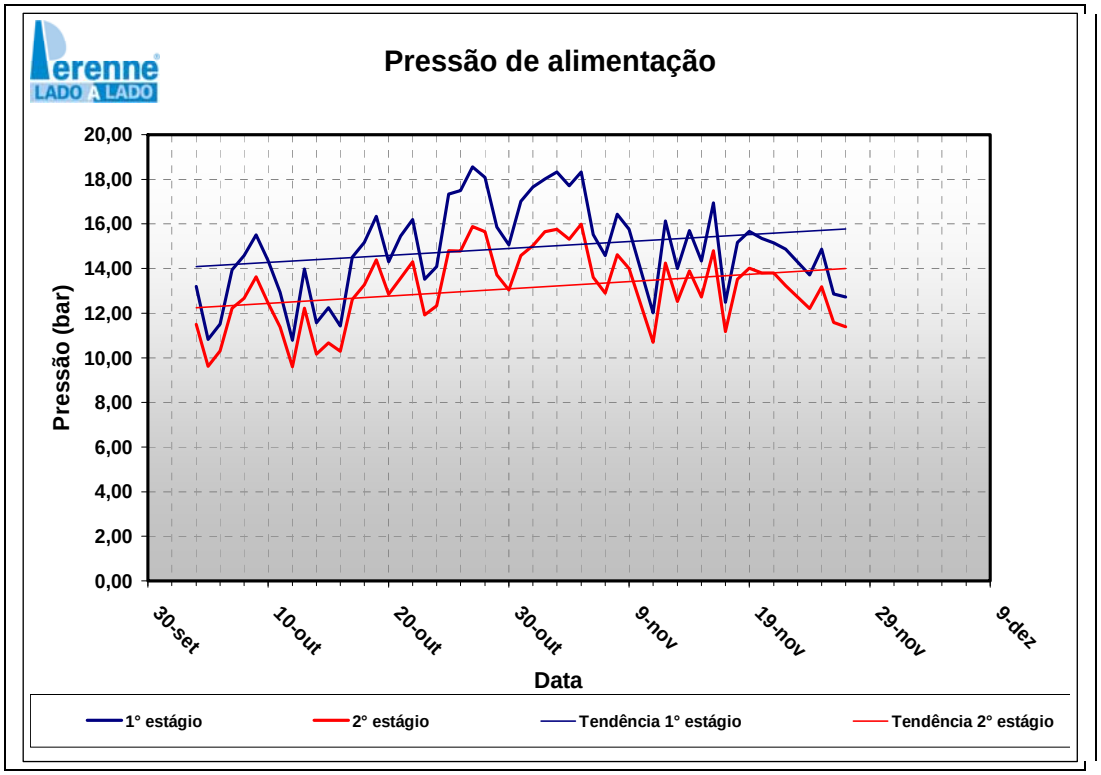


Figura 11 – Aumento das pressões de alimentação da Osmose Reversa da Petrobrás em função do fouling das membranas (Perenne 2006).

Um sistema que produz 400m³/h tem um consumo de energia é da ordem de 244kW. Baseando-nos nas tarifas da Eletropaulo (2006), os custos anuais para esta produção são superiores a R$420.000,00. 30% deste valor são R$ 126.800,00 por ano (apenas em gastos energéticos decorrentes do Fouling).

Estudos realizados pelo ICB-USP e outros institutos de pesquisa ao redor do mundo (ver revisão bibliográfica) têm provado que o problema de centenas de plantas com a que existe na Petrobrás está na ineficiência do pré-tratamento, por mais moderno que seja. Embora sistemas como a ultrafiltração e tratamento convencional consigam remover compostos em suspensão a níveis aceitáveis para alimentação de osmose, não controlam com eficácia parâmetros como o carbono orgânico dissolvido que tem influencia direta no fouling biológico das membranas.

Os sistemas de pré-tratamento projetados neste trabalho tem justamente o objetivo de sanar as deficiências dos pré-tratamentos convencionais levando à redução dos custos globais de operação de sistemas de osmose e ao aumento da produtividade destas instalações, com melhoria considerável da confiabilidade operacional.

Cada dispositivo será apresentado mais detalhadamente nos itens a seguir.

4.1. Filtro em Espiral

Uma operação de filtração consiste essencialmente em fazer passar água por um dispositivo formado por uma ou mais camadas de materiais diversos, conhecidos conjuntamente como meio filtrante. Essa operação visa obter como produto, um fluido de maior qualidade, ou seja, livre de eventuais agentes poluentes, como materiais em suspensão, substâncias coloidais e até bactérias.

A principal finalidade deste filtro é retirar da água afluente partículas coloidais e material em suspensão. Sua construção é mais simples e barata em comparação aos filtros cartucho, tradicionalmente utilizados em sistemas de osmose reversa. O filtro em espiral tem como vantagem a capacidade de retrolavagem, operação que aumenta a vida útil do elemento filtrante e reduz a quantidade de filtros descartados.

4.2. Biorreator de filme fixo

Trata-se de um equipamento que remove biologicamente a carga orgânica da água de alimentação. Neste equipamento, a água bruta passa por diversos cestos preenchidos com material de suporte para o crescimento microbiano, onde os microrganismos aderidos degradam os compostos orgânicos e nutrientes, transformando-os em formas mais facilmente removíveis por outros processos.

O principal diferencial deste tratamento é sua capacidade de remoção de compostos causadores de biofouling não removidos por outros sistemas. Por não utilizar produtos químicos para desinfecção, também previne problemas futuros nas membranas de osmose. O equipamento demanda um baixo consumo energético, pois opera por gravidade, característica que lhe garante também uma manutenção simples.

4.3. Ultrafiltração por sucção em membranas submersas

Trata-se de um sistema em que as membranas são dispostas em placas paralelas, no interior de um tanque aerado. A filtração é realizada através de sucção a vácuo. A principal finalidade deste sistema, como pré-tratamento para osmose reversa, é a remoção de sólidos em suspensão e microrganismos.

A ultrafiltração em membranas submersas, por operar com sucção a baixas pressões, permite uma redução nos gastos de manutenção e de energia, se comparada à ultrafiltração pressurizada com módulos em espiral. Além disso, simplifica o processo de substituição das membranas e sua limpeza, uma vez que a superfície da membrana não permanece confinada em um invólucro de difícil acesso e cada módulo de membranas pode ser removido sem a interrupção da filtração nos demais.

5. PLANO DE TRABALHO

Descrevemos a seguir todo o planejamento das atividades realizadas, bem como suas justificativas e resultados esperados. Os resultados obtidos em cada uma destas atividades serão abordados no item "6. Desenvolvimento do plano de trabalho".

5.1. Desenvolvimento dos protótipos

Com o intuito de coletar dados e permitir pesquisas com o sistema de pré-tratamento para osmose reversa proposto, serão construídos três equipamentos de acordo com os objetivos deste projeto: um biorreator de filme fixo, um sistema de filtros espiral e um sistema de ultrafiltração por sucção em placas submersas.

O desenvolvimento destes protótipos será realizado em conjunto com os projetistas e engenheiros da Perenne e a equipe de pesquisadores do laboratório de Microbiologia Ambiental do Instituto de Ciências Biomédicas da USP. Nosso papel, neste grupo, será o de descrever, pesquisar e elaborar especificações para o dimensionamento, instrumentação e demais características dos três equipamentos.

Uma vez que os protótipos estejam construídos, sua instalação será realizada na Raia Olímpica da USP, permitindo a operação com água bruta e a coleta e a análise dos dados nos próprios laboratórios da universidade.

5.2. Determinação dos parâmetros e métodos de quantificação

A determinação de parâmetros e variáveis a serem controladas permitirá realizar a medição da eficiência do sistema e modelar o seu funcionamento. Alguns destes parâmetros requerem a instalação de instrumentos de medição nos sistemas. Para isso, parte deste processo será realizada em conjunto com o desenvolvimento do protótipo.

Baseando-se em dados da literatura e experiências no laboratório, serão definidos:

- Os parâmetros de projeto necessários para o dimensionamento inicial dos protótipos, a operação e otimização do sistema;
- Ponto de amostragem adequado para cada parâmetro em cada um dos sistemas;
- A metodologia e protocolo de análise desses parâmetros.

5.3. Operação e Coleta de dados

Com as duas etapas anteriores concluídas, será dado início ao processo de coleta de dados. O objetivo desta etapa é operar os três sistemas individualmente e de forma integrada, buscando uma operação estável com o menor número de interferências.

5.4. Análise dos resultados

A análise dos resultados tem como objetivo otimizar o funcionamento de cada um dos sistemas e sua integração, fornecendo parâmetros para a operação e alterações no projeto para a construção de plantas piloto. Através das análises será possível determinar a capacidade dos sistemas (e as condições de contorno para seu dimensionamento), o arranjo ideal para a montagem, a dosagem de produtos químicos, rotinas de operação e manutenção e, principalmente, a eficiência de cada sistema na remoção dos causadores do fouling em membranas de Osmose Reversa.

6. DESENVOLVIMENTO DO PLANO DE TRABALHO

A seguir, apresentamos os resultados de cada uma das etapas de desenvolvimento de nosso projeto.

6.1. Estratégia de desenvolvimento dos sistemas de pré-tratamento

O desenvolvimento das três máquinas (ultrafiltração, biorreator e filtro) iniciou-se no segundo semestre de 2005. Um grupo de pesquisadores do laboratório de Microbiologia Ambiental do Instituto de Ciências Biomédicas da USP construiu modelos de bancada que serviram de base para a concepção dos sistemas de pré-tratamento para Osmose Reversa. Os resultados desta pesquisa são anteriores ao início dos trabalhos do grupo de autores deste relatório.

Modelo da Ultrafiltração
O modelo de bancada de ultrafiltração consistia de duas membranas coladas nas laterais, separadas por uma tela e conectadas a um tubo de silicone (tubo de coleta de permeado). Este dispositivo operava através de sifão com uma sucção de 2 metros de coluna de água. Os experimentos realizados com esta configuração muito rústica de elemento de filtração permitiram obter uma estimativa inicial do fluxo com alimentação de água bruta proveniente da Raia Olímpica da USP e uma escolha preliminar das opções de membrana disponíveis no mercado. Os resultados serviram como base para o dimensionamento e definição da configuração dos elementos de membrana no protótipo de ultrafiltração.

A operação deste pequeno modelo comprovou a viabilidade e eficiência do sistema de ultrafiltração por placas de membranas submersas em pequena escala.

Modelo do Biorreator
O biorreator montado em escala de bancada consistia de um tanque contendo 5 cestos preenchidos com um material de suporte para o crescimento microbiano. Este modelo permitiu, através de ensaios realizados com água da Raia Olímpica da USP, a comparação da qualidade entre a água bruta e a água tratada por esta máquina, validando a real aplicabilidade deste método como pré-tratamento. Os ensaios também permitiram a escolha do material para o enchimento dos cestos, a estimativa do fluxo esperado nesta máquina, bem como a confirmação da necessidade de aeração das câmaras do biorreator para aumento da eficiência na remoção da DBO.

Modelo do Filtro em Espiral
Os ensaios realizados em laboratório permitiram a modelagem da forma de enrolamento do material filtrante e a análise do fluxo para diferentes valores de pressão. Os ensaios foram realizados em protótipos de laboratório montando-se o enchimento do filtro no interior de uma seringa, e a determinação dos fluxos e qualidade da água filtrada permitiram a escolha do tecido filtrante a ser testado preliminarmente no protótipo [22].

Após os testes de bancada, o grupo de autores deste relatório integrou a equipe do ICB-USP para o projeto dos protótipos propriamente ditos. Todas as próximas etapas foram realizadas pelos autores deste relatório.

A primeira fase com o novo grupo, foi a pesquisa em referências internacionais e projetos na área. Foram levantadas cerca de 100 publicações relativas aos seguintes tópicos:

Osmose Reversa

- Descrição e detalhes sobre problemas de Biofouling
- Eficiência de pré-tratamentos existentes na remoção de biofouling
- Alternativas para o controle do fouling biológico
- Novos sistemas de pré-tratamento

Ultrafiltração

- Ultrafiltração como pré-tratamento para osmose reversa
- Sistemas de ultrafiltração por membranas submersas
- Biorreatores de membranas
- Aeração
- Fluxo crítico

Biorreator

- Biorreatores de filme fixo
- Influência da aeração no processo de biodegradação em biorreatores
- Materiais de suporte em biorreatores de filme fixo
- Modelagem matemática para dimensionamento e aumento de escala de biorreatores
- Taxas de remoção orgânica em processos aeróbios de biorreatores
- Interferências da hidrodinâmica no desempenho do biofilme

Filtros

- Especificações de materiais para o filtro
- Aplicação da teoria de filtração no desenvolvimento de plantas piloto
- Diretrizes de otimização para filtração
- Estratégias para melhorar a remoção de partículas na retrolavagem
- Filtração em profundidade

Após o levantamento de informações da literatura, iniciou-se a etapa de desenvolvimento do modelo conceitual dos equipamentos. O modelo conceitual trata da forma com que cada máquina deve funcionar e que características são necessárias para atingir estes objetivos. Com essas informações, foi possível iniciar o projeto de cada um dos três protótipos, focando na operação final de cada máquina.

Ultrafiltração

No caso da ultrafiltração, pensou-se em um arranjo semelhante ao utilizado em reatores de membrana comerciais. A montagem das folhas de membranas em placas retangulares permite a otimização do espaço e facilita a construção dos tanques e suportes. O uso de uma tela como espaçador entre duas folhas de membranas evita o bloqueio do canal de permeado durante a sucção. Um tanque com alimentação de água por gravidade permite o controle da vazão através de uma chave bóia.

Já nesta fase surgiram alguns desafios em relação ao equipamento. O primeiro deles foi a construção dos suportes das membranas de forma que conferissem resistência e, ao mesmo tempo, ocupassem um espaço mínimo, uma vez que era desejada a maximização de área de membrana por volume de tanque. A solução proposta, com as molduras de aço parafusadas, foi proposta pela engenharia da Perenne e foi aceita para o equipamento.

Um segundo desafio que surgiu foi a definição da configuração do sistema de coleta de amostras de permeado. Por se tratar de um sistema de sucção, uma válvula convencional aliviaria as pressões internas dos tubos inviabilizando o recolhimento da água. Um ponto de coleta localizado após a bomba de sucção permitiria a análise de uma mistura de permeado proveniente de todos os elementos filtrantes em operação e inviabilizaria a análise do produto de cada elemento individual, como desejado. A solução apresentada pelo grupo foi o emprego de um recipiente acoplado ao tubo de permeado. Um conjunto de duas válvulas garantiria o redirecionamento dos fluxos sem o alivio das pressões nos tubos. Para avaliar a viabilidade desta solução foi realizado um experimento no laboratório, com uma bomba de vácuo e frascos de vidro adaptados. Alem de comprovar a eficácia da solução, foi possível determinar o volume ideal do recipiente em função da vazão e da quantidade de água necessária para amostragem.

O terceiro desafio, ainda nesta etapa do modelo conceitual de funcionamento do equipamento foi a forma com que seria realizada a retrolavagem. A proposta inicial da equipe de engenharia da Perenne era utilizar duas bombas centrífugas, uma de sucção e a outra de limpeza. Periodicamente, uma das bombas deveria ser desligada e a outra acionada. O grupo, em conversas com o Dr. Mierzwa, decidiu mudar esta configuração para apenas uma bomba. A inversão do fluxo seria feita através de válvulas solenóide, controladas eletronicamente por um painel. O tipo de bomba selecionada para a instalação foi a peristáltica por ter a capacidade de bombear tanto ar quanto água (uma bomba centrifuga não pode trabalhar a seco) e também, pela capacidade de controle continuo de vazão, característica interessante em um protótipo.

Biorreator

Para o biorreator, a configuração estabelecida visa a alimentação da máquina por gravidade (devido ao baixo custo), e a necessidade de se realizar um teste em uma configuração diferente dos biorreatores convencionais, que normalmente tem disposição do fluxo na vertical. A alimentação do fluxo na horizontal permitirá a comparação com a eficiência dos equipamentos já existentes, além de permitir o estudo da degradação dos compostos orgânicos ao longo do comprimento do biorreator, por isso a divisão do enchimento em cinco compartimentos. Cada uma das câmaras contará também com um ponto de coleta de amostras.

Para manter a vazão constante, foram incluídos e dimensionados dois extravasores no tanque do biorreator, um na entrada e outro na saída, eliminando a necessidade de ajustes de vazão com válvulas.

Para a medição da perda de carga entre cada um dos compartimentos do biorreator, a solução encontrada pelo grupo foi a adoção de uma escala graduada, em nível, no interior de cada um dos compartimentos, permitindo a leitura individual nas câmaras.

A aeração, neste equipamento, tem a finalidade de manter homogênea a água no interior da câmara. Em modelos de maior escala, terá também a finalidade de manter um valor mínimo de Oxigênio Dissolvido (OD), pois o processo de degradação de matéria orgânica é aeróbio. Como neste modelo piloto não há altura suficiente para absorção de oxigênio na pequena coluna de água, não há a necessidade da produção de bolhas finas para absorção do ar na água. Dessa forma, a solução do grupo para a aeração com finalidade de mistura da água foi a utilização de tubos perfurados, instalados no fundo de cada uma das câmaras. Trata-se de uma alternativa de baixo custo e que atende os propósitos desejados. Para a definição da vazão de ar necessária para a mistura, adotou-se uma válvula de controle para cada uma das tubulações de ar, permitindo ensaios comparativos com diferentes valores de vazão.

Os cestos que contém o material de suporte também deram origem a um projeto específico. A necessidade de um valor fixo e conhecido para o volume interno do cesto, além da necessidade de remoção do enchimento para estudo microbiológico e dimensional, gerou o projeto de um cesto metálico, com uma tampa na parte superior, que permite seu fácil preenchimento ou retirada do material de enchimento. Além disso, os cestos foram desenhados para possibilitar sua remoção e intercâmbio de posições, ou seja, o tanque do biorreator permite qualquer tipo de posicionamento e a variação do números de cesto em operação, até o valor máximo de dez cestos seqüenciais.

Filtro em espiral

Nos filtros em espiral, onde já se encontravam disponíveis diretrizes básicas geradas nos trabalhos conduzidos no Laboratório de Microbiologia Ambiental do Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo, procurou-se utilizar um material filtrante de baixo custo e que possibilite a retrolavagem, aumentando com isso a vida útil dos filtros em espiral. Foram testados diferentes tipos de material para o enchimento, sendo identificado um produto que permitiu a manutenção de um fluxo elevado com boa eficiência de filtração. Ainda, de acordo com testes feitos em laboratório, foi observada a importância da utilização de uma tela como espaçador entre o enchimento do material filtrante.

O sentido do fluxo ascendente foi escolhido por possibilitar a maior contribuição das forças da gravidade para a filtração, contribuindo para o desempenho do sistema de filtração.

Durante a etapa de desenvolvimento, notou-se a necessidade da utilização de um limitador nas extremidades internas do filtro a fim de evitar que o material filtrante se desloque fisicamente por efeito telescópico, quando o filtro colmatar.

Os principais parâmetros a serem medidos serão a vazão, através de um rotâmetro, e a perda de carga por manômetros localizados na entrada e na saída do filtro em espiral. A análise da perda de carga, através dos medidores de pressão, permitirá determinar o momento da retrolavagem. A análise da turbidez permitirá quantificar o desempenho do sistema e avaliar a necessidade de melhoramentos.

A segunda etapa do desenvolvimento do projeto foi a elaboração dos fluxogramas do processo. Nesta etapa, os projetistas da Perenne cuidaram da elaboração das plantas e desenhos. Coube ao grupo deste trabalho conceber os fluxogramas e determinar todos os tipos de equipamentos nas linhas de operação.

O desenvolvimento dos fluxogramas foi iniciado através da definição das linhas de circulação da água. Em todos os equipamentos, foi decidida a instalação de tanques tanto na entrada como na saída dos sistemas. A configuração dos tanques facilita a posterior integração das máquinas, uma vez que dispensa o uso de bombas entre cada etapa do processo e permite regularizar produtividades diferenciadas. Os filtros podem fornecer ate 200 litros por hora, mas o biorreator trata apenas 50 litros por hora. Foram instaladas bombas apenas nos locais em que eram estritamente necessárias, sempre que possível o grupo optou por alimentação por gravidade.

Dentre as dificuldades encontradas na elaboração dos fluxogramas estava o posicionamento dos instrumentos para a leitura de pressões e vazões. O grupo procurou posicionar rotâmetros apenas na saída de água tratada para evitar a formação de algas em seu interior. A posição dos medidores de pressão foi definida em cada caso para garantir a leitura da pressão real no sistema. A determinação do fundo de escala foi fundamental, para isso, utilizou-se os valores de pré-dimensionamento de cada um dos dispositivos.

Cada tipo de válvula foi especificado pelo grupo nesta etapa da elaboração do fluxograma. Foram adotadas válvulas do tipo agulha para todos os canais que exigissem ajuste fino das vazões. Válvulas do tipo esfera foram incluídas em drenos e locais aonde não era necessário um controle preciso de vazão.

Finalizados os fluxogramas, a Perenne encarregou-se de elaborar das plantas construtivas. O grupo deste trabalho cuidou da revisão de cada uma das versões destes desenhos de modo a garantir que todos os instrumentos previstos fossem instalados corretamente. Foram feitas cerca de 7 revisões até a versão final dos desenhos. Este processo tomou 20 semanas, correspondendo a 48% do tempo no cronograma geral do projeto para 2006.

Paralelamente, iniciou-se a etapa de definição dos parâmetros de qualidade e performance que deveriam ser controlados em cada uma das máquinas. Os autores deste relatório, em conjunto com os pesquisadores do ICB levantaram uma lista de todos os parâmetros que deveriam ser controlados para:

- Avaliar a remoção dos compostos causadores do fouling em cada um dos sistemas.
- Avaliar parâmetros de desempenho e produtividade dos equipamentos.
- Identificar a composição e os causadores do fouling nas membranas de osmose reversa.
- Permitir a comparação dos novos sistemas com outros convencionalmente utilizados. Permitir o dimensionamento das plantas piloto.

Após a definição e aprovação em reuniões do grupo de todos os parâmetros, iniciou-se uma etapa de levantamento dos procedimentos padronizados existentes para cada uma das medidas. Normas nacionais e internacionais foram consultadas. Parâmetros sem normas específicas para avaliação tiveram procedimentos de estudo levantados e definidos com base na literatura científica internacional.

Levantados os procedimentos iniciou-se a verificação da adequação de cada análise às condições de operação e realidade de nossos sistemas. Diversos ensaios laboratoriais foram realizados, comparando-se a água bruta e a tratada por cada um dos modelos físicos anteriormente desenvolvidos. Este processo durou 11 semanas, pois para alguns ensaios, foi necessária a aquisição de reagentes e equipamentos incomuns ao laboratório. Em outros ensaios, houve a necessidade de diversas etapas de ensaios, modelagens e testes, até a obtenção de conclusões consistentes. Os ensaios realizados pelos autores deste trabalho foram:

- Determinação quantitativa de proteínas em biofilme.
- Determinação quantitativa de polissacarídeos em biofilme.
- Extração do EPS de uma solução de biofilme a partir de resinas de troca iônica.
- Determinação da demanda de oxigênio através de métodos respirométricos.
- Determinação das frações de sólidos na água através de métodos gravimétricos.
- Determinação da acurácia e precisão de pHmetros na avaliação da eficiência dos pré-tratamentos.
- Determinação da acurácia e precisão de condutivímetro na avaliação da eficiência dos pré-tratamentos.
- Determinação da acurácia e precisão de colorímetro na avaliação da eficiência dos pré-tratamentos.
- Determinação da acurácia e precisão de turbidímentros na avaliação da eficiência dos pré-tratamentos.
- Determinação da acurácia e precisão do respirâmetro do laboratório na avaliação da DBO das amostras.
- Determinação do protocolo de uso para o respirâmetro do laboratório (Oxitop).

Os resultados de cada um destes ensaios realizados pelos membros deste grupo encontram-se em anexo.

Concluídos os fluxogramas do processo, o grupo de projetistas da Perenne integrou-se novamente com a equipe da USP para definir os próximos passos. Dentre eles estavam a definição dos equipamentos que seriam utilizados e a montagem do laboratório experimental em um container (a ser localizado na Raia Olímpica da USP).

A escolha dos equipamentos envolveu desde a revisão minuciosa do diâmetro e característica de cada uma das centenas de válvulas previstas para as máquinas até a escolha dos aeradores, tipo de tubulação e especificação dos instrumentos de medição (baseados nos parâmetros a serem controlados). Enquanto o grupo de autores deste relatório trabalhou nas especificações de dimensões de cada um dos dispositivos, a Perenne em seu escritório buscou fornecedores que atendessem a cada um dos requisitos fixados.

Já a montagem do laboratório experimental no container, tratou inicialmente de um problema de organização de espaço. Os equipamentos deveriam ser posicionados de tal forma que os pesquisadores pudessem movimentar-se no interior do recinto e, ao mesmo tempo, ocupar um único container. A solução contemplou o posicionamento das caixas de água bruta na parte externa do container bem como todo o sistema de bombeamento e alimentação do laboratório com água bruta. A Perenne elaborou os desenhos com a planta final de acordo com as decisões tomadas nas reuniões.

A instalação do container que abrigará o laboratório experimental na Raia Olímpica da USP ficou à cargo dos autores deste relatório. A definição do modelo e fabricante do container a ser instalado foi realizada nos escritórios da Perenne. A partir daí, todas as tarefas foram realizadas pelos autores deste relatório. Inicialmente, o grupo calculou o peso total a ser suportado pelo container, e projetou uma fundação de concreto, dimensionando vigas apoiadas em sapatas de 1,5m de profundidade, de forma a suportar o futuro laboratório às margens da Raia Olímpica da USP. Em paralelo, foi realizado o contato formal coma universidade, de forma a obter as autorizações necessárias para a instalação do laboratório e das obras na Raia Olímpica.

Depois de obtidas as devidas autorizações, o grupo contratou a mão de obra (4 operários), realizou a quantificação e compra do material de construção, projetou e coordenou toda a obra civil das fundações do container. Com as fundações já finalizadas, foi realizado o acompanhamento até a instalação final do container que abrigará as máquinas projetadas, passando então a operar como um laboratório.

No mesmo período em que se iniciaram as obras na Raia Olímpica, foi iniciada também a construção das máquinas na fábrica da Perenne, em Feira de Santana, na Bahia. Todo o projeto executivo para cada uma das máquinas foi desenhado pela Perenne, baseado nas definições de equipamentos e no fluxograma de operação definidos previamente, ao longo do projeto, pelos autores deste relatório.

Nesta fase, algumas alterações tiveram que ser realizadas no projeto, devido à dificuldades técnicas de execução, na fábrica, de algumas das especificações exigidas para as máquinas. Isto se deve ao fato de as máquinas não fazerem parte do padrão produtivo atual da linha de montagem da fábrica, por se tratarem de uma tecnologia totalmente nova, nunca antes construída. Além disso, o fato de se tratar de uma unidade protótipo, com vazões muito menores aos equipamentos usualmente produzidos pela fábrica, também gerou mudanças.

fábrica, também gerou mudanças.

Cada dificuldade ou impossibilidade técnica de execução do projeto executivo, na forma como havia sido enviado à fábrica, era comunicado à matriz em São Paulo, que informava ao grupo as necessidades de alteração. Baseado nas informações recebidas da fábrica, o grupo realizou modificações no projeto, possibilitando assim a fabricação das máquinas. As mudanças no projeto executivo resultaram em: alterações de medidas em partes de equipamentos; compra de nova maquinaria ou produtos químicos específicos para utilização na fábrica; rearranjo no desenho interno do laboratório experimental instalado no container; utilização de novas matérias-primas não usuais na fábrica; criação de processos produtivos (como no caso do enrolamento do enchimento filtro), entre outros.

Graças ao profundo conhecimento do equipamento, uma vez que havia sido concebido e projetado pelos autores deste relatório, foi possível realizar as alterações necessárias no projeto executivo, permitindo que as máquinas passassem efetivamente para a fabricação. Por se tratarem de equipamentos novos, o conhecimento da finalidade e relevância de cada uma das especificações do projeto, permitiu autorizar as mudanças, sem que estas comprometessem a qualidade final do produto de cada uma das máquinas, ou as análises laboratoriais que seriam feitas a posteriori, na operação destes equipamentos.

O processo de fabricação das máquinas iniciou-se efetivamente em Novembro de 2006, e tem previsão de conclusão para Janeiro de 2007, quando devem ser instaladas as primeiras máquinas-protótipo no laboratório experimental no container localizado na Raia Olímpica da USP.

6.2. Cronograma do desenvolvimento do projeto

PRINCIPAIS ATIVIDADES DESENVOLVIDAS NO PERÍODO	Fevereiro	Março	Abril	Maio	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
Levantamento de literatura e revisão bibliográfica											
Definição de plantas de cada sistema											
Definição de fluxograma de operação de cada sistema											
Definição de parâmetros de operação											
Validação de protocolos de medição de parâmetros											
Alterações no projeto devido a incompatibilidades de fabricação											
Instalação do container para os protótipo											
Construção dos protótipos											

6.3. Desenvolvimento dos protótipos

Esta seção contempla a descrição de cada um dos sistemas projetados, bem como os princípios de operação e o dimensionamento inicial dos protótipos, resultado dos trabalhos previamente descritos.

Como nenhum dos equipamentos desenvolvidos existe, o grupo de trabalho buscou na literatura soluções semelhantes e tentou aproximar suas características aos sistemas que seriam desenvolvidos. O resultado foi um pré-dimensionamento, suficiente para o desenvolvimento de protótipos que, por sua vez, fornecerão todas as informações e características importantes para o dimensionamento de plantas piloto.

Alguns dos resultados dos testes de bancada foram aplicados para "refinar" estes cálculos iniciais e confirmar as ordens de grandeza que foram adotadas.

6.3.1. Protótipo: Filtro em Espiral

O filtro em espiral é formado por um bastão circular onde é enrolado o material filtrante, tendo suas diversas camadas separadas por um material suporte (Figura 12). O material suporte possui orifícios que não obstruem significativamente o fluxo ao longo do enchimento. Nas extremidades do bastão, existe um limitador que evita a movimentação do elemento filtrante no interior do filtro, ou seja, a formação do efeito telescópico no enchimento.

O sistema de filtração contém um rotâmetro para controle de vazão, válvulas que possibilitam o ajuste da vazão para suas operações de filtração e de retrolavagem, uma bomba de alimentação, bombas de dosagem química e medidores de pressão.

No sistema existem quatro filtros, sendo três deles do tipo espiral e o outro do tipo cartucho. O objetivo do filtro cartucho é a de ter uma referência dos resultados que serão obtidos com os filtros em espiral.

A água é introduzida no cilindro, sob pressão, com fluxo ascendente e coletada na parte superior. A retrolavagem é feita alterando-se o sentido do fluxo.

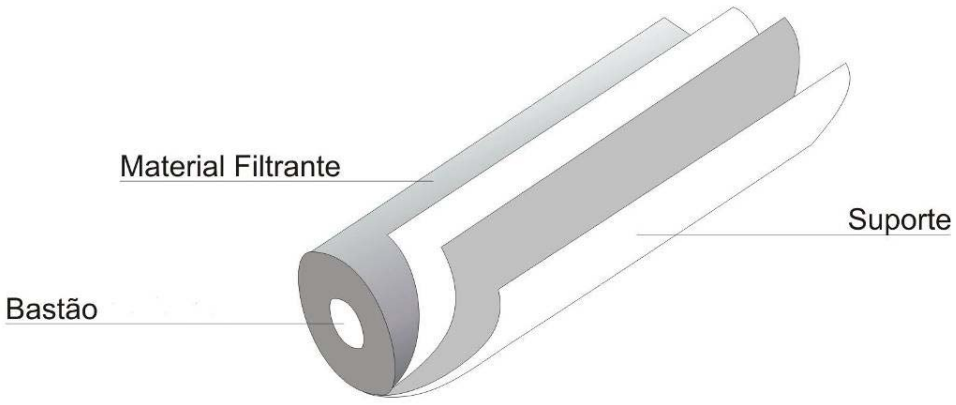


Figura 12- Desenho esquemático do filtro em espiral.

O princípio de funcionamento do filtro em espiral é a filtração em profundidade (Figura 13). O que ocorre, é a retenção das partículas ao longo dos interstícios do elemento filtrante.

A retenção de impurezas na filtração é considerada o resultado de dois mecanismos: transporte e aderência. As partículas devem se aproximar da superfície do meio filtrante, e permanecerem aderidas de modo a resistirem às forças de cisalhamento resultantes das características hidrodinâmicas do escoamento ao longo do meio filtrante.

A taxa de acúmulo de partículas no interior do enchimento do filtro poderá ser acompanhado e quantificado pela variação da perda de carga, que será registrada nos manômetros, além da redução da vazão observada nos rotâmetros. Junto a isso, a turbidez será monitorada para assegurar a eficiência do filtro em espiral, comparado ao filtro cartucho.

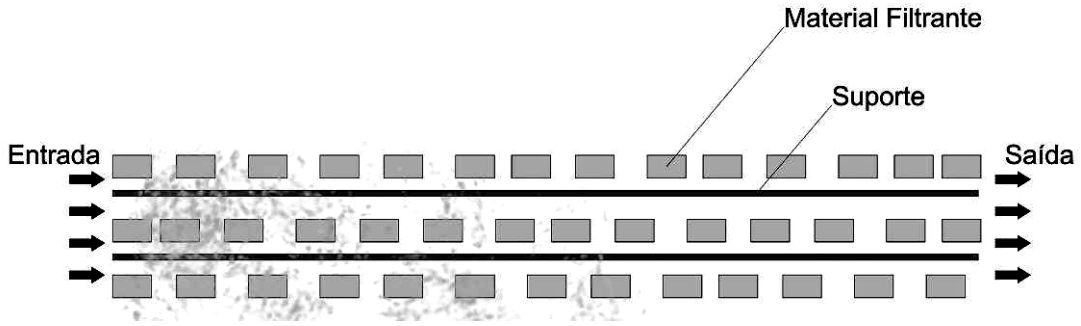


Figura 13- Descrição da passagem das partículas ao longo do filtro.

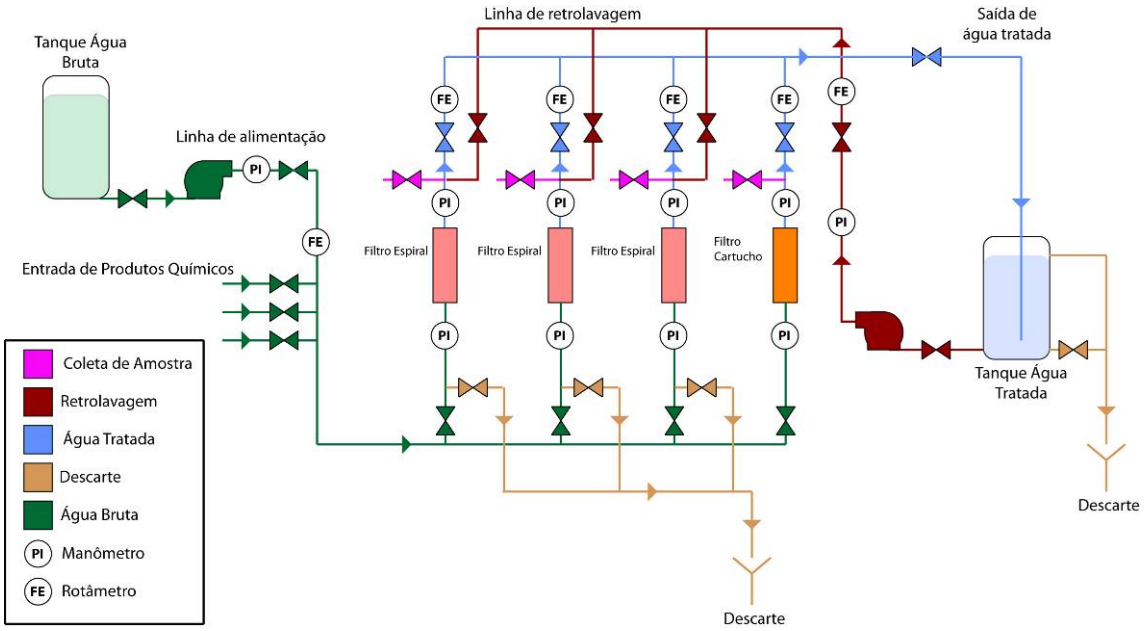


Figura 14- Fluxograma de operação do Filtro em Espiral

6.3.1.1. Configuração do sistema

A água é captada e armazenada em um reservatório de água bruta, havendo uma bomba para todo o sistema de filtração com vazão ajustável através de válvulas para se obter 200 l/h. Na alimentação do sistema existem três pontos de dosagem de produtos químicos.

A partir daí, a água é direcionada para a entrada dos filtros, onde é monitorada por rotâmetros individuais e sua válvula agulha ajustada para o controle da vazão a fim de se obter 50 l/h. Passando pelo filtro, existe uma válvula em cada filtro para a coleta de amostra, e posteriormente ela segue para o reservatório de água tratada dos filtros.

Foram testados no laboratório de Microbiologia Ambiental do Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo alguns tipos de materiais para a construção do elemento filtrante bem como diferentes configurações de disposição do enchimento, onde se constatou que o tecido "Nylon Coreano 120 fios" separado com material suporte apresentou melhor desempenho [22].

A estrutura do projeto piloto com três filtros em paralelo possibilita o estudo comparativo de outros materiais para o enchimento simultaneamente, que poderão ser testados posteriormente.

6.3.1.2. Dosagem de químicos

Existe um conjunto com três bombas dosadoras, com vazão de 1,0 L/h, antes da entrada dos filtros. O objetivo da dosagem de produtos químicos é fornecer coagulante e ajustar o pH para se obter uma melhor retenção de partículas no sistema de filtração.

As três soluções serão preparadas e armazenadas em tanques individuais, com volume de 10 litros cada. Inicialmente, as soluções terão as seguintes características e concentrações:

- Sulfato de alumínio (2%)
- Carbonato de sódio (2%)
- Hipoclorito de sódio (5%)

6.3.1.3. Sistema de Retrolavagem

A retrolavagem prolonga a vida útil, reduzindo custos operacionais, em comparação aos filtros cartucho convencionalmente utilizados no processo de pré-tratamento de água para o sistema de osmose reversa.

O sistema de retrolavagem opera com fluxo descendente, sentido contrário ao de filtração e tem o objetivo de extrair as partículas que ficaram retidas no meio filtrante. Sua operação é iniciada observando os manômetros instalados na entrada e saída do filtro. Havendo o aumento da perda de carga, estabelecida nas operações iniciais com a planta piloto, inicia-se o processo de retrolavagem pelo tempo pré-determinado.

Utiliza-se neste processo, a água armazenada no reservatório de água tratada do sistema de filtração. As vazões da operação de retrolavagem serão reguladas manualmente por

válvulas agulha individuais nos filtros, observando seus respectivos rotâmetros.

A contra lavagem pode ser feita individualmente ou em grupo, sendo possível, portanto, a operação de filtração junto com a retrolavagem.

A vazão pré-determinada para a contra lavagem é de 60 L/h para cada filtro, com previsão de 10 minutos de duração, podendo-se alterar esta configuração de acordo com a performance observada.

6.3.1.4. Dimensionamento do filtro

O sistema de filtração foi dimensionado para uma vazão de 50 L/h. Analisando os dados obtidos em laboratório [22], foi possível calcular as dimensões do protótipo, descritas a seguir.

É conhecido o diâmetro, a altura e a espessura do bastão no filtro em espiral de escala de laboratório. Portanto, é possível calcular a área útil de filtragem que é a área do filtro menos a área do bastão.

Posteriormente, através de ensaios no filtro em espiral de escala de laboratório, obtivemos a vazão de 9,8 L/h, e foi possível calcular o fluxo por área, valor este que deve ser semelhante ao do protótipo.

Com os valores do fluxo por área e de vazão estabelecidos, pode-se calcular a área útil do filtro em espiral do protótipo. Nesta parte, foi adotado como espessura do bastão no protótipo o valor de 1,27 cm (0,5 polegada) por razões comerciais.

Com o valor da área útil, é possível calcular o diâmetro necessário e ainda garantir uma margem de segurança para o equipamento. A altura no filtro em espiral do protótipo foi considerada de dimensões proporcionais ao seu diâmetro, em comparação com as dimensões dos testes de laboratório. A seguir (Tabela 1) há a descrição dos resultados obtidos, calculados pela teoria da semelhança hidráulica entre a escala de laboratório e o protótipo em dimensionamento.

	Escala de laboratório	**Protótipo**
Diâmetro (mm)	28,14	69,00
Altura (mm)	98,14	240,64
Bastão (mm)	3,00	12,70
Área útil (mm^2)	4,96	25,33
Fluxo por área ($l/m^2.h$)	19742,66	19742,66
Vazão (L/h)	9,80	50,00

Tabela 1 – Dados do cálculo do dimensionamento do filtro.

6.3.2. Protótipo: Biorreator de filme fixo

O biorreator é constituído por três principais componentes: o sistema de enchimentos seqüenciais; o cesto (ou pacote) de enchimentos, que contém o material de suporte para o biofilme e o próprio biofilme, responsável pela biodegradação da matéria orgânica.

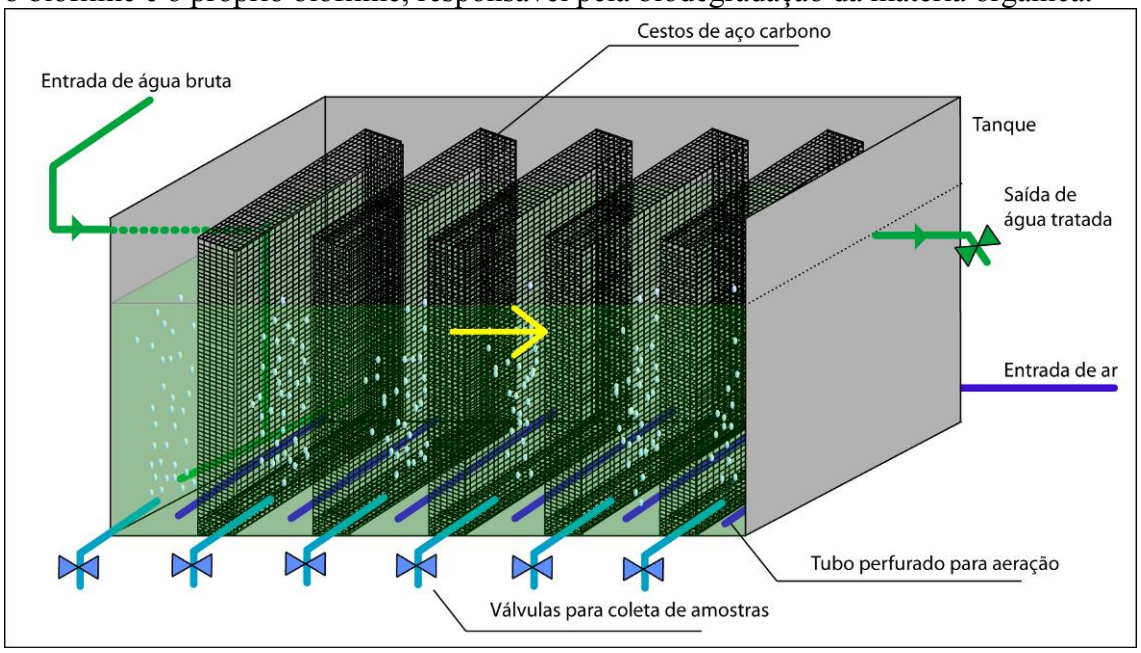


Figura 15 - Perfil isométrico do sistema do biorreator de filme fixo

O biofilme cresce aderido à superfície de um substrato formado por pequenas placas poliméricas, contidas no interior de um cesto de malha de aço carbono, chamado aqui de cesto de enchimentos.

A água entra por um dos lados do cesto, atravessa toda sua espessura (Figura 16), mantendo um determinado tempo de contato com o biofilme, onde os microrganismos aderidos ao material suporte degradam os compostos orgânicos e nutrientes, transformando-os em gases, biomassa, metabólitos e partículas desprendidas de biomassa (bem maiores do que organismos individuais), formas mais facilmente removíveis por outros processos.

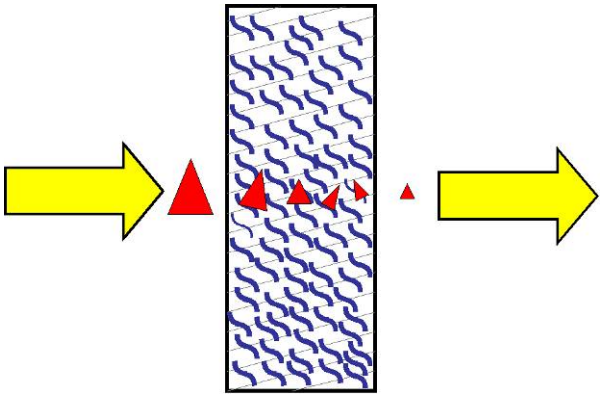


Figura 16 - Esquema de funcionamento do pacote de enchimentos

O sistema do biorreator é composto por cestos de enchimento seqüenciais (Figura 17), funcionando em alimentação contínua de água. A disposição seqüencial dos cestos proporciona uma degradação especializada dos componentes da água de alimentação. Os compostos de degradação mais difícil são transformados apenas nos últimos cestos, pois os facilmente degradáveis foram removidos nos cestos anteriores.

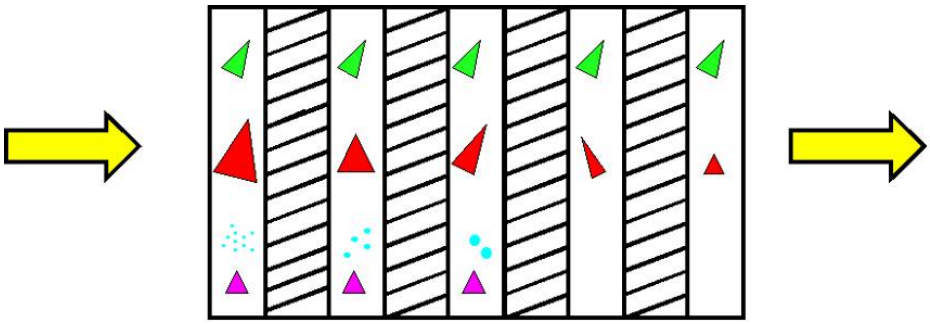


Figura 17 – Esquema de funcionamento da seqüência de enchimentos

6.3.2.1. Pacotes de enchimentos

Os pacotes de enchimento são cestos metálicos, com uma tampa na parte superior que permite o preenchimento de todo o volume do cesto com o material de suporte. Em nossos enchimentos, utilizaremos raspas de polietileno como substrato para o crescimento do biofilme.

A densidade do polímero utilizado e a espessura das raspas, permitem o cálculo da área disponível para aderência de biofilme, possibilitando a estimativa da biomassa presente em cada cesto.

6.3.2.2. Sistema de aeração

O biorreator de filme fixo irá operar aerobicamente, por se tratar do tipo de degradação mais eficiente para os compostos orgânicos que se deseja remover. O sistema de aeração tem a finalidade de garantir a saturação de oxigênio ao longo de toda a coluna de água, e promover mistura para manter homogênea a água no interior de cada uma das câmaras.

Trata-se de um sistema de bolhas finas, geradas por um tubo perfurado. A vazão de ar é controlada por válvulas. Seu valor deverá ser o mínimo necessário para garantir a saturação de oxigênio e a mistura completa [13] no interior de cada uma das câmaras.

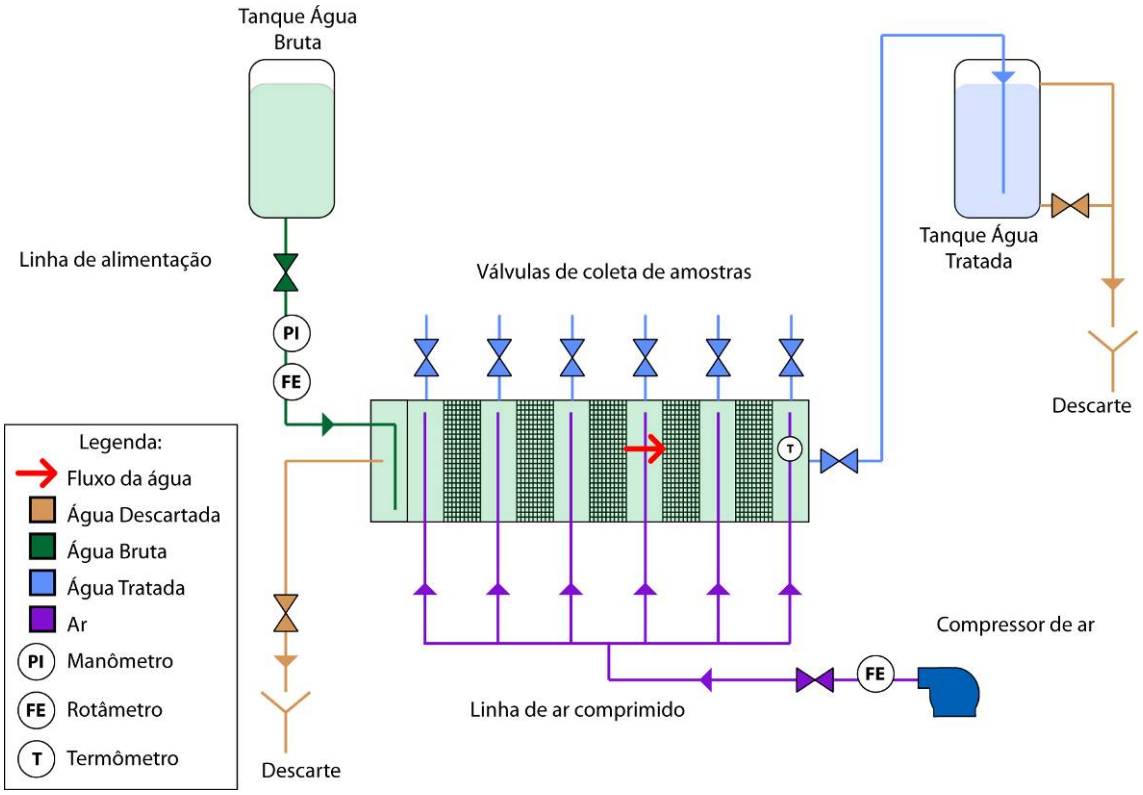


Figura 18 – Fluxograma de operação do Biorreator

6.3.2.3. Dimensionamento do biorreator

A seguir são explicados cada um dos parâmetros utilizados, seus respectivos valores e fórmulas utilizadas para este dimensionamento. Os cálculos consideram apenas a velocidade (taxa) de remoção de carga orgânica versus a velocidade de aporte de carga orgânica para determinar as dimensões do equipamento. Os valores de referência utilizados baseiam-se na literatura de sistemas para tratamento de esgoto.

Vazão (Q = 50 l/h = 1,2 m³/dia)
Definida como o valor mínimo de água bruta a ser tratada no biorreator.

Taxa de Aplicação superficial hidráulica (Ta = 30 m³/m².dia)
Trata-se da velocidade da água no interior do biorreator, calculada como a vazão dividida pela área do biorreator. Adotou-se o valor médio de 30 m³/m².dia baseado nos valores encontrados na literatura [19] [20] [21] que variam de 10 a 75 m³/m².dia.

Taxa de Aplicação orgânica volumétrica (To = 0,5 kg.DBO/m³.dia)
Trata-se da taxa de remoção diária de DBO, ou seja, a concentração de DBO (em kg/m³ de água bruta) que o sistema remove ao longo de um dia. Adotamos 0,5 kg DBO/m³.dia, com base nos valores de literatura [19] [20] [21], que variam de 0,5 a 3,0 kg DBO/m³.dia.

Carga orgânica aplicada volumétrica (C = 0,01 kg.DBO/m³.dia)
É a quantidade de carga orgânica, em quilos de DBO, que se espera encontrar na água bruta. Adotou-se aqui a carga orgânica de um rio classe 3.

Número de cestos (Nc = 5 cestos)
Para permitir a avaliação das diferentes fases da degradação biológica ao longo do comprimento do biorreator e as diferenças de composição do biofilme ao longo desta extensão, definiu-se que o volume total do enchimento do biorreator seria dividido em cinco partes (cestos), proporcionando a divisão interna do biorreator em câmaras.

Carga orgânica diária (Cd)
É a quantidade de carga orgânica, em quilos de DBO, que se deseja tratar ao longo de um dia. Calculada como a vazão total a ser tratada por dia, multiplicada pela carga orgânica de cada metro cúbico de água bruta.
Cd = Q.C = (1,2 m³/dia) . (0,01 kg.DBO/m³.dia)

Área total do biorreator (At)
Com a taxa de aplicação, pode-se então calcular qual a área necessária para tratar a vazão desejada. Determinada pelo tempo de contato necessário entre a água bruta e o enchimento, dada sua velocidade de deslocamento pela área (vazão).
At = Q/ Ta = (1,2 m³/dia) ÷ (30 m³/m².dia) = 0,04 m²

Volume total de enchimento (Vt)
É calculado a partir da carga diária a ser tratada dividido pela taxa de degradação.
Vt = Cd/To = (0,012 kg.DBO/dia) ÷ (0,5 kg.DBO/m³.dia)= 0,024 m³

Comprimento total do enchimento (Lt)
Com o volume e área do enchimento já determinados, calcula-se seu comprimento total.
Lt = Vt/At = (0,024 m³)÷ (0,04 m²) = 60cm

Comprimento de cada cesto (Lunit)
Para fins do estudo da degradação ao longo do comprimento do biorreator, dividiu-se o comprimento total de enchimento em cinco cestos.
Lunit = Lt/Nunid = 60cm ÷ 5 = 12 cm

6.3.3. Protótipo: Ultrafiltração por sucção em membranas submersas

O equipamento consiste basicamente de um tanque onde a água bruta entra por gravidade e permanece armazenada. No interior do tanque, 16 placas de membranas divididas em quatro módulos são completamente submersas na água bruta (Figura 19). Destas placas saem tubos, que são conectados a uma bomba de sucção, responsável por fornecer energia para o processo de filtração.

Paralelamente, existe um sistema complementar de aeração que, através da aspersão de bolhas finas, mantém a superfície das membranas limpa. Um outro sistema, de retrolavagem com permeado, permite inverter o fluxo da filtração removendo os materiais acumulados na superfície das mesmas. O fluxograma do sistema é indicado na Figura 19.

Nos parágrafos a seguir, será feita uma descrição detalhada do equipamento de ultrafiltração por sucção em módulos submersos. Esta descrição será dividida em cada componente que compõe o equipamento.

É importante ressaltar que o objetivo deste sistema é a remoção de sólidos em suspensão. Eventualmente o equipamento também poderá funcionar como um reator de membranas, neste caso, adquire a capacidade de remover o carbono orgânico e nutrientes da água.

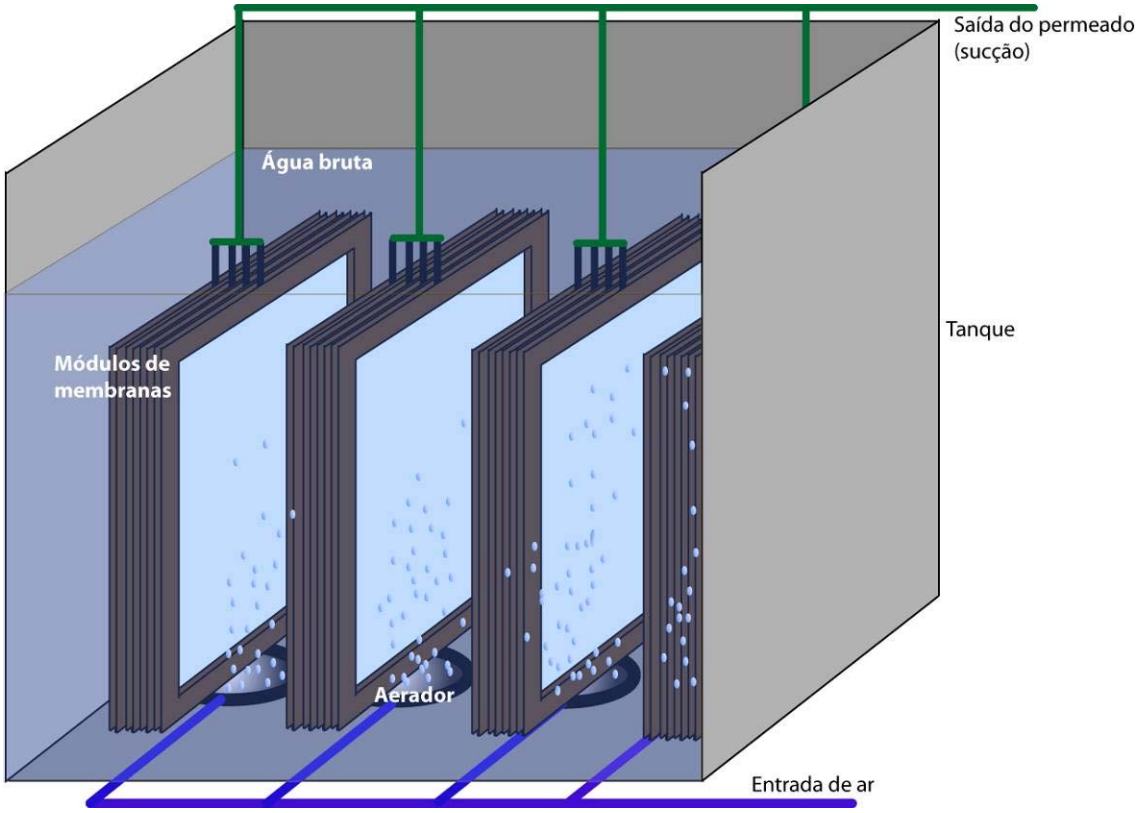


Figura 19– Organização dos módulos de membrana no tanque

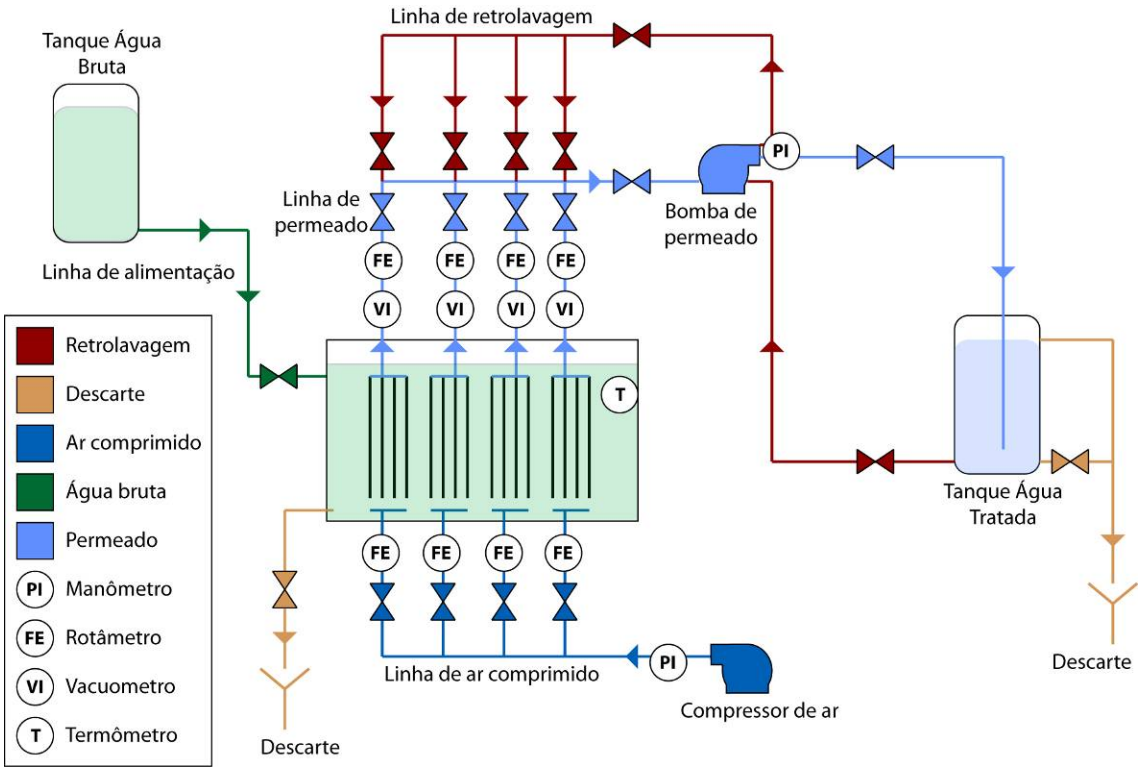


Figura 20 – Fluxograma do sistema de ultrafiltração

6.3.3.1. O elemento e os módulos de membrana submersos

O sistema de ultrafiltração baseia-se no princípio da retenção de partículas na superfície de uma membrana permeável. O elementos de membranas são montados como placas, cada placa é constituída de duas folhas de membranas coladas nas bordas e separadas por um espaçador tipo tela (Figura 21). A função do espaçador é evitar que as duas folhas bloqueiem a passagem de permeado quando sujeitas à sucção.

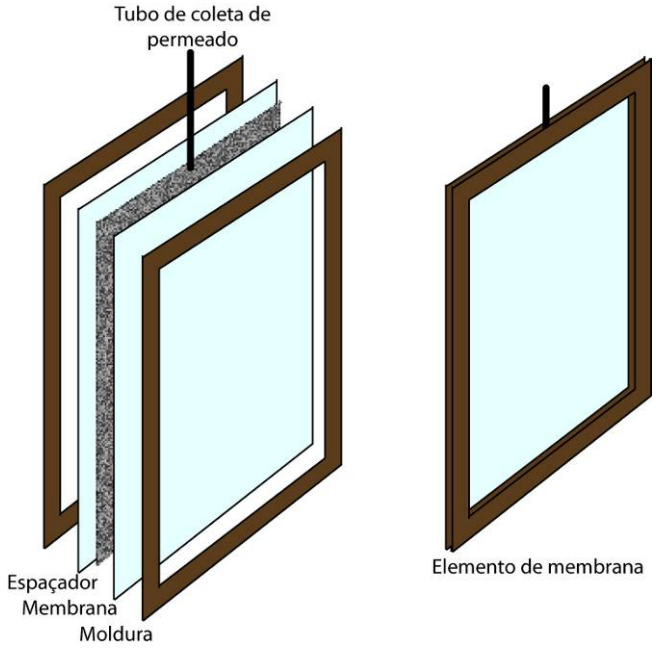


Figura 21 – Elemento de membrana e sua composição.

Assim que se inicia a sucção (no canal de permeado dos módulos), partículas se depositam na superfície da membrana dificultando a passagem de outras partículas menores, formando a torta de filtro. Obstruídos, os poros (originalmente com diâmetro nominal de 0,2 μm) operam como se fossem de diâmetro menor e apresentam melhora na qualidade da água permeada, porém o fluxo torna-se decrescente.

O fluxo de permeado depende da força (neste caso a sucção), concentração de alimentação e características da membrana. A energia de sucção é fornecida por uma bomba peristáltica, escolhida por permitir um controle da velocidade, do sentido do fluxo e por operar normalmente mesmo no caso de entrada de ar na tubulação.

Um módulo de membranas é um conjunto de 4 elementos instalados em paralelo. Cada módulo pode ser operado em regimes diferentes de limpeza, vazão, pressão e aeração. A utilização de 4 módulos permite avaliar simultaneamente a performance de diferentes tipos de membranas. Esta característica será muito útil no início da operação da planta, para permitir a escolha do melhor material filtrante.

6.3.3.2.Sistema de aeração

O sistema de aeração tem como principal objetivo aumentar o tempo de operação do sistema de filtração, reduzindo o número de interrupções no processo para retrolavagens, limpezas químicas ou substituição dos módulos de membranas.

A influência das bolhas de ar na operação da ultrafiltração se dá predominantemente através de dois mecanismos. O primeiro deles é criação de turbulência na interface da membrana com a água de alimentação. Esta turbulência desestabiliza a formação do acúmulo de sólidos na superfície através do fluxo laminar de água. O segundo mecanismo ocorre através ascensão da bolha aderida à superfície da membrana. Este fenômeno gera tensões na interface ar/água/membrana arrancando o material aderido da superfície.

O equipamento utilizado para a aeração é composto de um compressor de ar, um conjunto de válvulas, um rotâmetro para o controle da vazão de ar e, finalmente, por dispersores de ar (aeradores). Os aeradores são dispositivos em formato circular (padrão comercial), revestidos por uma membrana perfurada. Sua principal função é formar e dispersar micro bolhas de ar. O sistema de aeração é o responsável pela maior parcela do consumo energético da ultra filtração.

6.3.3.3. Sistema de retrolavagem

O protótipo da máquina de ultrafiltração por membranas submersas conta com um sistema que permite a retrolavagem programada dos módulos de membranas. A retrolavagem é realizada através da circulação do permeado em sentido inverso à filtração.

O objetivo deste sistema é testar formas de limpar as membranas sem o uso de produtos químicos ou interrupções longas no sistema (comuns quando são realizadas limpezas químicas). Membranas limpas de forma eficiente têm a sua vida útil aumentada.

Uma das preocupações quanto ao sistema de retrolavagem, que será avaliada durante a operação de nosso protótipo, é o risco das membranas descolarem ou de rasgarem em função da inversão do fluxo.

6.3.3.4. Fluxo Crítico

O objetivo da operação do sistema de ultrafiltração é atingir o fluxo crítico. Desta forma as interferências no sistema como a execução da retrolavagem ou limpeza química das membranas são minimizadas.

Entende-se por fluxo crítico como sendo um fluxo limite, dependente do tipo de sistema utilizado e da água de alimentação, em que, abaixo dele, o fouling das membranas de microfiltração não é observado. Em membranas de 0,2μm de placas submersas, a literatura apresenta fluxos críticos da ordem de 13 l/h.m² [17] para água de superfície.

O fluxo crítico é sempre inferior ao fluxo de operação usual das membranas de ultrafiltração. Se por um lado é possível reduzir o número de intervenções, pelo outro existe o aumento das dimensões do sistema tendo em vista que a produtividade é reduzida.

6.3.3.5. Dimensionamento da ultrafiltração

Para o dimensionamento do sistema de ultrafiltração, partimos de uma vazão objetivo de 50 l/h. Como desejamos operar o sistema em fluxo crítico e sabemos que este fluxo é baixo o suficiente para não sub-dimensionar o sistema, fixamos o valor em 13 l/m².h, baseando-nos em valores obtidos na literatura [17] [18] para sistemas semelhantes. Em experimentos no laboratório chegamos a obter fluxos de até 22 l/m².h.

Para atingir o fluxo crítico de 13L/m² para uma vazão de 50l/h, o sistema deve possuir uma área de membranas mínima de 3,8m².

Estabelecendo o arranjo de 16 elementos de membranas, com a dimensão útil das membranas em cada elemento de 28 cm por 48 cm, chegamos a uma área total de 4,3m², suficiente para garantir a vazão desejada.

O tanque foi dimensionado para garantir que os 16 módulos de membrana estivessem devidamente submersos e houvesse espaço suficiente para a instalação dos aeradores.

O sistema de aeração foi escolhido com base nas dimensões do tanque. Os dispersores de ar, de dimensões comerciais, com 9 polegadas de diâmetro são capazes de fornecer até 10 m³/h de ar. Os dados da literatura apontam para vazões de ar entre 4 e 10 l/min [17] [18].

O sistema de retrolavagem foi projetado para utilizar a mesma bomba de sucção de permeado através de uma inversão do sentido do fluxo. Como não existem referências na literatura de sistemas parecidos, parte da experiência de operação será determinar a vazão ideal de retrolavagem e a pressão máxima que pode ser alcançada sem o rompimento das membranas.

6.4. Determinação dos parâmetros e métodos de quantificação

Durante a operação de cada um dos sistemas alguns parâmetros serão controlados com o objetivo de mensurar a eficiência e performance de cada equipamento. Um equipamento de osmose reversa instalado posteriormente ao pré-tratamento desenvolvido vai permitir correlacionar a influência dos parâmetros medidos com a performance da Osmose Reversa.

Cada um dos parâmetros controlados, hidráulicos ou de qualidade da água, são listados a seguir, juntamente com uma breve descrição e explicação da instrumentação necessária para sua medição. A Tabela 2 ilustra os pontos dos sistemas aonde serão coletadas amostras de água ou onde serão instalados medidores para estes parâmetros.

Turbidez
A turbidez tem como objetivo indicar a eficiência na remoção de sólidos em suspensão. A unidade padrão para a medição da turbidez é o NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez) e o equipamento utilizado é conhecido como turbidímetro.

Carbono orgânico dissolvido
É um indicador da quantidade matéria orgânica presente na água, disponível para o consumo microbiano. Existem equipamentos específicos para sua determinação, que se utilizam de raios ultravioleta (UV), e neste este será utilizado o equipamento de TOC. A avaliação do carbono orgânico dissolvido permitirá medir a eficiência do biorreator na remoção de compostos causadores do depósito biológico.

Temperatura
A temperatura, além de influenciar no metabolismo dos microrganismos causadores do fouling biológico, altera as características físicas da água, dentre elas a densidade, a viscosidade e a solubilidade de gases. A temperatura é utilizada em modelos de normalização, para neutralizar os efeitos de alterações de propriedades físicas da água no cálculo do desempenho de sistemas e permitir uma comparação direta dos dados operacionais (vazão, fluxo e pressões).

Cor Verdadeira
A cor de uma amostra de água está associada ao grau de redução de intensidade que a luz sofre ao atravessá-la (e esta redução dá-se por absorção de parte da radiação eletromagnética), devido à presença de sólidos dissolvidos. Seu uso permite estimar a eficiência do biorreator.

Pressão de vácuo
A pressão de vácuo é a energia aplicada às membranas para executar o processo de filtração. Seu valor é diretamente relacionado com a vazão de permeado e é um parâmetro importante na quantificação do fouling nos módulos de ultrafiltração. A pressão de vácuo é medida através de um vacuômetro instalado no canal de permeado.

Vazão de permeado/ Vazão de entrada
As vazões de permeado e de entrada são medidas diretas da produtividade do sistema de ultrafiltração e do biorreator. É utilizada na determinação do fluxo de filtração e na velocidade de escoamento do fluido. Com o auxílio de um rotâmetro, este valor pode ser medido em tempo real.

Perda de carga
A análise da perda de carga permite verificar a performance do sistema de filtração. Ela é medida através de medidores de pressão individuais instalados na entrada e na saída do filtro.

pH
O pH é um parâmetro que influencia diversas características da água de alimentação. Dentre elas a solubilidade de sais e a formação de colóides. O pH tem influência na eficiência do coagulante dosado nos filtros em espiral.

Condutividade
A condutividade é uma medida indireta da concentração de sais dissolvidos no sistema, quanto maior a condutividade, mais sais estão dissolvidos na água. Este parâmetro é muito utilizado no acompanhamento operacional de sistemas de osmose reversa. Embora o objetivo do pré-tratamento não seja a remoção dos sais dissolvidos, é interessante monitorar sua evolução ao longo do pré-tratamento. O condutivímetro é o equipamento utilizado, e apresenta os resultados em Micro Siemens por centímetro.

Vazão de ar
A vazão de ar é utilizada para otimizar os sistemas de aeração, reduzindo o consumo de energia, maximizando a limpeza das membranas de ultrafiltração e garantindo a mistura completa e a saturação de oxigênio no biorreator.

Oxigênio dissolvido
A quantidade de oxigênio dissolvido na água irá permitir garantir a presença de microrganismos realizadores de degradação aeróbia, e irá determinar a necessidade ou não da adição de oxigênio na água. Sua medida será feita através de um medidor de oxigênio dissolvido.

Parâmetros biológicos
Ensaios de laboratório permitirão caracterizar o tipo de biofilme, sua espessura no material suporte do biorreator, além de caracterizar o tipo de degradação e a necessidade de nutrientes na água, de forma a favorecer a degradação aeróbia (medidas de fósforo, nitrogênio).

	Ultrafiltração					Biorreator			Filtro	
Parâmetro	Água de alimentação	Saída do Permeado	Tanque	Canal do permeado	Canal de aeração	Entrada/Saída	Câmara	Canal de aeração	Entrada/Saída	
Turbidez	X	X	X			X			X	
Carbono (TOC/DOC/AOC)	X	X	X			X			X	
Temperatura			X				X			
pH	X						X			
Condutividade			X				X			
Vazão do permeado				X						
Vazão de ar					X			X		
Pressão de vácuo				X						
Vazão de entrada						X			X	

Tabela 2 – Parâmetros analisados e seus pontos de coleta

6.5. Operação e Coleta de dados

Por se tratar de uma tecnologia nova e complexa, o processo de aquisição de peças e desenvolvimento dos métodos construtivos tomou mais tempo do que o planejado. Em decorrência disso, os protótipos ainda não haviam sido instalados na Raia Olímpica da USP até a data da elaboração deste relatório. Portanto, não temos disponíveis dados de operação.

6.6. Análise dos resultados

Pelos motivos acima (6.3), não houve análise de resultados dos dados de operação de cada um dos protótipos projetados pelos autores deste relatório.

7. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Todo o processo anteriormente explicado e detalhado resultou na definição dos projetos de três equipamentos inovadores de pré-tratamento de água de alimentação de sistemas de osmose reversa no período de apenas um ano. Embora o cronograma proposto inicialmente tenha previsto o início da operação dos sistemas em período de seis meses após o início do projeto, alguns fatores imprevistos causaram atrasos cumulativos que impossibilitaram a operação dos protótipos pelo grupo. Os principais fatores que contribuíram para este atraso incluem o caráter inovador do projeto, as dificuldades advindas da relação universidade-empresa e as exigências inovadoras do projeto.

O atraso do projeto em função da relação entre a universidade e a empresa ocorreu principalmente em função de problemas de comunicação. Por estarem em localidades diferentes, as duas equipes não podiam desenvolver os trabalhos conjuntamente. Quando uma parte encerrava suas tarefas ou necessitava do parecer da outra para a continuidade dos trabalhos, tornava-se necessário agendar uma reunião, em uma data compatível para os dois grupos, o que podia levar semanas.

As exigências inovadoras do projeto também dificultaram a aquisição de materiais e equipamentos. A própria estrutura da Perenne não estava preparada para lidar com novos fornecedores, produtos diferentes daqueles usualmente utilizados e novas especificações. Isto gerou insegurança e causou uma demora não programada nos processos de tomada de preços e aquisição de componentes e insumos para a construção dos protótipos. Apesar de este relatório ainda não poder contemplar os resultados operacionais das máquinas projetadas, diversas realizações de sucesso foram atingidas ao longo deste projeto.

Em primeiro lugar, deve-se destacar a concepção, elaboração, dimensionamento e projeto executivo de três protótipos inovadores de máquinas com a finalidade de pré-tratar água para Osmose Reversa, um problema ainda sem solução definitiva no mercado de tratamento de água. Deve-se ressaltar que todo o projeto, da idéia ao envio à produção dos protótipos, levou um ano, e abordou a pesquisa das tecnologias mais recentes, comercializadas no mercado internacional. Todo o trabalho de engenharia, focado na pesquisa de tecnologias, dimensionamento e a definição de instrumentações de cada uma das três máquinas protótipo foi realizado exclusivamente pelos três alunos autores deste relatório.

Em segundo lugar, deve-se destacar a inovadora parceria entre a empresa Perenne e a Universidade. O laboratório de Microbiologia Ambiental do ICB da USP recebeu o fomento às pesquisas relacionadas à este projeto através dos investimentos da Perenne que, em contrapartida, teve a possibilidade de inovar, iniciando uma nova fase de desenvolvimentos tecnológicos na empresa, graças à pesquisa e os bons resultados alcançados por este projeto.

Finalmente, os alunos autores deste relatório adquiriram conhecimentos no relacionamento empresarial e na criação de uma nova tecnologia, englobando a negociação de instrumentação utilizada e alterações de equipamentos, estudos de custo-benefício de tecnologias, solução das dificuldades operacionais de fabricação, trabalho em uma equipe multidisciplinar, técnicas laboratoriais, estudos de bancada, entre outros.

A seguir, algumas fotos ilustram o andamento da construção das máquinas. As fotos foram tiradas na fábrica da Perenne, em Feira de Santana, na Bahia, em Novembro de 2006.

Figura 22 - Fotografias da construção das máquinas na fábrica

8. CONCLUSÃO

Todos os objetivos relacionados ao desenvolvimento de cada uma das três máquinas e o projeto dos sistemas foram atingidos. Por motivos de sigilo industrial, os desenhos técnicos, materiais utilizados e dimensões detalhadas dos equipamentos não puderam ser apresentados neste documento. De qualquer forma, os princípios que nortearam a escolha dos dispositivos e o seu funcionamento puderam ser abordados.

As máquinas projetadas já estão em processo de fabricação e serão entregues no início de Janeiro, após o prazo de conclusão deste trabalho. O fato de a produção estar em fase final, indica que a configuração escolhida pode ser aplicada industrialmente.

A concepção dos protótipos, englobando a pesquisa das tecnologias a serem utilizadas, o dimensionamento dos protótipos e a definição da instrumentação a ser utilizada em cada uma das máquinas, bem como seu fluxograma de operação de cada equipamento foram concluídos com sucesso.

Todos os resultados apresentados ao longo deste projeto resumem o trabalho realizado ao longo do ano de 2006 pelos autores deste relatório, culminando na fabricação de uma tecnologia inovadora. Esta nova tecnologia servirá como base para o estudo e desenvolvimento de plantas piloto para pré-tratamento de água para Osmose Reversa, que assimilam um conjunto de tecnologias até o momento inexistente mundialmente.

Este trabalho deve servir como histórico das atividades realizadas pelos autores deste projeto no decorrer de 2006, e também como introdução para aqueles que desejam aprofundar-se no tema e dar continuidade a estes estudos.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1) DUDLEY, L. Y.; CHRISTOPHER, N. S. J.; PermaCare®. Practical Experiences of Biofouling in Reverse Osmosis Systems. 2002.

2) FILMTEC™ Membranes. Understanding Reverse Osmosis. 1997.

3) AL-AHMAD, M.; ABDUL ALEEM, F.A.; MUTIRI, A.;UBAISY, A. Biofouling in RO membrane systems Part 1" Fundamentals and control. 2000.

4) REDONDO, J. Brackish - Sea and wastewater desalination. 2001.

5) BREHANTA, A.; BONNELYEB, V.; PEREZA, M. Comparison of MF/UF pretreatment with conventional filtration prior to RO membranes for surface seawater desalination. 2002.

6) CHRISTOPHER, J.; GABELIC; FREDRICK, W.; GERRINGER; FRANKLIN, J. C.; GAO, Junbo; COHEN, Yoram;. Reverse Osmosis pretreatment: Challenges with conventional treatment. 2004.

7) VROUWENVELDER, J.S.; MANOLARAKIS, S.A.; VEENENDAAL, H.R.; VAN DER KOOIJ, D. Biofouling potential of chemicals used for scale control in RO and NF membranes. 2000.

8) GLATER, Julius; HONG, Seung-kwan; ELIMELECH, Menachem. The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane. 1994.

9) WEND, Christopher F.; STEWARTB, Philip S.; JONESB, Warren; CAMPER, Anne K. Pretreatment for membrane water treatment systems: a laboratory study. 2003.

10) ZWIENER, C.; FRIMMEL, F. H. Short-term tests with a pilot sewage plant and biofilm reactors the biological degradation of the pharmaceutical compounds clofibric acid, ibuprofen, and diclofenac. 2003.

11) WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY. Membrane bioreactor (MBR) and reverse osmosis (RO) system for thin-film transistor – liquid crystal display TFT-LCD, industrial wastewater recycling. 2004.

12) ONG, S. L.; LIU, Y.; LEE, L. Y.; HU, J. Y.; NG, W. J. A novel high capacity biofilm reactor system for treatment of domestic sewage. 2004.

13) DEL POZO, R.; DIEZ, V. Organic matter removal in combined anaerobic–aerobic fixed-film bioreactors. 2003.

14) HSIEH, Yuan-Lynn; TSENG, Szu-Kung; CHANG, Yu-Jie. Nitrogen removal from wastewater using a double-biofilmreactor with a continuous-flow method. 2003.

15) ADHAM, Samer; MERLO, Rion P.; GAGLIARDO, Paul. Membrane bioreactors for water reclamation - Phase II Final Technical report. 2000.

16) SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso. 2001.

17) LE CLECH, P.; JEFFERSON, B.; CHANG, I. S.; JUDD, S. J. Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor. 2003.

18) NUENGJAMNONG, C.; KWEON, J. H.; CHO, J.; POLPRASERT, C.; AHN, K. H. Membrane fouling caused by extracellular polymeric substances during microfiltration process. 2005.

19) JORDÃO, E. P ; PESSOA, C. A. Tratamento de esgotos domésticos. ABES. 1995.

20) SANTOS, A.S.P. Avaliação de desempenho de um filtro biológico percolador em diferentes meios de suporte plásticos. UFRJ. 2005.

21) AISSE, M.M.; JÜRGENSEN, D.; ALÉM SOBRINHO, P. Avaliação do sistema reator UASB e filtro biológico para o tratamento de esgoto sanitário. PUCPR. 2001.

22) ANEXO 11. FILHO, M. M.; Desenvolvimento de sistema de pré-tratamento de osmose reversa, primeiro relatório. ICB USP. 2006.

23) Membrane Process

24) DOW CHEMICAL; Filmtec Reverse Osmosis Technical Manual. 2005.

25) CHETTIYAPPAN VISVANATHANA, NATAPOL BOONTHANONA, ARUMUGAM SATHASIVANA, VEERIAH JEGATHEESANB; Pretreatment of seawater for biodegradable organic content removal using membrane bioreactor (2004).

26) CHEN, S.; ZHU, SONGMING.; Effects of Air Diffusion Turbulent Flow on Nitrification Rate in Fixed-Film Biofilters: A Comparison Study. Washington State University, Pullman. 2003.

27) CAT PUMPS Model 6020 specifications (www.catpumps.com), 2006

28) MCADAM E., JUDD S.J., GILDEMEISTER R., DREWS A., KRAUME M.; Critical analysis of submerged membrane sequencing batch reactor operating conditions (2005) Water Research, 39 16, Páginas 4011-4019.

29) SOFIA A., NG W.J., ONG S.L.; Engineering design approaches for minimum fouling in submerged MBR. Desalination, 160 1, Páginas 67-74. 2004.

30) HOWELL J.A., CHUA H.C., ARNOT T.C. ;In situ manipulation of critical flux in a submerged membrane bioreactor using variable aeration rates, and effects of membrane history. Journal of Membrane Science, 242 1-2, Páginas 13-19. 2004.

31) NOSENZO G., GUALDI A., MIGNANI M., BELLINI G.; Industrial removal of micropollutants from water of varying quality by FLAMEC flat sheet polymeric membranes cassettes. Desalination, 185 1-3, Páginas 167-183. 2005.

32) TATSUKI UEDA M. and KENJI HATA; Domestic Wastewater treatmet by a submerged membrane bioreactor with gravitational. 1999.

33) FANE A.G., YEO A., LAW A., PARAMESHWARAN K., WICAKSANA F., CHEN V.; Low pressure membrane processes - Doing more with less energy (2005) Desalination, 185 1-3, Páginas 159-165.

34) CHU H.P., LI X.-Y.; Membrane fouling in a membrane bioreactor (MBR): Sludge cake formation and fouling characteristics (2005) Biotechnology and Bioengineering, 90 3, Páginas 323-331.

35) HOWELL J.A.; Sub-critical flux operation of microfiltration. Journal of Membrane Science, 107 1-2, Páginas 165-171. 1995.

36) CUI Z.F., CHANG S., FANE A.G.; The use of gas bubbling to enhance membrane processes (2003) Journal of Membrane Science, 221 1-2, Páginas 1-35.

37) MATIS K.A., PELEKA E.N., ZAMBOULIS D., ERWE T., MAVROV V. Air sparging during the solid/liquid separation by microfiltration: Application of flotation (2004) Separation and Purification Technology, 40 1, Páginas 1-7.

38) CHANG I.-S., JUDD S.J.; Air sparging of a submerged MBR for municipal wastewater treatment. Process Biochemistry, 37 8, Páginas 915-920. 2002.

39) FIELD R.W., WU D., HOWELL J.A., GUPTA B.B.; Critical flux concept for microfiltration fouling. Journal of Membrane Science, 100 3, Páginas 259-272. 1995.

40) CHURCHOUSE S.; Membrane bioreactors for wastewater treatment - Operating experiences with the Kubota submerged membrane activated sludge process. Membrane Technology, 83, Páginas 5-9. 1997.

41) CHURCHOUSE S., WILDGOOSE D. Membrane bioreactors progress from the laboratory to full-scale use. Membrane Technology, 111, Páginas 4-8. 1999.

42) NUENGJAMNONG C., KWEON J.H., CHO J., POLPRASERT C., AHN K.-H.; Membrane fouling caused by extracellular polymeric substances during microfiltration processes. Desalination, 179 1-3 SPEC. ISS., Páginas 117-124. 2005.

43) LE CLECH P., JEFFERSON B., CHANG I.S., JUDD S.J. Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor. Journal of Membrane Science, 227 1-2, Páginas 81-93. 2003.

44) PROFESSOR A FANE AND SHENG CHANG, Membrane Bioreactors: Design & Operational Options. 2002.

45) AL-AHMAD M., ABDUL ALEEM F.A., MUTIRI A., UBAISY A.Biofouling in RO membrane systems Part 1: Fundamentals and control. Desalination, 132 1-3, Páginas 173-179. 2000.

ANEXOS

1. Protocolo para a determinação de Carboidratos.
2. Proposta de ensaios para validar o protocolo de determinação de Carboidratos.
3. Protocolo para a determinação de Proteínas.
4. Propostas de ensaios para validar o ensaio de determinação de Proteínas.
5. Protocolo para a determinação da Série de Sólidos.
6. Propostas de ensaios para validar o ensaio da série de sólidos.
7. Levantamento de métodos padronizados para a determinação da demanda bioquímica do oxigênio (DBO).
8. Testes para verificação de acurácia e precisão do respirâmetro Oxitop.
9. Protocolo de uso do respirâmetro Oxitop.
10. Manual de uso do Oxitop para o laboratório de Microbiologia Ambiental – ICB/USP.
11. Determinação da acurácia e precisão dos equipamentos na avaliação da eficiência dos pré-tratamentos (pHmetro, Turbidímetro, Condutivímetro e Colorímetro).

Anexo 1 - Protocolo para a determinação de Carboidratos

Carboidratos (Método Fenol-Ácido Sulfúrico)

Carboidratos são determinados pelo método do fenol-ácido sulfúrico utilizando a glicose como padrão de referência. Dependendo do comprimento de onda utilizado (350 a 600nm) pode-se determinar a quantidade de hexoses, heptoses e demais açúcares.

Referencias

Dubois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A., Smith F. (1956)- *"Colorimetric method for determination of sugars and related substances, Anal. Chem."*, 28: 350-356.

Ilkka Miettinen e Gabriela Schaule (2003) - "*Handbook for analytical methods and operational criteria for biofilm reactors v1.0"*

Material

- Espectrofotômetro;
- Agitador de vórtice;
- Glicose (padrão);
- Fenol (5 % massa/volume em água destilada deionizada);
- Ácido Sulfúrico Concentrado – ALTAMENTE CORROSIVO;
- Banho maria;
- Água destilada deionizada;
- Cubetas e acrílico, estireno ou de vidro com 1mL;
- Tubos de ensaio com tampa.

Procedimentos

- Preparar as soluções de calibração dissolvendo glicose em água destilada deionizada em concentrações de 25 µg/mL, 50µg/mL, 100 µg/mL, 150 µg/mL e 200 µg/mL.

- Colocar 0,5mL de cada solução em um tubo de ensaio e tampar.

- Colocar 0,5mL das amostras (dissolvidas ou não) em tubos de ensaio.

- Na capela, rapidamente adicionar 0,5 mL de fenol 5% em cada tubo, agitar no vórtice, adicionar 0,5mL de ácido sulfúrico concentrado e agitar novamente.

- As misturas devem ser incubadas por exatos 10 minutos a 30°C em um banho maria.

- Deixar esfriar por 5 minutos a temperatura ambiente.

- Medir em triplicatas a absorbância a 490nm (Hexoses).

- Construir a curva padrão (absorbância x concentração de glicose) e utilizar os valores para inferir as concentrações nas amostras. Caso as leituras das soluções extrapolem a curva, criar padrões mais ou menos diluídos de glicose ou diluir as amostras.

Daniel Brooke Peig (daniel@brookepeig.com) – 12/06/2006

Anexo 2 - Proposta de ensaios para validar o protocolo de determinação de Carboidratos

Carboidratos

30/05/2006

Daniel Brooke Peig
daniel@brookepeig.com
Fone: (11) 9427-3974

1. Objetivos

Levantar os procedimentos padronizados disponíveis para a determinação de carboidratos e polissacarídeos em amostras de água.
Analisar a aplicabilidade da metodologia padrão para determinação de carboidratos em tortas de filtro e amostras de água.
Verificar a confiabilidade e precisão dos ensaios.

2. Quantificação dos Carboidratos

Existem dois principais grupos de métodos para a determinação de Carboidratos. O primeiro deles é a cromatografia e o segundo são as análises colorimétricas. A cromatografia pode ser utilizada na identificação dos diferentes açúcares e suas proporções já as análises colorimétricas ficam restritas a alguns tipos de monossacarídeos como as hexoses e heptoses.

3. Métodos para a quantificação de carboidratos

O protocolo que pretendemos utilizar é o de determinação das hexoses pelo método da reação fenol-ácido sulfúrico. A curva-padrão é construída baseando-se em concentrações conhecidas de glicose e a leitura desta proporção dos carboidratos é feita a 490nm. É possível realizar leituras em outros comprimentos de ondas e determinar outras frações de açúcares.

4. Experimentos

Serão realizados experimentos em amostras de EPS e água para verificar a confiabilidade e repetitibilidade dos ensaios.

4.1 Material necessário

Ver protocolo.

4.2 Metodologia utilizada

- Fontes das amostras:
  - EPS extraído de biofilme através do protocolo de resinas de troca iônica;
  - Soluções padronizadas de glicose
- Número de amostras a serem ensaiadas: 5 de cada fonte;
- Coleta das amostras: no máximo 2 horas antes da realização dos ensaios;
- Ensaios a serem realizados:
  - Quantificação de Carboidratos pelo método do fenol-ácido sulfúrico

5. Referência Bibliográfica

- Dubois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A., Smith F. (1956)- *"Colorimetric method for determination of sugars and related substances, Anal. Chem."*, 28: 350-356.
- *Ilkka Miettinen e Gabriela Schaule (2003)* - "Handbook for analytical methods and operational criteria for biofilm reactors v1.0"

Anexo 3- Protocolo para a determinação de Proteínas

Proteínas (Método Bradford)

A quantidade total de proteínas dissolvidas pode ser determinada utilizando o kit Bio-Rad, baseado no método Bradford. Esta metodologia envolve a adição de um corante ácido (Coomassie brilliant blue) à solução de proteínas seguido de uma leitura da densidade óptica a 595nm. O resultado é comparado com uma curva padrão obtida a partir da albumina bovina (BSA).

Referência

Protocolo do *"Bio-Rad Protein Assay"*
Ilkka Miettinen e Gabriela Schaule (2003) - "*Handbook for analytical methods and operational criteria for biofilm reactors v1.0"*

Materiais

- Bio-Rad® Protein Assay Dye – Reagente Concentrado 1x;
- Agitador de vórtice;
- Padrão de BSA de concentração conhecida (ordem de 2mg/mL);
- Espectrofotômetro (capacidade para leitura no comprimento de 595nm);
- Hidróxido de Sódio - NaOH 3M;
- Ácido Clorídrico - HCl 3M;
- Membrana de filtração 11 μm (Whatman 1);
- Água destilada deionizada;
- Tubos de ensaio;
- Cubetas descartáveis de acrílico, estireno ou de vidro com 1mL.

Procedimentos

- Diluir as suspensões de biofilme 2x, 5x e 10x usando água deionizada.
- Adicionar 2,3 mL de 3 M NaOH para cada mL de suspensão diluída.
- Hidrolisar as misturas por 1 hora a temperatura ambiente.
- Neutralizar as misturas com 3 N HCl.
- Diluir em 5x o Reagente Bio-Rad, previamente agitado, e filtrar através da membrana (esta solução é estável por duas semanas caso seja mantida na temperatura ambiente).
- Preparar os padrões de BSA com concentrações variando de 0,1 mg/mL; 0,3mg/mL; 0,5 mg/mL; 0,7mg/mL e 0,9 mg/mL.
- Pipetar, em duplicata, 100 μL de cada solução padrão, de cada suspensão, e de água destilada deionizada em tubos de ensaio.
- Adicionar 5 mL de corante diluído e homogeneíze no vórtice.
- Manter incubando por 5 min à temperatura ambiente. Não deixar incubando por mais de uma hora.
- Transferir para as cubetas e fazer a leitura da absorbância a 595 nm.

- Construir a curva padrão (absorbância x concentração de BSA) e utilizar os valores para inferir as concentrações nas suspensões de proteínas. Caso as leituras das soluções extrapolem a curva, criar padrões mais ou menos diluídos de BSA.

* O reagente tende a tingir as cubetas de acrílico e estireno, por isso, só devem ser usadas uma vez. As cubetas de vidro podem ser limpas colocando-se de molho por diversas horas em 0,1 N de HCl e enxaguadas com água destilada. Certifique-se de que as cubetas de estireno são apropriadas para leituras a 595nm.

Anexo 4- Propostas de ensaios para validar o ensaio de determinação de Proteínas

Proteínas

12/05/2006

Daniel Brooke Peig
daniel@brookepeig.com
Fone: (11) 9427-3974

1. Objetivos

Levantar os procedimentos padronizados disponíveis para a determinação de proteínas em amostras de água.
Analisar a aplicabilidade da metodologia padrão para determinação de proteínas em tortas de filtro e amostras de água.
Verificar a confiabilidade e precisão dos ensaios.

2. Quantificação das Proteínas

As metodologias de quantificação de proteínas são divididas em 3 grandes grupos.

Os métodos de absorbância direta, baseiam-se no princípio da absorção de determinadas faixas do espectro eletromagnético de acordo com o tipo de proteína. Sua principal vantagem é a velocidade de determinação e o fato de não alterarem a estrutura protéica. A desvantagem é a grande variabilidade e a quantidade de fatores que podem afetar o resultado como por exemplo a presença de sólidos em suspensão ou compostos coloridos.

Nos métodos colorimétricos, um conjunto de reagentes, quando se ligam à estrutura protéica, alteram suas características de absorção da luz. Utiliza-se um espectrofotômetro para medir esta alteração e inferir a quantidade de proteínas em uma amostra. Possuem uma boa acurácia todavia podem ser influenciados por substâncias químicas como complexantes, detergentes ou ainda o pH.

O último tipo de quantificação é o gravimétrico. Estima-se a quantidade de proteínas através da diferença de massa em um recipiente, após a água ter sido evaporada em dois estágios, um a 95°C e outro a 105°C. Este método é acuraz apenas quando a solução é composta apenas por proteínas e não costuma ser utilizado.

3. Métodos para a quantificação de proteínas

Existem diversas fontes na literatura com protocolos para a determinação de proteínas. Todas os que utilizam como medida a absorção de um espectro de luz, estimam os valores de concentração baseando-se em uma curva montada a partir da absorbância e de concentrações conhecidas. A diferença entre processos adotados se dá pela quantidade de reagentes utilizados e o volume de amostras.

Para nossas experiências, decidi utilizar os protocolos descritos no “Handbook for analytical methods and operational criteria for biofilm reactors” (ver referência), que seguem os mesmos passos do “Methods in Enzymology” (ver referência) porém com adaptações para o uso em Biofilmes e EPS.

Os ensaios com comprimentos de onda iguais ou inferiores a 280nm (Ultra Violeta) devem ser feitos utilizando-se cubetas de quartzo uma vez que o vidro e o acrílico funcionam como filtros para este tipo de radiação.

3.1 Análises de Absorbância

Absorbância a 280nm e 260nm

Proteínas em solução absorvem a luz ultravioleta com pico entre 280 e 200nm. Aminoácidos com anéis aromáticos são a principal razão para a absorção a 280nm. Ligações peptídicas são responsáveis pelo pico a 200nm. Para reduzir a interferência dos ácidos nucléicos (quando existem em pouca quantidade), executa-se também uma medição a 260nm e corrige-se o resultado através de uma fórmula.

- Faixa: 20 mg a 3 mg
- Volume: Depende da cubeta – de 200 mL a 3mL
- Acurácia: Ruim
- Conveniência: Excelente
- Maiores interferências: Detergentes, ácidos nucléicos, material particulado, lipídios

Absorbância a 205nm

Pode-se utilizar este tipo de medição se houver uma contaminação excessiva por ácidos nucléicos pois estes absorvem muito pouca radiação a 205nm.

- Faixa: De 1 a 100 microgramas
- Volume: Depende da cubeta
- Acurácia: Ruim
- Conveniência: Muito boa
- Maiores interferências: Detergentes, ácidos nucléicos, material particulado, lipídios

3.2 Análises Colorimétricas

Biuret

Em soluções alcalinas o íon de Cobre (II) liga-se com as proteínas que possuam duas ou mais ligações peptídicas formando um composto púrpura com absorção máxima na faixa de 540 a 560nm. A sensibilidade é de 1 a 6mg/L. Tris e amônia interferem nas medições. Areação não é influenciada pelos aminoácidos. A desvantagem é a baixa sensibilidade.

- Faixa: 1 a 6 mg
- Volume: 5 ml (depende do tamanho da cubeta)
- Acurácia: Boa
- Conveniência: Boa
- Maiores interferências: Sais de amônia

Lowry Modificado

O protocolo de Lowry foi desenvolvido em 1951, trata-se de uma complementação do Biuret, inclui compostos para oxidar os aminoácidos aromáticos, tornando-o mais preciso que seu antecessor. Existem diversas adaptações para o Lowry original que aumentam sua precisão, eliminam interferências específicas. A absorbância é medida nas faixas: 750nm para o original e 650 para o Hartree-Lowry (mais preciso). Diversos fatores influenciam nos resultado, dentre eles a presença de Aminoácidos, detergentes, lipídios, açúcares e principalmente o pH que deve estar sempre entre 10 e 10,5. Uma grande desvantagem deste método é a instabilidade dos reagentes.

- Faixa: 2 a 100 microgramas
- Volume: 1 ml (depende do tamanho da cubeta)
- Acurácia: Boa
- Conveniência: Ruim
- Maiores interferências: Ácidos fortes e sulfato de amônia

Ácido Bicinchoninco - BCA (Smith)

Quando uma proteína liga-se como ácido Bicinchoninco, a cor da amostra passa de verde para púrpura com absorção máxima a 562nm. A sensibilidade linear é de 0,1 a 2mg/ml de proteínas. Esta reação sofre interferência por açúcares reduzidos e quelantes de cobre todavia tolera aminoácidos, detergentes, lipídios, açúcares e ácidos nucléicos melhor do que o Lowry. Outra vantagem é a estabilidade dos reagentes que interfere diretamente na praticidade do ensaio. Existem dois protocolos, um para medir pequenas e outro para maiores concentrações de proteínas.

- Faixa: 0.2 to 50 microgramas
- Volume: 1 ml (depende do tamanho da cubeta)
- Acurácia: Boa
- Conveniência: Boa
- Maiores interferências: Ácidos fortes, sulfato de amônia e lipídios

Bradford

A absorbância do Coomassie Brillian Blue G-250 (CBB), quando ligado a proteínas, é máxima na faixa entre 465nm e 595 nm. A reação é dependente da composição dos aminoácidos uma vez que o CBB liga-se preferencialmente a resíduos básicos e aminoácidos aromáticos. Os reagentes para este tipo de medição são fornecidos comercialmente em kits (Bio-Rad) ou podem ser produzidos no laboratório. Este método tem com vantagem sobre os demais a praticidade de realização e a boa acurácia. Sofre interferência de compostos químicos utilizados em processos de cromatografia.

- Faixa: 1 a 20 microgramas (micro análise); 20 a 200 microgramas (macro análise)
- Volume: 1 ml (micro); 5.5 ml (macro)
- Acurácia: Boa
- Conveniência: Excelente

- Maiores interferências: Nenhuma

Amido Black

Este método trata da coloração de uma membrana de filtração, saturada de proteínas, com Amido Black seguida de uma lavagem da mesma e leitura da absorbância a 630nm. A principal vantagem é a eliminação de interferentes dissolvidos através da filtração. A desvantagem é o excessivo número de passos até o resultado final.

Faixa: 2 a 24 microgramas
Volume: 2 ml
Acurácia: Boa
Conveniência: Ruim
Maiores interferências: Nenhuma foi reportada

Colloidal Gold

- Faixa: 20 a 640 nanogramas
- Volume: 1 ml (depende do tamanho da cubeta)
- Acurácia: Ruim
- Conveniência: Ruim
- Maiores interferências: Bases Fortes

4. Experimentos

Serão realizados experimentos para validar o método de Bradford comparando seus resultados com o Biuret, antes utilizado no laboratório. A extração do EPS será realizada conforme o protocolo em anexo.

4.1 Material necessário

Ver protocolos.

Anexo 5- Protocolo para a determinação da Série de Sólidos

Sólidos em Suspensão, Dissolvidos, Fixos e Voláteis (Standard Methods)

A classificação dos sólidos é feita segundo os processos pelos quais a amostra foi submetida. As duas categorias principais, dissolvidos e em suspensão, são de especial interesse para a avaliação de sistemas de membranas, pois são definidas através do resultado de uma filtração. As subdivisões entre fixos e voláteis são feitas de acordo com o processo térmico a que a amostra foi submetida. Os valores determinados através da secagem em estufa são denominados "fixos" e aqueles resultantes da ignição em forno mufla recebem o nome de "voláteis". É importante ressaltar que a fração de "voláteis" não permite distinguir com precisão a quantidade de matéria orgânica, pois, no processo de ignição, alguns minerais também são volatilizados. SM é a sigla para Standard Methods, o número do lado do procedimento indica o código do protocolo padronizado.

Referências

- *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. (1998) , 20th ed. APHA.Washington DC.
- *Manual de Procedimentos e Técnicas Laboratoriais voltado para análise de águas e esgotos sanitário e industrial. (2004). Laboratório de Saneamento Prof. Lucas Nogueira Garcez, Escola Politécnica da USP*

Material

- Bomba de Vácuo;
- Balança analítica com precisão de 0,0001g;
- Dessecador;
- Estufa com temperaturas de operação de 100°C a 180°C (± 2°C);
- Forno mufla para a operação a 550°C (Para determinação de fixos e voláteis) ;
- Pinça de Mohr;
- Pinça simples e espátula;
- Cápsula de porcelana de 80mL de capacidade;
- Cápsula de porcelana de 130mL de capacidade;
- Kitassato/Sistema de filtração p/ membranas com 47mm de diâmetro;
- Membrana de filtração de sílica 1,2µm, 47mm de diâmetro*;
- Pipeta graduada e volumétrica;
- Becker;
- Agitador magnético;
- Água destilada;

* Whatman 934AH ou Millipore AP-40 ou ED-Scientific Grade 161 ou Environmental Express Pro Weigh

Procedimento – (SM 2540 B) Sólidos Totais

Calcinar a cápsula de porcelana (130 mL), na mufla a 550 ºC ± 50 ºC por 1 hora;

Deixar resfriar em dessecador;

Tarar, anotando o peso P0;

Retirar uma alíquota (anotar o volume) de amostra e passar para um becker de 600mL e manter sob agitação;

Retirar, com balão volumétrico ou pipeta volumétrica, um volume pré-determinado de amostra;

Transferir para a cápsula e transportar, manuseando com luvas, até a estufa;

Deixar em estufa à 103-105 ºC até peso constante (24 horas);

Retirar a cápsula da estufa, com auxílio de uma pinça de Mohr, e deixar esfriar em dessecador;

Pesar e anotar o peso P1.

Procedimento – (SM 2540 C) Sólidos em Dissolvidos Totais

- Calcinar a cápsula de porcelana (130 mL), na mufla a 550 ºC ± 50 ºC por 1 hora;
- Deixar resfriar em dessecador;
- Tarar, anotando o peso P0;
- Retirar uma alíquota de amostra (anotar o volume) e passar para um becker de 600mL. Manter sob agitação;
- Montar o sistema de filtração;
- Acomodar a membrana utilizando uma pinça (frágil, cuidado para não rompê-la);
- Filtrar um volume pré-determinado de amostra;
- Retirar do filtrado, com auxílio de um balão volumétrico ou pipeta volumétrica, um volume pré-determinado de amostra;
- Transferir para a cápsula previamente tarada;
- Deixar em estufa à 180 ±2 ºC até peso constante (24 horas);
- Retirar a cápsula da estufa, com auxílio de pinça de Mohr, e deixar esfriar em dessecador;
- Pesar e anotar o peso P1.

Procedimento – (SM 2540 D) Sólidos em Suspensão Totais

- Calcinar a membrana de filtração umedecida dentro de uma cápsula de porcelana de 80mL, na mufla a 550 ºC ± 50 ºC por 15 minutos;
- Deixar resfriar em dessecador;
- Tarar, anotando o peso P0;
- Retirar uma alíquota de amostra (anotar o volume) e passar para um becker de 600mL e manter sob agitação;
- Retirar, com balão volumétrico ou pipeta volumétrica, um volume pré-determinado de amostra;
- Acondicionar a membrana tarada num sistema de filtração (usar pinças para manusear a membrana);
- Passar a amostra pelo sistema de filtração e acionar o vácuo;
- Após o término, lavar, com água destilada, as paredes do copo de filtração;

- Retirar a membrana, com uma pinça, e acomodá-la na cápsula;
- Deixar em estufa à 103-105 ºC até peso constante (aproximadamente 2h);
- Retirar a cápsula da estufa e deixar esfriar em dessecador;
- Pesar e anotar o peso P1.

Procedimento (SM 2540 E) – Sólidos Fixos e Voláteis

- Acondicionar os resíduos dos métodos A, B e C (cápsulas e membranas) na mufla a 550°C;
- Manter a essa temperatura por aproximadamente 20 minutos;
- Retirar, com auxílio de uma pinça de Mohr, e deixar esfriar em dessecador;
- Pesar e anotar o P2.

Cálculos

- Sólidos Totais :

$$\text{ST (mg/L)} = \frac{P_1 - P0}{vol.amostra(L)}.1000$$

- Sólidos Totais Fixos:

$$\text{STF (mg/L)} = \frac{P_2 - P_0}{\text{vol.amostra(L)}}.1000$$

- Sólidos Totais Voláteis:

$$\text{STV (mg/L)} = \text{ST-STF}$$

- Sólidos em Suspensão Totais:

$$\text{SST (mg/L)} = \frac{P_1 - P0}{\text{vol.amostra}(L)}.1000$$

- Sólidos em Suspensão Fixos:

$$\text{SSF (mg/L)} = \frac{P_2 - P_0}{\text{vol.amostra(L)}}.1000$$

- Sólidos em Suspensão Voláteis:

$$\text{SSV (mg/L)} = \text{SST-SSF}$$

- Sólidos Dissolvidos Totais:

$$\text{SDT (mg/L)} = \frac{P_1 - P0}{\text{vol.amostra (L)}}.1000$$

- Sólidos Dissolvidos Fixos:

$$\text{SDF (mg/L)} = \frac{P_2 - P_0}{\text{vol.amostra(L)}}.1000$$

- Sólidos Dissolvidos Voláteis:

$$\text{SDV (mg/L)} = \text{ST-STF}$$

Daniel Brooke Peig (daniel@brookepeig.com) – 12/06/2006

Anexo 6- Propostas de ensaios para validar o ensaio da série de sólidos

Sólidos em Águas

12/06/2006

Daniel Brooke Peig
daniel@brookepeig.com
Fone: (11) 9427-3974

1. Objetivos

Levantar os procedimentos padronizados disponíveis para a determinação de resíduos sólidos em suspensão na água.
Analisar a aplicabilidade da metodologia padrão para determinação de sólidos em sistemas ultrafiltração em membranas, reatores de filme fixo e filtros em espiral.
Verificar a confiabilidade e precisão dos ensaios.

2. Sólidos em Águas

Em processos de tratamento e classificação de águas, sólidos correspondem a "toda matéria que
permanece como resíduo, após evaporação, secagem ou calcinação da amostra a uma temperatura pré-estabelecida durante um tempo fixado" (Standard Methods) .

A classificação dos sólidos é feita segundo os processos pelos quais a amostra foi submetida. As duas categorias principais, dissolvidos e em suspensão, são de especial interesse para a avaliação de sistemas de membranas, pois são definidas através do resultado de uma filtração. As subdivisões entre fixos e voláteis são feitas de acordo com o processo térmico a que a amostra foi submetida. Os valores determinados através da secagem em estufa são denominados "fixos" e aqueles resultantes da ignição em forno mufla recebem o nome de "voláteis". É importante ressaltar que a fração de "voláteis" não permite distinguir com precisão a quantidade de matéria orgânica, pois, no processo de ignição, alguns minerais também são volatilizados.

3. Procedimentos para a quantificação dos resíduos sólidos

Os procedimentos para a determinação a determinação de sólidos são baseados em métodos gravimétricos. Através da utilização de balanças analíticas, compara-se a massa de um filtro saturado com a massa do mesmo antes do processo antes da passagem da água ou ainda, no caso de sólidos dissolvidos, do recipiente aonde a água foi evaporada.

A referência para metodologia dos testes de qualidade de água no Brasil é a coletânea norte-americana "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", publicada pela American Public Health Association, American Water Works Association e o Water Environment Federation. As informações deste texto foram retiradas da 20° edição de 1998.

Existem 6 tipos de metodologias padronizadas diferentes para a avaliação e quantificação dos sólidos em águas, cada uma é identificada por um código alfa-numérico. Os métodos de B até F, de acordo com a referência são adequados para

medições em águas superficiais e salinas bem como esgotos domésticos e industriais até concentrações de 20.000mg/L.

- **2540 B – Sólidos Totais resultantes da evaporação a 103-105°C**

O princípio é a evaporação de uma amostra bem misturada, em uma estufa com temperaturas de 103°C até 105°C até que o seu peso esteja constante. O resultado da comparação da massa cápsula limpa e após a evaporação representa os sólidos totais. As interferências se dão através de partículas grandes ou higroscópicas, que retém muita água, em virtude disso, óleos, gorduras flutuantes e partículas maiores devem ser removidos antes do ensaio.

A referência aponta como desvio padrão de 41 medidas, o valor de 6mg/L.

- **2540 C – Sólidos Totais Dissolvidos a 180°C**

Uma amostra bem misturada é filtrada através de uma membrana de fibra de vidro (1,2 micrômetros) padronizada e, o filtrado, é evaporado a 180°C em estufa até adquirir o peso constante. A diferença de massa na cápsula representa a quantidade de sólidos dissolvidos. Os valores obtidos através deste método podem não concordar com os resultados obtidos através de análises químicas da amostra, todavia existem métodos para efetuar a correlação. Em virtude da retenção de água nos resíduos, as amostras não devem ter mais de 200mg/L de sólidos, o tempo de filtração também não deve ultrapassar 10 minutos (a colmatação do filtro pode passar a reter sólidos menores invalidando os resultados).

A referência aponta como desvio padrão de 77 medidas, o valor de 21,20mg/L em amostras de conhecidas 293mg/L de concentração.

O material retido no filtro e o filtrado seco, podem ser utilizados em outras determinações, como para sólidos em suspensão totais (2540 D) ou na determinação dos fixos e voláteis (2540 E).

- **2540 D – Sólidos em Suspensão Totais a 103-105°C**

Uma amostra bem misturada é filtrada através de uma membrana de fibra de vidro (1,2 micrômetros) padronizada e o resíduo retido no filtro é seco em estufa a temperaturas de 103°C a 105°C. A diferença de massa na cápsula representa a quantidade de sólidos em suspensão totais. Uma estimativa do valor dos sólidos em suspensão totais pode ser obtida através da diferença entre os sólidos totais e os sólidos dissolvidos totais. Assim como na determinação das frações anteriores, partículas maiores e flutuantes devem ser removidas antes da análise. É recomendado não filtrar amostras com mais de 200mg de sólidos ou 1L de volume e evitar tempos de filtração superiores a 10 minutos.

O desvio padrão, de acordo com a referência foi de 5,2mg/L em 15mg/L conhecidos (33%), 24mg/L em 242mg/L (10%) e 13mg/L em 1707mg/L (0,76%) conhecidos em quatro baterias de 10 amostras.

- **2540 E – Sólidos Fixos e Voláteis através da ignição a 550°C**

Os resíduos sólidos dos métodos B, C e D sofrem ignição em forno mufla até adquirirem a massa constante a 550°C. Os sólidos restantes representam os totais fixos, dissolvidos fixos e em suspensão fixos, a massa perdida representa os sólidos voláteis para cada uma das frações. Valores negativos podem ser obtidos nos sólidos voláteis em

virtude da perda de matéria volátil durante a secagem. A presença de baixas concentrações de sólidos voláteis em detrimento de grandes quantidades de sólidos fixos pode levar a erros consideráveis. Nestes casos é recomendado mensurar a matéria suspensa através de outros métodos como por exemplo o TOC (5310).

O desvio padrão foi de 11mg/L, de acordo com a referência, para amostras com 170mg/L de totais voláteis feitos em 3 laboratórios diferentes com 4 amostras e 10 duplicatas.

- **2540 F – Sólidos Sedimentáveis**

Este método utiliza o método volumétrico ou gravimétrico para determinar a quantidade de sólidos sedimentáveis em águas salinas, superficiais e em esgotos. O método volumétrico tem capacidade de detecção de 0,1 a 1,0mL/L e baseia-se na leitura do volume em cone graduado, após 1h de decantação. O Método gravimétrico, determina os sedimentáveis através da diferença entre o valor dos sólidos em suspensão (em uma amostra misturada) e os sólidos em suspensão da mesma amostra, após a decantação por 1h.

Não existem informações na referência sobre a precisão do método.

- **2540 G – Sólidos Totais, Fixos e Voláteis em amostras Sólidas e Semi Sólidas**

Aplica-se na determinação do total de sólidos e suas frações em amostras semi-sólidas ou sólidas como sedimentos de rios, lodos desidratados e tortas de filtros. A metodologia é a mesma dos procedimentos anteriores, dispensando os misturadores e as pipetas e incrementando-se o tempo de secagem e ignição. Durante a secagem, resultados negativos podem aparecer em decorrência do carbonato de amônia e matéria orgânica. As medições também devem ser efetuadas rapidamente, pois a evaporação é maior neste tipo de amostras.

4. Experimentos

O objetivo dos experimentos, é determinar se os ensaios da série de sólidos aplicam-se às águas que desejamos tratar.

Utilizando amostras de água bruta, do filtrado do sistema em espirais e do filtrado das membranas submersas de ultrafiltração, pretendo encontrar uma estimativa preliminar da quantidade de sólidos e confrontar a variância dos ensaios, com os valores obtidos na referência.

4.1 Material necessário

- Bomba de Vácuo;
- Balança analítica com precisão de 0,0001g;
- Dessecador;
- Estufa com temperaturas de operação de 100°C a 180°C (± 2°C);
- Forno mufla para a operação a 550°C (Para determinação de fixos e voláteis) ;
- Pinça de Mohr;
- Pinça simples e espátula;
- Cápsula de porcelana de 80mL de capacidade;

- Cápsula de porcelana de 130mL de capacidade;
- Kitassato/Sistema de filtração p/ membranas com 47mm de diâmetro;
- Membrana de filtração de sílica 1,2µm, 47mm de diâmetro*;
- Pipeta graduada e volumétrica;
- Becker;
- Agitador magnético;
- Água destilada;

* Whatman 934AH ou Millipore AP-40 ou ED-Scientific Grade 161 ou Environmental Express Pro Weigh

4.2 Metodologia adotada

- Fonte das amostras
    - **Água bruta**, coletada na Raia Olímpica da Cidade Universitária;

- Utilização de triplicatas.

- Coleta das amostras: no máximo 2 horas antes da realização dos ensaios;

- Ensaios a serem realizados com filtro de 1,2µm:
    - Sólidos Totais a 105°C (Standart Methods 2540B)
    - Sólidos Totais Dissolvidos a 180°C (Standart Methods 2540C)
    - Sólidos Totais Suspensos a 103-105°C (Standart Methods 2540D)
    - Sólidos Fixos e Voláteis (Standart Methods 2540E)

- O volume das amostras foi indicado na tabela abaixo e os equipamentos sofreram as seguintes modificações em virtude da indisponibilidade no laboratório:
    - cápsulas de 130mL e 80mL substituídas por cápsulas de 20mL
    - triplicatas em sólidos totais reduzido para duplicatas em função da ausência de cápsulas

4.3 Resultados

Ensaio - Amostra	Volume (mL)	P0 (mg)	P1(mg)	P2(mg)	Totais (mg/L)	Voláteis (mg/L)	Fixos (mg/L)
Sólidos Totais - A	20	141042,2	141035,7	141022,5	Erro	Erro	Erro
Sólidos Totais - B	10	13229,4	13229,5	13227,6	Erro	Erro	Erro
Sólidos em Susp. - A	400	13518,4	13526,9	13519,8	21,25	17,8	3,5
Sólidos em Susp. - B	400	13190,2	13197,5	13190,5	18,25	17,5	0,7
Sólidos em Susp. - C	390	13199,2	13206,5	13200,6	18,72	15,1	3,6
Sólidos Dissolvidos - A	20	136383,5	136374,2	136364,8	Erro	Erro	Erro
Sólidos Dissolvidos - B	20	139247,5	139240,1	139225,3	Erro	Erro	Erro
Sólidos Dissolvidos - C	20	134552,2	134543,8	134534,8	Erro	Erro	Erro
				Média	19,41	16,79	2,61
				Desvio Padrão	1,61	1,45	1,61

Os resultados da amostragem, indicados na tabela acima forneceram informações confiáveis apenas para a fração de sólidos em suspensão, dentro dos valores previstos pelo Standard Methods.

Os demais resultados, indicados na tabela como "erro" foram decorrentes do insignificante volume de água coletado nas amostras que levou o teor de sólidos a valores inferiores à precisão da balança. O ideal seria fazer a evaporação com no mínimo 100mL, 5 vezes mais que o utilizado nesta experiência.

5. Referência Bibliográfica

- *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. (1998) , 20th edn. APHA.Washington DC.
- *Manual de Procedimentos e Técnicas Laboratoriais voltado para análise de águas e esgotos sanitário e industrial*. (2004). Laboratório de Saneamento Prof. Lucas Nogueira Garcez, Escola Politécnica da USP

Anexo 7- Levantamento de métodos padronizados para a determinação da demanda bioquímica do oxigênio (DBO)

DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO)

*Bruna de Sandre Oristanio (*bruky82@yahoo.com*)*
Maio / 2006

1. Objetivos

Levantar os procedimentos padronizados disponíveis para a determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO).
Analisar a aplicabilidade de cada uma das metodologias de determinação da DBO.
Verificar a confiabilidade e precisão de cada um dos métodos de ensaios.
Definir a melhor metodologia para medição de DBO rotineira em sistemas ultrafiltração em membranas, biorreatores de filme fixo e filtros em espiral.

2. Introdução

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) é um teste empírico no qual procedimentos padronizados de laboratório são usados para determinar a quantidade de oxigênio relativa em águas naturais, efluentes domésticos e industriais.

O teste de DBO é empregado para determinar os níveis de poluição, para avaliar cargas poluidoras e para avaliar a eficiência de um determinado sistema de tratamento. Pode-se relacionar os valores obtidos no teste de DBO com os obtidos nos testes de DQO.

3. Métodos de determinação da DBO

Os métodos disponíveis para se medir a DBO, citados neste relatório, são:

- a DBO5, 20 de acordo com o Standard Methods (SM);
- o Método Respirométrico com a utilização do equipamento *Oxitop Control System* e
- a inferência dos valores da DBO à partir da correlação com as medidas de DQO (demanda química de oxigênio).

3.1. Método de determinação da DBO - Teste de DBO5, 20 (5dias, 20°C) - *Protocolo SM 5210 B*

Princípio do método: grande parte dos organismos vivos dependem, direta ou indiretamente, de oxigênio para manter seus processos metabólicos que produzem energia necessária para o seu crescimento e reprodução.

Chama-se de organismos aeróbios àqueles que dependem exclusivamente do oxigênio da forma livre para mineralização da matéria orgânica, resultando como produtos finais substâncias inorgânicas mais simples tais como o CO2, NH3, H2O etc.

A matéria orgânica presente nas águas naturais e nos efluentes domésticos e industriais tende a ser mineralizada naturalmente pelos microrganismos aeróbios existentes,

consumindo oxigênio dissolvido no meio aquoso. O teste de DBO tem por objetivo, determinar essa quantidade de oxigênio consumido, e assim, relacionar com a quantidade de matéria orgânica – biodegradável – presente na amostra.

O método usualmente empregado para a determinação da DBO é o da diluição, incubação por um período de 5 dias a 20^{o}C, com a determinação dos níveis iniciais e finais de oxigênio através do método eletrométrico com oxímetro, da Azida modificado. Para garantir uma melhor eficiência no metabolismo dos microrganismos envolvidos no teste, é adicionado ao frasco de incubação, soluções nutritivas e uma solução tampão, a fim de garantir um pH neutro de 6,5 a 7,5 (chamada de Água de Diluição).

É importante frisar que, durante os 5 dias do teste, as amostras ficarão num ambiente desprovido de luz, à fim de evitar o aparecimento de seres clorofilados fotossintéticos.

3.1.1. Interferências no Método - Teste de DBO5, 20 (5dias, 20°C)

O método de determinação da DBO5, 20 padrão do Standard Methods, pode sofrer interferências em sua acurácia e precisão devido à: diferenças entre material orgânico particulado e solúvel, sólidos dissolvidos e sedimentáveis, oxidação de compostos de ferro e sulfato, mistura incompleta da amostra e oxidação de compostos nitrogenados.

As interferências deste método ainda não possuem ajustes para o correto cálculo da DBO, à exceção da oxidação dos compostos nitrogenados, que também gera uma demanda de oxigênio. Para esta interferência, utiliza-se um inibidor de nitrificação padrão (fórmula 2533/HACH), recomendado pelo Standard Methods, de forma a se obter, através destes testes de DBO, apenas a demanda de oxigênio associada à matéria orgânica, chamada de DBO carbonácea.

3.2. Método Respirométrico – com a utilização do *Oxitop Control System*

O método respirométrico trata-se de uma medida direta do oxigênio consumido por microorganismos em um ambiente enriquecido com oxigênio ou ar contido em um recipiente lacrado, sob condições constantes de temperatura e agitação.

Os métodos respirométricos fazem uma medida razoavelmente contínua ao longo do tempo. Esses métodos são utilizados para se analisar: biodegradação específica de algumas substâncias químicas; tratabilidade de efluentes industriais orgânicos; efeito de componentes tóxicos no consumo de oxigênio em um efluente ou produto químico orgânico; a concentração em que um dado componente inibe a degradação biológica; demanda necessária de oxigênio para oxidação completa de matéria orgânica; necessidade de implantação de sementes em outras medidas de demanda de oxigênio, como a DBO com diluição e estabilização de lodos.

Os resultados de testes respirométricos são tipicamente utilizados por comparação, ou entre as demandas de oxigênio de duas amostras, ou entre a amostra e um branco/ controle. Devido às diferenças inerentes às culturas das sementes, instrumentação e condições de testes, o Standard Methods não define um procedimento único que seja válido para todos os métodos respirométricos. A seguir estão as definições para o

método respirométrico utilizando o *Oxitop Control System*.

3.2.1. Tipos de Respirômetros

Volumétricos: medem a variação no volume da amostra, mantendo-a sob pressão constante
Eletrolíticos: monitoram a quantidade de oxigênio produzido pela eletrólise da água, necessária para manter constante a pressão dentro do recipiente da amostragem
Entrada-direta: fornecem oxigênio para a amostra, a cada minuto, à partir de uma fonte de oxigênio puro, de forma a manter a diferença de pressão.
Manométricos: relacionam o consumo de oxigênio em uma amostra à variação de pressão causada no recipiente de amostragem, mantido seu volume constante. Este é o tipo de medição realizado pelo *Oxitop Control System*.

3.2.2. Interferências no Método Respirométrico – *Oxitop Control System*

O método de determinação da DBO à partir de um respirômetro manométrico pode sofrer interferências em sua acurácia e precisão devido à: evolução de outros gases diferentes do CO_2, adsorção incompleta do CO_2, variação de temperatura ou condições de mistura, e flutuação da pressão barométrica.

Por se tratar de um método manométrico, o sistema se utiliza de alguns controles de forma à minimizar as interferências citadas anteriormente, que levariam à alterações na medição da pressão no interior do frasco de amostragem.

3.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO) - *Protocolo SM 5220*

Demanda Química de Oxigênio (DQO) é definida como a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica e inorgânica oxidável de uma determinada água.

O Dicromato é reduzido a íon Cromo trivalente (Cr+3) mediante reação com a matéria oxidável presente na amostra, em presença de Ácido Sulfúrico (H2SO4). O parâmetro DQO é largamente empregado na medida de poluentes presentes em águas e esgotos; seu valor pode ser correlacionado com a DBO.

Princípio do método: a matéria orgânica/inorgânica oxidável é oxidada em meio ácido (H2SO4) por um forte agente oxidante (K2Cr2O7) em excesso conhecido num condensador de refluxo do tipo Friedrichs. Toda reação é catalisada por Sulfato de Prata (Ag2SO4) e calor. Após a digestão o excesso de Dicromato é titulado contra uma solução de Sulfato Ferroso Amoniacal –SFA– (Fe(SO4)2(NH4)2), e assim determina-se a quantidade de oxidante consumida na reação; tal quantidade será expressa em termos equivalentes de oxigênio. O tempo ideal para a digestão é de 2 horas.

É necessária a adição de Sulfato de Mercúrio (HgSO4), para que assim precipite o Cloreto de Mercúrio (HgCl2) e não haja interferência no consumo de dicromato.

4. Equipamentos e vidrarias

• Oxitop OC 110 – Controller (controle remoto)

• Oxitop-C – Measuring Heads (cabeças de medição)
• Oxitop IS12 – Stirrer (misturador com capacidade para 12 frascos)
• Incubadora (termo-regulável) ou sala climatizada;
• Oxímetro;
• Frascos de DBO;
• Pipetas volumétricas;
• Balões volumétricos;
• Béckeres;
• Erlenmeyer;
• Bureta de 50mL;
• Garrafão para água de diluição provido de sistema de sifão;
• Chapa de aquecimento contendo condensadores Friedrichs;
• Balão de fundo chato de 500mL;
• Pérolas de vidro para controlar ebulição;
• Dispenser;

5. Reagentes

As quantidades indicadas são apenas um parâmetro indicador para a preparação de 1 litro de solução ou a quantidade suficiente para uma calibração de oxímetro ou para uma amostragem com 12 frascos de DBO. Verificar a necessidade real de uso de cada reagente.

• Solução Tampão de Fosfatos:
- 207g de fosfato bibásico de sódio heptahidratado (Na2HPO4.7H2O);

• Solução de Sulfato de Magnésio (MgSO4):
- 101g de sulfato de magnésio heptahidratado (MgSO4.H2O)

• Solução de Cloreto de Cálcio (CaCl2):
- 27,7g de cloreto de cálcio anidro (CaCl2)

• Solução de Cloreto Férrico (FeCl3):
- 4,84g de cloreto férrico hexahidratado (FeCl3.H2O)

• Sulfito de sódio;
- 1,575g de (Na2SO3)

• Sulfato de Mercúrio
- Solução Padrão de Hidrogenoftalato de Potássio (HFP):
  - 425mg de HFP

- Solução Padrão de ácido glutâmico/glucose
  - 150mg de glucose e
  - 150mg de ácido glutâmico,

• Solução de "Traço" (*trace element solution*):
40g de sulfato manganoso monohidratado (MnSO4.H2O)
43mg de (ZnSO4.7H2O)
35mg (NH4)6 Mo7O24

100mg Fe-chelate (FeCl3-EDTA)

• Solução de cloreto de Amônia (NH4Cl):
- 38,2g de (NH4Cl)

• Solução de Hidróxido de Potássio (KOH)
- 336g de KOH

• Ácido Sulfúrico (H2SO4)
- 28ml de ácido sulfúrico concentrado (H2SO4)

• Cloreto de cobalto (uma ponta de espátula)

• Solução de Alcali-Iodeto-Azida (AIA):
- 500g de hidróxido de Sódio (NaOH);
- 135g de iodeto de sódio (NaI);
- 10g de Azida Sódica (NaN3)

• Solução Padrão de Tiossulfato de Sódio (Na2S2O3.5H2O) 0,025M
- 6,205g de tiossulfato de sódio pentahidratado, juntamente com
- 1,5mL de Hidróxido de Sódio 6N (ou 0,4g de NaOH),

• Solução indicadora de Amido
- 5g de amido
- 1,25g de ácido salicílico
- 4g de cloreto de zinco

• Solução de Hidróxido de Sódio (NaOH)
- 40g de (NaOH)

• Hidróxido de Sódio (NaOH)
- Pastilhas de hidróxido de sódio

• Inibidor de Nitrificação (2-cloro-6-(triclorometil)piridina), fórmula 2533/HACH

• Ácido Sulfúrico com Sulfato de Prata:
- 10g de Sulfato de Prata em
- 1L de Ácido Sulfúrico concentrado

• Solução de Dicromato de Potássio 0,25N:
- 12,259g de Dicromato de Potássio p.a.

• Solução de Sulfato Ferroso Amoniacal (SFA) 0,25N:
- 98g de SFA
- 20mL de Ácido Sulfúrico concentrado

• Solução Indicadora de Ferroin:
- 1,485g de 1,10 – fenantrolina monohidratada
- 695mg de Sulfato Ferrosos heptahidratado

6. Amostras ensaiadas

Para os testes serão utilizadas:

- Água bruta da Raia Olímpica da USP, sem resfriamento
- Água destilada (branco)
- Água destilada com inóculo
- Esgoto ou inóculo em meio de cultura (TSB)

As amostras deverão ser coletadas no máximo 2h antes do início dos ensaios.
Serão feitas diluições de cada fonte amostrada, de forma a se obter no mínimo 2 de 5 frascos de DBO atendendo aos padrões de: OD residual mínimo=1mg/l e OD consumido mínimo=2mg/l após 5 dias de incubação.

7. Metodologia adotada

Os seguintes testes serão realizados:

- Teste de integridade do Oxitop: uma rodada de experimento (DBO5) com os 4 tipos de água, de forma a se analisar o funcionamento geral do equipamento (*testes de acordo com manual do fabricante*)
    - 3 amostras da raia, 2 brancos, 2 TSB e 2 amostras de água com inóculo
- Teste de precisão do Oxitop: uma rodada de experimento (DBO5) para averiguação da precisão de cada cabeça de medição (*testes de acordo com manual do fabricante*)
    - 9 amostras com a Solução Padrão de ácido glutâmico/glucose
- Teste padrão para DBO5 (*teste 5210 do Standard Methods*)
    - 3 amostras para cada tipo de fonte
- Teste padrão para DQO (*teste 5220 do Standard Methods*)
    - 3 amostras para cada tipo de fonte
- Comparação dos resultados para uma mesma amostra nos 3 tipos de ensaios.

8. Referência Bibliográfica

- *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1998), 20th edition APHA.Washington DC.
- *Manual de Procedimentos e Técnicas Laboratoriais voltado para análise de águas e esgotos sanitário e industrial*. (2004). Laboratório de Saneamento Prof. Lucas Nogueira Garcez, Escola Politécnica da USP

Anexo 8- Testes para verificação de acurácia e precisão do respirâmetro Oxitop

TESTES PARA VERIFICAÇÃO DE ACURÁCIA E PRECISÃO DO RESPIRÂMETRO OXITOP

*Bruna de Sandre Oristanio (*oristaniobruna@yahoo.com*)*
Agosto / 2006

1. Objetivos

- Testar o repirâmetro Oxitop Control System de forma a definir:
  - Protocolo para a utilização deste equipamento nas condições do laboratório de Microbiologia Ambiental do ICB-USP e nos tipos de amostras ensaiadas
  - Interferências e erros influenciadores nos resultados deste equipamento
  - Faixa de precisão de leitura e resultados do equipamento

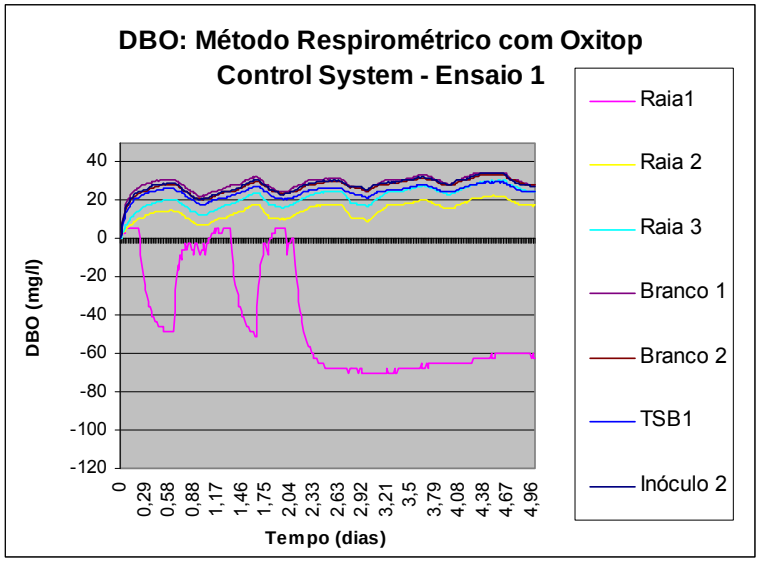
2. Condições de ensaio

Todos os ensaios foram realizados de acordo com as instruções do manual do fabricante. Adaptações e melhorias foram feitas, de forma a adequar o uso deste equipamento para as condições do laboratório e tipos de amostras analisadas.

Ensaio	***Tipos de amostras***	***Volumes amostrados***	***Objetivo***	***Resultados***
1- Variação de concentrações	4 diferentes (raia, branco, inóculo e TSB)	12 iguais (Vt=300ml, Vl=200ml)	Valores máximos e mínimos de leitura	Temperatura não controlada interferiu nos resultados
2- Variação de concentrações	4 diferentes (raia, branco, inóculo e TSB)	12 iguais (Vt=300ml, Vl=100ml)	Valores máximos e mínimos de leitura	Temperatura não controlada interferiu nos resultados
3- Variações do Equipamento	2 iguais (solução sem nutrientes)	2 iguais (Vt=300ml, Vl=290ml)	Acurácia das cabeças de medição	Tempo de amostragem de apenas 2h foi insuficiente
4- Variações do Equipamento	12 iguais (solução sem nutrientes)	12 iguais (Vt=300ml, Vl=100ml)	Acurácia das cabeças de medição	Controle de temperatura ineficaz interferiu nos resultados
5- Variação de volumes	12 iguais (água da raia)	3 diferentes (Vl=100, 300 e 500ml)	Sensibilidade do fundo de escala	Quanto menor o volume maior a sensibilidade de detecção do equipamento
6 – Variação de células	12 iguais (TSB)	12 iguais (Vt=300ml, Vl=100ml)	Tempo mínimo de ensaio	Fase lag ainda muito extensa, resultados confiáveis
7 – Variação de células	12 iguais (solução PO4 com 1g/l de TSBTSB)	12 iguais (Vt=300ml, Vl=220ml)	Tempo mínimo de ensaio	Fase lag ainda muito extensa, resultados confiáveis
8 – Variação de células	12 iguais (solução PO4 com 1g/l de TSB)	12 iguais (Vt=300ml, Vl=220ml)	Tempo mínimo de ensaio	Fase lag ainda muito extensa, resultados confiáveis

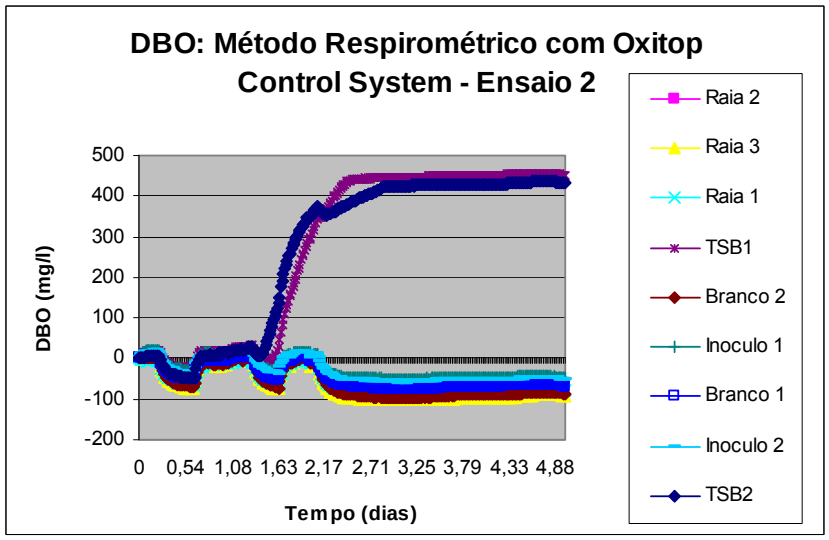
3. Resultados dos ensaios

Ensaio 1: Variação de concentrações sem controle de temperatura



Comentários:
- A curva não padronizada foi causada pelo lacre plástico do frasco Schott. Esse lacre não será utilizado em nenhum frasco nos próximos experimentos
- A variação de temperatura, de acordo com os horários do dia, influenciaram no teste. Deve ser previsto um controle de temperatura para os próximos testes.

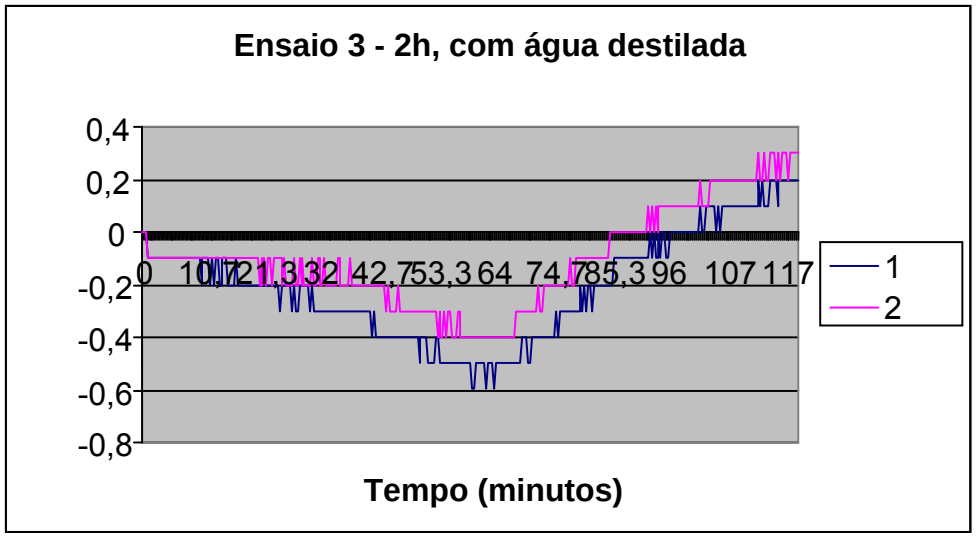
Ensaio 2: Variação de concentrações sem controle de temperatura



Comentários:
- O ensaio foi realizado em sala com temperatura controlada por ar condicionado, mas não houve controle eficaz de temperatura, o que interferiu nos resultados
- Apenas 2 frascos com maior concentração de células apresentaram resultados relevantes, os demais frascos tinham baixos valores de nutrientes e células, impossibilitando leituras relevantes no equipamento.

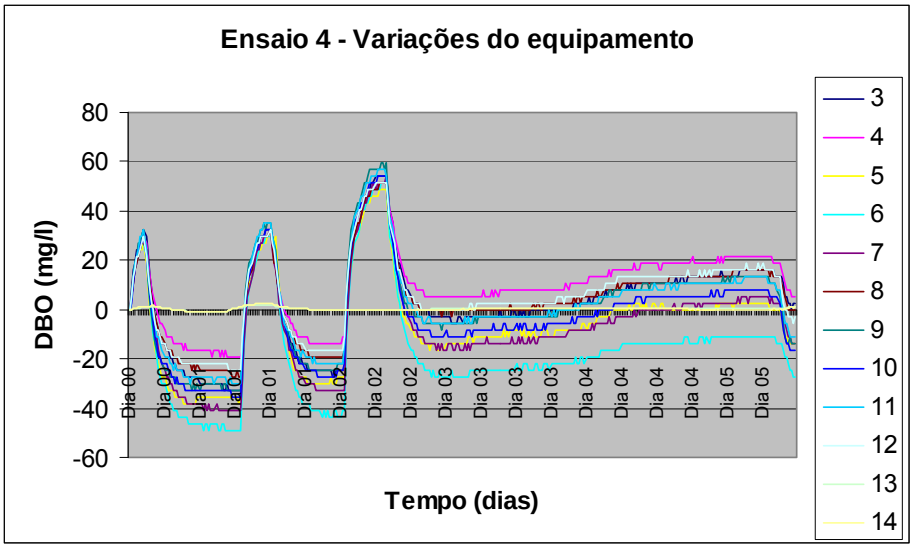
DBO
(mg/l)

Ensaio 3: Variações do Equipamento – amostragem em 2h



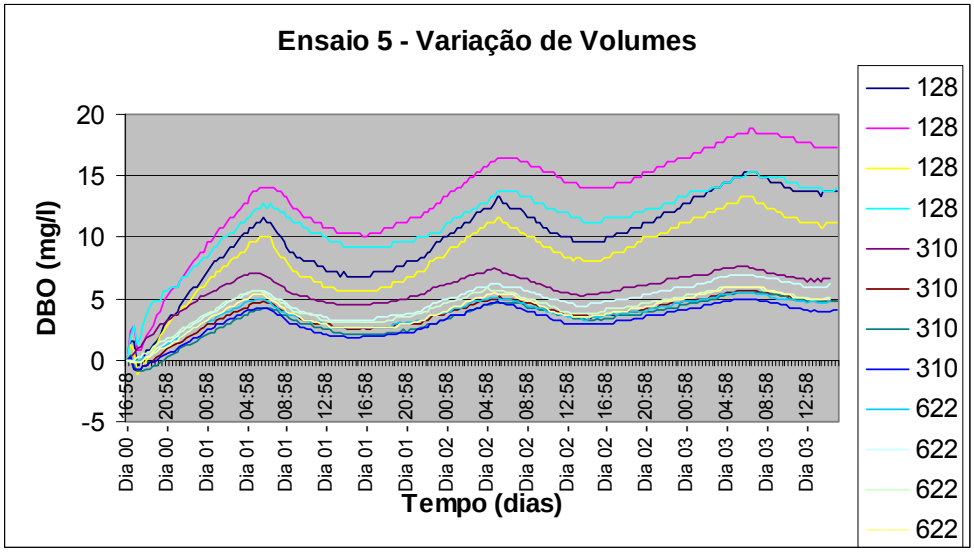
Comentários:
- Tentou-se realizar um teste com duração menos extensa, porém o tempo de amostragem de apenas 2h foi insuficiente para as condições ensaiadas, onde a variação de temperatura teve maior interferência

Ensaio 4: Variações do Equipamento – solução sem nutrientes



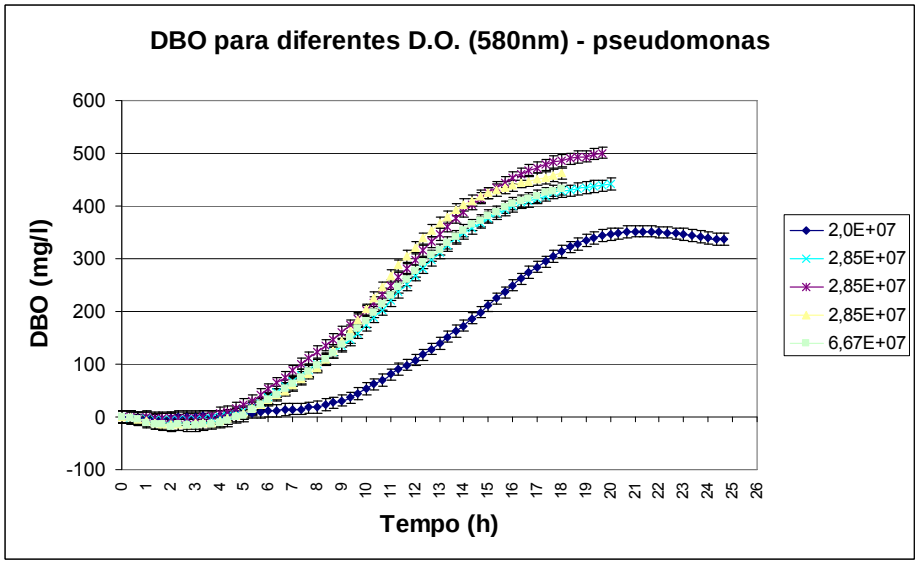
Comentários:
- Novamente, outra sala com controle de temperatura por ar condicionado foi insuficiente para a estabilização das leituras. Os próximos testes deverão contar com controle mais eficaz de temperatura.

Ensaio 5: Variação de volumes



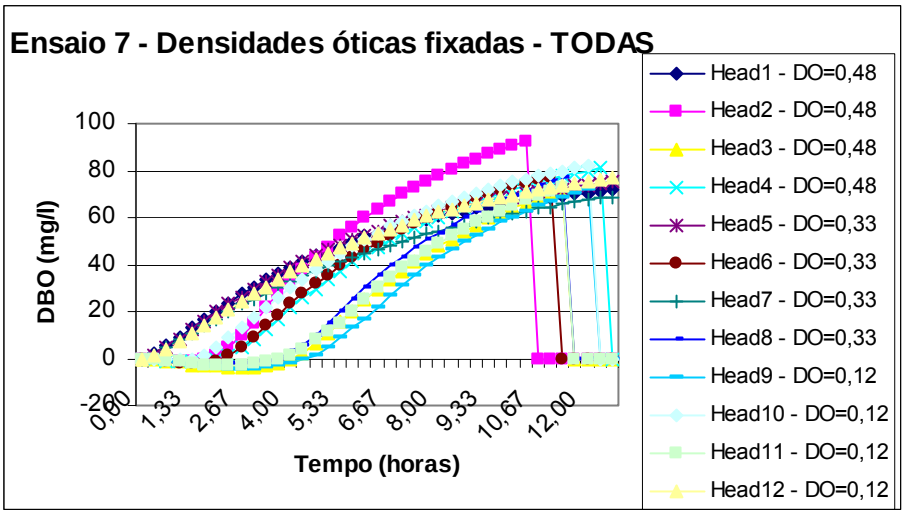
Comentários:
- Observa-se que quanto menor o volume ensaiado, maior a sensibilidade de detecção do equipamento
- Os próximos testes serão realizados sempre em frascos de 300ml

Ensaio 6: Variação da concentração de células – em TSB



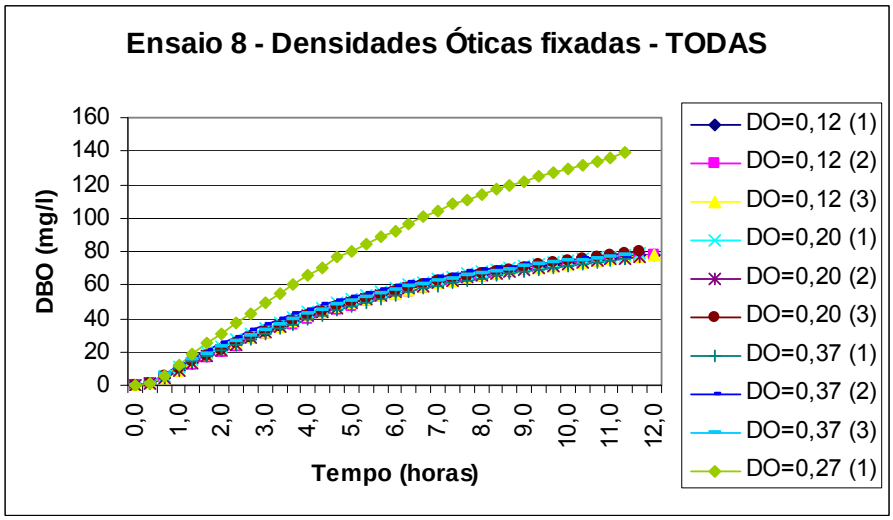
Comentários:
- Considerou-se proporcional a relação entre o aumento da turvação nas amostras (medida por densidade ótica, DO) e o aumento do crescimento microbiano nas amostras.
- O controle de temperatura feito em armário climatizado é o ideal
- A fase lag do crescimento microbiano ainda é muito extensa
- Os resultados já são confiáveis e relevantes
- Próximos passos: incubar os microorganismos em solução menos nutritiva

Ensaio 7: Variação da concentração de células – inoculação de Pseudomonas a DOs pré-definidas



Comentários:
- Fase lag ainda muito extensa, resultados já bastante confiáveis.
- Próximos passos: Repetir o ensaio com 100% do volume do frasco em fase log

Ensaio 8: Variação da concentração de células – Diferentes DOs em cada frasco



Comentários:
- Limitação do crescimento devido ao grande número de células

4. Conclusões

Os resultados obtidos nos testes com o respirâmetro *Oxitop Control System* permitiram validar e verificar os fatores causadores de erro, formas de controle de eficiência e metodologia adequada para sua utilização.

Os resultados destas experiências geraram dois documentos, onde estão apresentadas todas as conclusões advindas destes estudos:

- *ORISTANIO, B.S. Protocolo de uso do Oxitop (Respirâmetro). Agosto, 2006. ICB-USP.*

ORISTANIO, B.S. Manual de uso do Oxitop para o laboratório de Microbiologia Ambiental. Agosto, 2006. ICB-USP.

Anexo 9- Protocolo de uso do respirâmetro Oxitop

Protocolo de uso do OxiTop (Respirâmetro)

Utilizado para avaliar taxa de respiração em cultura de células e seu crescimento biológico. Os valores de leitura do equipamento são representados em DBO (mg/l) que, neste equipamento, é um valor proporcional à pressão desenvolvida no interior dos frascos de medição, causada pelo consumo de gases no interior do frasco devido ao crescimento biológico.

Referências

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Protocolo 5210D. (1998) , 20th ed.APHA.Washington DC.

- *Operating Manual: Sistem Oxitop Control* . (1997). WTW, Germany.
- Manual de uso do Oxitop para o laboratório de Microbiologia Ambiental-ICB/USP. (2006). Bruna de Sandre Oristanio.
- Achat Help – Ajuda ao software de comunicação entre o Controller e o computador.(2006). Bruna de Sandre Oristanio.

Material

- 12 schotts 300ml (sem o plástico de vedação na rosca do gargalo)
- 12 cabeças de medição
- 12 roscas de vedação de schott (vermelhas perfuradas)
- 12 suportes para pastilhas de NaOH
- 12 borrachas de vedação de pastilhas de NaOH (preta, cilíndrica e perfurada)
- 12 barras magnéticas (“peixinhos”)
- Controller (controle remoto do Oxitop)
- 1 misturador magnético para 12 frascos (Stirrer, da Oxitop)
- 1 armário climatizado
- 1 balança analítica
- 1 espátula
- 1 proveta volumétrica
- Pastilhas de NaOH
- Inibidor de Nitrificação (Standard Methods)

Procedimentos

- Adicionar 1 ponta de espátula de pastilhas de NaOH em cada suporte para pastilha, e rosqueá-lo já com a borracha de vedação em seu interior. Rosquear o suporte de NaOH com a cabeça de medição, colocando entre eles uma rosca de vedação.
- Preparar o Controller, clicando em GLP/Tools (botão 4) -> Settings e atualizando as seguintes informações do local de ensaio:
    - Operation Mode: BOD Special
    - Measuring time: tempo de duração do ensaio. Para ensaio de poucas horas recomenda-se selecionar a opção Measuring Time para 24h ou mais.
    - High: altitude acima do nível do mar;
    - Air Pressure: pressão atmosférica;
    - Temperature: temperatura de incubação no armário climatizado
- Ainda no Controller, selecionar o botão de transmissão de dados (botão 6) ->

Start Sample

- Selecionar a opção Measuring Range
- Bottle: volume total do frasco (medir colocando água até o limite do gargalo).
- Filling Vol.: volume de amostra ensaiada, em ml.
- ID Number: utilize esta opção para facilitar a associação do ID das amostras aos resultados finais

- No frasco Schott, adicione o volume pré-determinado da amostra a ser ensaiada, uma barra magnética e o inibidor de nitrificação, quando necessário. Rosqueie firmemente a rosca de vedação (já acoplada ao suporte de NaOH).
- No Controller, clique em "Start" e aproxime o controle remoto a cerca de 5cm da cabeça de medição a ser iniciada. Caso tenha feito mais de uma cópia de um mesmo ensaio, é possível iniciar estas amostras em série. Aguarde o som de "bip" e verifique a mensagem na tela confirmando o início da primeira amostra, antes de aproximar das próximas cabeças, uma após a outra.
- Acondicionar a amostra no armário climatizado, sobre o stirrer, até o final do experimento.

Análise de dados (Software ACHAT OC)

- Para obter valores parciais durante a experiência, clique no botão de transmissão de dados (botão 6) -> Call up all data. Aponte o Controller, no máximo a 1 metro de distância, para as cabeças iniciadas, e todos os dados atualizados serão passados para o controle remoto. A tela do controle remoto indica quantas cabeças de medição passaram seus dados ao controle e quantas estão em andamento.
- Utilize o cabo RS232 e o software Achat OC para passar os dados ao computador.
- Conecte o cabo ao controller e à porta serial do computador. Ligue o controller e abra o software Achat OC.
- No software, clique em "Fetch Sample List" e aguarde o download completo da lista de dados disponíveis no controller.
- Clique duas vezes sobre uma das linhas da lista para abrir a tela de "Measuring Data". Esta tela exibe todos os dados de uma cabeça de medição, ou de várias cabeças que tenham sido iniciadas com os mesmos parâmetros e no mesmo processo de "start" em série.
- Clique no comando "Copy to Clipboard" para copiar todos os dados da tabela. Com esta opção é possível colar estes valores para manipulação em outro software (como uma planilha Excel).

Agosto/ 2006
Bruna de Sandre Oristanio
oristaniobruna@yahoo.com

Anexo 10- Manual de uso do OxiTop para o laboratório de Microbiologia Ambiental – ICB/USP

Manual de uso do OxiTop para o laboratório de Microbiologia Ambiental – ICB/USP

System OxiTop Control
OxiTop® OC110 Controller + OxiTop®-C Measuring Heads

Para que serve?
De acordo com o manual do fabricante:
Medir DBOx
Avaliação de biodegradabilidade
Avaliação de respiração e toxicidade em solo, lodo, esgoto e sedimentos
Avaliação de taxa de respiração em cultura de células
Crescimento microbiológico e exames de stress
Medida de processos de degradação anaeróbica (avaliação de biogás)

Como mede?

O equipamento mede pressão. Trata-se de um método respirométrico. Se houver consumo de oxigênio no interior do frasco lacrado, será desenvolvida uma pressão negativa. Se algum gás for liberado, será desenvolvida uma pressão positiva.

O Oxitop utiliza a seguinte fórmula:

$$BOD = \frac{M(O_2)}{R \times T_m} \times \left(\frac{V_t - V_l}{V_l} \alpha \frac{T_m}{T_0} \right) \times \Delta p(O_2)$$

$M(O_2)$ - Peso molecular (32000 mg/mol)
R - Constante dos gases (83.144 l×mbar/mol×K)
T_0 - Temperatura de referência (273.15 K)
T_m - Temperatura da amostragem
V_t - Volume nominal do frasco (em ml)
V_l - Volume da amostra (em ml)
α - Coeficiente de absorção de Bunsen (0.03103)
$\Delta p(O_2)$ - Diferença da pressão parcial de Oxigênio (mbar)

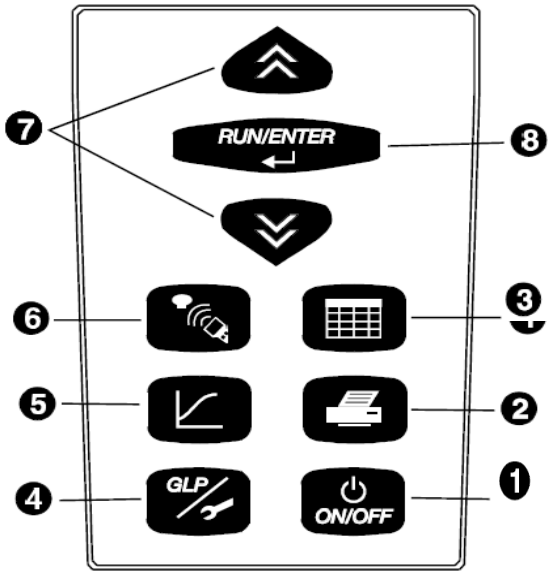
Manipulação dos dados

Os dados são medidos e ficam armazenados nas "cabeças de medição" (Measuring Heads). Utiliza-se o "controle remoto" (Controller) para se coletar e visualizar estes dados. No controller é possível visualizar gráficos e avaliações estatísticas dos dados amostrados.
É possível também enviar os dados para um PC, através de uma interface RS232, utilizando-se o software Achat OC.

Modos de operação:

Modo de Operação	***Routine BOD***	***Standard BOD***	***Special BOD***	***Pressure***
Tempo máximo de medição	0,5h até 99 dias			
Volume do frasco	7 valores pré-fixados a escolher	7 valores pré-fixados a escolher	50ml a 9.999ml	--
Volume de amostragem	7 valores pré-fixados a escolher	7 valores pré-fixados a escolher	10ml até (Volume do frasco – 10ml)	--
AutoTemp	ON	ON/OFF	ON/OFF	OFF
GLP	OFF	ON/OFF	ON/OFF	ON/OFF
Altitude (m)	500	500	-698 a 5572	--
Temperatura da incubação (ºC)	20	20	5 a 40	--
Pressão (hPa)	954	954	500 a 1100	--
Pressão Limite (hPa)	--	--	--	50 a 150
Diluição	0	0	0 - 99	--
Intervalo de medição	A cada 20 minutos	A cada 20 minutos	A cada 20 minutos	Grava apenas 10 medidas

Operação



1 – Liga/ Desliga
2 – Imprimir através de interface IV (infra-vermelho)
3 – Gerenciamento de amostras Lista de amostragens, leitura de dados individuais de "cabeças de medição" ou de amostras, exibir "cabeças de medição" ou exibir amostras
4 – GLP / Tools Exibir ou alterar configurações, exibir "cabeças de medição" disponíveis, realizar testes ou manutenção
5 – Exibição gráfica ou numérica de dados medidos
6 – Comunicação com "cabeças de medição"
7 – Seleção de opções
8 – Confirmação de opções

MENUS e suas FUNÇÕES:

4 - GLP/Tools:
Show free Exibe cabeças de medição disponíveis para medir novas amostras. Selecione esta opção -> tecle ENTER -> aponte o Controller para as cabeças de medição -> as cabeças disponíveis piscarão por 5 segundos

Show settings Exibe configurações atuais. Aqui é possível modificar os seguintes parâmetros:

GLP: (Good Laboratory Practice)
ON: Utilizado para fazer calibrações. São registrados os intervalos e as medidas de calibração realizadas. Neste período, fica bloqueado o início de novas medições.
AutoTemp:
OFF: as medições são iniciadas imediatamente
ON: as medições são iniciadas após a estabilização da temperatura da amostra, conforme a tabela. Neste caso, o erro obtido será inferior a 1%.

Limit pressure: Δp limite, a partir da qual o aparelho exibirá as medições realizadas. Não exibe Δp inferiores à definida (ou superiores? O manual não é claro, opção não foi testada)

Check

Show (finished/all)

Exibe cabeças de medição: concluídas ou todas.

info (with report printout)

Selecione esta opção -> aproxime o controller a 5 cm da cabeça de medição desejada. Você poderá visualizar as informações:

-Serial number; battery status; next calibration date (quando GLP=ON); Status (free/used/defective);

-No caso de Status=USED, ainda exibe: Start date; Final date; sample number; type and range of measurement

Controller info (with report printout)

Exibe os dados do Controller

Cal test

Teste de vedação das cabeças de medição. É necessário possuir o WTW test resource, OxiTop® PM, (WTW order number 209 333).

Pneumatic test

Teste de precisão de medidas das cabeças de medição. É necessário possuir o pneumatic test resource, OxiTop® PT (WTW order number 209 334).

Maintenance

Erase finished samples (Apaga medições selecionadas no Controller)

Reset/release (Reseta as cabeças de medição)

Restore data (Se os dados forem perdidos, essa função permite atualizar no Controller a informação de cada uma das cabeças de medição)

Experimentos realizados para validação

Diversos testes foram realizados, com o objetivo de analisar a influência dos seguintes fatores nos valores de leitura do equipamento:

- temperatura de incubação (Tm);
- volume amostrado (Vl) ideal;
- volume do frasco (Vt) ideal;
- agitação das amostras;
- sensibilidade da leitura de equipamento de acordo com a quantidade de células encubadas (valores máximos e mínimos permitidos);
- acurácia do equipamento (desvio de leitura em duplicatas de uma mesma amostra);
- tempo de leitura do equipamento (tempo de incubação).

Segue abaixo uma tabela resumo de cada um dos ensaios realizados.

Tabela: Condições de ensaio

Ensaio	**Tipo de amostras**	**Volumes amostrados**	**Objetivo**	**Resultados**
Variações do Equipamento	Solução sem nutrientes	Vl = 100ml Vt = 304ml Tempo= 5 dias	Acurácia das cabeças de medição	Desvio padrão médio de x% do fundo de escala.
Variação de volumes	Água da raia	Vl=100, 280, 560ml Vt=128, 320, 622ml Tempo= 5 dias	Sensibilidade do fundo de escala	Desvio padrão médio de 5% do fundo de escala para Vt=300ml e de mais de 10% para Vt=500ml. Utilizar Vt=300ml e Vl de acordo com o range necessário.
Variação de concentraçõe s	Água da raia, inóculo, branco e TSB	Vl = 100ml Vt = 304ml Tempo= 5 dias	Valores máximos e mínimos de leitura	Baixa concentração de nutrientes ou baixa concentração de células não apresentam leituras significativas.
Com e sem agitação	Água da raia	Vl = 100ml Vt = 300ml Tempo= 5 dias	Relevância da agitação	Confirmada a necessidade de agitação das amostras.
Variação de temperatura de incubação	Água da raia	Vl = 100ml Vt = 300ml Tempo= 5 dias	Influência da temperatura na amostragem	Variações maiores do que 2ºC na temperatura de incubação interferem na correta leitura do equipamento
Variação de Densidades óticas	DOs: 0,0; 0,2; 0,4; 0,9 e 0,18	Vl = 220ml Vt = 308ml	Definir valores máximos e mínimos de leitura	Não é possível distinguir as curvas de cada uma das DOs. Valores muito próximos.
Variação de Densidades óticas	DO = 0,12; 0,20 e 0,37	Vl = 220ml Vt = 308ml	Definir valores máximos e mínimos de leitura	Definida curva ideal de medição. Para pseudomonas, leituras adequadas apenas entre $0,01 < DO < 0,10$

Conclusões e comentários sobre o método respirométrico com o *Oxitop System*:

Interferências no método que alteram os resultados: variação da temperatura de incubação, montagem inadequada do experimento, agitação de amostras, volume ensaiado (fundo de escala), quantidade muito baixa ou muito alta de nutrientes ou células da amostra.

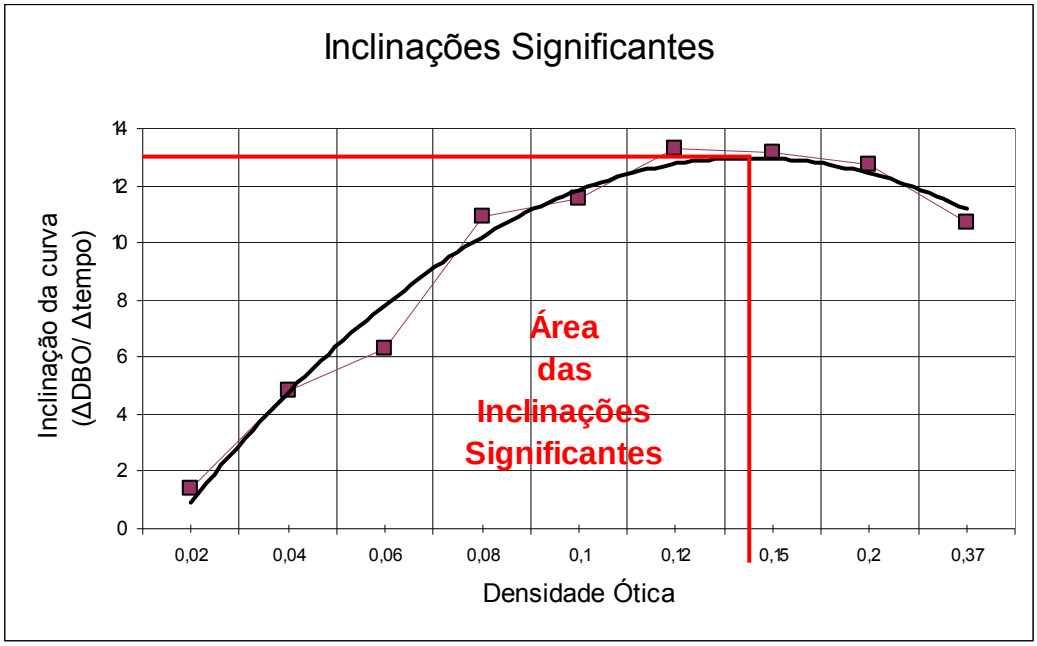
Valor final da DBO é obtido à partir de muitas inferências:

Microorganismos consomem O_2 =>
Gera ΔP no interior do Schott =>
Oxitop mede ΔP baseado na Pressão atmosférica fixa, informada ao equipamento =>
Oxitop estima volume inicial de O_2 =>
Oxitop estima consumo de O_2 =>
Oxitop multiplica ΔP por uma constante "k", obtendo o valor de DBO
K (T_{ensaio}, $P_{barométrica}$, Altitude do ensaio, Vol. amostrado, Vol. recipiente, R, M, α)

Ensaio para validação de concentração máxima e mínima de células - Procedimento

1 – Inocular Pseudomonas em TSB
2 – Acompanhar crescimento microbiano até o valor de Densidade Ótica (DO) de 0,8.
3 – Centrifugar a amostra e lavar duas vezes com solução tampão:
Solução tampão: água destilada + 10mM PO4 e pH=7,0.
4 – Ressuspender em solução tampão nos valores de densidades óticas variando de 0,01 a 0,10.
5 – Montar experimento do oxitop com triplicadas de cada um dos valores de DO, adicionando 1g/l de TSB em cada frasco.
6 – Traçar o gráfico de $\Delta p/\Delta t$ X DO ou quantidade de células.

Com este experimento foi possível obter o gráfico indicativo de limite máximo e mínimo de concentração de células para os quais o equipamento Oxitop retorna valores significantes.



Agosto/ 2006
Bruna de Sandre Oristanio
oristaniobruna@yahoo.com

Anexo 11 - Determinação da acurácia e precisão dos equipamentos na avaliação da eficiência dos pré-tratamentos (pHmetro, Turbidimetro, Condutivímetro e Colorímetro).

1. Objetivo

A análise dos equipamentos que serão utilizados para medir a qualidade da água do sistema de pré-tratamento em desenvolvimento é importante para assegura uma confiabilidade necessária nos dados obtidos que serão avaliados posteriormente. A descrição dos métodos operacionais de cara aparelho e o método de calibragem destes será descrito a seguir, sendo essenciais para garantir a precisão dos dados coletados.

2. Turbidímetro

2.1. Introdução

A turbidez é causada por matérias sólidas em suspensão, ela é medida através do turbidímetro, comparando-se o espalhamento de um feixe de luz ao passar pela amostra com o espalhamento de um feixe de igual intensidade ao passar por uma suspensão padrão. Quanto maior o espalhamento maior será a turbidez.

A turbidez é medida pelo método nefelométrico, um equipamento dotado com uma fonte de luz (filamento de tungstênio), que incide na amostra, e um detector fotoelétrico capaz de medir a luz que é dispersa em um ângulo de 90^0 em relação à luz incidente. A turbidez assim medida é fornecida em unidades nefelométricas de turbidez (UNT).

Aparelho da marca PoliControl, modelo AP-2000iR. O aparelho possui faixa de leitura de 0 a 9,99 ou de 0 a 99,99 ou de 0 a 1000 (NTU), a seleção da faixa de leitura é feita automaticamente. Com precisão de ±2% até 100 NTU e de ±3% acima de 100 NTU. A leitura é feita automaticamente a cada 3 segundos. Os tubos de amostra possuem 20 mL (cubeta redonda).

2.2. Operação do turbidímetro

Aparatos utilizados:
-Turbidímetro AP-200 iR PoliControl;
-Amostras padrão: 0,02 NTU, 10,0 NTU, 100 NTU, 1000 NTU;
-Lenços de papel;
-Frascos para análise das amostras (cubetas);

- Conectar o turbidímetro a tomada (110 volts) e apertar a tecla “Liga”.
- Selecionar a unidade de leitura da turbidez. Caso a unidade de leitura que estiver aparecendo no visor for EBC, apertar rapidamente a tecla “Cal” para mudá-la para NTU, e vice-versa.
- A calibração do aparelho deve ser feita sempre que o aparelho for ligado. Ao lidarmos com amostras com baixa turbidez, é aconselhável a utilização apenas das amostras padrão de 0,02 NTU, 10 NTU e 100 NTU, de modo a obter uma curva de calibração coerente ao intervalo que será amostrado.
- Pegar a amostra padrão de 0,02 NTU. Segurar o frasco evitando tocar na parte de vidro. Limpa-lo de modo suave, utilizando um lenço de papel. Introduzir a amostra no turbidímetro de modo que o ponto acima do “C” do frasco coincida com a marca (risco) assinalada no aparelho. Apertar a tecla “Cal” por 3 segundos. No visor surgirá a palavra “calibrar”. Ajuste a leitura para o valor correto (0,02 NTU) utilizando as setas pra cima ou para baixo. Pressione novamente a tecla “Cal” por 3

segundos. Surgirá temporariamente no visor “Gravar calibração”. Aguarde 5 segundos, o aviso irá desaparecer, a calibração esta concluída.

- Para as outras amostras padrão, o procedimento de calibração é análogo. Os outros padrões devem ser introduzidos conforme ordem crescente de turbidez.
- Terminada a calibração, completar o frasco de análise com a amostra e fechá-lo.
- Limpar suavemente o frasco com um lenço de papel.
- Introduzi-lo no turbidímetro (de forma análoga à das amostras padrão) e aguardar a leitura.
- Para desligar o aparelho basta desconectá-lo da tomada.

2.3. Informações importantes para medição

As amostras devem ser coletadas em um recipiente de vidro ou polietileno limpo.
Para se obter melhores resultados, a amostra deve ser analisada imediatamente após a coleta.
Tubos de amostra sujos, arranhados ou lascados podem causar resultados alterados. Tomar cuidado no manuseio, de modo a garantir uma superfície nítida e limpa da cubeta.
Antes de proceder à leitura de turbidez a amostra deve ser gentilmente misturada. Tome cuidado para não produzir bolhas de ar; elas provocam leituras de turbidez indesejáveis. Não se pode remover bolhas deixando a amostra parada por muito tempo, pois durante este período partículas podem sedimentar e a temperatura pode ser alterada.
Vibrações podem aumentar a dispersão de luz e, por conseqüência, provocar leituras de turbidez não desejáveis. O turbidímetro deve ser colocado sobre uma bancada de superfície firme.
Após terminar o manuseio e o preparo da amostra, remova as marcas de dedos no tubo de amostra com um pano seco e limpo antes de inserí-lo na câmara do turbidímetro.

3. pH-metro

3.1. Introdução

O pH é uma característica de todas as substâncias, determinado pela concentração de íons de Hidrogênio (H^+). É determinado pela concentração de íons de hidrogênio.

A medição do pH é feita pelo o método eletrométrico, o princípio básico da medição por este método é a determinação da atividade dos íons de hidrogênio utilizando uma medida potenciométrica com eletrodos padrões de hidrogênio e um eletrodo de referência.

Os conjuntos de eletrodos de vidro permitem somente medições relativas a pH. Além disso, seus potenciais estão sujeitos a terem pequenos desvios com relação a valores ideais. Portanto, é necessário calibrá-los com soluções tampão de valores de pH conhecidos, o que fará coincidir a indicação de pH do aparelho com os respectivos eletrodos. Para fins de controle e compensação do desvio, recomendamos aferi-los em intervalos de tempo regulares.

3.2. Operação do pH-metro

Aparatos utilizados:
-pHmetro microprocessado QUIMIS;
-Lenços de papel;
-Pisseta com água destilada;
-2 Soluções padrão (buffers de calibração) ex.: 6,86 e 4,01;

Conectar ao aparelho o sensor de temperatura assim como o eletrodo de pH. Retirar o envoltório azul de proteção do eletrodo de pH e abaixar o "anel" esbranquiçado deste até que apareça um orifício redondo no vidro do eletrodo. Fazer estes passos com cautela.
Verificar a voltagem demarcada do pHmetro, conectar o equipamento à tomada, e apertar a tecla "Liga/Desliga" para ligar o aparelho.
Aperte a tecla "Sel" para mover o selecionador digital e escolha "Outros" no visor digital, apertando "Enter". Em seguida para efetuar a calibração, na próxima tela selecione "Cal" e tecle "Enter"
Lavar o eletrodo de pH e o sensor de temperatura com água destilada, secando-os suavemente com um lenço de papel.
Pegar o primeiro buffer de calibração (ex. pH 6,86). Mergulhar o eletrodo de pH e o sensor de temperatura no frasco que contém o buffer, apertar a tecla "Enter" e aguardar. Em seguida, será solicitada a escolha do segundo buffer de calibração.
Lavar o eletrodo de pH e o sensor de temperatura com água destilada, secando-os suavemente com um lenço de papel.
Pegar o segundo buffer de calibração (ex. pH 4,01). Mergulhar o eletrodo de pH e o sensor de temperatura no frasco que contém o buffer, apertar a tecla "Enter" e aguardar. Após a segunda calibração ter sido aceita, aperta "Set".
Lavar o eletrodo de pH e o sensor de temperatura com água destilada, secando-os suavemente com um lenço de papel.
Para fazer a medição do pH de uma amostra, mergulhe o eletrodo de pH e o sensor de temperatura nesta. Utilizando a tecla "Sel" selecione pH e tecle "Enter".
Terminada a análise, lavar o eletrodo de pH e o sensor de temperatura com água destilada, secando-os suavemente com um lenço de papel.
Aperte a tecla "Liga/Desliga" para desligar o aparelho.
Recolocar o envoltório azul de proteção do eletrodo de pH e levantar o anel esbranquiçado deste até que o orifício redondo no vidro do eletrodo fique coberto. Fazer estes passos com cautela.

4. Condutivímetro

4.1. Introdução

Condutividade é a medida da capacidade de uma solução aquosa de conduzir corrente elétrica. Esta capacidade depende da presença de íons, da concentração, da mobilidade e a temperatura de medição.

4.2. Operação do condutivímetro

Aparatos utilizados:
-Solução padrão de condutividade 1413uS à 25^{o}C;
-Lenços de papel;
-Béqueres;
-Pisseta com água destilada;
-Condutivímetro INL-30;

- Verificar a voltagem do equipamento e conectá-lo a tomada.
- Ligar o aparelho (chavinha atrás deste prateada).
- Lavar o eletrodo de condutividade com água destilada, secando-o suavemente com um lenço de papel.
- Mergulhar o eletrodo na solução padrão de condutividade (1413 uS à 25^{o}C). A escala apropriada é 2 mS. Selecionar temperatura de 25^{o}C.
- Efetuar a calibração rotacionando o botão "célula", até ser atingido o valor de 1413 uS.
- Lavar o eletrodo de condutividade com água destilada, secando-o suavemente com um lenço de papel.
- Para fazer a medição da condutividade de uma amostra, mergulhe o eletrodo de condutividade nesta. Escolha a escala apropriada e efetue a leitura.
- Terminadas as análises, lavar o eletrodo de condutividade com água destilada.
- Desligar o aparelho. Deixar o eletrodo imerso em béquer com água destilada.

5.1 Colorímetro

5.1. Introdução

A cor de uma amostra de água está associada ao grau de redução de intensidade que a luz sofre ao atravessá-la (e esta redução dá-se por absorção de parte da radiação eletromagnética), devido à presença de sólidos dissolvidos, principalmente material em estado coloidal orgânico e inorgânico.

5.2. Calibração do aparelho

- Pressione a tecla <LIGA> até a inicialização do equipamento. Aguarde 5 minutos para sua estabilização.
- Limpe a cubeta com um papel fino e absorvente.
- Insira uma cubeta com a reação de branco (água deionizada), alinhando a marca " | " para frente na marcação indicativa.
- Tecle <LIGA> para fazer a leitura.
- Pressione a tecla <CAL> até que o display indique "calibrar" e na seqüência "Cal Zero" e "<Cal> F. Escala".
- Pressione a tecla seta para cima até o display indicar "Memorizando Zero". Em seguida aparecerá "0,00 mg/L". Retire a cubeta.
- Insira a cubeta com um padrão de cor conhecido de 10, 100 ou 500 unidades de cor. Feche a tampa. Pressione a tecla <LIGA> para fazer a leitura deste padrão.
- Pressione a tecla <CAL> até que o display indique "Cal Zero" e "<Cal> F. Escala".
- Tecle "<Cal> F. Escala" e o display irá indicar o valor de padrões, em seguida, pressionando as teclas seta para cima e para baixo, ajuste para 10, 100 ou 500 uC.

- Pressione a tecla <CAL> até que o display indique “Gravar Cal” para que o equipamento memorize o valor. Repita os passos de 7 a 10 para os dois outros padrões.

5.3. Operação do colorímetro

Rinse a cubeta com a amostra.
Feche e limpe a cubeta com papel fino e absorvente (segurando-a pela tampa).
Introduza a cubeta na célula de leitura, alinhando a marcação com o traço indicativo na borda da câmara de luz. Feche a tampa.
Pressione a tecla <LIGA> para que seja efetuada a leitura.
Para desligar pressione a tecla <LIGA> até que o display indique “Desligar”. Tempo aproximado de 5 segundos.

6. Experiência I - CIRRA (31/05/2006)

Para os testes, foi coletado uma amostra de 2L de água da raia da cidade universitária, e o tempo de coleta e medição não ultrapassou o período de 2 horas. A

Cor (uC)	Turbidez (NTU)	Condutividade (uS)	pH (20,5^{O}C)
78	23,5	105,2	7,79
81	25,1	104,1	7,8
76	21,2	102,7	7,8
80	24,2	106,3	7,81
79	20,1	101,8	7,8
78	24,4	101,3	7,79
78	23,9	106,8	7,81
79	23,2	103,6	7,79
80	23,8	105,2	7,81
80	23,8	103,2	7,8
79	21,9	100,8	7,82
76	22,6	102,9	7,83
78	24,1	103,4	7,83
79	23,9	100,8	7,82
79	22,8	104,1	7,81
76	23,7	104,6	7,83
76	21,7	103,2	7,82
78	22,8	102,8	7,82
77	20,8	101,4	7,83
79	22,2	103,3	7,82
78	22,6	102,5	7,82
79	25,6	102,6	7,83
78	21,1	101,5	7,82
81	20,3	103,4	7,83
78	20,7	102,9	7,84
80	24,8	102,7	7,83
79	21,4	103,5	7,84
79	21,5	105,1	7,83
81	25,5	101,2	7,82
81	25	104,7	7,82
79	23,2	101,1	7,84
79	23	102	7,81
79	22,8	102,9	7,84
80	23,6	103,1	7,85
78	21,9	102,7	7,84
78	24,6	102,5	7,82
77	22,1	101,3	7,81
80	22,7	102,7	7,83
77	21,1	102,5	7,83
78	22,6	103,4	7,83
1,39	**1,46**	**1,43**	**0,01**
78,63	**22,9**	**103,05**	**7,82**

temperatura média nas análises foi de 20,5 ^{o}C. Dados obtidos:
O desvio padrão é representado pela penúltima linha e a média pela última linha.

7. Experiência II - CIRRA (18/07/2006)

Análise 1

60 mL Amostra
140 mL Água destilada

	Cor (uC)	Turbidez (NTU)	Condutividade (uS)	PH (19^{o}C)
	24	5,45	47,2	6,906
	25	5,74	46,8	6,902
	24	5,57	46	6,895
	24	5,37	45,8	6,888
	24	5,47	46,2	6,893
	24	5,52	44,3	6,881
	24	5,64	44,4	6,877
	23	5,65	45,2	6,902
	24	5,78	45,3	6,900
	24	5,36	46,1	6,893
Desvio Padrão	0,4714	0,1465	0,9440	0,0097
Média	24	5,56	45,73	6,89

Análise 2

100 mL Amostra
100 mL Água destilada

	Cor (uC)	Turbidez (NTU)	Condutividade (uS)	PH (19^{o}C)
	37	10	56	7,110
	38	9,36	56,4	7,114
	38	9,44	55,9	7,117
	36	10,3	55,2	7,114
	36	11,2	55,5	7,091
	37	10	55,6	7,148
	37	10,4	55,3	7,129
	38	8,96	55,8	7,168
	38	10,2	56,2	7,117
	38	9,79	56	7,110
Desvio Padrão	0,8233	0,6295	0,3872	0,0217
Média	37,3	9,97	55,79	7,12

Análise 3

160 mL Amostra
40 mL Água destilada

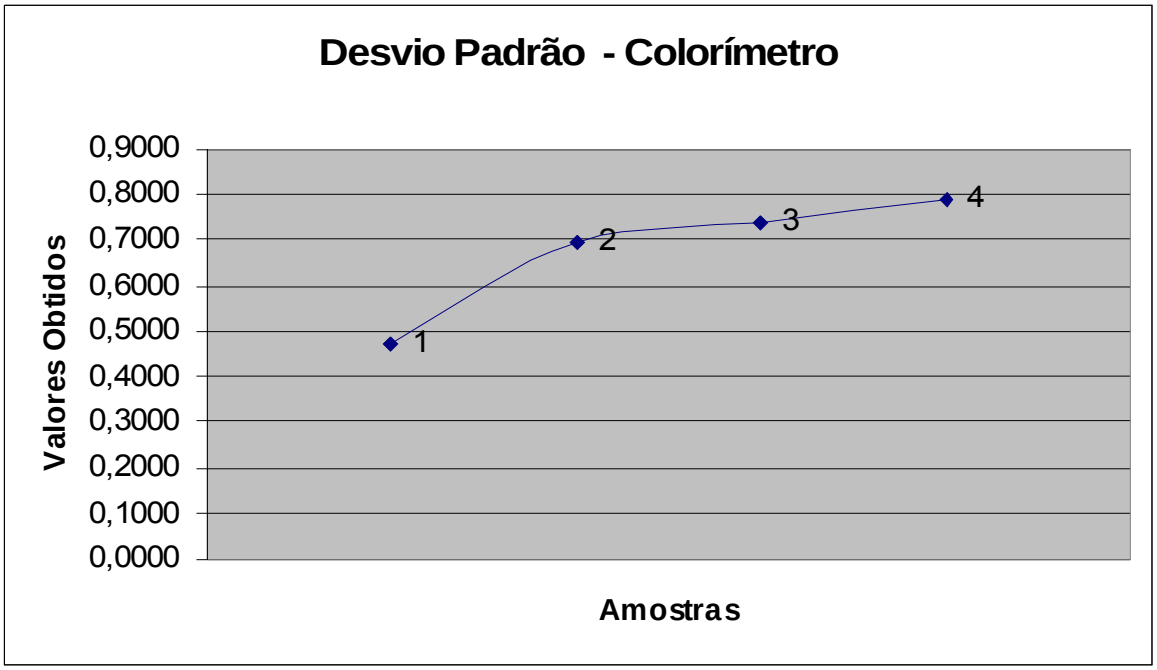
	Cor (uC)	Turbidez (NTU)	Condutividade (uS)	PH (19ºC)
	64	16	78,2	7,618
	63	15,2	78,5	7,588
	63	15,5	76,4	7,581
	64	16,9	77,4	7,605
	64	15,4	77,5	7,601
	65	16,3	77,3	7,599
	65	14,9	77,8	7,594
	63	16	77,6	7,593
	64	15,4	78,2	7,616
	64	15,5	78,6	7,583
Desvio Padrão	0,7379	0,5896	0,6604	0,0124
Média	63,9	15,71	77,75	7,6

Análise 4

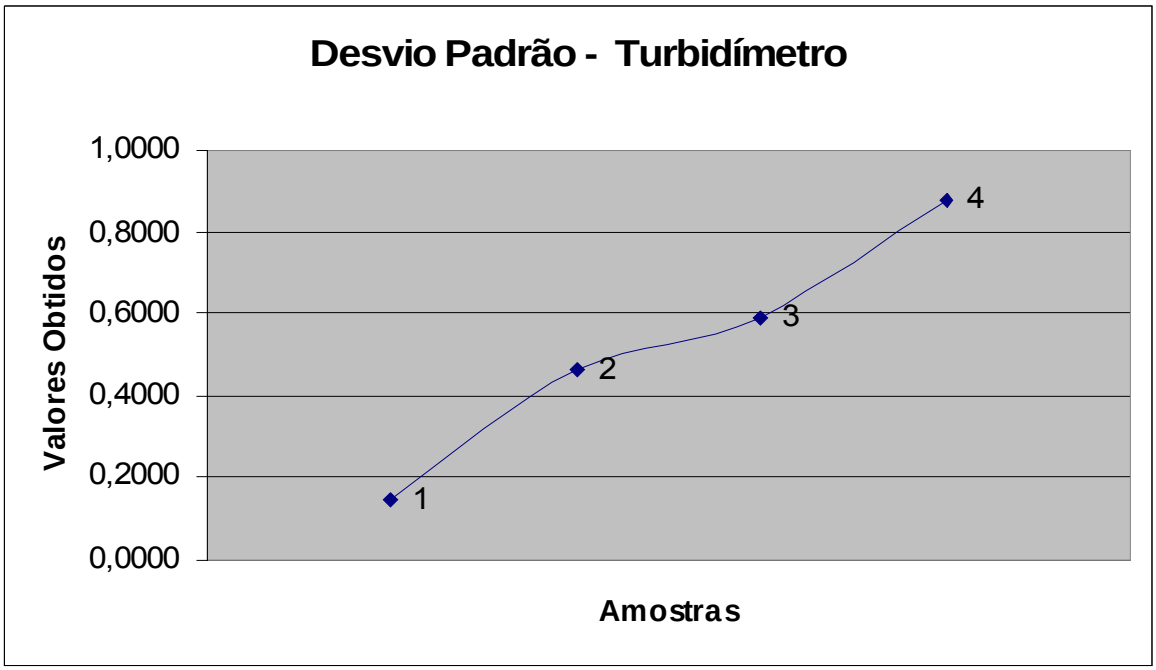
200 mL Amostra
0 mL Água destilada

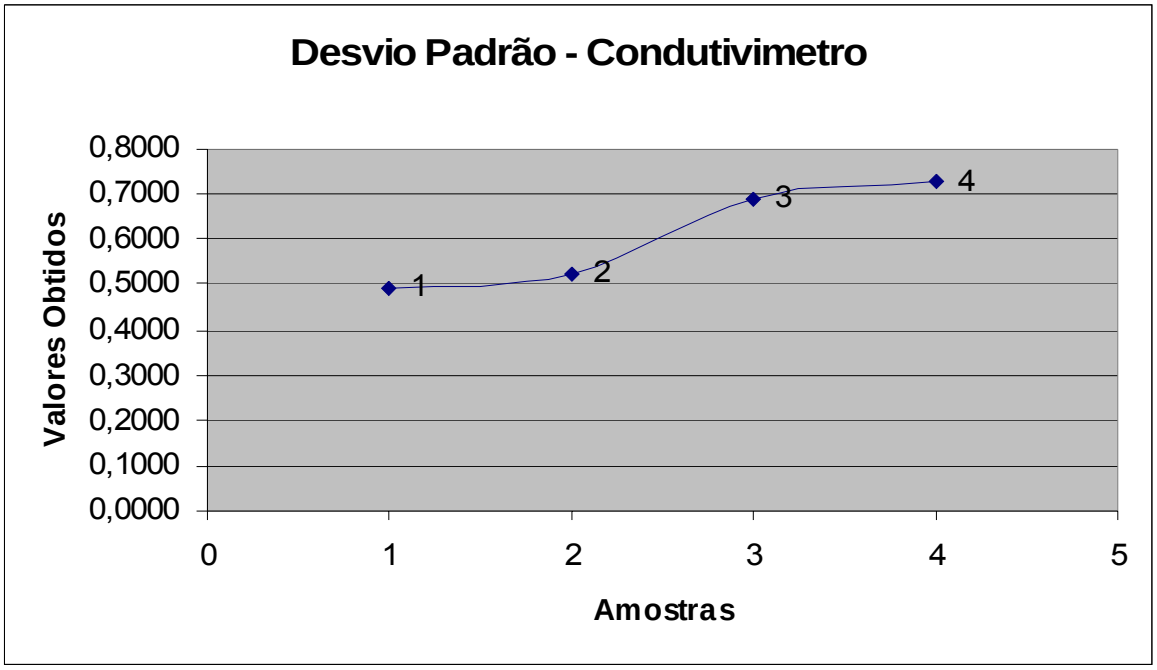
	Cor (uC)	Turbidez (NTU)	Condutividade (uS)	PH (19ºC)
	81	20,5	93,5	7,937
	80	22,7	94,8	7,874
	82	22,7	94,4	7,906
	81	21,2	94,2	7,945
	82	20,8	94,1	7,915
	82	20,7	94,5	7,939
	80	22,6	93,7	7,904
	81	21,1	93,9	7,924
	81	21,5	94,1	7,926
	82	20,8	94	7,911
Desvio Padrão	0,7888	0,8784	0,3824	0,0208
Média	81,2	21,46	94,12	7,92

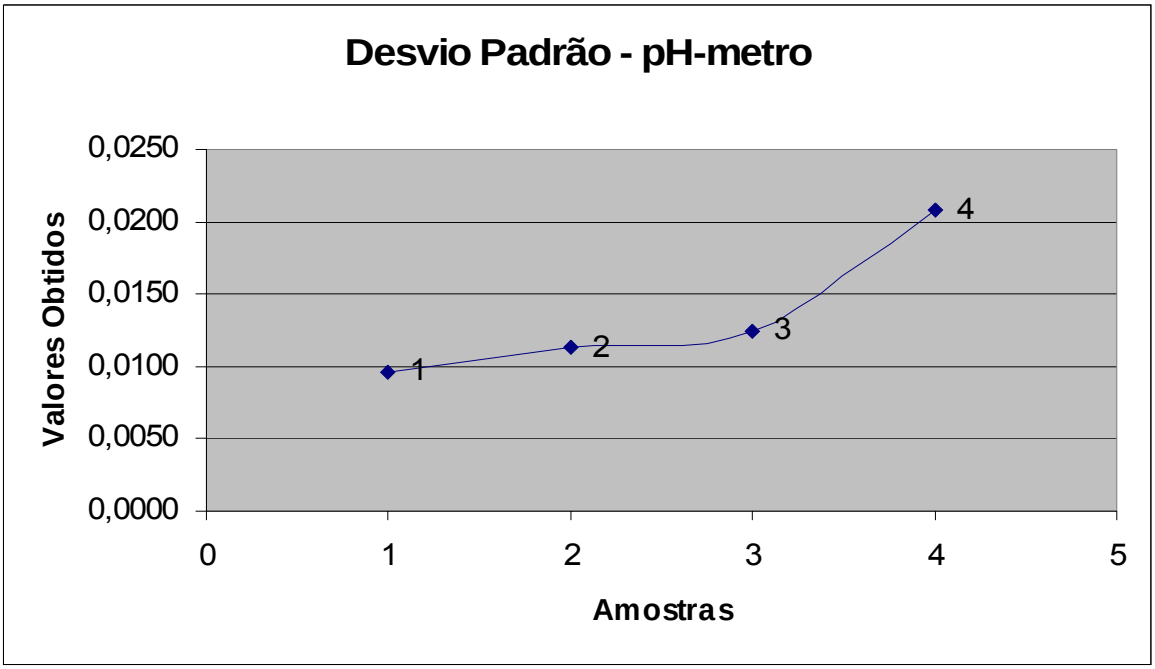
Segue abaixo os gráficos representando o desvio padrão obtido por cada aparelho em suas respectivas análises. Concluindo que os valores obtidos estão de acordo com o grau de diluição da amostra analisada, seguindo um valor proporcional ao



grau de diluição da amostra.




Desvio Padrão - Condutivimetro
Valores Obtidos
0,8000
0,7000
0,6000
0,5000
0,4000
0,3000
0,2000
0,1000
0,0000
0
1
2
3
4
5
Amostras
1
2
3
4


Desvio Padrão - pH-metro
Valores Obtidos
0,0250
0,0200
0,0150
0,0100
0,0050
0,0000
0
1
2
3
4
5
Amostras
1
2
3
4