

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UM
BIORREATOR COM MEMBRANAS AERÓBIO
COM ADIÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ
NO TRATAMENTO DE VINHOTO**

Leidiane Santana Santos

Belo Horizonte

2013

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UM
BIORREATOR COM MEMBRANAS AERÓBIO COM
ADIÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ NO
TRATAMENTO DE VINHOTO**

Leidiane Santana Santos

Leidiane Santana Santos

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UM
BIORREATOR COM MEMBRANAS AERÓBIO COM
ADIÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ NO
TRATAMENTO DE VINHOTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Míriam Cristina Santos Amaral
Moraiva

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2013

S237a Santos, Leidiane Santana
Avaliação do desempenho de um biorreator com membranas aeróbio com
adição de carvão ativado em pó no tratamento de vinhoto [manuscrito] / Leidiane
Santana Santos. – 2013.
xvi, 117 f., enc. : il.

Orientadora: Miriam Cristina Santos Amaral Moraiva.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de
Engenharia.

Bibliografia: f. 108-117.

1. Meio ambiente – Teses. 2. Controle de poluição – Indústria – Teses. 3.
Vinhaça – Teses. I. Moraiva, Miriam Cristina Santos Amaral. II. Universidade Federal
de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 628.5 (043)



FOLHA DE APROVAÇÃO

"Avaliação do Desempenho de um Biorreator com Membranas Aeróbio com Adição de Carvão Ativado em Pó no Tratamento de Vinhoto"

LEIDIANE SANTANA SANTOS

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em SANEAMENTO, MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS, como requisito para obtenção do grau de Mestre em SANEAMENTO, MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS, área de concentração MEIO AMBIENTE.

Aprovada em 07 de maio de 2013, pela banca constituída pelos membros:

Prof(a). Miriam Cristina Santos Amaral Moravia - Orientadora
DESA/UFMG

Prof(a). Lisete Celina Lange
DESA/UFMG

Prof(a). Monica Maria Diniz Leão
DESA/UFMG

Prof(a). Claudio Mudado Silva
DEF-UFV

Belo Horizonte, 07 de maio de 2013.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus por ter me dado forças para continuar na caminhada em busca da conclusão do mestrado, e por não desanimar diante de tantas dificuldades enfrentadas.

À minha família, que mesmo distante fisicamente, foi fundamental para a realização desse trabalho. Aos meus pais, Luiz e Luzia, que sempre me deram muito apoio emocional e motivacional, com ótimos conselhos e palavras acolhedoras, que renovavam minhas forças para continuar buscando meu objetivo. Aos meus irmãos, Weslei e Kátia, que constantemente me davam excelentes toques, mostrando a importância do mestrado e como depois essa conquista me ajudaria a alcançar meus futuros objetivos.

À minha orientadora, Míriam, pelos conhecimentos transmitidos e por ter me dado a oportunidade de trabalhar com membranas, uma vontade antiga.

À Luzia, pelo auxílio durante o período de licença da Míriam, e pela grande ajuda durante o processo seletivo do bolsista de iniciação.

À Dayane, minha aluna de iniciação científica, que muito me ajudou durante toda realização do trabalho e após a conclusão do mesmo. Sempre muito atenciosa, criteriosa e eficiente, tornando as tarefas do dia a dia mais leves e descontraídas. Muito obrigada, por toda sua dedicação, envolvimento com o trabalho e amizade durante esse tempo que trabalhamos juntas.

Ao Fábio e a Laura, que muito me ajudaram durante todo o trabalho. A Laura sempre muito prestativa pronta para desvendar todo aquele mistério, que foram os primeiros dias de operação do BRM, com aquela confusão de mangueiras para todo lado, válvulas para várias coisas, e unidade que nunca queria funcionar direito. Ao Fábio, grande companheiro de tarefas e conversas, muito atencioso e paciente. Quantas foram às vezes que te perguntei sobre diluições que você adotava, o procedimento para fazer determinada análise, sempre te amolando e arrumando umas tarefas extras.

À todos os colegas de laboratório, Larissa, Gabriela, Danusa, Bia, Marco Antônio, Eghon, Rafael, Túlio, Paula, Aline, Cíntia, Mariana, Igor, Aline Morena, Wemerson, Hebert, Felipe Morato, pela convivência, colaboração e compreensão diária durante vários meses.

Aos colegas de mestrado, Sara, Fernanda, Luciana, Carminha, pelos momentos bons, pelas dificuldades enfrentadas e compartilhadas, e pelo companheirismo.

Aos funcionários do DESA, principalmente a Iara, pela disponibilidade e boa vontade em ajudar e resolver diversas dúvidas e problemas.

À banca examinadora, pelas recomendações e contribuições importantes para a versão final da dissertação.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

À Usina Irmãos Malosso pelo fornecimento das amostras de vinhoto.

À PAM Membranas pelo consentimento de bolsa de iniciação científica.

E a todos amigos e familiares, que de alguma forma, seja por palavras de incentivos, sugestões, fizeram parte dessa conquista.

RESUMO

O setor sucroalcooleiro brasileiro possui grande importância social, econômica e ambiental, com geração de empregos, participação no PIB e fabricação de um combustível renovável. Entretanto, é um setor que apresenta elevada geração de efluentes, entre eles o vinhoto, e alta demanda de água nos seus processos produtivos, o que justifica a busca por rotas de tratamento que proporcionem o reuso dos efluentes. O vinhoto apresenta alta carga orgânica e de nutrientes, e grande volume gerado. Desse modo, o desenvolvimento sustentável das indústrias sucroalcooleiras depende de um sistema de tratamento de efluente eficaz. Dentro deste contexto, os biorreatores com membranas (BRM) apresentam-se como uma tecnologia promissora para o tratamento do vinhoto, pois permitem aliar elevadas concentrações de biomassa, pequenos tempos de retenção hidráulica e produção de efluente tratado com elevada qualidade, podendo atender aos padrões de reuso na indústria. O objetivo do presente estudo foi avaliar a eficiência do tratamento do vinhoto empregando sistema de ultrafiltração seguido por BRM aeróbio operando sem e com adição de carvão ativado em pó (CAP). O CAP foi adicionado ao BRM para melhorar as características do efluente tratado e para minimizar a incrustação das membranas, principal obstáculo durante a operação do BRM. O trabalho foi dividido em cinco etapas: na primeira etapa foi realizada a caracterização físico-química do vinhoto bruto, na segunda etapa foi avaliado o pré-tratamento do vinhoto bruto por ultrafiltração para redução da carga orgânica, na terceira etapa operou-se o BRM sem adição de CAP, na quarta etapa foram realizados estudos de adsorção utilizando permeado do BRM com diferentes concentrações de CAP para determinação da concentração a ser utilizada na quinta etapa, que foi a operação do BRM com adição de CAP. O pré-tratamento utilizando membrana de ultrafiltração resultou em eficiência de remoção de 49%, 96%, 40% e 60% para DQO, cor, nitrogênio e fósforo total, respectivamente gerando um concentrado com potencial para ser usado na fertirrigação. A adição do CAP no BRM melhorou a eficiência de remoção de DQO, COT, DBO, cor, nitrogênio e fósforo total. O CAP também contribuiu para reduzir a concentração de SMP (Produtos Microbianos Solúveis) e EPS (Substâncias Poliméricas Extracelulares), porém provocou a quebra dos flocos biológicos e ocasionou aumento da resistência total à filtração. A rota de tratamento proposta para o vinhoto apresentou elevada eficiência de remoção dos poluentes, possibilitando o reuso do efluente na etapa de lavagem da cana de açúcar. A adição do CAP mudou as características do líquido reacional e não proporcionou nenhuma melhoria no processo de incrustação das membranas.

ABSTRACT

The sugarcane sector in Brazil has a great social, economic and environmental importance. It creates jobs contributes to GDP and produces a renewable fuel. However, the alcohol production demands high volume of water and generates high volume of effluent, as well. An important effluent, the vinasse, has a high organic and nutrient load which justify the need for an efficient treatment process. In this context, membrane bioreactors (MBR) can be considered an adequate technology for the treatment of vinasse because they operate with high concentrations of biomass, small hydraulic retention times and produce high quality treated effluent that may meet the standards reuse in industry. The aim of this study was to evaluate treatment efficiency of vinasse using ultrafiltration system followed by aerobic MBR operating without and with addition of powdered activated carbon (PAC). The PAC was added to the MBR to improve the characteristics of the treated effluent and to minimize fouling membrane, the major problem during operation MBR. The present study was divided into five phases: in the first stage it was carried out the physicochemical characterization of raw vinasse, in the second phase the raw vinasse passed through the ultrafiltration system to reduce the organic load, the third phase MBR operated without the addition of PAC, in the fourth phase were performed tests with Jar-test using permeate from the previous step with different concentrations of PAC to determine the concentration to be used in the fifth phase, which was MBR operation with addition of PAC. The pre-treatment using ultrafiltration resulted in a removal efficiency of 49%, 96%, 40% and 60% for COD, color, phosphorus and nitrogen, respectively and generate a concentrate with high potential to be used in fertiirrigation. The addition of PAC in MBR improved the removal efficiency of COD, TOC, BOD, color, total nitrogen and phosphorus. The PAC also helped to reduce the concentration of SMP (Soluble Microbial Products) and EPS (Extracellular Polymeric Substances), but caused the breakdown of biological flocs and caused an increase of the total resistance to filtration. The route proposal to that treatment of vinasse showed high efficiency of removal pollutants, enabling the reuse of the effluent on the washing of sugar cane. The addition PAC changed the characteristics of the reaction liquid and did not provide any improvement in the process of fouling membrane.

SUMÁRIO

| | |
|--|----------|
| LISTA DE FIGURAS..... | XII |
| LISTA DE TABELAS..... | XIV |
| LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS..... | XV |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 4 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 4 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 4 |
| 3. REVISÃO DA LITERATURA | 5 |
| 3.1 INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA..... | 5 |
| 3.1.1 <i>Crescimento da Indústria Sucroalcooleira no Brasil</i> | 5 |
| 3.1.2 <i>Origem do vinhoto</i> | 6 |
| 3.1.3 <i>Composição do vinhoto</i> | 8 |
| 3.1.4 <i>Destinação final e tipos de tratamento para o vinhoto</i> | 9 |
| 3.1.5 <i>Legislação para o setor</i> | 14 |
| 3.2 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO..... | 15 |
| 3.2.1 <i>Fenômeno da adsorção</i> | 15 |
| 3.2.2 <i>Fatores que influenciam no processo de adsorção</i> | 16 |
| 3.2.2.1 <i>Área superficial adsorvente</i> | 16 |
| 3.2.2.2 <i>Temperatura</i> | 17 |
| 3.2.2.3 <i>pH</i> | 17 |
| 3.2.2.4 <i>Características do adsorvente e do adsorvato</i> | 18 |
| 3.2.3 <i>Carvão ativado</i> | 18 |
| 3.2.3.1 <i>Propriedades físicas e químicas da superfície do carvão ativado</i> | 18 |
| 3.2.3.3 <i>Carvão ativado em pó (CAP) e carvão ativado granular (CAG)</i> | 20 |
| 3.2.4 <i>Isotermas de adsorção</i> | 21 |
| 3.2.4.1 <i>Isoterma de Langmuir</i> | 22 |
| 3.2.4.2 <i>Isoterma de Freundlich</i> | 23 |
| 3.2.4.3 <i>Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T)</i> | 24 |
| 3.2.5 <i>Cinética de adsorção</i> | 25 |
| 3.2.5.1 <i>Modelo de pseudo-primeira ordem</i> | 26 |
| 3.2.5.2 <i>Modelo de pseudo-segunda ordem</i> | 27 |
| 3.3 BIORRETORES COM MEMBRANAS | 28 |
| 3.3.1 <i>Transporte através da membrana</i> | 29 |
| 3.3.2 <i>Incrustação das membranas</i> | 32 |
| 3.3.2.1 <i>Concentração da biomassa</i> | 33 |
| 3.3.2.2 <i>Estrutura e tamanho dos flocos</i> | 34 |
| 3.3.2.3 <i>SMP e EPS</i> | 36 |
| 3.3.2.4 <i>Viscosidade</i> | 41 |
| 3.3.3 <i>Carvão ativado no controle da incrustação</i> | 42 |
| 3.3.4 <i>Biorreator com membranas (BRM) com adição de carvão ativado em pó (CAP)</i> | |

| | |
|---|------------|
| 4. METODOLOGIA..... | 46 |
| 4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO VINHOTO | 46 |
| 4.2 CARVÃO ATIVADO: ENSAIOS DE ADSORÇÃO | 46 |
| 4.3 PRÉ-TRATAMENTO DO VINHOTO | 47 |
| 4.4 OPERAÇÃO DO BIORREATOR COM MEMBRANAS | 48 |
| 4.5 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO BRM NA REMOÇÃO DOS POLUENTES | 50 |
| 4.6 ANÁLISE DA SÉRIE DE SÓLIDOS SUSPENSOS NO SISTEMA BRM COM ADIÇÃO DE CAP ... | 51 |
| 4.7 INVESTIGAÇÃO DA INCRUSTAÇÃO..... | 51 |
| 4.7.1 <i>Fluxo crítico</i> | 52 |
| 4.7.2 <i>Evolução da resistência à filtração</i> | 52 |
| 4.7.3 <i>Produção de SMP e EPS</i> | 53 |
| 4.7.4 <i>Viscosidade</i> | 54 |
| 4.7.5 <i>Distribuição do tamanho de partículas e estrutura dos flocos biológicos</i> | 54 |
| 4.8 INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DO CARVÃO ATIVADO EM PÓ NA INTEGRIDADE DA MEMBRANA..... | 55 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 57 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO VINHOTO BRUTO..... | 57 |
| 5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO | 59 |
| 5.2.1 <i>Isotermas de adsorção</i> | 62 |
| 5.2.2 <i>Cinética de adsorção</i> | 63 |
| 5.3 PRÉ-TRATAMENTO DO VINHOTO COM MEMBRANA DE ULTRAFILTRAÇÃO..... | 65 |
| 5.4 ETAPA DE ACLIMATAÇÃO | 67 |
| 5.5 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO BRM SEM E COM ADIÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ NA REMOÇÃO DOS POLUENTES | 68 |
| 5.6 INVESTIGAÇÃO DA INCRUSTAÇÃO DO BRM OPERANDO SEM E COM ADIÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ | 81 |
| 5.6.1 <i>SMP e EPS</i> | 81 |
| 5.6.2 <i>Viscosidade</i> | 87 |
| 5.6.3 <i>Distribuição do tamanho das partículas e estrutura dos flocos biológicos</i> | 90 |
| 5.6.4 <i>Avaliação das resistências à filtração</i> | 95 |
| 5.6.5 <i>Fluxo crítico</i> | 99 |
| 5.6.6 <i>Investigação do efeito da adição do carvão ativado em pó na integridade física da membrana</i> | 101 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 104 |
| 7. RECOMENDAÇÕES..... | 107 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 108 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3.1 - Fluxograma simplificado do processo produtivo do álcool com as principais etapas, entradas e saídas. | 7 |
| Figura 3.2 - Desenho esquemático do tamanho de poros em partículas de carvão ativado. ... | 19 |
| Figura 3.3 - Desenho esquemático da formação da camada de polarização por concentração. Fonte: TEIXEIRA, 2001. | 31 |
| Figura 3.4 - Resistências em série na camada de polarização adjacente à membrana. Fonte: TEIXEIRA, 2001. | 32 |
| Figura 4.1 - Esquema simplificado do sistema de ultrafiltração utilizado para o pré-tratamento do vinhoto. | 48 |
| Figura 4.2 - Módulo de ultrafiltração utilizado durante a filtração do vinhoto bruto | 48 |
| Figura 4.3 - Esquema simplificado do BRM, indicando a linha do permeado e da retrolavagem | 49 |
| Figura 4.4 - BRM de escala laboratorial | 50 |
| Figura 4.5 - Módulo de microfiltração usado durante a operação do BRM..... | 50 |
| Figura 4.6 - Viscosímetro Rotativo Analógico | 54 |
| Figura 4.7 - Disco rotativo | 54 |
| Figura 4.8 - Granulômetro a Laser da Horiba | 55 |
| Figura 4.9 - Tela principal do software | 55 |
| Figura 5.1 - Variação da concentração de COT para as diferentes concentrações de CAP avaliadas. | 60 |
| Figura 5.2 - Efeito da adição de CAP sobre a concentração de cor durante o tempo | 61 |
| Figura 5.3 - Isotermas de adsorção para o sistema permeado do BRM para diferentes concentrações de CAP | 63 |
| Figura 5.4 - Cinética de adsorção segundo modelo de pseudo-primeira ordem | 64 |
| Figura 5.5 - Cinética de adsorção segundo modelo de pseudo-segunda ordem..... | 64 |
| Figura 5.6 - Concentração de DQO da alimentação e do permeado do BRM e eficiência de remoção de DQO durante a fase de aclimação | 67 |
| Figura 5.7 - Concentração de DQO da alimentação e do permeado do BRM sem e com adição de CAP e respectivas eficiências de remoção | 69 |
| Figura 5.8 - Concentração de cor do permeado do BRM sem e com adição de CAP..... | 70 |
| Figura 5.9 - Coloração do vinhoto filtrado (A), do permeado do BRM operando sem CAP(B) e com 4g/L (C)..... | 72 |
| Figura 5.10 - Concentração de COT da alimentação e do permeado do BRM sem e com adição de CAP e respectivas eficiências de remoção | 73 |
| Figura 5.11 - Concentração de DBO da alimentação e do permeado do BRM sem e com adição de CAP e respectivas eficiências de remoção | 73 |
| Figura 5.12 - Concentração de nitrogênio total da alimentação e do permeado do BRM sem e com adição de CAP e respectivas eficiências de remoção | 74 |
| Figura 5.13 - Concentração de fósforo total da alimentação e do permeado do BRM sem e com adição de CAP e respectivas eficiências de remoção | 75 |
| Figura 5.14 - Concentração de SSV no lodo, relação A/M e carga orgânica do BRM durante as três fases do estudo..... | 77 |
| Figura 5.15 - Fluxo permeado e pressão de operação do BRM durante a operação sem e com adição de CAP | 79 |
| Figura 5.16 - Módulo de membrana de microfiltração retirado do BRM, durante a operação sem adição de carvão, antes de ser submetido à limpeza química (A) e após o procedimento de limpeza (B) | 80 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.17 - Concentrações de SMP coloidal, SMP solúvel, EPS coloidal e EPS solúvel em termos de carboidratos para o BRM operando sem e com adição de CAP | 81 |
| Figura 5.18 - Concentrações de SMP coloidal, SMP solúvel, EPS coloidal e EPS solúvel em termos de proteínas para o BRM operando sem e com adição de CAP | 84 |
| Figura 5.19 - Variação da relação proteína/carboidrato para SMP coloidal, SMP solúvel, EPS coloidal e EPS solúvel e a permeabilidade operacional durante a operação do BRM sem e com adição de CAP | 86 |
| Figura 5.20 - Variação da viscosidade, da concentração de SST no lodo biológico e da permeabilidade operacional durante a operação do BRM sem e com adição do CAP | 88 |
| Figura 5.21 - Variação da viscosidade, da concentração de SST e da concentração de EPS em termos de carboidrato e proteína durante a operação do BRM sem e com adição do CAP | 89 |
| Figura 5.22 - Distribuição do tamanho médio dos flocos biológicos durante a operação do BRM sem e com adição do carvão ativado em pó | 91 |
| Figura 5.23 - Fotomicrografias com aumento de 20x (A, B, C, D, E, e F) e 50x (G, H e I) do lodo biológico do BRM durante a operação com e sem adição do CAP | 94 |
| Figura 5.24 - Variação das R_m , R_a , R_{bp} , R_t e R_{total} durante operação do BRM com e sem adição de CAP | 95 |
| Figura 5.25 - Contribuição em porcentagem de cada fração das resistências, R_m , R_a , R_{pb} e R_t , sobre a resistência total à filtração | 97 |
| Figura 5.26 - Fluxo operacional, fluxo crítico e fluxo limite durante a operação do BRM sem e com adição de CAP..... | 99 |
| Figura 5.27 - Fotomicrografias da MEV com aumento de 200x (A, B e C), 1500x (D, E e F) e 7000x (G, H e I), de uma fibra nova e de uma fibra durante a operação do BRM sem e com adição de CAP | 102 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 3.1 - Variação da concentração de alguns parâmetros físico-químicos do vinhoto proveniente de diferentes mostos. | 8 |
| Tabela 3.2 - Diferentes aspectos entre a fisiossorção e a quimiossorção. | 16 |
| Tabela 4.1 - Métodos padronizados do <i>Standard Methods</i> | 46 |
| Tabela 5.1 - Caracterização físico-química de diferentes amostras de vinhoto bruto | 57 |
| Tabela 5.2 - Valores das constantes experimentais para os diferentes modelos de isotermas avaliados | 62 |
| Tabela 5.3 - Valores das constantes experimentais das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens | 65 |
| Tabela 5.4 – Concentração média do vinhoto bruto e concentrações média, mínima e máxima após a ultrafiltração, eficiências de remoção média, mínima e máxima e análise da variância amostral do vinhoto após o pré-tratamento | 66 |
| Tabela 5.5 - Concentração média da alimentação e concentração mediana de alguns parâmetros físico-químicos do permeado do BRM e a respectiva eficiência média de remoção para cada fase de operação | 76 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

| | |
|---------|---|
| A/M | Relação alimento/microrganismo |
| BRM | Biorreator com membranas |
| BRM-CAP | Biorreator com membranas com adição de carvão ativado em pó |
| CAP | Carvão ativado em pó |
| CETESB | Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental |
| CNI | Confederação Nacional das Indústrias |
| COT | Carbono orgânico total |
| DBO | Demanda bioquímica de oxigênio |
| DQO | Demanda química de oxigênio |
| EPS | Substâncias poliméricas extracelulares |
| EPSc | Substâncias poliméricas extracelulares em termos de carboidrato |
| EPSp | Substâncias poliméricas extracelulares em termos de proteína |
| K | Permeabilidade com água da membrana limpa |
| k_1 | Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem |
| k_2 | Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem |
| K_F | Capacidade do adsorvente em adsorver o adsorvato |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| n | Força de ligação entre adsorvato e adsorvente |
| NT | Nitrogênio total |
| PIB | Produto Interno Bruto |
| P/C | Relação proteína/carboidrato |
| q_e | Quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente |
| q_m | Massa de soluto adsorvido requerido para saturar a monocamada |
| Ra | Resistência devido à adsorção estática |
| R_L | Fator de separação |
| Rm | Resistência da membrana |
| Rpb | Resistência devido ao bloqueio de poros |
| Rt | Resistência da torta |
| Rtotal | Resistência total à filtração |
| SMP | Produtos microbianos solúveis |
| SMPc | Produtos microbianos solúveis em termos de carboidrato |
| SMPp | Produtos microbianos solúveis em termos de proteína |
| SST | Sólidos suspensos totais |
| SSV | Sólidos suspensos voláteis |
| ST | Sólidos totais |
| STF | Sólidos totais fixos |
| STV | Sólidos totais voláteis |
| TRC | Tempo de retenção celular ou idade do lodo |

TRH Tempo de retenção hidráulica
UDOP União dos Produtores de Bioenergia

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior exportador mundial de cana de açúcar, açúcar e álcool, e é o principal país do mundo a implantar, em larga escala, um combustível renovável alternativo ao petróleo. Segundo a Confederação Nacional das Indústrias (CNI, 2012) existem 441 unidades fabris que produzem açúcar e etanol em todo o país, das quais 153 são destinadas a produzir exclusivamente etanol, 20 unidades produzem somente açúcar, e outras 268 usinas mistas, que fabricam tanto açúcar como etanol. O setor possui grande importância econômica, social e ambiental, contribuindo para a ocupação do meio rural e produção de energia renovável e limpa.

Apesar da contribuição para o crescimento socioeconômico com geração de empregos e riquezas, a indústria sucroalcooleira também se destaca pelo seu alto potencial poluidor. Além dos impactos decorrentes da monocultura da cana de açúcar, como empobrecimento do solo e poluição do ar (através das queimadas), a indústria sucroalcooleira gera grande quantidade de resíduos em seus processos que podem desencadear vários impactos ao meio ambiente quando gerenciados de forma incorreta.

Os principais subprodutos da produção do etanol são o bagaço e o vinhoto. O vinhoto, também conhecido como vinhaça, é o resíduo líquido do processo de destilação do caldo ou melaço de cana de açúcar fermentado para obtenção de etanol e bebidas alcólicas. Para cada litro de etanol, cerca de 15 litros de vinhoto são gerados (VAN HAANDEL, 2005). O vinhoto é um efluente rico em nitrogênio, fósforo, potássio e sulfatos. Além disso, apresenta elevada carga orgânica, com concentração de DQO variando entre 25000 e 65000 mg/L (MACHADO e FREIRE, 2009).

A preocupação quanto aos impactos causados pelo vinhoto no ambiente é antiga, e com o aumento do volume gerado precisou-se buscar alternativas de tratamento e utilização do mesmo. Em virtude principalmente do potencial poluidor descrito anteriormente foi criado o Decreto-Lei nº 323, de 29 de novembro de 1978, que proibiu definitivamente a disposição do vinhoto nos rios, lagos e cursos de água.

Após a proibição da disposição do vinhoto no curso d'água, uma das alternativas mais utilizadas pelas usinas foi a fertirrigação, porém é uma prática economicamente viável apenas para curtas distâncias. A fertirrigação ininterrupta do vinhoto nos mesmos solos, mesmo que

em pequenas dosagens, pode gerar a saturação de cátions ocasionando problemas de lixiviação de seus constituintes para águas subterrâneas, geração de odor e proliferação de insetos.

Nesse sentido, alguns estudos vêm sendo desenvolvidos na tentativa de se obter rotas de tratamento que possibilitem o aproveitamento dos nutrientes e sais contidos no vinhoto. O uso do processo de separação por membranas de micro ou ultrafiltração tem sido utilizados como um processo de concentração do vinhoto para facilitar e aumentar a viabilidade da sua utilização na fertirrigação. Além disso, as membranas de micro e ultrafiltração também podem ser utilizadas como um pré-tratamento do vinhoto antes de encaminhá-lo a um tratamento biológico.

O biorreator com membranas (BRM) apresenta-se como um dos processos promissores para o tratamento deste tipo de efluente. O BRM consiste da associação de processo biológico com processos de separação por membranas. A utilização de membranas permite aumentar a concentração de microrganismos no biorreator, aumentando a idade do lodo e diminuindo o tempo de retenção hidráulica do tanque biológico, resultando assim em unidades mais compactas. Uma grande vantagem para o tratamento de efluentes como o vinhoto que apresenta elevada carga orgânica, e se tratado por métodos convencionais demandaria unidades de tratamento com grande volume, necessitando de elevadas áreas, que nem sempre estão disponíveis nas indústrias.

Além de possibilitar o tratamento do vinhoto em unidades mais compactas, o BRM produz um efluente final com elevada qualidade, às vezes com características que atendem ao reuso industrial. E como o setor sucroalcooleiro é um setor com alta demanda de água, pois ela é utilizada em quase todas as etapas do processo de produção, o reuso da água se apresenta como uma opção para garantir a sustentabilidade do setor.

O maior obstáculo para o uso em larga escala dos BRM é a queda do fluxo permeado com o tempo. A redução do fluxo permeado é influenciada por fatores relacionados à alimentação, à membrana e às condições de operação. Ao longo do tempo de operação as membranas tendem a ser incrustadas pelos constituintes do líquido reacional que se acumulam nas estruturas internas e externas da mesma, resultando em aumento da resistência à filtração. Este aumento da resistência à filtração leva a um aumento na demanda de energia, na frequência de

limpezas e conseqüentemente aumento do custo operacional e redução da vida útil da membrana.

Uma das técnicas usadas para minimizar a incrustação consiste da adição de carvão ativado em pó (CAP). Por apresentar uma boa capacidade de adsorção, o carvão ativado em pó adsorve as substâncias orgânicas dissolvidas, produtos microbianos solúveis (SMP) e as substâncias poliméricas extracelulares (EPS) que são importantes contribuintes para a incrustação. O carvão ativado em pó também atua como meio suporte para o crescimento aderido da biomassa e como um agente de fricção, auxiliando na remoção da torta depositada na superfície da membrana (LI *et al.*, 2005). Além disso, o CAP contribui na remoção de compostos recalcitrantes e inorgânicos produzindo um efluente final com melhores qualidades viabilizando o reuso.

Assim, esse estudo busca avaliar uma rota de tratamento que possibilite tratar o vinhoto da indústria alcooleira com elevada eficiência. Nesse contexto, optou-se pelo uso de biorreatores com membrana com adição de carvão ativado em pó, na tentativa de minimizar a incrustação e aumentar a eficiência do tratamento.

2. OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

Avaliar o desempenho de um biorreator com membranas aeróbio(BRM) com e sem adição de carvão ativado em pó (CAP) no tratamento do vinhoto gerado na indústria alcooleira.

2.2 *Objetivos específicos*

- Avaliar a utilização de membranas de ultrafiltração como pré-tratamento do vinhoto bruto;
- Avaliar a eficiência de remoção dos poluentes de BRM aeróbio durante o tratamento de vinhoto, e seu potencial para reuso;
- Avaliar o processo de incrustação das membranas do BRM durante o tratamento do vinhoto;
- Avaliar o efeito da adição de carvão ativado em pó nas características do efluente tratado e o potencial deste em relação ao reuso;
- Analisar o efeito da adição de carvão ativado em pó na minimização da incrustação;
- Avaliar o efeito do uso da adição do carvão ativado em pó na integridade física da membrana.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Indústria Sucroalcooleira

3.1.1 Crescimento da Indústria Sucroalcooleira no Brasil

A crescente preocupação mundial com as questões ambientais, como o agravamento do efeito estufa, a poluição da água e do solo, tem provocado uma pressão para a redução no consumo dos combustíveis fósseis e intensificado a busca por combustíveis alternativos e mais limpos. Nesse contexto, houve no mercado internacional, um aumento na demanda por combustíveis renováveis, como o etanol.

Essa busca por combustíveis mais sustentáveis é um dos fatores responsáveis pela crescente expansão da indústria sucroalcooleira no Brasil, que possui participação efetiva na economia, gerando inúmeros empregos e contribuindo para a ocupação do meio rural.

O Brasil é o maior exportador mundial de cana de açúcar, açúcar e álcool, e é o principal país do mundo a implantar, em larga escala, um combustível renovável alternativo ao petróleo, o etanol.

Na safra 2011/2012 foram produzidos no Brasil 22,7 bilhões de litros de álcool (8,6 bilhões de litros de anidro e 14,1 de hidratado) e 38 milhões de toneladas de açúcar. Valores menores quando comparados à safra de 2010/2011 na qual foram produzidos 27,6 bilhões de litros de álcool (8 bilhões de litros de anidro e 19,5 de hidratado) e 35,9 milhões de toneladas de açúcar (UDOP, 2011). A queda de produção na safra 2011/2012 ocorreu principalmente devido a problemas climáticos.

Essa grande produção de álcool e açúcar gerou riquezas para o país. O valor da produção da cana de açúcar em 2010 foi de R\$ 28,31 bilhões, o que representou 18,4% do valor total da produção agrícola nacional (CNI, 2012). O PIB do setor foi estimado em R\$ 57,33 bilhões para o ano de 2010, equivalentes a 1,6% do PIB nacional. E o PIB sucroalcooleiro, para este ano, representou 9,9% do PIB da agricultura, e 7,0% do PIB agropecuário nacional (FREITAS e NASTARI, 2011).

Além da contribuição efetiva para a economia do país, o setor sucroalcooleiro também teve participação na geração de empregos. A produção da cana de açúcar para a fabricação de

açúcar e etanol foi responsável pela geração de 1,12 milhão de empregos formais em 2011, o que corresponde a 1,93% da força de trabalho formalmente contabilizada no país (CNI, 2012).

O crescimento do setor sucroalcooleiro também foi impulsionado pela capacidade do Brasil em produzir açúcar a preço competitivo e pelo aumento das exportações que cresceu à taxa de 2,1% ao ano no período de 1991 a 2010 (CNI, 2012).

Do processo de industrialização do setor sucroalcooleiro tem-se como produtos e subprodutos o açúcar em seus diferentes tipos e formas, o álcool (anidro e hidratado), o vinhoto e o bagaço.

O vinhoto é o resíduo líquido do processo de destilação do caldo ou melaço de cana de açúcar fermentado para obtenção de etanol e bebidas alcólicas. Para cada litro de etanol, cerca de 15 litros de vinhoto são gerados (VAN HAANDEL, 2005). Conseqüentemente com aumento da produção sucroalcooleira a cada safra tem-se a maior geração de vinhoto.

3.1.2 Origem do vinhoto

A cana de açúcar quando chega à usina é encaminhada para uma etapa de lavagem, na qual são removidas terra e areia, que podem prejudicar o desempenho das etapas seguintes e causar danos aos equipamentos. A lavagem da cana de açúcar é feita sobre as mesas alimentadoras, e somente a cana queimada é lavada. Durante a etapa de lavagem a cana de açúcar deve estar inteira para evitar a perda de sacarose (OLIVEIRA e SOUZA, 2010).

Após a etapa de lavagem a cana de açúcar é transportada para o picador, onde a mesma é picada através de facas rotativas. A cana de açúcar, em pedaços, segue para o desfibrador que irá abrir os gomos para facilitar a extração do caldo (VIANA, 2006). Essa extração é feita nas moendas, rolos metálicos que exercem pressão na cana. Para que todo o caldo seja aproveitado a cana de açúcar passa por quatro a seis moendas. Após a moagem obtém-se o caldo de cana e o bagaço (OLIVEIRA e SOUZA, 2010). O caldo de cana é constituído de sacarose em solução, glicose e impurezas (PAOLIELLO, 2006). O caldo passa por processos físicos e químicos para retirada de impurezas, dando origem ao chamado caldo clarificado, enquanto bagaço geralmente é queimado na caldeira para gerar energia.

O caldo clarificado segue para o processo de fermentação, que consiste na transformação dos açúcares em álcool pela ação das leveduras. O caldo clarificado juntamente com as leveduras, permanecem por volta de 6 a 8 horas nas dornas, com controle de temperatura rigoroso. Ao terminar a fermentação, o teor alcoólico médio nestas dornas varia de 7 a 10%, e a mistura recebe o nome de vinho fermentado (VIANA, 2006).

O álcool presente no vinho fermentado é recuperado por destilação, ou seja, separação das substâncias (água e álcool) a partir de seus diferentes pontos de ebulição. Essa etapa acontece nas colunas de destilação (PAOLIELLO, 2006).

Após a destilação são obtidos o álcool e o vinhoto, sendo que para cada litro de álcool são gerados de 10 a 15 litros de vinhoto. O vinhoto também é conhecido como vinhaça, restilo, garapão ou caldo de destilaria, é o principal efluente das indústrias sucroalcooleiras e sua produção varia em função dos diferentes processos como fermentação do mosto e destilação do vinho. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma simplificado da produção do álcool.

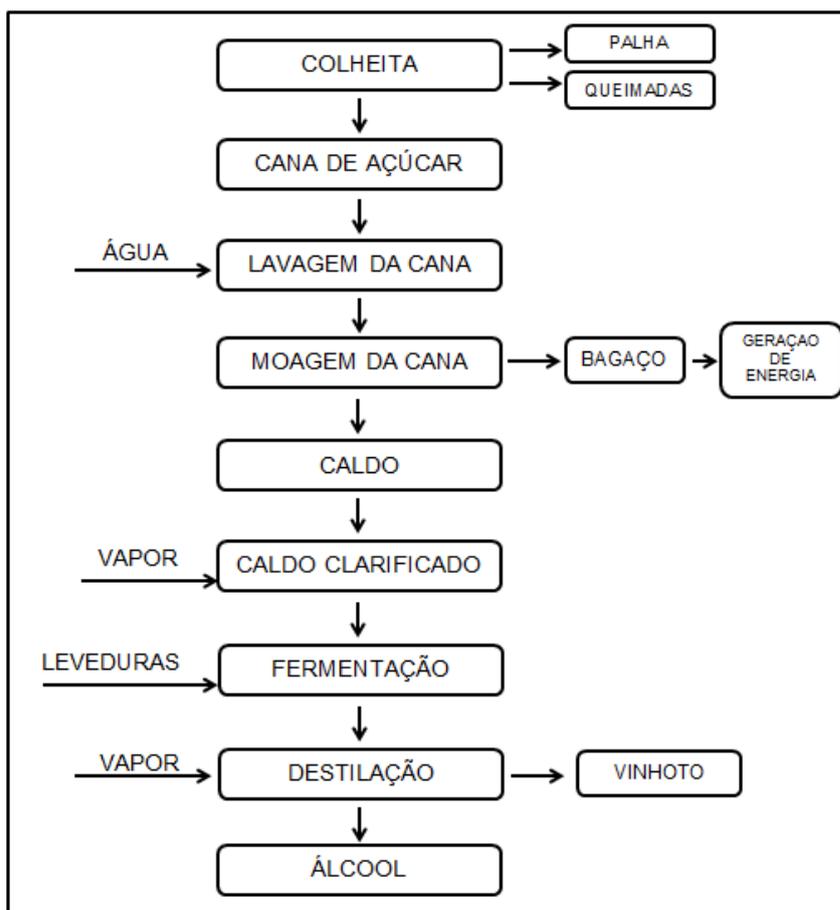


Figura 3.1 - Fluxograma simplificado do processo produtivo do álcool com as principais etapas, entradas e saídas.

Mesmo com os aperfeiçoamentos tecnológicos que a indústria sucroalcooleira vivenciou nos últimos anos, a relação média entre a quantidade de vinhoto gerado para cada litro de álcool produzido não sofreu grande redução. Tal fato, pode ter ocorrido pela ausência de uma legislação ambiental mais restritiva e pela heterogeneidade do efluente (SARTONI, 2011).

3.1.3 Composição do vinhoto

A produção e composição físico-química do vinhoto são bastante variáveis e dependentes da natureza e composição da matéria prima, do método de fermentação utilizado, da espécie de levedura, do aparelho de destilação utilizado, entre outros (PANT e ADHOLEYA, 2007).

O vinhoto pode ser formado a partir de diferentes mostos: (i) vinhoto de mosto de melação - o mosto é produzido a partir de um subproduto da produção de açúcar, chamado melação, (ii) vinhoto de mosto de caldo – produzida em destilarias de álcool a partir da fermentação alcoólica do caldo de cana, (iii) vinhoto de mosto misto – o mosto é produzido através da mistura de caldo e melação, vinhoto de mosto de beterraba. (VIANA, 2006). A Tabela 3.1 apresenta a variação da concentração de alguns parâmetros físico-químicos do vinhoto proveniente de diferentes mostos.

Tabela 3.1 - Variação da concentração de alguns parâmetros físico-químicos do vinhoto proveniente de diferentes mostos.

| Tipo de mosto | Caldo | Melação de cana | Melação de beterraba |
|-------------------|---------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Fonte | Sartori, 2011 | Satyawaly e Balakrishnan, 2008 | Wilkie <i>et al.</i> , 2000 |
| DQO (mg/L) | 42000 | 80.000 - 100.000 | 91.100 |
| DBO (mg/L) | 11310 | 40.000 – 50.000 | 44.900 |
| pH | 3,95 | 3 – 5,4 | 5,35 |
| Nitrogênio (mg/L) | 70 | 1.660 – 4.200 | 3569 |
| Fósforo (mg/L) | 200 | 225 – 3.038 | 163 |
| Sulfato (mg/L) | 1320 | 2.000 – 6.000 | 3716 |
| Potássio (mg/L) | 2272 | 9.600 – 17.475 | 10.030 |

O tipo de mosto influencia diretamente na carga orgânica. A elevada concentração de matéria orgânica, independente do mosto que deu origem ao vinhoto, é uma das grandes responsáveis pelo potencial poluidor desse efluente, desencadeando impactos ao ser lançado em corpos d'água ou disposto no solo.

Ao ser lançado nos corpos d'água a elevada carga orgânica do vinhoto provoca queda acentuada dos níveis de oxigênio dissolvido, podendo causar a morte de peixes e demais espécies aquáticas. Enquanto, na disposição no solo, a matéria orgânica contribui para a proliferação de insetos, geração de odor e contaminação das águas subterrâneas.

A concentração de nutrientes também varia em função do mosto de origem. O mosto de melão é mais rico em nutrientes e apresenta em média concentrações de N, P e K em torno de 0,57; 0,10; 3,95 kg/m³ de vinhoto, respectivamente. O mosto misto, produzido em destilarias, apresenta níveis de aproximadamente 0,48 kg N/m³; 0,09 kg P/m³ e 3,34 kg K/m³. O mosto de caldo apresenta níveis médios de N, P e K em torno de 0,028; 0,09; 1,29 kg/m³ de vinhoto, respectivamente (BARROS, *et al.*, 2010). Assim como a carga orgânica, a carga de nutrientes também provoca impactos negativos nos corpos d'água, como o agravamento do fenômeno da eutrofização.

De forma geral, o vinhoto também apresenta elevada concentração de sólidos, cheiro forte característico, cor escura e elevada temperatura na saída dos destiladores (MACHADO e FREIRE, 2009). A coloração escura do vinhoto está relacionada à compostos de alto peso molecular, principalmente as melanoidinas que representam de 70 a 80% de todo peso das substâncias coloradas (PÉREZ *et al.*, 2006).

3.1.4 Destinação final e tipos de tratamento para o vinhoto

Devido ao potencial poluidor do vinhoto descrito anteriormente e também mostrado na Tabela 3.1 foi criada a Portaria do Ministério do Interior nº323, de 29 de novembro de 1978, que proibiu definitivamente a disposição do vinhoto nos rios, lagos e cursos d'água.

Após a proibição do lançamento em cursos d'água, a maioria das usinas passaram a utilizar o vinhoto na fertirrigação dos canaviais. A grande vantagem da utilização do vinhoto na fertirrigação, é que a mesma, pode substituir quase completamente os nutrientes fornecidos na adubação mineral e ainda fornecer água para a cultura nos períodos de seca. Porém, ainda não se sabe ao certo, quão ambientalmente benéfica é a disposição do vinhoto no solo (RESENDE *et al.*, 2006).

A fertirrigação é uma prática simples e com baixo custo. O vinhoto é bombeado ou transportado por canais e aspergido sobre os canaviais. Entretanto, essa prática só é viável economicamente para curtas distâncias, devido ao custo do bombeamento.

Vários estudos foram desenvolvidos sobre os efeitos positivos e negativos do uso do vinhoto sobre o solo. Alguns efeitos resultantes da aplicação do vinhoto no solo são: promove o aumento da retenção de água, melhora a estrutura física do solo, aumenta a disponibilidade de alguns íons e aumenta a troca catiônica.

O vinhoto também contribui para o aumento da população e da atividade microbiana do solo. A matéria orgânica contida no efluente é metabolizada por fungos, transformando-a em húmus. O húmus, por sua vez, contribui para neutralizar a acidez do meio proporcionando condições favoráveis para a proliferação bacteriana, responsável pela mineralização e imobilização do nitrogênio, nitrificação, desnitrificação e fixação biológica (RESENDE *et al.*, 2006). Entretanto, aplicação de doses elevadas de vinhoto pode provocar acidificação e salinização dos solos, perda da fertilidade do solo, proliferação de insetos e contaminação das águas subterrâneas (PANT e ADHOLEYA, 2007).

A aplicação contínua do vinhoto nos mesmos solos, mesmo que em pequenas dosagens, pode ocasionar a saturação de cátions, principalmente de potássio, provocando problemas de lixiviação de seus constituintes para as águas subterrâneas. A lixiviação de K não é um problema ambiental. Entretanto, altas concentrações de K favorece a formação de complexos químicos com carga neutra que são facilmente lixiviados. O complexo formado entre o (K^+) e o (NO_3^-) é preocupante do ponto de vista ambiental porque o nitrato é um grande poluente das águas (MUTTON *et al.*, 2007).

Para evitar a saturação do solo e garantir suas características naturais, a CETESB, em 2006, criou a norma P4.231, que limita a quantidade de vinhoto a ser aplicada no solo. Esta limitação é feita considerando alguns parâmetros, entre eles a capacidade de troca catiônica do solo (CTC) e a concentração de potássio no vinhoto. Com essa restrição à aplicação do vinhoto no solo, muitos estudos buscam alternativas de tratamento para esse efluente. Existem diversos processos de tratamento para o vinhoto que estão sendo pesquisados como: tratamentos físico-químicos como coagulação, floculação e sedimentação, lagoas de

estabilização, filtros biológicos, reatores anaeróbios, tratamentos utilizando fungos e algas, processos de separação por membranas, tratamentos aeróbios, processos oxidativos.

O tratamento anaeróbio do vinhoto, com recuperação do biogás, é largamente empregado como tratamento preliminar pelas usinas. Existem diversos projetos de diferentes tipos de reatores anaeróbios operando com altas taxas de carga orgânica em escala piloto e real (SATYAWALI e BALAKRISHNAN, 2008a).

Acharya *et al.* (2008) avaliaram o desempenho de um reator anaeróbio em escala laboratorial com fluxo ascendente utilizando fibra de coco como meio suporte, tratando vinhoto originado de melão. Os autores avaliaram diferentes tempos de retenção hidráulica (TRH) e cargas orgânicas. As condições ótimas de operação foram TRH de 6 dias e carga orgânica de 31 kg DQO/ m³.d. O tratamento apresentou 50% de eficiência de remoção de DBO e 58% para DQO, produzindo 3,5 m³/m³.d de gás.

O tratamento anaeróbio apresenta elevada capacidade de degradar as substâncias resilientes, produz pouco lodo, exige menor consumo de energia e pode tornar-se rentável com a cogeração de biogás. No entanto, estes processos são sensíveis a choque de carga orgânica, pH baixo e apresentam lento crescimento dos microrganismos, resultando em tempos de retenção hidráulicos (TRH) mais longo (MOHANA *et al.*, 2009). Além disso, o efluente tratado anaerobicamente ainda apresenta elevada coloração, e não atende aos padrões de lançamento, necessitando de um pós-tratamento, sendo muitas vezes seguido pelo tratamento aeróbio (SATYAWALI e BALAKRISHNAN, 2008a).

O tratamento aeróbio do vinhoto foi ganhando espaço devido à capacidade dos sistemas aeróbios tratarem grandes volumes de efluente com pequenos tempos de retenção hidráulica, o que resulta em unidades de tratamento que demandam menor área para construção.

Lutoslawski *et al.* (2011) utilizaram reatores aeróbios no tratamento de vinhoto de melão de beterraba com concentração média de DQO de 57390 mg/L, DBO de 36400 mg/L, nitrogênio total de 4000 mg/L e fósforo total de 56 mg/L. Os reatores foram inoculados com uma mistura de bactérias, a temperatura foi mantida a 38°C e pH ajustado para 8,0. Ao final de 168 horas de biodegradação foram obtidos 67,1%, 98,4%, 54,8% e 49,0% de eficiência de remoção de DQO, DBO, nitrogênio total e fosforo total, respectivamente.

Apesar do tratamento aeróbio do vinhoto ser eficiente na remoção de carga orgânica, o efluente final ainda apresenta elevada coloração. Outra desvantagem desse tratamento é o elevado consumo de energia para a aeração.

Elevada descolorização do vinhoto é alcançada através do tratamento utilizando fungos. Nos últimos anos vários fungos do tipo basidiomicetos e ascomicetos têm sido utilizados na descoloração de melanoidinas naturais e sintéticas, resultando na redução da cor das águas residuárias das destilarias.

O tratamento com fungos consiste no consumo das substâncias orgânicas, reduzindo a concentração de DQO e DBO, e liberação de enzimas que atuam na descoloração dos compostos coloridos (SATYAWALI e BALAKRISHNAN, 2008a). Ao final da degradação biológica o tratamento com fungos produz uma biomassa fúngica rica em proteínas que pode ser utilizada como alimentação animal (PANT e ADHOLEYA, 2007).

Ferreira *et al.* (2010) avaliaram a eficiência de remoção de cor de várias espécies de basidiomicetos e ascomicetos tratando vinhoto proveniente do caldo de cana incubados durante 12 dias. Os basidiomicetos: *P. sajor-caju*, *P. chrysosporium*, *Pleurotus. sp. 068* e *P. shimeji* apresentaram eficiência de remoção de cor de 99%, 97%, 98% e 96%, respectivamente. Já os ascomicetos: *A. niger*, *T. reesei* e *M. pusillus* apresentaram um menor potencial de descoloração, com eficiência de remoção de cor de 62%, 53% e 48%, respectivamente.

Apesar de apresentarem elevada eficiência na remoção de cor, os fungos possuem crescimento lento, são mais sensíveis a variações de temperatura, pH, nutrientes e aeração (PANT e ADHOLEYA, 2007).

A associação dos tratamentos biológicos com os métodos físico-químicos como adsorção, coagulação e floculação tem sido comum, na tentativa de aumentar a descoloração do efluente tratado e reduzir ainda mais a carga orgânica.

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para a remoção de poluente orgânicos das águas residuárias, entretanto seu custo elevado é uma limitação. Chandra e Pandey (2000), avaliaram a eficiência de remoção de cor, DQO e DBO de um efluente tratado anaerobicamente associado a uma coluna de carvão ativado com área superficial de 1400m²/g.

O tratamento com o carvão resultou em 99% de eficiência de remoção de cor e mais de 90% de eficiência de remoção de DQO e DBO.

Pandey *et al.* (2003) testaram o uso dos coagulantes sulfato ferroso, sulfato férrico e sulfato de alumínio, em condições alcalinas, como pós-tratamento de efluente de destilaria tratado biologicamente. Os melhores resultados foram encontrados utilizando um polieletrólito catiônico combinado com sulfato ferroso e cal. Esta combinação resultou na eficiência de remoção de 99% de cor, 92% de DQO e 87% de DBO.

Embora os tratamentos por adsorção e coagulação/floculação apresentaram boa capacidade de remoção de cor e carga orgânica, estas técnicas possuem algumas desvantagens que limitam sua aplicação. Entre elas podemos citar a geração e disposição do lodo formado, reposição dos adsorventes após sua saturação e custo.

O tratamento com membranas tem sido utilizado como um pós-tratamento para os efluentes de destilarias originados de sistema de tratamento aeróbios e anaeróbios, visando alcançar qualidade para reuso.

Os processos de separação por membrana também tem sido utilizados com o objetivo de reduzir a carga orgânica. Shivajirao (2012) utilizou membranas cerâmicas, com diferentes tamanhos de poros, para redução da carga orgânica do vinhoto, obtendo aproximadamente 50% de redução de DQO. As membranas cerâmicas apresentam a boa capacidade de resistência ao pH ácido do vinhoto, porém a taxa de incrustação foi alta.

Rai *et al.* (2008), utilizaram membranas de nanofiltração como pós-tratamento do vinhoto tratado por processos aeróbios com concentração de DQO de 5000 mg/L, DBO de 450 mg/L e sólidos dissolvidos totais de 9500 mg/L. O módulo de membranas operou com pressão de 5 bar. O permeado da nanofiltração apresentou características para reuso com eficiência de remoção de 97% de DQO, 98% de cor e 85% de sólidos dissolvidos totais.

Uma grande variedade de processos biológicos e físico-químicos tem sido empregados no tratamento do vinhoto como citado anteriormente. Entretanto o efluente tratado, na maioria desses processos, ainda apresenta elevada coloração e/ou carga orgânica.

A falta de bom entendimento sobre a estrutura e as características dos componentes responsáveis pela cor, como as melanoidinas, é um limitante para o desenvolvimento de um processo adequado para a sua remoção. Além disso, uma melhor compreensão da microbiota e das enzimas responsáveis pela degradação das melanoidinas contribuiria para melhorar a eficiência do processo de descoloração (SATYAWALI e BALAKRISHNAN, 2008a).

Deste modo as propostas para o gerenciamento eficaz do vinhoto ainda estão evoluindo. Os estudos recentes buscam rotas de tratamento que eliminem as limitações dos métodos existentes e proporcionem um efluente final com qualidade para reuso. Neste trabalho será investigado a associação de BRM com a adição de carvão ativado em pó, na busca por uma rota de tratamento que possibilite tratar o grande volume de vinhoto gerado e que possibilite o reuso do efluente tratado.

3.1.5 Legislação para o setor

Para regularizar o descarte do vinhoto foram criados critérios, procedimentos e leis visando minimizar os impactos negativos no ambiente. A seguir algumas leis mais importantes e de maior impacto para o setor sucroalcooleiro.

- Portaria do Ministério do Interior nº323, de 29 de novembro de 1978 – Proíbe o lançamento de vinhoto em coleções de água.
- Portaria do Ministério do Interior nº158, de 03 de novembro de 1980 – Dispõe sobre o lançamento de vinhoto em coleções hídricas e sobre efluentes de destilaria e usinas de açúcar.
- Portaria do Ministério do Interior nº124, de 20 de agosto de 1980 – Dispõe sobre as normas para a localização e construção de instalações que armazenem substâncias que possam causar poluição hídrica.
- CONAMA nº002, de 05 de junho de 1984 – Dispõe sobre a determinação da realização de estudos e apresentação de projeto de resolução contendo normas para controle da poluição causada pelos efluentes das destilarias de álcool e pelas águas de lavagem da cana de açúcar.
- Norma P4.231, de 01 de dezembro de 2006 – Vinhaça: Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola.

3.2 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

3.2.1 Fenômeno da adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico no qual um ou mais constituintes em estado gasoso ou líquido são transferidos para a superfície de uma fase sólida. A fase sólida é chamada adsorvente e adsorvatos são as substâncias que se ligam na superfície do adsorvente. A transferência dos componentes de uma fase para a outra tem como força motriz a diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente. Devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente, as moléculas da solução são atraídas para a zona interfacial (IUPAC, 1985; RUTHVEN, 1984; MASEL, 1996).

A adsorção é um fenômeno espontâneo, ocorrendo com redução da energia livre superficial (ΔG°) e redução da desordem do sistema, uma vez que as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade havendo, portanto, aumento da entropia (ΔS°) (CIOLA, 1981).

Existem dois tipos de adsorção, classificadas de acordo com a natureza das forças que as unem: adsorção física ou fisiossorção e adsorção química ou quimiossorção.

Na adsorção física as forças atuantes são as forças de repulsão e dispersão de van der Waals e as interações eletrostáticas de polarização, dipolo e quadrupolo. Estas interações são fracas, porém possuem um longo alcance. A fisiossorção corresponde a interação eletrostática entre a partícula (adsorvato) e os átomos superficiais do adsorvente. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies envolvidas. Recebe também o nome de adsorção de van der Waals. Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa (DROGUETT, 1983 *apud* VALENCIA, 2007).

Na adsorção química ocorre uma interação química, na qual os elétrons envolvidos entre o adsorvente e o adsorvato sofrem um reordenamento e os respectivos orbitais mudam de forma ou de grau de ocupação, de forma semelhante a uma reação química. Entretanto, a alteração eletrônica nem sempre é completa, pode ocorrer, só uma modificação ou deformação parcial dos orbitais. Na quimiossorção o compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente está restrito a formação de uma monocamada e resulta na liberação de uma

quantidade de calor que é aproximadamente igual ao calor de uma reação (DROGUETT, 1983 *apud* VALENCIA, 2007).

A Tabela 3.2 apresenta algumas diferenças entre a fisiossorção e a quimiossorção.

Tabela 3.2 - Diferentes aspectos entre a fisiossorção e a quimiossorção.

| | Fisiossorção | Quimiossorção |
|-------------------------------------|--|---|
| Tipo de forças atuantes | Forças de Van der Waals | Forças comparáveis às ligações químicas |
| Calor de adsorção (ΔH ads) | ~ 40 – 10 KJ/mol | ~ 40 – 1000 KJ/mol |
| Cinética de ativação | Rápida, não ativada e reversível. Não há transferência de elétrons | Lenta, irreversível e ativada. Ocorre a transferência de elétrons, formando ligação entre o adsorvato e o adsorvente. |
| Número de camadas | Multicamada | Monocamada |
| Reatividade química | Pequenas mudanças | Pode provocar mudanças na reatividade do adsorvato |
| Temperatura | Significante a baixas temperaturas | Possível em uma ampla faixa de temperatura |
| Especificidade | Não específica | Altamente específica |

Fonte: RUTHVEN (1984) *apud* DOMINGUES(2005).

3.2.2 Fatores que influenciam no processo de adsorção

O fenômeno da adsorção é uma combinação das forças envolvidas na adsorção física e química e diversos fatores e condições experimentais podem influenciar no processo. Os fatores que influenciam na adsorção são: área superficial do adsorvente, temperatura e pH do meio, as características do adsorvente e do adsorvato.

3.2.2.1 Área superficial adsorvente

A área superficial do adsorvente está diretamente ligada à intensidade da adsorção. De modo geral, quanto maior a área superficial específica do adsorvente maior será a intensidade da adsorção. Partículas menores apresentam maior área superficial, e adsorventes mais finos e porosos possuem maior número de sítios ativos para a sorção das moléculas de adsorvato. Já para partículas maiores grande parte da superfície interna não é disponível para a adsorção, logo a resistência à difusão é maior (SEKAR *et al.*, 2004).

Chakraborty (2005) avaliou o efeito do tamanho da partícula do adsorvente sobre a eficiência de remoção do corante cristal violeta a uma temperatura constante. Foram analisadas partículas do adsorvente com os seguintes tamanhos: 0,04; 0,09 e 0,23 mm. Para as partículas

de 0,23 mm a capacidade máxima de adsorção foi de aproximadamente 195mg/g, o que aumentou para 341mg/g usando as partículas com tamanho de 0,04 mm. Portanto, as partículas menores proporcionaram uma maior área superficial por unidade de massa, resultando em maior adsorção.

3.2.2.2 Temperatura

A variação da temperatura afeta principalmente a constante de velocidade da adsorção, uma vez que mudanças na temperatura alteram a velocidade de muitos processos (BALDISSARELLI, 2006). Segundo Robinson (2002), um aumento na temperatura pode provocar um aumento na energia cinética e na mobilidade das moléculas do adsorvato e pode ainda contribuir para o aumento da taxa de difusão intrapartícula do adsorvato. O aumento da temperatura também interfere na solubilidade e no potencial químico do adsorvato (KHATTRI, 2000).

Jimenez *et al.* (2004) observaram forte influência da temperatura na velocidade de adsorção de alguns metais. Eles estudaram o efeito da temperatura na adsorção dos cátions cádmio(II), cromo(III), manganês(II) e níquel(II) utilizando zeólita natural escolécita como adsorvente. Os autores compararam as retenções dos cátions após 6 hs de ensaio, no caso do cádmio(II), a adsorção a 25 °C foi de 60%, atingindo 92% a 60 °C. Para o cromo(III), o aumento na temperatura, de 25 para 40 °C, resultou na retenção de 99% neste mesmo intervalo de tempo.

3.2.2.3 pH

O pH influencia no processo da adsorção na medida em que determina o grau de ionização de compostos ácidos e básicos. A intensidade desse efeito pode ser forte ou fraca dependendo do adsorvente, dado que as cargas superficiais do mesmo dependem da sua composição e das características da superfície. O ponto de carga zero (pH_{zpc}) é o índice que mede a tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH. Para valores de pH menores do que o pH_{zpc}, a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida e para valores de pH maiores do que o pH_{zpc} a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (AL-DEGS, 2000).

Sekar *et al.* (2004) estudaram a influência do pH na adsorção do chumbo (II) usando casca de coco como adsorvente. Eles perceberam que no pH 4,5 houve a maior eficiência de remoção do chumbo alcançando aproximadamente 90%. Para valores de pH acima de 5,5 houve a

formação de precipitados de Pb(OH)_2 . A adsorção significativa do Pb(II) aconteceu em pH acima de 3, com eficiência de remoção acima de 70%. Isto ocorreu devido ao fato que em solução ácida, a superfície do adsorvente estava carregada positivamente, e a adsorção das espécies Pb^{2+} e Pb(OH)^+ não eram favorecidas.

3.2.2.4 Características do adsorvente e do adsorvato

As características do adsorvente que influenciam na adsorção são: área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros e dos grupos funcionais presentes na superfície (DOMINGUES, 2005).

A polaridade do adsorvato tem forte influência no processo de adsorção, uma vez que um soluto polar terá maior afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme polaridade. O tamanho da molécula do adsorvato também afeta o processo, pois a velocidade de adsorção é dependente do transporte intrapartícula (DOMINGUES, 2005).

3.2.3 **Carvão ativado**

Os carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma estrutura microcristalina, não gráfitica e que passaram por um processo físico ou químico para aumentar a porosidade interna (OLIVEIRA *et al.*, 2002). É um dos adsorventes mais utilizados no processo de adsorção. Sua utilização sofre limitações devido ao preço elevado do carvão, quando comparado a adsorventes alternativos, e ao custo de regeneração do mesmo (BHATNAGAR e JAIN, 2005). O carvão ativado apresenta vasta aplicação, podendo ser utilizado no setor alimentício, farmacêutico, químico, para tratamento de efluentes, ar e água.

3.2.3.1 Propriedades físicas e químicas da superfície do carvão ativado

A capacidade de adsorção do carvão ativado depende das propriedades físicas e químicas de sua superfície. As propriedades físicas estão relacionadas a área superficial específica e a estrutura porosa, já as propriedades químicas são descritas pela presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos na superfície do carvão (VALENCIA, 2003).

Segundo Mucciato (2009) a característica física mais significativa do carvão ativado é a elevada área superficial interna, desenvolvida durante o processo de produção. A área superficial específica é definida como a razão entre a área da superfície da partícula e a sua massa (m^2/g). O carvão apresenta uma área superficial interna de 600 a 1200 m^2/g .

Outra característica física importante do carvão ativado é o tipo de poro presente em suas partículas. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1985), os poros podem ser classificados em função do diâmetro como microporos, mesoporos ou macroporos, como ilustrado na Figura 3.2.

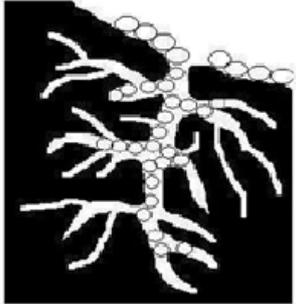
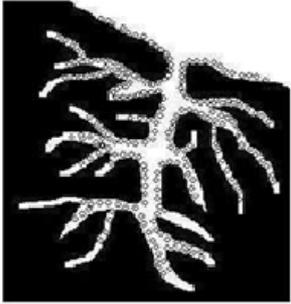
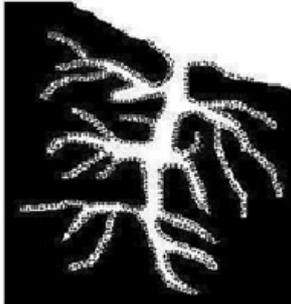
| Macroporos > 50 nm | Mesoporos > 2 nm e < 50 nm | Microporos < 2 nm |
|---|--|---|
| <p>MACROPOROS</p>  | <p>MESOPOROS</p>  | <p>MICROPOROS</p>  |

Figura 3.2 - Desenho esquemático do tamanho de poros em partículas de carvão ativado.
Fonte: FLORIDO, 2011

Os microporos contribuem para a adsorção de moléculas com dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Os mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos. Enquanto os macroporos são normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas (IUPAC, 1985).

Existem parâmetros de caracterização que são empregados para determinar os microporos, mesoporos e macroporos.

O Número de Iodo é definido pela NBR 12073:1991 como sendo a quantidade de iodo adsorvido em mg por g de carvão quando a concentração de iodo total no equilíbrio é de 0,02 mol/L. A molécula de iodo é facilmente adsorvida no carvão ativado devido seu pequeno tamanho (aproximadamente 0,27nm) permitindo a penetração nos microporos, os quais possuem diâmetros menores que 2 nm, assim essa capacidade é associada à quantidade de microporos disponíveis (BAÇAOUÍ *et al.*, 2001, BESTANI, 2008).

O índice de azul de metileno avalia a mesoporosidade do carvão ativado, já que as moléculas de azul de metileno são facilmente adsorvidas pelos mesoporos. Enquanto o índice de melão está relacionado à capacidade do carvão adsorver compostos de massa molar mais elevada, ou seja, poros maiores que 50 nm (BESTANI, 2008).

O tipo e a quantidade dos grupos ativos presentes na superfície do carvão ativado influenciam no processo da adsorção. A origem destes grupos de superfície pode ser a matéria-prima original ou o processo de ativação (DABROWSKI, 2005). A presença de grupamentos contendo oxigênio e hidrogênio na superfície do carvão afeta fortemente as propriedades de adsorção. Apesar de todos os grupos funcionais contribuírem positivamente para a adsorção de compostos inorgânicos, os grupos funcionais carbono-oxigênio possuem maior capacidade para a adsorção de metais (GOLIN, 2007).

Os grupos funcionais e os elétrons desparelhados são fatores que determinam o caráter químico, ácido ou básico, da superfície do carvão ativado, uma vez que o oxigênio pode estar presente sob várias formas como grupos carboxílicos, fenóis, lactonas, aldeídos, cetonas, quinona, hidroquinonas, anidridos e éteres. Alguns destes grupos como carbonila, carboxila e hidroxila de fenóis apresentam caráter ácido. Outros como pirona e estruturas de quinona, respondem pela natureza básica da estrutura do carvão (DABROWSKI, 2005). Esta diversidade de grupamentos faz com que o carvão ativado seja um adsorvente mais versátil que outros adsorventes.

Assim, devido à presença de grupamentos ácidos e básicos simultaneamente, a superfície do carvão apresenta na maioria das vezes caráter anfotérico e com isso suas propriedades de superfície podem ser influenciadas pelo pH da fase líquida no processo de adsorção (DABROWSKI, 2005). Os grupos superficiais ácidos são polares e realçam as propriedades de troca iônica do carvão favorecendo, assim, a adsorção de cátions.

3.2.3.3. Carvão ativado em pó (CAP) e carvão ativado granular (CAG)

Os carvões ativados comerciais estão disponíveis na forma granular, em pó ou peletizada, e a escolha da forma a ser utilizada depende do tipo de aplicação e dos componentes a serem adsorvidos.

Segundo Mucciacito (2009), o carvão ativado em pó é mais utilizado para aplicações em fase líquida, em processos contínuos ou descontínuos. São recomendados para processos em que há variação na concentração da alimentação, e quando a regeneração não é indicada. Este tipo de carvão é mais utilizado em processos de tratamento de água e efluentes, assim como em biorreatores com membranas.

O carvão ativado granulado (CAG) é indicado para aplicação em fase líquida ou gasosa. O CAG é um produto com estrutura rígida, permitindo regenerações sucessivas, tornando econômicos muitos processos que operam em leito. São utilizados em colunas, que podem ser verticais ou horizontais, com operação em série ou paralelo, com fluxo ascendente ou descendente (MUCCIACITO, 2009).

O carvão ativado peletizado é indicado para aplicação em fase gasosa e catálise (MUCCIACITO, 2009).

3.2.4 Isotermas de adsorção

A capacidade teórica de adsorção do carvão ativado para um determinado contaminante pode ser determinada pelo cálculo da sua isoterma de adsorção nos testes em batelada. Segundo Chakraborty (2005), as isotermas de adsorção são equações matemáticas usadas para descrever quantitativamente a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes. Uma isoterma representa a quantidade de soluto adsorvido por quantidade de adsorvente (q_e) em função da concentração do adsorvato (C_e) em solução. Geralmente as isotermas representam de forma simplificada os processos de adsorção e dessorção por meio de modelos matemáticos.

As isotermas fornecem informações importantes sobre o comportamento de um dado adsorvente, entre elas podemos citar a determinação da capacidade máxima de adsorção para um determinado adsorvato, estimativa da dosagem mínima necessária de adsorvente para alcançar o objetivo do tratamento, auxiliam no desenvolvimento de projetos para equipamentos industriais e/ou na determinação das condições operacionais de uma planta (GOLIN, 2007; FLORIDO, 2011).

Existem diversos modelos de isotermas entre eles podemos citar: Langmuir, Freundlich, Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T), Tempkin, Toth, Redlich-Peterson, Fritz-Schlünder,

Dubinin-Radushkevich, Flory-Huggins, Hill, Sips, Koble-Corrigan, Khan e Radke-Prausnitz. Estes modelos foram formulados considerando três abordagens fundamentais: o equilíbrio entre a adsorção e a dessorção, termodinâmica do sistema e características da curva formada (FOO e HAMEED, 2010). As isotermas de Langmuir, Freundlich e BET serão detalhadas uma vez que são as mais utilizadas na modelagem da adsorção.

3.2.4.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é a primeira isoterma de adsorção desenvolvida teoricamente. O modelo de Langmuir considera que a máxima adsorção corresponde a formação de uma monocamada saturada de moléculas do adsorvato na superfície do adsorvente com uma energia constante e não há transmigração do adsorvato no plano da superfície do adsorvente. Teoricamente, o adsorvente tem capacidade finita pelo adsorvato (OZCAN, 2004).

Segundo este modelo a adsorção ocorre em sítios específicos e igualmente disponíveis para a adsorção, cada sítio é capaz de se ligar, no máximo, a uma molécula de adsorvato. A molécula do adsorvato se liga a um sítio independentemente se ou demais estão ocupados ou não (OZCAN, 2004). O modelo não considera que os sítios ativos possuem diferentes capacidades de adsorção para um determinado composto e que ao um sítio ser ocupado pode dificultar a interação adsorvato-adsorvente dos sítios vizinhos.

Graficamente a isoterma de Langmuir caracteriza-se pela formação de um patamar que corresponde ao ponto de equilíbrio de saturação, uma vez que cada molécula ocupou um sítio ativo e nenhuma adsorção adicional pode ocorrer. Além disso, a teoria de Langmuir descreve uma rápida diminuição das forças atrativas intermoleculares com o aumento da distância (FOO e HAMEED, 2010).

A Equação 3.1 representa a isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (3.1)$$

Nesta equação, q_e (mg/g) representa a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente; q_m (mg/g) é a massa de soluto adsorvido requerido para saturar completamente a monocamada do adsorvente; C_e (mg/L) representa a concentração de equilíbrio do soluto; K (1/mg) é a constante experimental relacionada à energia de adsorção (MALIK, 2004).

As constantes q_m e K são determinadas através da linearização da equação de Langmuir, conforme a Equação 3.2.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{Kq_m} \frac{1}{C_e} \quad (3.2)$$

Plotando-se $1/q_e$ versus $1/C_e$ tem-se um gráfico linear onde a inclinação é igual ao valor de $1/K.q_m$ e o intercepto é o valor de q_m^{-1} (MALIK, 2004).

Uma das principais características da isoterma de Langmuir pode ser expressa em termos de uma constante adimensional chamada fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (R_L) calculado através da Equação 3.3.

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_o} \quad (3.3)$$

onde C_o é a concentração inicial do parâmetro analisado na adsorção (cor, DQO, COT, etc) em mg/L. A adsorção é considerada irreversível se $R_L = 0$, favorável se $0 < R_L < 1$, linear $R_L = 1$ e desfavorável se $R_L > 1$ (MALIK, 2004; SEKAR, 2004). Este é o modelo mais simples das isotermas de adsorção.

3.2.4.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é a mais antiga relação conhecida que descreve a adsorção reversível e não é restrita à formação da monocamada. Este modelo empírico considera a adsorção em multicamadas, distribuição não uniforme do calor de adsorção e afinidade heterogênea do adsorvato pela superfície do adsorvente (FOO e HAMEED, 2010).

Segundo Foo & Hameed (2010) a capacidade máxima de adsorção do modelo de Freundlich é a soma da adsorção de todos os sítios ativos, e cada sítio possui uma energia de ligação típica. Os sítios com ligação mais forte são ocupados primeiro, e a energia de adsorção vai diminuindo exponencialmente até a conclusão do processo de adsorção.

A equação da isoterma de adsorção de Freundlich representa a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de massa do adsorvente (q_e) e a concentração do adsorvato na solução no equilíbrio (SEKAR, 2004). A Equação 3.4 representa a isoterma de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

Nesta equação: q_e (mg/g) representa a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente; C_e (mg/L) representa a concentração de equilíbrio do soluto; K_F é a constante experimental relacionada com a capacidade de adsorção ; $1/n$ é a constante experimental que representa a intensidade de adsorção (MALIK, 2004).

As constantes empíricas, K_F e n , são obtidas através da linearização da equação de Freundlich conforme a Equação 3.5.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.5)$$

A construção de um gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$ possibilita encontrar os valores de K_F e n através dos coeficientes linear e angular, respectivamente. A constante n está relacionada à força de ligação entre o adsorvato e o adsorvente. Valores de n entre 1 a 10 indicam condições favoráveis à adsorção. Já a constante K_F indica a capacidade do adsorvente em adsorver o adsorvato. Valores mais elevados de K_F sugerem maior capacidade de adsorção (MALIK, 2004; OZCAN, 2004).

A isoterma de Freundlich é largamente utilizada em sistemas heterogêneos, especialmente para compostos orgânicos ou espécies altamente interativas como o carvão ativado ou peneiras moleculares, como as zeólitas. Recentemente, tem sido criticada pela falta de uma base termodinâmica e por não se aproximar da lei de Henry em concentrações baixíssimas (FOO & HAMEED, 2010).

3.2.4.3 Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T)

A isoterma de B.E.T. considera que as forças do tipo van der Waals envolvidas na adsorção do tipo física permitem a formação de multicamadas na superfície do adsorvente (BALDISSARELLI, 2006).

Essa teoria é uma continuação da teoria de Langmuir, porém com algumas modificações. O modelo considera que a superfície do adsorvente é homogênea, considera apenas as interações verticais entre adsorvente e o adsorvato, e não conta com a presença de um mecanismo que descreva o decaimento do potencial atrativo (LOUREIRO, 2012).

A Equação 3.6 representa a expressão matemática para a isoterma de B.E.T. e a Equação 3.7 mostra a forma linearizada da isoterma (FU, 2002).

$$q_e = \frac{BC_e Q^0}{(C_s - C_e)[1 + (B + 1)(C_e/C_s)]} \quad (3.6)$$

$$\frac{C}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{BQ^0} + \left(\frac{B-1}{BQ^0}\right)\left(\frac{C_e}{C_s}\right) \quad (3.7)$$

Onde, B é uma constante que têm relação com a energia de interação da superfície, Cs (mg/dm³) é a concentração de saturação do corante, Q⁰ (mg/g) é a quantidade máxima de soluto adsorvido por grama de adsorvente na formação de uma monocamada completa na superfície (FU, 2002).

O ajuste dos dados experimentais para as isotermas descritas é feito analisando-se o coeficiente de correlação linear (r²), obtido dos gráficos. A isoterma que apresentar o coeficiente de correlação mais próximo de 1 é geralmente utilizada para a determinação dos parâmetros do processo de adsorção (BALSISSARELLI, 2006).

3.2.5 Cinética de adsorção

Os modelos cinéticos descrevem a relação da concentração do adsorvato com o tempo de contato com o adsorvente. A concentração do adsorvato diminui com o tempo, até atingir um valor constante. Neste momento ocorre o equilíbrio dinâmico, ou seja, a quantidade do adsorvato que está sendo adsorvido pelo adsorvente é igual à quantidade que está se desorvendo. O equilíbrio dinâmico ocorre no chamado tempo de equilíbrio e a quantidade de adsorvato retido neste tempo representa a capacidade de adsorção no equilíbrio para determinada condição de operação. Através de um balanço de massa (Equação 3.8) é possível determinar a massa de adsorvato retido por unidade de massa do adsorvente (q_t) no tempo (t) (BRUNO, 2008).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (3.8)$$

Onde: C₀: é a concentração inicial de adsorvato (mg/L); C_t: concentração de adsorvato no tempo t (mg/L); V: volume da batelada (L); m: massa do material adsorvente (g).

É muito importante entender e calcular os parâmetros cinéticos envolvidos nos processos de adsorção. Tais parâmetros permitem estabelecer o tempo necessário para remover os contaminantes, determinar a quantidade adsorvida, o tempo de permanência do adsorvato na

interface sólido-líquido e principalmente determinar a velocidade da adsorção (YANG e AL-DURI, 2005).

A cinética do processo de adsorção depende da velocidade (ou taxa) relativa entre as seguintes etapas sucessivas: (i) transporte do soluto no seio da solução, (ii) difusão do soluto através da chamada camada limite, que circunda as partículas adsorventes, (iii) difusão do soluto no líquido contido nos poros das partículas de adsorventes e ao longo dos poros das paredes (difusão intrapartícula), (iv) adsorção e dessorção de moléculas do soluto sobre a superfície do adsorvente (PLAZINSKI *et al.*, 2009).

A velocidade total da adsorção pode ser determinada por qualquer uma das etapas acima. Vários estudos cinéticos apontam o passo (iv) como sendo o limitante na velocidade do processo de adsorção, uma vez que ele envolve uma reação de superfície. A reação de superfície não significa necessariamente a formação de ligação química na superfície do adsorvente. O pressuposto fundamental deste passo é que a taxa de transferência das moléculas do soluto (que estão nas proximidades da superfície do adsorvente) para a fase adsorvida regula ou está parcialmente envolvida na taxa global da adsorção (PLAZINSKI *et al.*, 2009).

Alguns modelos de cinética, como os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren, consideram que a etapa da reação de superfície é a etapa que controla a taxa de adsorção (PLAZINSKI *et al.*, 2009). Uma descrição destes modelos cinéticos é realizada a seguir.

3.2.5.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem considera que a diferença entre a concentração do adsorvato em um dado tempo (q_t) e a concentração no equilíbrio (q_e) é a força motriz para a adsorção e a velocidade global da adsorção é diretamente proporcional a força motriz. O modelo de pseudo-primeira ordem é representado pela Equação 3.9 (YANG e AL-DURI, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.9)$$

Onde: q_t : é massa de adsorvato retida por massa de adsorvente em um dado tempo(mg/g); q_e : é massa de adsorvato retida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g); k_1 : é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min⁻¹).

Integrando a Equação 3.9 para as condições limite $t=0$ a t e $q_t=0$ a q_t , chega-se na Equação 3.10, que representa a forma linearizada do modelo de pseudo-primeira ordem (MALIK, 2004).

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3.10)$$

Plotando-se $\log (q_e - q_t)$ versus t , geralmente obtém-se um gráfico linear com coeficiente angular igual a k_1 e coeficiente linear igual a $\log q_e$ (PLAZINSKI *et al.*, 2009).

Segundo Plazinski *et al.* (2009), o modelo de pseudo-primeira ordem só apresenta ajuste melhor que o de segunda ordem quando a influência dos erros é relativamente pequena, com valores de desvio padrão menores que 0,006.

3.2.5.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem considera que a velocidade global da adsorção é proporcional ao quadrado da força motriz. A Equação 3.11 representa o modelo de pseudo-segunda ordem (YANG e AL-DURI, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3.11)$$

Onde: q_t : é massa de adsorvato retida por massa de adsorvente em um dado tempo(mg/g); q_e : é massa de adsorvato retida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g); k_2 : é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (min⁻¹).

Integrando a Equação 3.11 para as condições limite $t=0$ a t e $q_t=0$ a q_t , e rearranjando os termos chega-se na Equação 3.12, que representa a forma linearizada da cinética de segunda ordem (MALIK, 2004).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.12)$$

Se a cinética de pseudo-segunda ordem for adequada, o gráfico t/q_t versus t mostrará uma relação linear com coeficiente linear $(1/k_2 q_e^2)$ e coeficiente angular $(1/q_e)$. O valor da constante (k_2) é obtido através do coeficiente linear da reta (MALIK, 2004).

Vários estudos experimentais e uso extensivo do modelo de pseudo-segunda ordem constataram que o valor de k_2 depende fortemente das condições de operação. Por exemplo, o valor da constante é dependente da concentração inicial do soluto. Um aumento na concentração do soluto resulta em um decréscimo do valor da constante, pois o tempo para atingir o equilíbrio será maior (PLAZINSKI *et al.*, 2009).

Uma das principais vantagens do modelo de pseudo-segunda ordem em relação ao pseudo-primeira ordem é a sua capacidade de neutralizar os erros aleatórios experimentais muito bem (PLAZINSKI *et al.*, 2009).

A escolha do modelo cinético é feita através da análise do coeficiente de correlação linear da reta (r^2). Valores mais próximos de 1 indicam melhor ajuste dos dados para determinado modelo cinético (YANG e AL-DURI, 2005).

Entretanto, em muitos casos os dados resultam em gráficos multilineares. Para contornar este problema é feita a segmentação do gráfico em duas ou mais linhas retas e considera-se que o mecanismo de adsorção é controlado por cada reta. Embora essa prática, até certo ponto, ajude a entender o mecanismo da adsorção é bastante limitada (YANG e AL-DURI, 2005).

Os gráficos multilineares ocorrem quando as constantes dos modelos cinéticos não são invariáveis. Em geral, tais constantes podem variar com a concentração do adsorvente ou com o tempo (YANG e AL-DURI, 2005).

3.3 Biorreatores com membranas

Os biorreatores com membranas (BRM) são uma tecnologia que associam os tratamentos biológicos aeróbios ou anaeróbios com o processo de separação com membranas. As membranas de microfiltração ou ultrafiltração substituem o decantador secundário, unidade responsável pela separação do lodo ativado do efluente tratado nos tratamentos biológicos convencionais, evitando assim a perda de sólidos e contribuindo também para a remoção de matéria orgânica.

Com o uso das membranas é possível atingir a completa retenção dos sólidos, o que permite aos BRMs operarem com maiores concentrações de biomassa, maiores tempos de retenção celular (TRC) e menores tempos de retenção hidráulica (TRH). Estas vantagens resultam em

unidades mais compactas, menor produção de lodo e melhor qualidade do efluente tratado (WANG e WU, 2009).

A maior concentração de biomassa nos BRMs também resulta na menor relação alimento/microrganismo (A/M) que favorece a mineralização mais completa de substâncias orgânicas (WANG e WU, 2009).

Os BRMs permitem o controle totalmente independente entre o TRC e TRH. Dessa forma, compostos de alto peso molecular e substâncias recalcitrantes conseguem permanecer por um tempo maior que o TRH, criando condições favoráveis para o crescimento de uma biomassa mais aclimatada a esses compostos. Assim, os microrganismos conseguem degradar poluentes orgânicos persistentes e lentamente biodegradáveis, o que resulta na maior eficiência de remoção destes nos BRMs (BERNHARD *et al.*, 2006).

Entre as dificuldades na utilização dos BRMs pode-se citar a polarização de concentração e a incrustação. A incrustação das membranas provoca o aumento da resistência à filtração reduzindo assim, o fluxo de permeado; o que acarreta em elevação da energia para promover a permeação e aumento da frequência de limpeza das membranas, causando assim aumento dos custos operacionais e redução da vida útil das membranas.

3.3.1 Transporte através da membrana

A permeação através da membrana ocorre pela ação de uma força motriz. Geralmente, os processos de separação por membranas são operados em fluxos cruzado, isto é, a permeação acontece perpendicularmente à direção do escoamento do fluido do reator, dando origem a duas correntes: o permeado, que é a fração que atravessa a membrana, e o concentrado que fica retido no processo.

O fluxo permeado para as membranas porosas, com poros cilíndricos de mesmo raio e comprimento, e exclusão dos solutos determinada pelo tamanho das moléculas; é expresso através da equação de Hagen-Poiseuille (Equação 3.13) (MULDER, 1996; CHERYAN, 1998).

$$J_v = \frac{\varepsilon R_p^2}{8\mu\tau} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (3.13)$$

Onde: J_v é o fluxo volumétrico do permeado (m/s), ε é a porosidade superficial da membrana, R_p é o raio do poro (m), ΔP a diferença de pressão (Pa), μ é a viscosidade do líquido (Pa.s), τ é o fator de tortuosidade (para poros cilíndricos perpendiculares, a tortuosidade é igual à um) e Δx a espessura da membrana (m).

Segundo este modelo, o fluxo é diretamente proporcional à pressão transmembrana, inversamente proporcional à viscosidade e proporcional às características da membrana. Supondo que as membranas não sofram mudanças durante a operação, uma alteração no fluxo permeado, a uma dada pressão, acontece devido às variações da viscosidade que é influenciada pela concentração de sólidos e pela temperatura (MULDER, 1996; CHERYAN, 1998).

Entretanto, à medida que a pressão de operação aumenta, chegando a um dado momento, no qual o fluxo permeado deixa de ser linear e começa a diminuir, não mais seguindo o modelo de Hagen-Poiseuille. A redução do fluxo permeado acontece devido à formação da camada de polarização por concentração (CHERYAN, 1998).

A camada de polarização por concentração corresponde à formação de um gradiente de concentração dos materiais retidos sobre a superfície da membrana (Figura 3.3). Durante a filtração, os sólidos presentes no líquido reacional são levados até a superfície da membrana por transporte convectivo. O acúmulo de sólidos na superfície da membrana produz um fluxo difusivo em direção à alimentação gerando um gradiente de concentração, que pode ser descrito pela Lei de Fick (Equação 3.14).

$$J_r = -D \frac{dC}{dx} \quad (3.14)$$

Onde: J_r é o fluxo do soluto na direção oposta ao fluxo permeado ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), D o coeficiente de difusão do soluto (m^2/s) e dC/dx o gradiente de concentração ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{m}$).

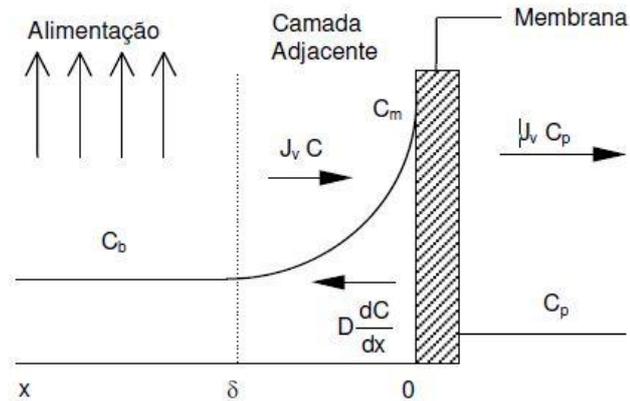


Figura 3.3 - Desenho esquemático da formação da camada de polarização por concentração. Fonte: TEIXEIRA, 2001.

O ponto em que a curva de fluxo permeado muda de inclinação (Figura 3.3) caracteriza o estado estacionário, que ocorre quando o transporte convectivo dos sólidos para a membrana é igual à soma do fluxo de permeado mais o fluxo difusivo de retorno dos sólidos, conforme representado pela Equação 3.15.

$$J_v C + D \frac{dC}{dx} = J_v C_p \quad (3.15)$$

Em que: J_v é o fluxo de massa de permeado ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), C é a concentração de sólidos (kg/m^3), D o coeficiente de difusão dos sólidos (m^2/s), dC/dx o gradiente de concentração ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{m}$) e C_p é a concentração de sólidos na corrente permeada (kg/m^3).

O surgimento da camada polarizada nas proximidades da membrana reduz o fluxo permeado. E a redução do fluxo permeado está relacionada ao aumento da resistência hidrodinâmica na região próxima à membrana.

Este aumento da resistência hidrodinâmica é descrito pelo modelo das resistências em série. Segundo este modelo, a força motriz é contraposta pela resistência da membrana, pela polarização de concentração e pela incrustação. A formação da camada de polarização de concentração é agravada quando no líquido reacional do BRM estão presentes coloides, macromoléculas (como proteínas) e outros solutos grandes. Estes componentes contribuem para o desenvolvimento de uma camada na superfície da membrana que, dependendo do tipo de sólidos, pode ser viscosa ou gelatinosa. Dando origem assim a uma terceira resistência à permeação, conhecida como camada gel. A Figura 3.4 ilustra as resistências à filtração devida: a membrana (C), a camada gel (B) e a região adjacente à membrana.

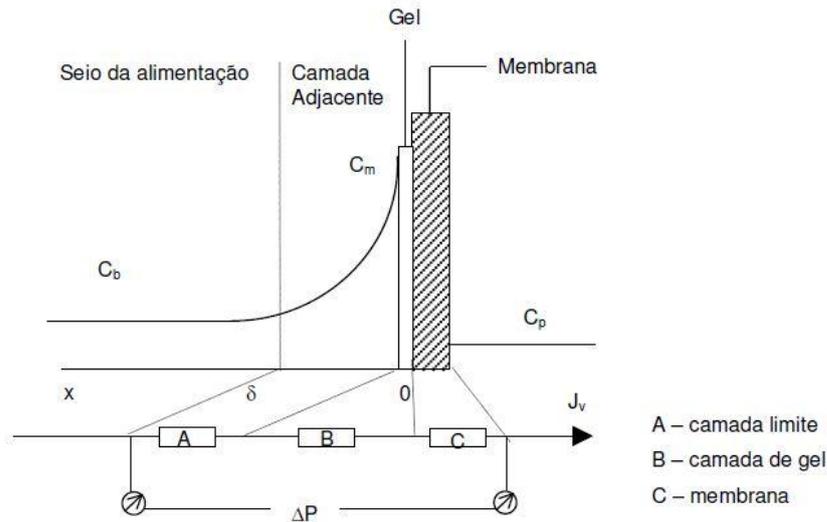


Figura 3.4 - Resistências em série na camada de polarização adjacente à membrana.
 Fonte: TEIXEIRA, 2001.

Com a formação da camada gel o fluxo permeado se torna independente do gradiente de pressão, ou seja, o aumento da pressão transmembrana não mais resulta em um aumento do fluxo permeado. Pois o aumento da pressão transmembrana provoca o crescimento da espessura da camada gel, impedindo assim o aumento do fluxo. Esta constante queda do fluxo permeado e crescente depósito de partículas na região próxima à membrana resulta na incrustação das membranas, que pode ser reversível ou irreversível.

3.3.2 Incrustação das membranas

Incrustação é um termo genérico associado à redução do fluxo permeado ou aumento da pressão transmembrana, dependendo do modo de operação. Nos BRMs a incrustação pode acontecer devido aos seguintes mecanismos: (1) a adsorção de solutos ou coloides sobre a superfície da membrana ou entre os poros, (2) deposição de flocos de lodo biológico sobre a superfície da membrana, (3) formação de uma torta sobre a superfície da membrana, (4) despreendimento de incrustações decorrentes das forças de cisalhamento, (5) alterações da composição da incrustação durante o funcionamento à longo prazo (MENG *et al.*, 2009). Alguns desses mecanismos contribuem para a diminuição da área efetiva de filtração e consequente redução da permeabilidade.

Além dos mecanismos anteriormente citados existe um grande número de fatores que contribuem para o fenômeno da incrustação nos BRMs, e a complexa interação entre estes fatores dificulta o entendimento sobre a incrustação das membranas. Vários estudos mostram

que a incrustação é afeta pelas características da membrana (geometria, densidade de empacotamento, material, porosidade, rugosidade, hidrofobicidade e carga superficial), da biomassa (concentração de SST, tipos de bactérias, viscosidade, concentração dos produtos microbianos solúveis e das substâncias poliméricas extracelulares, tamanho e estrutura dos flocos biológicos) e das condições operacionais (fluxo operacional, pressão transmembrana, aeração, TRC, TRH, tipo e frequência das limpezas) (LIAO *et al.*, 2004). Devido a maior importância e variação ao longo da realização da pesquisa alguns desses fatores serão discutidos a seguir.

3.3.2.1 Concentração da biomassa

Nos BRMs é possível alcançar elevadas concentrações de biomassa, que contribuem para a menor geração de lodo e melhor qualidade do efluente tratado. Entretanto, maiores concentrações de lodo também são apontadas como um dos principais fatores responsáveis pela incrustação das membranas.

Lee e Kim (2013) avaliaram o efeito da concentração de SST na resistência total à filtração (R_{total}) em um BRM submerso tratando um efluente sintético com DQO variando de 4000 a 20000 mg/L. Eles observaram que R_{total} para o lodo com concentração de 5000 mg SST/L foi de $0,8 \times 10^{-11} m^{-1}$ e os valores R_{total} mudaram para 1,0, 1,9 e $2,0 \times 10^{-11} m^{-1}$, quando a concentração de SST foi alterada para 10000, 15000 e 20000 mg/L, respectivamente. A resistência à filtração pela torta (R_t) para as concentrações de SST de 5000 mg/L e 10000 mg/L foram $0,42 \times 10^{-11} m^{-1}$ e $0,50 \times 10^{-11} m^{-1}$, respectivamente, mas a R_t de 15000 mg/L foi $1,30 \times 10^{-11} m^{-1}$, valor quase três vezes maior que os encontrados para as concentrações de 5000 a 10000 mg SST/L.

Trussell *et al.* (2007) também analisaram o efeito da concentração da biomassa sobre o desempenho de um BRM submerso tratando um efluente sintético. Eles observaram que o aumento da concentração de SST de 13500 mg/L para 17500 mg/L resultou na redução da permeabilidade de 78 L/h.m² para 42 L/h.m². Assim, para manter o fluxo permeado constante era preciso aumentar a pressão de operação, o que contribuía para a maior frequência de limpezas químicas na membrana para recuperar a permeabilidade.

Entretanto, alguns trabalhos mostram que o aumento na concentração de sólidos não resultou no aumento da incrustação. Le-Clech *et al.* (2003) avaliaram o impacto de diferentes

concentrações de sólidos em um BRM sobre o fluxo crítico. Os autores avaliaram concentrações de 4000, 8000 e 12000 mg SST/L. Para as concentrações de 4000 e 8000 mg/L nenhuma diferença significativa foi encontrada sobre os valores de fluxo crítico. Porém, o fluxo crítico apresentou significativo aumento para a maior concentração de sólidos avaliada, aumentando de 37 L/m².h para 100 L/m².h para as concentrações de 4000 e 12000 mg SST/L, respectivamente. Segundo os autores, o maior valor do fluxo crítico encontrado para a concentração de 12000 mg SST/L, pode ser um indicativo da formação de uma camada gel protetora sobre a superfície da membrana.

No estudo desenvolvido por Lee *et al.* (2001) também foi constatado melhorias no desempenho do BRM sob maiores concentrações de sólidos. Eles observaram que o aumento da concentração de sólidos resultou em maior tempo de operação do BRM. Os autores avaliaram um BRM submerso com crescimento disperso com concentração de 3000 mg SST/L e um BRM com crescimento aderido com concentração de SST de 2000 mg/L. Os BRMs foram operados com fluxo constante, e tinham a operação interrompida quando a pressão transmembrana atingisse 26 kPa. O BRM com crescimento disperso conseguiu operar durante 140 horas, enquanto o BRM com crescimento aderido atingiu a pressão limite com apenas 20 horas de operação. Os autores acreditam que a concentração da biomassa contribuiu para o melhor desempenho do sistema com o crescimento disperso em comparação ao sistema com crescimento aderido, devido à formação de uma membrana dinâmica sobre a superfície da membrana e da rugosidade da camada da torta, que tem menor resistência específica que a do sistema com crescimento aderido.

Diante dos resultados contraditórios encontrados na literatura é importante encontrar a concentração ideal de biomassa no reator, de tal forma que minimize os efeitos sobre a incrustação das membranas e proporcione um efluente final com boa qualidade. Segundo Lousada-Ferreira *et al.* (2010), essa concentração ideal é específica para cada BRM, pois depende da estrutura do lodo, que é alterado conforme às taxas de cisalhamento e turbulência próprias de cada reator.

3.3.2.2 Estrutura e tamanho dos flocos

O floco biológico é composto por bactérias, protozoários, vermes, fungos, rotíferos, uma fração de partículas orgânicas e inorgânicas presentes nos efluentes e substâncias poliméricas extracelulares. A estrutura do floco biológico é formada pelas bactérias filamentosas, que

exercem a função de matriz estrutural, na qual as bactérias formadoras de flocos se aderem (VON SPERLING, 1996).

O floco biológico apresenta diferentes estruturas e comportamento devido ao tipo de microrganismos presentes na sua formação. A presença de bactérias filamentosas, em excesso, dá origem ao lodo filamentososo, que apresenta difícil decantabilidade. Já a ausência das bactérias filamentosas resulta em flocos muito pequenos e fracos (VON SPERLING, 1996). Cada tipo de floco biológico interfere de maneira diferente no processo de incrustação das membranas.

Meng e Yang (2007) avaliaram o comportamento de diferentes tipos de lodo (filamentososo, normal e desfloculado) sobre a resistência total à filtração (R_{total}) em um MBR submerso com concentração de sólidos suspenso totais de 6000 mg/L para os três sistemas. O lodo filamentososo apresentou a maior resistência à filtração ($R_{total} = 22,76.10^{11} \text{ m}^{-1}$), seguido pelo lodo desfloculado ($R_{total} = 11,16.10^{11} \text{ m}^{-1}$) e por último o lodo normal ($R_{total} = 5,72.10^{11} \text{ m}^{-1}$). O aumento da resistência à filtração pode ser causado pelo bloqueio dos poros da membrana e pela formação da torta sobre a superfície da membrana. Os autores também avaliaram, separadamente, a resistência devido à formação de torta e ao bloqueio de poros para cada tipo de lodo. O lodo filamentososo apresentou maior resistência devido à torta, aproximadamente 89% da resistência total à filtração foi devido à formação da torta, enquanto para o lodo normal e o lodo desfloculado essa fração contribuiu com 54% e 44%, respectivamente na resistência total à filtração. Por outro lado, o lodo desfloculado teve maior impacto sobre a resistência devido ao bloqueio, sendo duas vezes maior em relação ao lodo normal.

Meng *et al.* (2006) estudaram a influência das bactérias filamentosas sobre algumas características do lodo ativado, tais como a concentração de EPS, tamanho dos flocos e hidrofobicidade relativa. Os estudos mostraram que o crescimento excessivo de bactérias filamentosas levou a elevada produção de EPS, que resultou num potencial zeta mais baixo e maior hidrofobicidade relativa, agravando assim a incrustação da membrana. As bactérias filamentosas também contribuem para a formação de flocos biológicos maiores e irregulares, com alta porosidade e baixa densidade, resultando em flocos biológicos fracos.

Além do tipo de floco biológico, o tamanho do mesmo também influencia na incrustação das membranas. Tian e Su (2012) avaliaram a distribuição do tamanho dos flocos biológicos de

dois BRM com diferentes idades do lodo, de 15 e 30 dias. Para o lodo com idade de 30 dias, a maior parte das partículas (70%) apresentava tamanho entre 30-130 μm e apenas 0,64% das partículas estavam distribuídas no intervalo de tamanho de 0,5-5 μm . Para o lodo com idade de 15 dias, no entanto, a maior parte das partículas (70%) apresentava tamanho entre 20-100 μm e mais de 1,43% das partículas estavam distribuídas no intervalo de tamanho de 0,5-5 μm . Ou seja, o lodo com idade de 15 dias apresentou uma distribuição de tamanho de partículas mais restrita, tamanho médio menor e mais partículas primárias (0,5-5 μm). Segundo os autores, essas partículas primárias podem se depositar mais facilmente sobre a superfície da membrana, desempenhando um papel fundamental na formação da torta e no processo de incrustação das membranas.

Meng *et al.* (2007) também relataram em seus estudos que partículas menores possuem maior tendência para depósito sobre as membranas. Os autores analisaram a distribuição de partículas do lodo biológico e do sobrenadante de BRM. Os resultados estatísticos, para a fração do sobrenadante, mostraram que mais de 75% das partículas estavam distribuídas no intervalo de tamanho entre 0-50 μm . Nas amostras do lodo biológico, no entanto, apenas 21% das partículas estavam distribuídas no intervalo de tamanho de 0-50 μm . A maior parte das partículas (75%) estava distribuída numa gama de tamanho de 50-200 μm . Essas pequenas partículas (0-50 μm), durante a operação do BRM, tinham uma forte tendência para se depositarem sobre a superfície da membrana, enquanto as partículas de grandes dimensões podiam ser facilmente retiradas da superfície da membrana devido à condição de aeração.

As características do floco biológico são afetadas pelas condições de operação do biorreator (intensidade de aeração, TRC, TRH, relação A/M) que influenciam nas características físicas e químicas dos microrganismos. É importante otimizar essas condições operacionais para a formação de flocos biológicos bem estruturados, a fim de minimizar os efeitos no processo de incrustação das membranas.

3.3.2.3 SMP e EPS

Os produtos microbianos solúveis (SMP) e as substâncias poliméricas extracelulares (EPS) são compostos produzidos pelos microrganismos como parte do metabolismo celular ou sob condições de stress biológico ou mecânico (LESJEAN *et al.*, 2005).

Os SMPs são definidos como componentes celulares solúveis que são liberados durante a lise celular, se difundem através da membrana celular, são perdidos durante a síntese, ou excretados por algum motivo. Acredita-se que os principais processos que contribuem para a formação do SMP são: utilização do substrato, deterioração da biomassa, e a hidrólise das EPS (FENU *et al.*, 2010). Os SMPs são constituídos por carboidratos, proteínas, substâncias húmicas, ácidos fúlvicos, ácidos nucléicos.

Já as substâncias poliméricas extracelulares (EPS) são materiais de construção para agregados microbianos, tais como biofilmes e flocos biológicos. O termo EPS é usado como um conceito geral e abrangente para diferentes classes de macromoléculas tais como polissacarídeos, proteínas, ácidos nucléicos, lipídios e outros compostos poliméricos que têm sido encontrados fora ou na superfície da célula e no interior dos flocos biológicos (LE-CLECH *et al.*, 2006). As EPSs são divididas em dois grupos: a EPS aderida que corresponde à fração ligada aos flocos biológicos e a EPS solúvel que representa a fração capaz de se mover livremente entre os flocos e lodo (FENU *et al.*, 2010).

Existe uma grande divergência entre a divisão entre EPS e SMP na literatura. Alguns autores consideram que a fração solúvel das EPS, na verdade, constituem o SMP. Já Laspidou e Rittman (2002) consideram que o SMP pode ser subdividido em duas categorias: a dos produtos associados à utilização do substrato (UAP), que são produzidos durante o metabolismo do substrato; e a dos produtos associados à biomassa (BAP), que são formados a partir do decaimento da biomassa. Existe também o grupo de autores que dividem as EPSs em dois grupos a EPS livre e a EPS ligada, como citado acima (MENG *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2009; FENU *et al.*, 2010). A correta distinção entre as frações, EPS e SMP, vai depender do método de extração e caracterização dessas frações (LE-CLECH *et al.*, 2006).

Nesse trabalho, considerou-se como SMP o material solúvel ou disperso no líquido reacional e como EPS o material associado aos flocos biológicos, conforme definição empregada por Aquino *et al.* (2006).

Os SMP e as EPS têm sido alvo de diversas pesquisas, pois os mesmos são considerados por vários estudiosos como os componentes que mais contribuem para a incrustação das membranas nos BRM.

O SMP, durante a filtração, pode se adsorver sobre a superfície da membrana, bloqueando os poros e/ou formando uma estrutura de gel sobre a membrana, onde eles tornam-se uma possível fonte de nutrientes para o biofilme e contribuem para a resistência hidráulica ao fluxo de permeado (LE-CLECH *et al.*, 2006).

Já as EPSs possuem várias funções entre elas a agregação de células bacterianas em flocos e biofilmes, formação de uma barreira protetora em torno das bactérias, retenção de água e aderência à superfície. Devido a sua natureza heterogênea e mutável as EPSs podem formar uma matriz de gel hidratada em que as células microbianas são incorporadas. Assim, elas contribuem para a criação de uma barreira significativa durante a filtração nos processos de separação por membrana. Além disso, os flocos ligados à membrana podem servir como fonte de nutrientes, durante a formação do biofilme (LE-CLECH *et al.*, 2006).

Resultados de diversos estudos têm apontado que a relação entre a concentração de proteínas e carboidratos nos SMP e EPS é um fator importante na determinação da capacidade de incrustação desses compostos.

Lesjean *et al.* (2005) observaram uma relação direta entre a concentração de carboidratos na solução dos SMP com a taxa de incrustação, o índice de filtração e o fluxo específico, e perceberam que o SMP em termos de carboidrato (SMP_c) é um importante agente incrustante nos MBR. Por outro lado, Geilvoet *et al.* (2007) não observaram nenhuma correspondência entre o aumento da concentração de SMP e a redução na filtrabilidade das membranas.

Além da concentração de carboidrato e proteína presente nos EPS e SMP, a razão entre estes compostos também interferem na incrustação. Arabi e Nakhla (2008) avaliaram o impacto da relação proteína e carboidrato (P/C) presente nos EPS e SMP sobre o desempenho de MBR. O aumento da razão P/C resultou em queda da permeabilidade, sendo a perda da permeabilidade mais intensa para as maiores relações de P/C. O aumento da relação P/C também resultou em maiores concentrações de SMP_c e SMP_p, ocasionando maiores taxas de incrustação da membrana. Segundo os autores a maior concentração de SMP causou o bloqueio dos poros e, além disso, o SMP contribuiu para reduzir a porosidade da torta através do preenchimento dos espaços vazios entre células e a torta.

Embora as EPS e os SMP sejam constituídos na sua maioria por polissacarídeos e proteínas, existem trabalhos que mostram a predominância de outros compostos. Dvorák *et al.* (2011)

avaliaram a produção de EPS e SMP em duas plantas pilotos de BRM com módulos de membrana submersos (fibra oca e placa/quadro) tratando efluente industrial. Nos SMP, os carboidratos foram os principais compostos (cerca de 60%) retidos pela membrana, em ambas as plantas. Já nas EPS, as substâncias húmicas foram identificadas como os principais componentes (mais de 34%) em ambas as plantas, no entanto, também foram observados polissacarídeos, proteínas e ácidos nucleicos. Neste estudo, os polissacarídeos foram identificados, como os componentes que apresentam maior tendência de incrustação das membranas.

Além dos impactos adversos advindos da presença de elevadas concentrações de carboidrato, alguns estudos destacam o impacto provocado pelas proteínas. Wang *et al.* (2012) estudaram o impacto que a concentração de EPS tem sobre a carga superficial e o tamanho dos flocos biológicos em BRMs com membranas placa e quadro tratando esgoto doméstico. Os autores concluíram que baixas concentrações de EPS resultam em baixa carga superficial e flocos biológicos maiores. A principal fração das EPS que contribuiu para a redução da carga superficial foram as proteínas. O resultado aparentemente contraditório foi justificado com base nos diferentes papéis que as EPS podem desempenhar. Sob baixas concentrações de EPS, a carga de superfície é menor em termos de valor absoluto e os polímeros de ligação desempenham um papel importante na formação dos flocos. Por outro lado, o aumento da concentração de EPS ou dos seus componentes, proteínas (EPSp) e substâncias húmicas (EPSu), pode aumentar a carga (negativa) dos flocos biológicos. Isto irá, por sua vez causar a repulsão eletrostática e afetar a formação dos flocos, podendo resultar na quebra dos mesmos.

Por outro lado, existem estudos que demonstraram que a fração correspondente aos carboidratos afeta mais a incrustação. Okamura *et al.* (2009) analisaram a relação entre a resistência à filtração com a concentração de EPS, em termos de carboidrato e proteína, em dois MRBs em escala laboratorial tratando efluentes de uma fábrica de xarope e de uma indústria de surfactantes. Nenhuma relação foi encontrada entre a concentração de EPSp com a resistência à filtração. Já a concentração de EPSu apresentou uma relação linear com a resistência à filtração, na qual maiores valores de resistência estavam associados à maiores concentração de EPSu. Segundo os autores, o aumento da resistência à filtração estava associado ao aparecimento de uma camada gelatinosa sobre a superfície da membrana que provocou o entupimento dos poros, sendo que o carboidrato era um dos principais elementos constituintes desta camada.

Resultante semelhante foi encontrado por Sweity *et al.* (2011) avaliando a concentração de EPS, em termos de carboidrato e proteína, presente na torta formada sobre a superfície da membrana e a razão de incrustação. Menores valores de permeabilidade da membrana estavam associados às maiores concentrações de EPS_c e a concentração de EPS_p, não resultou em alteração da permeabilidade.

Entretanto, resultado diferente foi encontrado por Feng *et al.* (2012), avaliando o impacto da concentração de EPS sobre a incrustação das membranas. Os autores avaliaram dois BRMs operando sob diferentes razões de DQO/N, e perceberam que maiores razões DQO/N resultavam em maiores concentrações de EPS_c e EPS_p, porém o BRM1, com maiores concentrações de EPS, conseguiu operar durante aproximadamente 43 dias sem necessitar de limpeza química, contra 25 dias do BRM2, com menores concentrações de EPS.

Apesar do grande número de pesquisas envolvendo a relação entre as EPS e os SMP com o processo de incrustação, não existe ainda nenhum resultado conclusivo. Em partes, a falta de um consenso geral é devido à multiplicidade dos fatores envolvidos.

A produção de EPS e SMP pode ser afetada por vários parâmetros operacionais, tais como: tempo de detenção hidráulica, características da alimentação, idade do lodo, carga orgânica, concentração da biomassa, relação alimento/microrganismo, temperatura, tipo de reator, fluxo permeado, pressão de operação, intervalo entre limpezas (PAN *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2009). Além disto, as variações nas condições operacionais como descarte de lodo irregular, alimentação intermitente e alteração no fornecimento de oxigênio dissolvido são fatores que também contribuem para uma maior geração de EPS e SMP (DREWS *et al.*, 2006; DREWS *et al.*, 2008).

Outro fator responsável pelas diferenças encontradas nos diversos estudos é o método de extração das EPS. Segundo Le-Clech *et al.* (2006) o método de extração está diretamente relacionado à concentração e aos impactos das EPS na incrustação das membranas. Já Liu e Fang (2002) ressaltaram que a concentração de EPS extraída muda dependendo do método de extração utilizado. E no estudo desenvolvido por Domínguez e colaboradores (2010), eles consideraram que a extração com resina de troca catiônica é o método mais eficiente, seguido pelos métodos de extração com formaldeído mais NaOH, formaldeído mais NaOH conjugado com sonificação e por último tratamento térmico.

3.3.2.4 Viscosidade

Em BRM, como em processos convencionais de lodos ativados, a viscosidade da biomassa está estreitamente relacionada com a sua concentração, e tem sido citada como um parâmetro que contribui para a incrustação (LE-CLECH *et al.*, 2006).

Trussell *et al.* (2007) avaliaram a relação entre a concentração da biomassa e a viscosidade em um BRM em escala piloto, e perceberam que a viscosidade é afetada pela concentração de SST numa escala exponencial. Os estudos também mostraram que a viscosidade acima de 190 mPa.s provocava uma redução na permeabilidade das membranas.

Valores elevados de viscosidade também ocasionam redução na eficiência da transferência de oxigênio, e pode assim, afetar a concentração de oxigênio dissolvido (OD) e contribuir para o aumento da incrustação, que tende a ser pior em baixas concentrações de OD (LE-CLECH *et al.*, 2006).

Assim, amostras de lodo que apresentam elevada viscosidade, demandam maiores taxas de aeração, tanto para manter o nível de OD quanto para promover a remoção das partículas depositadas na superfície da membrana, elevando assim os custos operacionais (MOREAU *et al.*, 2009).

Além de ter relação direta com a concentração de sólidos e afetar a transferência de oxigênio, a viscosidade também pode sofrer influência da temperatura, da concentração dos SMP e das EPS.

Moreau *et al.* (2009) avaliaram a relação entre a viscosidade e parâmetros como: temperatura, concentração de SST, concentração de SMP em termos de carboidrato e proteína e permeabilidade da membrana. Os autores avaliaram estatisticamente dados de 10 BRM em escala real durante 1 ano. A análise estatística foi realizada utilizando o coeficiente de correlação de Pearson (r_p), que varia entre -1,0 a 1,0; valores entre -0,4 a 0,4 representam uma fraca correlação entre os dois parâmetros estudados e a inter-relação pode ser ignorada nessa situação.

A análise estatística mostrou uma forte relação entre a viscosidade e a concentração de SST, com coeficiente de Pearson igual a 0,5813. Já para a temperatura, mesmo com uma ampla faixa de variação 9,7 – 27,2°C, a correlação não foi significativa, $r_p = 0,053$, contrariando

muitos estudos que relatam que a viscosidade é afetada pela temperatura. Nenhuma correlação significativa foi encontrada para a viscosidade ($r_p = 0,241$) e para a concentração de SMP em termos de carboidrato ($r_p = - 0,102$) e proteína ($r_p = 0,204$) (MOREAU *et al.*, 2009).

3.3.3 Carvão ativado no controle da incrustação

Vários estudos buscam alternativas para minimizar a incrustação nos processos de separação por membranas. Alguns procedimentos, como técnicas e frequências de limpezas, controle no teor de sólidos, aeração próxima ao módulo de membrana, adição de agentes flocculantes, coagulantes, zeólita e carvão ativado, tem sido testados na busca por uma alternativa eficaz no controle da incrustação.

A adição de carvão ativado em pó (CAP) é um dos métodos utilizados para minimizar a incrustação em BRM. O carvão ativado atua como um agente de fricção aumentando a velocidade de retorno da biomassa depositada na membrana para o seio da solução, proporciona a formação de uma torta mais porosa, reduz o efeito da concentração de polarização na superfície da membrana (YING e PING, 2006; AKRAM e STUCKEY, 2008). Além disso, pode adsorver e coagular orgânicos dissolvidos, EPS, coloides finos e bactérias livres, contribuindo assim para reduzir a incrustação e a quantidade de partículas adsorvidas sobre a superfície ou preenchendo os poros da membrana (LI *et al.*, 2005). A adição do carvão ativado também contribui para o menor consumo de reagentes de limpeza da membrana (MUNZ *et. al.*, 2007).

3.3.4 Biorreator com membranas (BRM) com adição de carvão ativado em pó (CAP)

A maioria dos estudos recentes envolvendo biorreatores investigam formas de reduzir a incrustação e aumentar o fluxo de permeado. Nesse sentido, vários estudos estão sendo desenvolvidos aliando BRM com adição de carvão ativado.

Li *et al.* (2005) avaliaram o desempenho de biorreatores com membrana submersa com e sem a adição de carvão ativado em pó (CAP) em relação ao fluxo crítico, tempo de operação (tempo entre limpezas), tamanho dos flocos do lodo e incrustação nas membranas, sob as mesmas condições de alimentação e de operação. Foram avaliados dois biorreatores em paralelo equipados com membranas de microfiltração em módulos de fibra oca. O efluente de alimentação dos biorreatores foi uma água residuária sintética com DQO variando entre 600 a

800 mg/L. Os autores avaliaram a resistência à filtração segundo o método das resistências em série. A resistência total para BRM com adição de carvão ativado (BCAP) foi cerca de 44% menor que a resistência encontrada para BRM convencional (AS). E, como os experimentos foram realizados sob as mesmas condições operacionais, o desempenho diferente da resistência à filtração entre eles pode ser, principalmente, devido às características diferentes das soluções dos reatores e da camada de torta das membranas. Essa diferença em parte está relacionada ao tamanho médio dos flocos nos dois sistemas. O biorreator AS apresentou tamanho médio dos flocos do lodo de 47 μm e o biorreator BCAP 57 μm . A destruição e/ou quebra dos flocos pode promover a liberação de coloides, EPS e SMP da parte interna dos flocos para a solução do biorreator acarretando um aumento na viscosidade da mistura. A adição de CAP pode adsorver e coagular orgânicos dissolvidos, EPS, coloides finos e bactérias livres, de tal modo que a distribuição do tamanho médio das partículas seja um pouco maior, e assim contribua para reduzir a incrustação e a quantidade de partículas adsorvidas sobre a superfície ou preenchendo os poros da membrana. Os autores afirmam que a adição de CAP ao biorreator foi capaz de reduzir a concentração de EPS do meio, entretanto o mesmo não foi quantificado diretamente. Eles atribuem tal redução devido a menor incrustação da membrana, menor viscosidade do líquido reacional e maior porosidade da torta formada.

A distribuição do tamanho das partículas é outro parâmetro importante em BRM, pois afeta as características da torta formada pelos sólidos retidos, influenciando assim o processo de filtração, como dito anteriormente. A adição de CAP interfere no tamanho final das partículas. Quando os flocos de lodo são menores do que as partículas de CAP adicionadas ao biorreator, o tamanho final dos flocos biológicos aumenta. Isto acontece devido à adsorção de alguns orgânicos dissolvidos e coloidais e também de células bacterianas livres sobre o CAP, resultando em uma partícula com tamanho final aumentado. Entretanto, quando CAP é menor do que os flocos de lodo o tamanho final das partículas no biorreator será determinado pela concentração de CAP utilizada. Em baixas concentrações de CAP (0,5 a 2,0 g/L), o crescimento em suspensão é dominante e o tamanho dos flocos de lodo aumenta. Em contrapartida, em altas concentrações de CAP (3,0 a 5,0 g/L), o crescimento aderido é favorecido e as partículas de lodo apresentam tamanhos menores (SATYAWALI e BALAKRISHNAN, 2009b).

A adição de CAP também contribui para a utilização de maiores fluxos operacionais. Li *et al.* (2005) encontraram um fluxo crítico de 9,5 L/m².h para o BRM convencional (AS) e 12,5 L/m².h para o BRM com carvão ativado em pó (BCAP). O fluxo crítico foi determinado para o instante no qual foi observado um rápido aumento da pressão transmembrana. O fluxo crítico foi atingido com 300 e 500 minutos de operação para o sistema AS e BCAP, respectivamente. Segundo os autores comparando o sistema AS com o BPAC, o fluxo crítico do BPAC foi cerca de 32% maior e ocorreu com um maior tempo de operação. Isto indicou que a adição de CAP em BRM pode reduzir a incrustação da membrana e evitar a redução do fluxo permeado.

Resultado semelhante foi encontrado no trabalho desenvolvido por Satyawali e Balakrishnan (2009a) para BRMs tratando efluente de destilaria de melão de cana com carga volumétrica variando entre 4,2 a 6,9 Kg DQO/m³.d. Para o BRM com adição de 2g/L de CAP o fluxo crítico foi de 4,8 L/m².h, enquanto para o biorreator sem carvão esse valor foi de 3,9 L/m².h. Deste modo, a adição CAP melhorou o fluxo de crítico em aproximadamente 23%.

Além de trabalhar com fluxos de permeado elevado, é altamente desejado que o BRM opere durante um longo período sem demanda de limpeza ou substituição das membranas. Li *et al.* (2005), investigaram e compararam o desempenho dos biorreatores AS e BCAP em condições de operação de longa duração. Os testes foram realizados com um fluxo de permeado fixo de 8 L/m².h. O sistema AS conseguiu operar durante 11 dias sem necessitar de limpeza. No entanto, para o sistema BCAP, o aumento da pressão foi menor, com o salto ocorrendo no dia 17. O tempo real de utilização do sistema BCAP sem limpeza da membrana pode ser prorrogado por até 1,8 vezes em relação ao sistema AS. Isto indica que CAP serviu como um filtro auxiliar para reduzir incrustações por adsorção e floculação, e assim diminuiu a carga de incrustantes na superfície da membrana.

Satyawali e Balakrishnan (2009b) também relataram que a adição de CAP prolongou o tempo de operação do biorreator sem limpeza. Os autores observaram que o BRM com CAP poderia ser operado com fluxo constante durante 20 dias sem limpeza e para o BRM sem adição de CAP esse tempo foi de 8 dias. A adição do CAP resultou em um aumento de 2,5 vezes no tempo de operação dos biorreatores sem parada para operação de limpeza.

Segundo Munz *et. al.* (2007) a adição do carvão ativado também contribui para o menor consumo de reagentes de limpeza da membrana. Os autores avaliaram a pressão necessária para atingir um fluxo com água de 25 L/h.m². Para o módulo de membrana que estava no reator com carvão ativado esse fluxo foi atingido a uma menor pressão (7 KPa) e precisou apenas passar por uma limpeza com solução básica. Enquanto para o módulo de membrana que estava no BRM convencional a pressão necessária foi maior (10 KPa) e o módulo passou por uma limpeza com solução básica seguida por uma limpeza ácida.

A adição de carvão ativado também contribui para melhorar a eficiência de remoção de DQO. No estudo realizado por Satyawali e Balakrishnan (2008b) a eficiência de remoção de DQO para BRM convencional foi de 27% e para o BRM com adição de CAP atingiu 41%, ambos operavam com carga volumétrica igual a 5,7 Kg DQO /m³.d

Os estudos aqui relatados mostraram que a adição de CAP contribui para um maior tempo de operação do sistema e proporciona um aumento do fluxo crítico, entretanto deve-se ter cuidado com a concentração de carvão utilizada no BRM. Uma vez que esta influência diretamente o custo de operação tanto pela demanda de reposição, quanto pelo custo de recuperação/disposição final do carvão. Outra questão que vem sendo abordada na literatura é a interferência do uso de carvão na integridade da membrana e conseqüentemente na vida útil da membrana. Entretanto os dados reportados não são conclusivos demandando maior investigação.

4. METODOLOGIA

4.1 Caracterização físico-química do vinhoto

Para realização dos experimentos, foi utilizado vinhoto de caldo de cana de açúcar, fornecido pela Usina Irmão Malosso, localizada no município de Itápolis/SP. O vinhoto foi coletado, antes de ser descartado na lagoa de armazenamento, para posterior utilização na fertirrigação. O efluente foi armazenado em recipientes plásticos de 50 litros em uma câmara fria com controle de temperatura para 4 °C.

O vinhoto foi caracterizado segundo os seguintes parâmetros físico-químicos: demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), série de sólidos totais (ST), pH e fósforo total (PT). As análises foram realizadas em conformidade com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005) e os métodos utilizados para cada parâmetros são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Métodos padronizados do *Standard Methods*

| Parâmetro | Metódo |
|------------------|-----------------------|
| DQO | 5220 B |
| DBO | 5210 B |
| Sólidos Totais | 2540 B |
| Fósforo Total | 4500-P B |
| pH | 4500-H ⁺ B |

Fonte: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

A caracterização físico-química do vinhoto também abrangeu os parâmetros: carbono orgânico total (COT), cor, condutividade e nitrogênio total (NT). Os parâmetros cor, COT e NT foram analisados através dos equipamentos Espectrofotômetro Hach DR 2800, Analisador de TOC Shimadzu TOC-V CNP e Analisador de NT Shimadzu TNM-1, respectivamente. Também foi analisada a concentração de Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, F⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, através do cromatógrafo iônico ICS-1000 (Dionex) equipado com as colunas AS-22 e ICS 12-A.

4.2 Carvão ativado: Ensaios de adsorção

O carvão ativado em pó, Carbono 118 CB da Carbomafra, foi adicionado ao biorreator com membranas para melhorar a qualidade final do efluente tratado e para avaliar sua eficiência na redução do processo de incrustação.

O carvão, Carbone 118 CB da Carbomafra, foi escolhido por possuir boa capacidade de adsorção, área BET igual a 742,16 m²/g, área de microporos igual a 528,56 m²/g, diâmetro médio de partícula de 38,32 µm, presença de grupos ativos de caráter ácido como: carboxilas, lactonas e fenóis; e de caráter básico como piranos, éter, hidroxilas e carbonilas (FLORIDO, 2011).

Inicialmente foram realizados ensaios de adsorção para determinar a melhor concentração de carvão ativado em pó (CAP) a ser utilizada no biorreator com membranas. Foram avaliadas quatro concentrações de CAP: 1,0; 2,0; 4,0 e 6,0 g/L. O teste foi realizado utilizando 1800 mL do permeado do BRM, em cada cuba do Jar-test, na qual foram adicionadas 1,8; 3,6; 7,2 e 10,8 gramas de carvão ativado em pó. A mistura, permeado mais CAP, foi mantida sob agitação com velocidade de 100 rpm (rotações por minuto) durante 24 horas. Após intervalos de tempo pré-determinados, amostras das 4 cubas eram recolhidas, filtradas e analisadas quanto à concentração de cor e COT. Os resultados da remoção de cor e COT foram utilizados para construção das isotermas de adsorção (Langmuir e Freundlich) e para os modelos cinéticos (1^a e 2^a ordem).

4.3 Pré-tratamento do vinhoto

O vinhoto bruto passou por uma etapa de ultrafiltração antes da entrada no biorreator. A concentração foi feita utilizando um módulo de membrana de ultrafiltração tipo fibra oca submersa (polímero base poli (éter sulfona)), poros com diâmetro de corte de 50KDa) e área de membrana de 0,1m². O sistema operou com taxa de recuperação de 80%, pressão constante de 0,7 bar, sem aeração e realização de retrolavagem, nem procedimentos de limpeza química do módulo. O sistema de ultrafiltração gerou duas correntes denominadas de permeado e concentrado. A corrente concentrada pode ser utilizada como fertilizante no canavial e a corrente do permeado foi encaminhada para o biorreator. A Figura 4.1 apresenta o esquema do sistema de ultrafiltração e a Figura 4.2 mostra o módulo de ultrafiltração que foi utilizado na etapa de concentração.

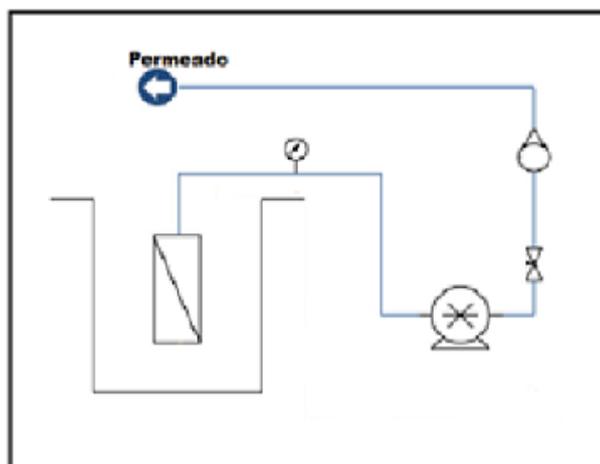


Figura 4.1 - Esquema simplificado do sistema de ultrafiltração utilizado para o pré-tratamento do vinhoto.



Figura 4.2 - Módulo de ultrafiltração utilizado durante a filtração do vinhoto bruto

4.4 Operação do biorreator com membranas

O BRM, de escala laboratorial, utilizado nesse estudo era constituído de quatro tanques de acrílico: um tanque para armazenar o efluente a ser tratado, um tanque biológico e dois tanques para armazenamento do permeado, sendo um tanque para coleta do permeado diário e outro para armazenar o permeado usado durante a retrolavagem. A sucção do permeado era realizada através de uma bomba à vácuo e, a retrolavagem era controlada por uma bomba diafragma. Além disso, o BRM possui válvulas solenoides, sensores de nível, indicador de pressão para o permeado e a retrolavagem, válvulas agulha para controle de vazão e pressão, indicadores de vazão do permeado e da aeração, e um skid com o painel elétrico. A Figura 4.3 apresenta um esquema simplificado do BRM, mostrando a linha do permeado e da retrolavagem, o posicionamento das válvulas agulhas e solenoides, dos rotâmetros, bombas e monovacúmetro.

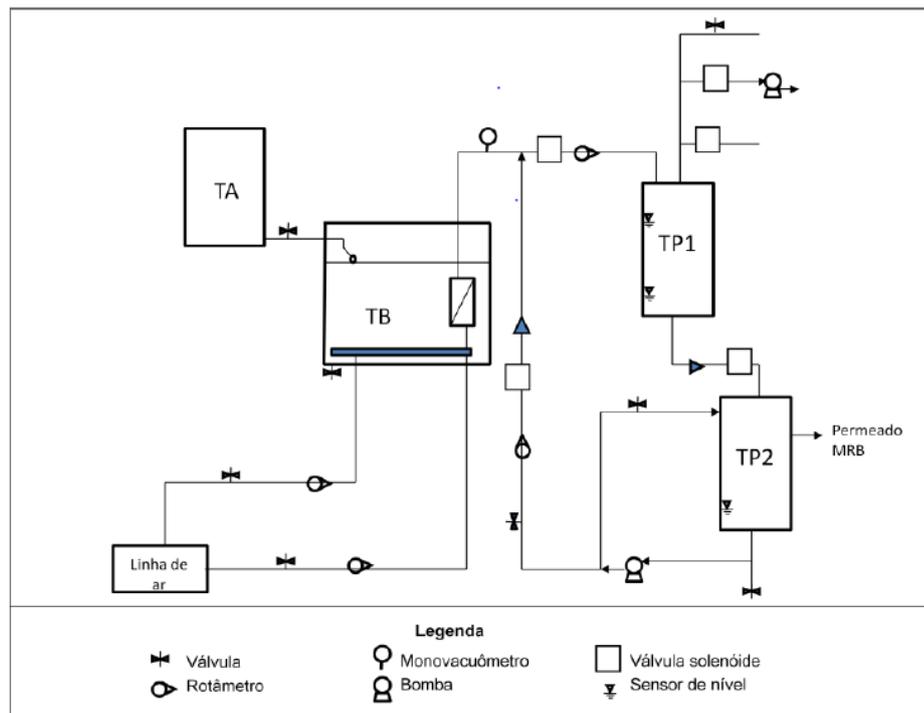


Figura 4.3 - Esquema simplificado do BRM, indicando a linha do permeado e da retrolavagem

As condições de operação do BRM foram: tempo de retenção hidráulica (TRH) de 40 horas, idade do lodo de 30 dias, vazão do permeado de 0,1 L/h, volume útil do BRM de 4 L, acionamento da retrolavagem a cada 15 minutos durante 15 segundos com pressão entre 0,3-0,4 bar, módulo de membrana de microfiltração de fibra oca de poli(éter imida) com tamanho médio de poros de 0,4 μm e área de 0,0125 m^2 e vazão de aeração na base no módulo de 0,4 m^3/h . A Figura 4.4 apresenta o BRM de escala laboratorial usado nessa pesquisa e a Figura 4.5 mostra o módulo de membrana utilizado no biorreator.



Figura 4.4 - BRM de escala laboratorial



Figura 4.5 - Módulo de microfiltração usado durante a operação do BRM

Durante a operação do BRM foi adicionado antiespumante da marca Master Química AE 100, para controlar a formação de espuma no tanque biológico. Eram adicionadas de 4 a 5 mL de antiespumante no tanque biológico toda vez que ocorria a formação de espuma. Segundo informações do fornecedor o antiespumante não era tóxico para os microrganismos e não contribuía com o aumento da carga orgânica.

4.5 Avaliação do desempenho do BRM na remoção dos poluentes

A operação do biorreator foi dividida em três fases. Na primeira fase o BRM operou sem carvão ativado em pó, na segunda fase operou com 2 g/L de carvão ativado em pó e na terceira fase operou com 4 g/L de CAP. O desempenho das fases foi comparado em relação ao processo de incrustação da membrana e quanto a qualidade do efluente final.

O biorreator foi alimentado com o permeado da ultrafiltração. O lodo para inóculo foi coletado do reator de lodos ativados da ETE Arrudas/BH e submetido a uma etapa de aclimação objetivando tornar a biomassa adaptada às características do efluente.

Durante a fase de aclimação foram monitorados diariamente cor, turbidez, DQO, evolução da pressão e três vezes na semana foi quantificado a concentração de SSV do lodo. O pH da suspensão foi mantido entre 6,8 e 7,2. A aclimação foi tida como completa quando a eficiência de remoção de DQO tornou-se aproximadamente constante ao longo do tempo.

Após a etapa de aclimação a eficiência do tratamento também foi avaliada em termos de COT, NT, fósforo total, DBO₅ e série de sólidos totais. Todos esses parâmetros eram analisados semanalmente, exceto a DBO₅ que era analisada a cada 15 dias.

4.6 Análise da série de sólidos suspensos no sistema BRM com adição de CAP

A determinação da série de sólidos suspensos no BRM com adição de CAP foi realizada segundo o procedimento adotado por FLORIDO (2010). Primeiramente, era retirada uma alíquota do lodo biológico do sistema BRM-CAP e determinava-se a concentração de sólidos suspensos totais (A) e sólidos suspensos fixos (B), conforme metodologia descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

Em seguida, uma amostra de 25 mL de lodo do sistema BRM-CAP, era submetida a um processo de digestão, para quantificar somente a concentração de carvão ativado em pó. O processo de digestão consistia da transferência da amostra de lodo para um béquer de 100 mL e posterior adição de 20 mL de HNO₃ concentrado. O béquer contendo a mistura lodo biológico mais ácido era levado em um banho maria durante 4 horas a 100°C. Após a digestão a amostra era resfriada e determinava-se o SST (C) e o SSF (D) da amostra digerida. O cálculo para determinação dos sólidos suspensos voláteis no carvão ativado em pó e no lodo biológico foram realizados usando a Equação 4.1 e 4.2, respectivamente.

$$SSV_{\text{carvão}} = C - D \quad (4.1)$$

$$SSV_{\text{BIOMASSA}} = A - (B + SSV_{\text{CARVÃO}}) \quad (4.2)$$

4.7 Investigação da incrustação

A avaliação da incrustação foi realizada por meio dos testes de fluxo crítico, análise da evolução das resistências à filtração, quantificação de EPS e SMP, medições da viscosidade do lodo, distribuição do tamanho de partículas e estrutura dos flocos biológicos.

Uma vez por semana a operação do BRM era interrompida e o módulo de membrana passava por uma limpeza química com ácido cítrico em pH 2,5 e hipoclorito de sódio a 500 ppm. O módulo de membrana era imerso na solução de limpeza e levado ao ultrassom da marca

Unique, modelo USC – 2800 com frequência de 40 KHz, durante 20 minutos. Após a limpeza era realizado o teste do fluxo crítico ou a avaliação da evolução das resistências à filtração.

4.7.1 Fluxo crítico

O fluxo crítico foi medido segundo o método *TMP-step* (LE-CLECH *et al.*, 2003), que consiste na fixação de um valor de pressão e leitura do fluxo correspondente por um dado intervalo de tempo. Para cada valor de pressão avaliado, o fluxo permeado era monitorado durante 15 minutos, com leituras feitas a cada 3 minutos de permeação. Após os 15 minutos de permeação, a pressão sofria um aumento e a mudança no valor do fluxo era novamente acompanhada. O fluxo crítico corresponde ao valor em que foi observada uma abrupta redução do fluxo durante os 15 minutos de permeação com pressão constante.

4.7.2 Evolução da resistência à filtração

A avaliação das resistências à filtração foi realizada de acordo com o modelo de resistências em série proposto por Choo e Lee (1998) que mede a contribuição da resistência devido à membrana (R_m), adsorção estática (R_a), bloqueio de poros (R_p) e torta (R_t). O método é dividido em quatro etapas. Na primeira etapa mede-se o fluxo com água microfiltrada denominado de J_i . E por meio da Equação 4.1 é calculada a resistência da membrana, sendo ΔP a pressão aplicada durante todo o teste, geralmente a pressão média de operação, e μ a viscosidade dinâmica do permeado, que foi considerada igual à da água a 25 °C.

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu \times J_i} \quad (4.1)$$

Na segunda etapa o módulo era transferido para o tanque biológico onde permanecia por 2h para permitir a adsorção estática. Após esse período o módulo de membrana era retirado do tanque biológico e media-se o fluxo com água após adsorção estática, denominado de J_a . A perda de fluxo entre J_i e J_a ocorre devido à incrustação por adsorção estática. Desse modo, a resistência à adsorção estática (R_a) foi obtida pela Equação 4.2.

$$R_a = \left(\frac{J_i}{J_a} - 1 \right) \times R_m \quad (4.2)$$

Na terceira etapa media-se o fluxo permeando efluente mais lodo. O fluxo de permeado obtido através da permeação do líquido do biorreator é denominado de J_f . E na quarta etapa o módulo era retirado do tanque biológico e lavado para remoção da torta formada. Após

remoção da torta o módulo era imerso em água e monitorado o fluxo de permeado com água (J_v).

A resistência devido ao bloqueio dos poros (R_p) é obtida pela Equação 4.3, ou seja, a diferença entre J_f e J_i .

$$R_p = \left(\frac{J_i}{J_v} - 1 \right) R_m - R_a \quad (4.3)$$

E a resistência devido à torta (R_t) formada é dada pela diferença entre J_v e J_i segundo a Equação 4.4.

$$R_t = \left(\frac{J_i}{J_f} - 1 \right) R_m - R_a - R_p \quad (4.4)$$

4.7.3 Produção de SMP e EPS

Duas vezes por semana amostras do lodo eram retiradas do BRM e caracterizadas quanto à concentração de SMP e EPS. As amostras de lodo eram transferidas para tubos falco que eram levados a centrífuga durante 30 minutos a 6000 rpm. O líquido sobrenadante resultante dessa etapa era constituído principalmente por SMP.

Os sólidos resultantes da etapa anterior eram resuspendidos com solução de NaCl 0,05%, e então levados a estufa à temperatura de 80°C durante 10 minutos. Após essa etapa de aquecimento as amostras eram novamente centrifugadas, segundo o método de extração de EPS proposto por Morgan *et al.* (1990). O líquido sobrenadante era constituído principalmente por EPS.

Os sobrenadantes das extrações de SMP e EPS foram divididos em duas frações: totais e solúveis. A fração total dos SMP e EPS eram constituídas por compostos coloidais e solúveis.

Já a fração solúvel dos SMP e EPS eram obtidas após a filtração de uma fração dos sobrenadantes obtidos durante as etapas de centrifugação. A filtração era realizada utilizando filtros de fibra de vidro com tamanho de poro nominal de 0,7 μm . Os sobrenadantes das etapas de centrifugação (SMP e EPS coloidal) e filtrados (SMP e EPS solúvel) eram caracterizados quanto a carboidratos e proteínas. Os carboidratos foram quantificados segundo o método de Dubois *et al.* (1956) com a glicose como padrão, e as proteínas foram

analisadas de acordo com o método de Lowry *et al.* (1951) com soro albumina bovina como padrão.

4.7.4 Viscosidade

A viscosidade do lodo foi medida usando o Viscosímetro Rotativo Analógico da marca QUIMIS apresentado na Figura 4.6. Três vezes por semana uma amostra do lodo biológico era retirada do BRM para medir a viscosidade. A amostra de lodo deveria cobrir todo o spindle (haste metálica) de medição. Após a completa imersão do spindle no lodo, o disco rotativo era ligado (Figura 4.7) e então era realizada a leitura da viscosidade. Ao final da leitura a amostra de lodo era devolvida ao BRM.



Figura 4.6 - Viscosímetro Rotativo Analógico



Figura 4.7 - Disco rotativo

4.7.5 Distribuição do tamanho de partículas e estrutura dos flocos biológicos

A distribuição do tamanho de partículas e estrutura dos flocos do lodo do reator operando sem e com adição de carvão ativado em pó foram avaliadas empregando os equipamentos Granulômetro a Laser da HORIBA Modelo LA – 950 – Z2 e Microscópio OLYMPUS Modelo CX31. A Figura 4.8 mostra o granulômetro utilizado na pesquisa e a Figura 4.9 apresenta a tela principal do software que analisa os resultados.



Figura 4.8 - Granulômetro a Laser da Horiba

HORIBA Análise Granulométrica

| | | | |
|----------------------|---|--------------------------|--|
| Sample Name | : Branco Carvão 2g/L | Median Size | : 43.25167(μm) |
| ID# | : 201303271008010 | Mean Size | : 73.36916(μm) |
| Data Name | : Branco Carvao 2g/L - 01 | Std.Dev. | : 72.0963(μm) |
| Transmittance(R) | : 92.1(%) | Geo.Mean Size | : 47.0828(μm) |
| Transmittance(B) | : 93.4(%) | Geo.Std.Dev. | : 2.5963(μm) |
| Circulation Speed | : 6 | Mode Size | : 24.4142(μm) |
| Agitation Speed | : 6 | Span | : OFF |
| Ultra Sonic | : OFF | Diameter on Cumulative % | : (2)10.00 (%) - 14.2120(μm) |
| Form of Distribution | : Auto | | : (9)90.00 (%) - 185.7136(μm) |
| Distribution Base | : Volume | | |
| Refractive Index (R) | : LODO[LODO(1.440 - 1.000i),Water(1.333)] | | |
| Refractive Index (B) | : LODO[LODO(1.440 - 1.000i),Water(1.333)] | | |

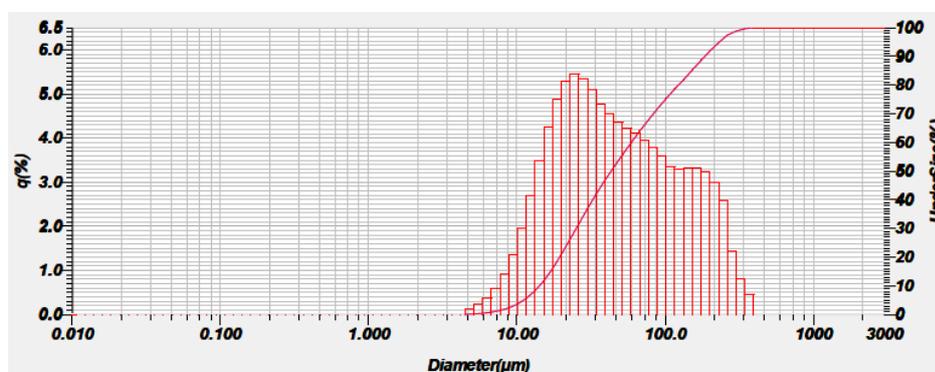


Figura 4.9 - Tela principal do software

4.8 Investigação do efeito da adição do carvão ativado em pó na integridade da membrana

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite uma caracterização da morfologia das membranas de microfiltração. Foram realizadas análises da morfologia de uma fibra nova, uma fibra após a operação do BRM sem e com adição de carvão ativado em pó para avaliar o efeito do CAP na integridade física das membranas.

As análises de MEV foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, mediante uso de microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM-6360LV sob alto vácuo. As amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro de aproximadamente 30nm utilizando um metalizador BALTEC modelo MED020.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química do vinhoto bruto

A Tabela 5.1 apresenta a caracterização físico-química das amostras de vinhoto bruto usadas ao longo do desenvolvimento desse trabalho e diferentes resultados encontrados na literatura para vinhoto de caldo de cana.

Tabela 5.1 - Caracterização físico-química de diferentes amostras de vinhoto bruto

| Parâmetro | *Am 1 | Am 2 | Am 3 | Am 4 | Am 5 | Am 6 | Am 7 | Dados Literatura | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|--------|
| | | | | | | | | Mínimo | Máximo |
| DQO (mg/L) | 29434 | 16855 | 15574 | 17690 | 17778 | 18449 | 18388 | 21450 | 48860 |
| DBO (mg/L) | 6550 | 5900 | 5125 | 5688 | 6000 | 6500 | 6000 | 1100 | 21275 |
| COT (mg/L) | 4519 | 4712 | 4202 | 4234 | 3584 | 3187 | 3763 | - | - |
| Cor (mg Pt-Co/L) | 20103 | 19555 | 13465 | 18955 | 14091 | 18964 | 23712 | - | - |
| pH | 4,14 | 4,1 | 3,76 | 3,79 | 3,83 | 4,04 | 4 | 3,29 | 4,56 |
| Condutividade (µS/cm) | 3686 | 3670 | 3681 | 3664 | 3742 | 3850 | 3841 | 4260 | 14120 |
| ST (mg/L) | 15784 | 11548 | 11546 | 13538 | 13393 | 14141 | 15795 | - | - |
| STV (mg/L) | 13214 | 9137 | 9134 | 11100 | 10852 | 11483 | 13174 | - | - |
| STF (mg/L) | 2570 | 2411 | 2412 | 2438 | 2541 | 2658 | 2621 | - | - |
| Nitrogênio Total (mg/L) | 112 | 104 | 88 | 99 | 52 | 48 | 65 | 70 | 410 |
| Fósforo Total (mg/L) | 169 | 95 | 71 | 129 | 135 | 111 | 126 | - | - |
| Fluoreto (mg/L) | 209 | 187 | 238 | 219 | 80 | 120 | 197 | - | - |
| Cloreto (mg/L) | 458 | 464 | 593 | 567 | 431 | 442 | 483 | - | - |
| Fosfato (mg/L) | 114 | 112 | 114 | 95,75 | 41 | 131 | 119 | 160 | 200 |
| Sulfato (mg/L) | 369 | 429 | 382 | 339 | 345 | 240 | 355 | 651 | 1320 |

Fonte: Barros *et. al.*, 2010; Lyra *et. al.*, 2003; Mota *et. al.*, 2011 e Sartori, 2011.

* Am: Cada amostra de vinhoto bruto corresponde a um recipiente de 50 litros.

As amostras apresentaram elevada concentração de matéria orgânica em termos de DQO, DBO₅ e COT. Os valores de DQO e DBO, se distanciaram dos valores encontrados na literatura. Tal diferença pode estar relacionada à natureza e composição da matéria prima, ao método de fermentação utilizado, à espécie de levedura, ao aparelho de destilação utilizado entre outros fatores (WADT, 2008 *apud* GLÓRIA e ORLANDO FILHO, 1983). Além disso, os baixos valores encontrados para a DBO₅ podem ter ocorrido devido à ausência de microrganismos no vinhoto, dado que o mesmo sai das colunas de destilação a elevadas temperaturas e a análise de DBO foi realizada sem adição de inóculo.

A análise da relação DBO/DQO indica que o tratamento biológico do vinhoto não seria adequado. Entretanto, existem outros parâmetros como a DQO inerte que comprovam a elevada biodegradabilidade do vinhoto. Mota (2012) avaliou a biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia segundo o método de Zahn-Wellens/EMPA Test (OECD 302 B, 1992).e a DQO inerte conforme proposto por Germirli *et al.* (1991), de amostras de vinhoto de caldo de cana de açúcar. A autora encontrou 97,2% e 96,7% de biodegradabilidade do vinhoto para o tratamento aeróbio e anaeróbio, respectivamente. E DQO inerte de 2,90% para o tratamento anaeróbio e de 2,74% para o tratamento aeróbio, ou seja, pouco mais de 2% para matéria orgânica presente no vinhoto não é removida por meio de tratamento biológico, comprovando assim a elevada biodegradabilidade do efluente.

Pela análise da série de sólidos totais, também é possível perceber o alto teor de substâncias orgânicas presentes no vinhoto, em que aproximadamente 81% dos sólidos totais são substâncias voláteis. O vinhoto também possui grande quantidade de sólidos dissolvidos, como pode ser percebido pela elevada condutividade elétrica apresentada pelas amostras. A concentração dos íons fosfato, sulfato e cloreto também contribuem para a elevada condutividade elétrica.

Além da elevada concentração de matéria orgânica o vinhoto também apresenta elevada concentração de cor, dando origem a um efluente com coloração castanha escura, que ocorre principalmente devido a presença de melanoidina, formada a partir da reação de Maillard de açúcares (carboidratos) com proteínas (grupos aminos) durante o processo produtivo do álcool (CHANDRA *et al.*, 2008). Efluentes com alta coloração, como o vinhoto, apresentam em sua composição compostos corantes que são mais difíceis de remover devido à sua origem sintética e estruturas moleculares aromáticas complexas. Tais estruturas são resistentes ao desbotamento (descoloração) por exposição à luz, água ou agentes oxidantes, o que as torna mais estáveis e menos susceptíveis de biodegradação (FERREIRA *et al.*, 2010). Além de dificultar o tratamento, os compostos corantes também reduzem a penetração de luz solar em rios, lagos ou lagoas, diminuindo assim tanto a atividade fotossintética como a concentração de oxigênio dissolvido afetando a vida aquática (MOHANA *et al.*, 2009).

A concentração de nitrogênio total foi baixa, não seguindo a recomendação da relação entre matéria orgânica e nutrientes, expressa em termos de DBO₅/Nitrogênio/Fósforo de 100/3/0,5, relação ótima para sistemas aeróbios com idade de lodo acima de 20 dias, tratando esgoto

doméstico. Entretanto, a baixa relação entre matéria orgânica e nutrientes, com excesso de fósforo e falta de nitrogênio, não foi um obstáculo para o crescimento e manutenção de elevadas concentrações de biomassa, como pode ser visto na Figura 5.14.

Alguns parâmetros físico-químicos como DQO, COT, cor, ST, STV, NT e PT, diferiram bastante de uma amostra para outra, isto pode ter ocorrido pela diferença no período de coleta das amostras e pela dificuldade da completa homogeneização dos frascos que armazenavam o vinhoto.

5.2 Ensaios de adsorção

A adição de carvão ativado em pó em BRMs apresenta várias vantagens, como demonstrado em muitos estudos. O CAP diminui a concentração de SMP e EPS, ajuda na formação de uma torta mais porosa, pode servir como meio suporte para crescimento dos microrganismos, reduz o consumo de reagentes químicos para a limpeza das membranas, diminui a compressibilidade dos flocos biológicos (LI *et al.*, 2005; MUNZ *et. al.*, 2007; SATYAWALI e BALAKRISHNAN 2009a,b). Assim, diante dos benefícios advindos da adição do CAP em BRM optou-se por avaliar o mesmo na redução de poluentes e na minimização da incrustação. Primeiramente, foram realizados ensaios de adsorção para determinar a melhor concentração de carvão ativado em pó a ser adicionada ao BRM. Depois, comparou-se o desempenho do BRM operando sem e com adição de carvão ativado em pó.

Durante o ensaio de adsorção acompanhou-se a eficiência de remoção de cor e COT proporcionada pela adição de diferentes concentrações de carvão ativado em pó, 1, 2, 4 e 6 g/L. Tais concentrações foram escolhidas baseadas nos valores mais usuais encontrados na literatura (LI *et al.*, 2005; YING e PING, 2006; AKRAM e STUCKEY, 2008; SATYAWALI e BALAKRISHNAN, 2009b). O ensaio de adsorção foi realizado usando o permeado do BRM operando sem carvão ativado em pó. A Figura 5.1 apresenta a queda da concentração de COT para as diferentes concentrações de CAP avaliadas durante o tempo.

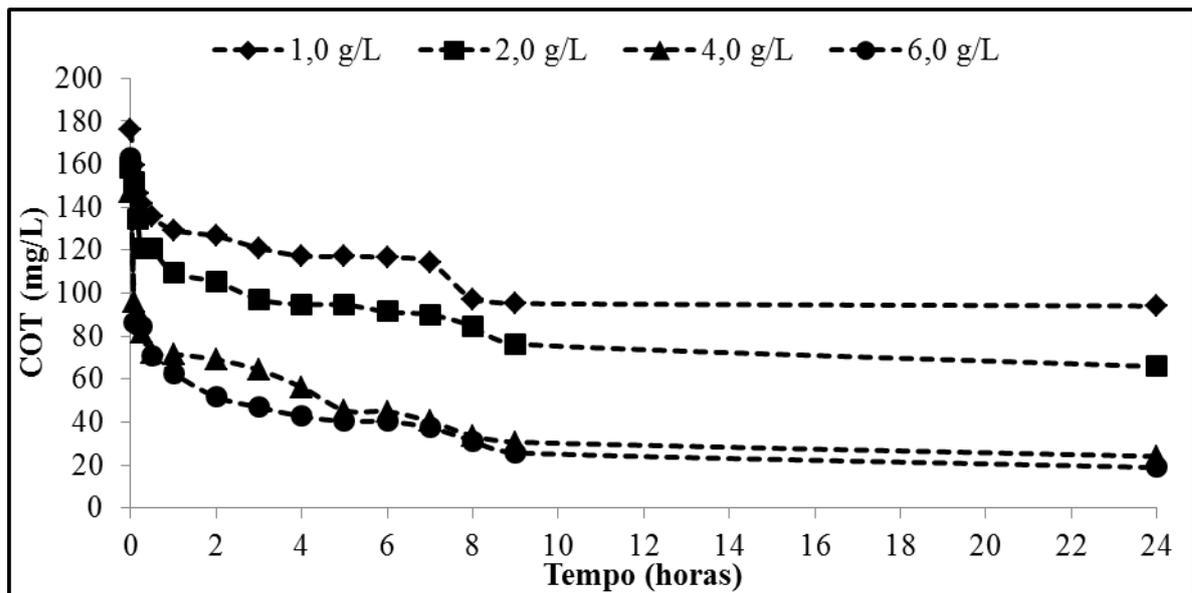


Figura 5.1 - Variação da concentração de COT para as diferentes concentrações de CAP avaliadas.

Observa-se pela Figura 5.1, que com aproximadamente 1 hora de contato, ocorreu elevada remoção de COT para todas as concentrações de CAP avaliadas. A eficiência de remoção de COT variou de 46% para a concentração de 1,0 g/L, referente à redução de COT de 176 mg/L para 94 mg/L, e de 88% para a concentração de 6,0 g/L correspondendo a redução de COT de 163 mg/L para 19 mg/L. Observa-se também uma pequena diferença na remoção de COT entre as concentrações de 1,0 e 2,0 g/L e entre as concentrações de 4,0 e 6,0 g/L, entretanto houve grande diferença entre as concentrações de 2,0 e 4,0 g/L. Tal diferença pode ter ocorrido devido a rápida saturação dos poros do carvão, resultando em menor remoção de COT para as pequenas concentrações, a eficiência de remoção do COT para a concentração de 2,0 g/L, após 15 minutos de contato, foi de 23%, enquanto para a concentração de 4,0 g/L foi de 44%. Embora grande parte da remoção de COT tenha ocorrido logo nos primeiros instantes da adsorção é possível notar gradativa redução da concentração de COT até aproximadamente 8 horas de contato, mantendo-se praticamente constante após esse período.

Segundo Ahmad e Hameed (2009) o rápido decréscimo na concentração de COT pode ser explicado devido a adsorção instantânea na superfície externa do adsorvente. Após a adsorção da superfície exterior atingir a saturação, as moléculas foram se difundindo através dos poros do CAP para o interior da partícula. Este fenômeno leva um tempo de contato relativamente longo. E por fim, a concentração dos adsorvatos na fase sólida e líquida estão próximas do equilíbrio, resultando na baixa remoção de COT até concentrações praticamente constantes, como pode ser visto na Figura 5.1.

A Figura 5.2 mostra a variação da concentração de cor após a adição do carvão ativado em pó durante o tempo.

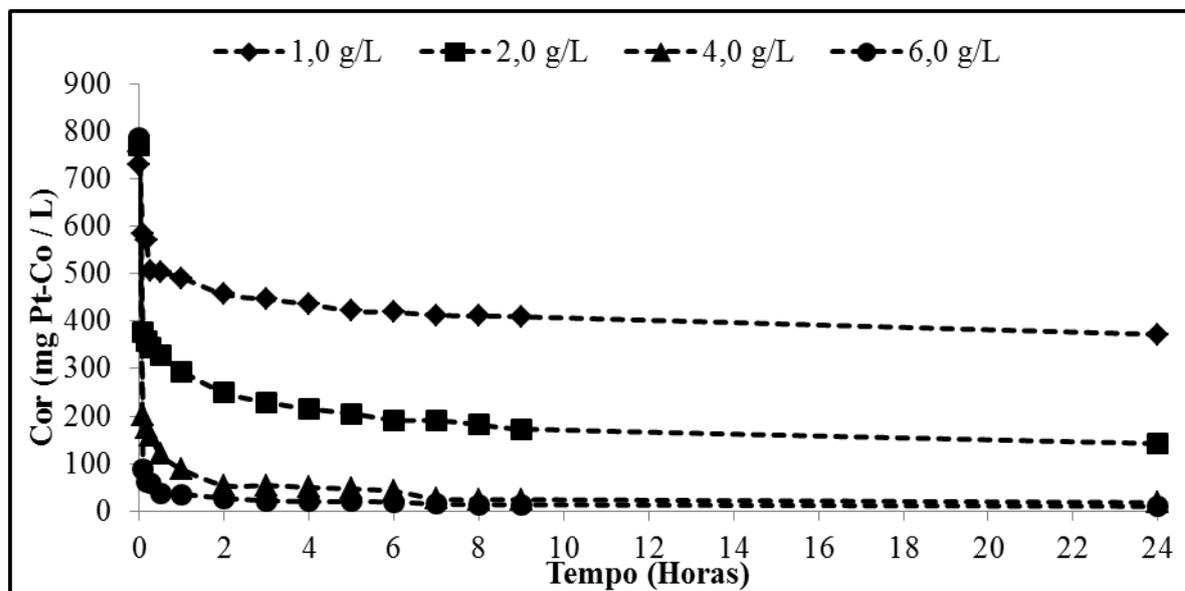


Figura 5.2 - Efeito da adição de CAP sobre a concentração de cor durante o tempo

A adição do CAP teve um significativo impacto na redução da cor do permeado. Logo após os primeiros minutos de contato, ocorreu grande queda da concentração de cor para todas as concentrações de CAP avaliadas. A eficiência de remoção total foi de 49%, 81%, 97% e 98% para as concentrações de 1, 2, 4 e 6 g CAP/L, respectivamente. Durante a avaliação da remoção de cor, novamente percebeu-se pequena diferença entre as concentrações de 4 e 6,0 g CAP/L, porém uma grande diferença ocorreu entre as concentrações de 1 e 2,0 g/L. A pequena diferença entre as concentrações de 4 e 6,0 g CAP/L sobre a remoção de COT e cor, pode ter ocorrido devido ao equilíbrio entre as fases líquidas e sólida, ou seja, mesmo aumentando a concentração de carvão ativado em pó não ocorreu maior remoção dos compostos responsáveis pela coloração do vinhoto.

Tal fato, também foi observado por Amaral (2010) que realizou ensaios de adsorção com carvão ativado em pó testando as seguintes concentrações: 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 e 20 g/L. A autora avaliava a eficiência de remoção de DQO do efluente de indústria de celulose e papel e observou que concentrações de CAP acima de 5,0 g/L não geravam significativas diferenças na remoção de DQO, que justificassem o uso de concentrações de carvão mais elevadas.

Assim, optou-se por testar as concentrações de CAP de 2,0 e 4,0 g/L durante a operação do BRM. E para melhor entendimento do processo de adsorção foram realizados testes para

construção das isotermas de adsorção e determinação da cinética de adsorção para o sistema em estudo.

5.2.1 Isotermas de adsorção

As isotermas são equações matemáticas usadas para especificar o equilíbrio da adsorção. Elas representam a quantidade de soluto adsorvido por quantidade de adsorvente (q_e) em função da concentração do adsorvato (C_e) em solução.

Existem várias isotermas que são empregadas no estudo da adsorção. Nesse estudo foram utilizadas duas isotermas para ajuste dos dados experimentais: a isoterma de Langmuir e a isoterma de Freundlich. A Tabela 5.2 apresenta as constantes, determinadas experimentalmente, para cada uma das isotermas investigadas. As condições experimentais foram: 1800 mL de permeado do BRM, concentrações de CAP de 1, 2, 4 e 6 g/L; tempo de contato de 24 horas; agitação de 100 rpm.

Tabela 5.2 - Valores das constantes experimentais para os diferentes modelos de isotermas avaliados

| Modelos | Constantes |
|------------|---|
| Langmuir | $q_m = 115 \text{ mg/g}$ $R_L = 0,28; 0,30; 0,32; 0,29$ $r^2 = 0,948$ |
| Freundlich | $K_F = 3,46$ $n = 1,5$ $r^2 = 0,926$ |

A isoterma de Langmuir apresentou boa correlação com os dados experimentais ($r^2 = 0,948$). Porém, se tratando da isoterma de Langmuir é importante analisar a constante adimensional, R_L , que verifica se o processo de adsorção é favorável ou não. Para todas as concentrações analisadas o processo mostrou-se favorável com $0 < R_L < 1$.

As constantes da isoterma de Freundlich, também apontam condições favoráveis à adsorção para o sistema estudado. O valor da constante n , está relacionado à força de ligação entre o adsorvato e o adsorvente, e valores entre 1 a 10 indicam condições favoráveis à adsorção. Já a constante K_F indica a capacidade do CAP em adsorver os compostos, e valores mais altos indicam maior capacidade de adsorção.

A **Figura 5.3** apresenta as isotermas de adsorção para os pontos obtidos experimentalmente, como o ajuste ao modelo de Langmuir e Freundlich.

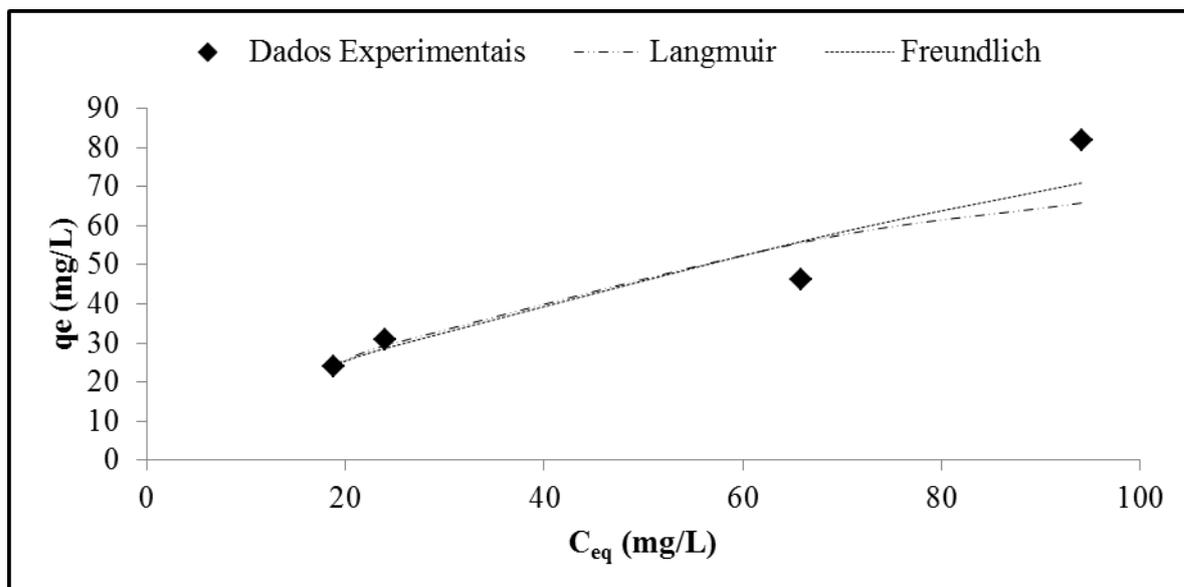


Figura 5.3 - Isotermas de adsorção para o sistema permeado do BRM para diferentes concentrações de CAP

As isotermas são formadas a partir de gráficos de q_e versus C_{eq} , e apresentam diversas formas, e a análise das formas das isotermas fornecem informações importantes sobre o processo de adsorção. A isoterma formada pelos dados experimentais apresenta formato convexo, típico de processos de adsorção favorável. E segundo a classificação B.E.T., a isoterma experimental é do tipo II, que é encontrada quando adsorção ocorre em sólidos não-porosos ou sólidos com poros de grande diâmetro. A isoterma experimental apresenta um ponto de inflexão, o que sugere que a adsorção ocorreu em múltiplas camadas, o ponto de inflexão corresponde ao momento da saturação da primeira camada.

5.2.2 Cinética de adsorção

A cinética do processo de adsorção do permeado do BRM com o carvão ativado em pó foi analisada através das equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren. A Figura 5.4 e Figura 5.5 apresentam os gráficos da cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

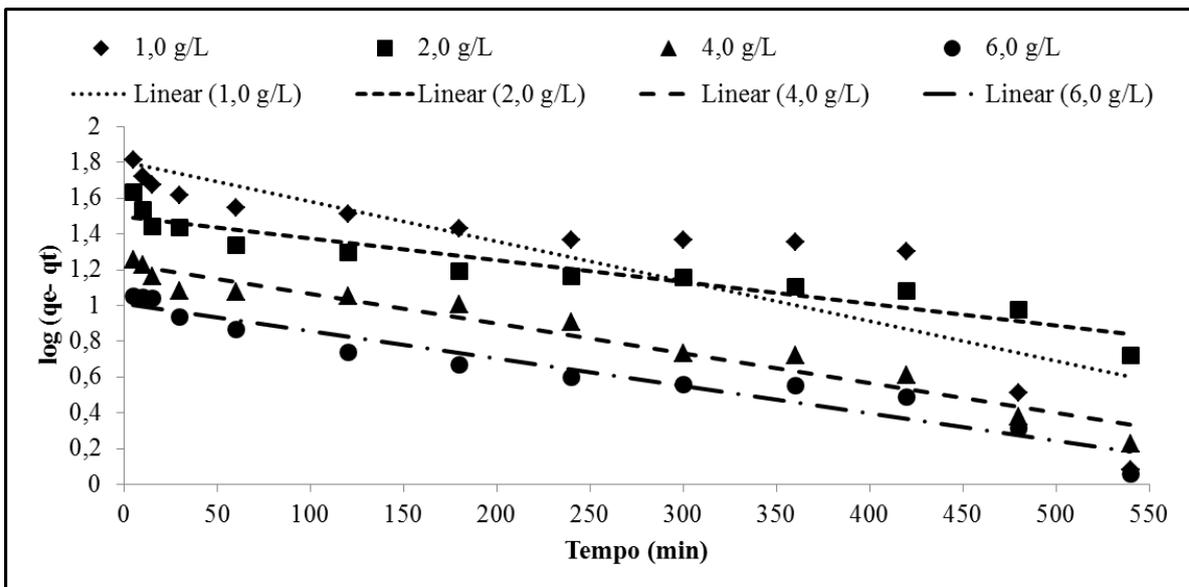


Figura 5.4 - Cinética de adsorção segundo modelo de pseudo-primeira ordem

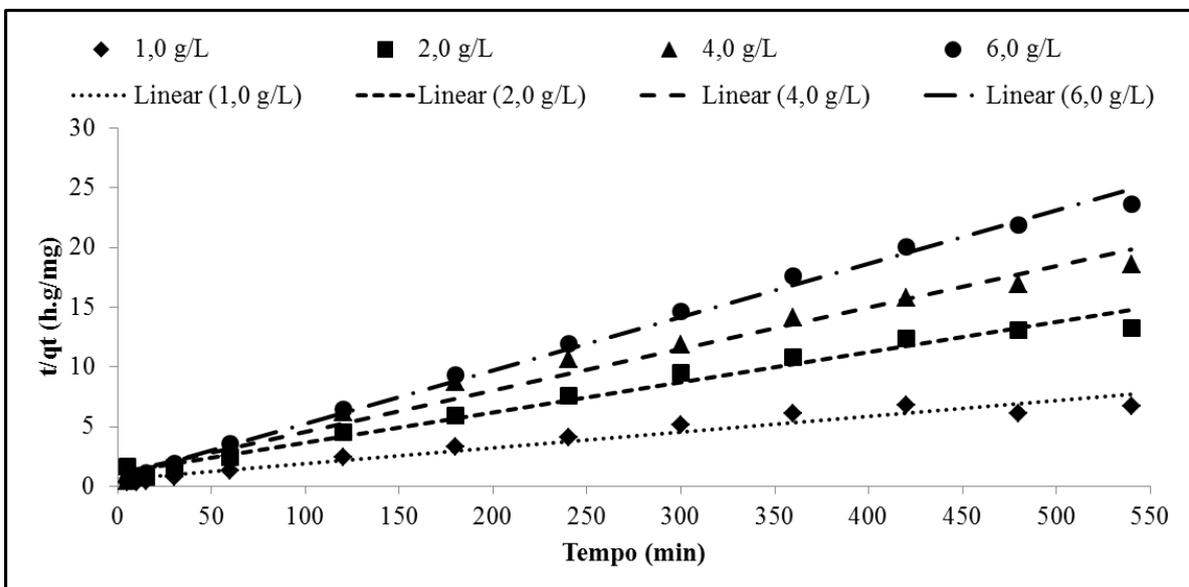


Figura 5.5 - Cinética de adsorção segundo modelo de pseudo-segunda ordem

E a Tabela 5.3 apresenta os parâmetros e os coeficientes de regressão dos modelos. As condições experimentais foram: 1800 mL de permeado do BRM, concentrações de CAP de 1, 2, 4 e 6,0 g/L; tempo de contato de 24 horas; agitação = 100 rpm.

Tabela 5.3 - Valores das constantes experimentais das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens

| Concentração de CAP | q_e (exp) (mg/g) | Modelo cinético de pseudo-primeira ordem | | | Modelo cinético de pseudo-segunda ordem | | |
|---------------------|--------------------|--|--------------|-------|---|--------------|-------|
| | | k_1 (h^{-1}) | q_e (mg/g) | r^2 | k_2 (g/mg h) | q_e (mg/g) | r^2 |
| 1,0 g/L | 81,80 | 0,0052 | 63,45 | 0,767 | 0,0003 | 75,77 | 0,953 |
| 2,0 g/L | 46,08 | 0,0028 | 31,29 | 0,898 | 0,0005 | 39,75 | 0,982 |
| 4,0 g/L | 30,70 | 0,0038 | 16,98 | 0,955 | 0,0011 | 28,85 | 0,983 |
| 6,0 g/L | 24,04 | 0,0035 | 10,24 | 0,940 | 0,0026 | 22,41 | 0,995 |

Analisando os resultados da Tabela 5.3 verifica-se que os coeficientes de correlação (r^2) para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, para todas as concentrações de CAP, são maiores que para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Os valores calculados para as capacidades de adsorção no equilíbrio (q_e), usando o modelo de pseudo-segunda ordem, estão mais próximos dos valores das capacidades de adsorção determinadas experimentalmente (q_e (exp)), o que confirma o melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo. Tal fato, também sugere, que adsorção dos adsorvatos, aqui representados em termos de COT, sobre o CAP seguem o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. O melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem também pode ser visualizado através da análise das Figura 5.4 e Figura 5.5.

5.3 Pré-tratamento do vinhoto com membrana de ultrafiltração

A Tabela 5.4 apresenta a concentração média do vinhoto bruto, os valores para a concentração média, mínima e máxima para o vinhoto após a membrana de ultrafiltração, bem como uma análise da variância amostral e os valores médios, mínimos e máximos para a eficiência de remoção para alguns parâmetros durante essa etapa.

Tabela 5.4 – Concentração média do vinhoto bruto e concentrações média, mínima e máxima após a ultrafiltração, eficiências de remoção média, mínima e máxima e análise da variância amostral do vinhoto após o pré-tratamento

| Parâmetros | Concentração vinhoto bruto | Concentrações após UF | | | Variância amostral | | Eficiência de Remoção | | |
|-------------------------|----------------------------|-----------------------|--------|--------|--------------------|--------------------------|-----------------------|--------|--------|
| | Média | Média | Mínimo | Máximo | Desvio Padrão | Coefficiente de Variação | Média | Mínimo | Máximo |
| DQO (mg/L) | 19167 | 9768 | 7631 | 13333 | 1758 | 17,99 | 49% | 44% | 55% |
| DBO (mg/L) | 5966 | 3923 | 2450 | 5100 | 891 | 22,70 | 34% | 15% | 58% |
| COT (mg/L) | 4100 | 3416 | 2976 | 4009 | 337 | 9,88 | 16% | 10% | 22% |
| Cor (mg/L) | 18407 | 779 | 306 | 1225 | 398 | 51,08 | 96% | 92% | 98% |
| pH | 4 | 4,01 | 3,78 | 4,22 | 0,16 | 3,94 | - | - | - |
| Condutividade (µS/cm) | 3733 | 3817 | 3591 | 4328 | 241 | 6,30 | - | - | - |
| ST (mg/L) | 13678 | 7443 | 6403 | 9024 | 879 | 11,81 | 45% | 35% | 57% |
| STV (mg/L) | 11156 | 5049 | 4140 | 6240 | 739 | 14,63 | 54% | 43% | 67% |
| STF (mg/L) | 2522 | 2414 | 2238 | 2784 | 193 | 7,98 | 6% | 3% | 15% |
| Nitrogênio total (mg/L) | 81 | 47 | 32 | 74 | 15 | 32,25 | 40% | 29% | 63% |
| Fósforo total (mg/L) | 134 | 64 | 36 | 86 | 17 | 26,49 | 50% | 43% | 67% |

A etapa de pré-tratamento mostrou-se eficiente na remoção de DQO, cor, sólidos totais voláteis e nutrientes.

Alguns parâmetros apresentaram grande variação, como pode ser visto pelos valores de desvio padrão e coeficiente de variação. Os parâmetros, DQO, DBO, cor, STV, nitrogênio total e fósforo total, apresentaram altos valores de coeficiente de variação, o que indica grande heterogeneidade dos dados. Parte dessa diferença é devido a variabilidade das amostras de vinhoto bruto, como mostrado na Tabela 5.1.

De forma geral, o pré-tratamento do vinhoto mostrou-se um processo simples e com alto desempenho na remoção dos poluentes, o que contribuirá para uma maior eficiência do processo biológico. A alta eficiência na remoção de matéria orgânica, também ajuda a evitar possíveis problemas decorrentes de choque de carga no reator biológico. E a alta remoção de nutrientes, além de, ajudar na obtenção de um efluente final com melhores características, possibilita o reuso da corrente concentrada dessa etapa como fertilizante no canavial.

A eficiência de remoção dos poluentes obtida no presente estudo durante o pré-tratamento do vinhoto bruto foi superior a encontrada no trabalho desenvolvido por Gomes *et al.* (2011), utilizando membranas de ultrafiltração de celulose com diâmetro de corte de 100 kDa,

operando sob pressão constante de 1,8 bar e taxa de recuperação de 75 %. Os autores conseguiram 21% de eficiência de remoção de DQO e 38% de eficiência de remoção de ST.

Deste modo, o pré-tratamento do vinhoto bruto, utilizando módulo de membrana de ultrafiltração, apresentou desempenho satisfatório. Foi eficiente na remoção dos poluentes e não apresentou tendências de incrustação, uma vez que durante todo o estudo não foi necessário realizar nenhuma limpeza química no módulo para recuperação do fluxo permeado.

5.4 Etapa de aclimação

A Figura 5.6 apresenta as concentrações de DQO da alimentação e do permeado do BRM e eficiência de remoção durante a etapa de aclimação. A aclimação foi tida como completa quando a eficiência de remoção de DQO tornou-se aproximadamente constante ao longo do tempo.

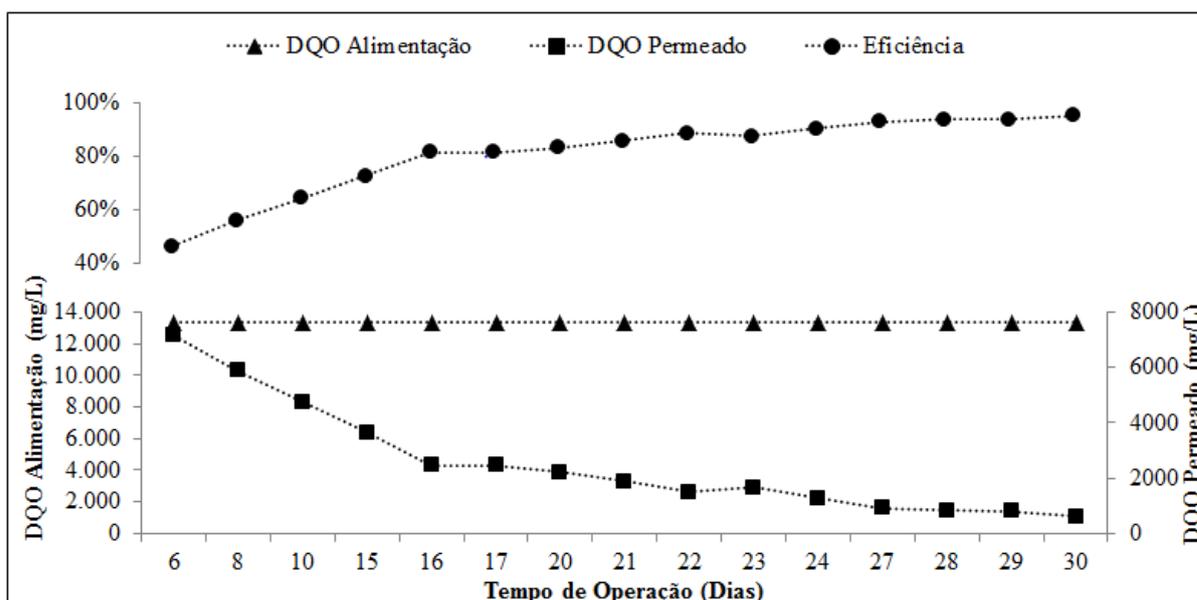


Figura 5.6 - Concentração de DQO da alimentação e do permeado do BRM e eficiência de remoção de DQO durante a fase de aclimação

A aclimação do lodo ao vinhoto foi rápida. Após 30 dias, a concentração de DQO do permeado estava constante e com concentração média de 700 mg/L, resultando em uma eficiência média de remoção de DQO de 92%. Resultado superior ao encontrado por Billad *et al.* (2010) que obteve 80% de eficiência de remoção de DQO usando um BRM em escala laboratorial, com operação contínua, tratando um efluente de melaço de cana diluído (DQO de 2250 mg/L).

Além do alto desempenho na remoção de DQO, o período de aclimação dos microrganismos ao vinhoto foi curto. No trabalho desenvolvido por Satyawali e Balal Krishnan (2008b), a etapa de aclimação de um BRM aeróbio tratando efluente de destilaria durou 60 dias.

A rápida aclimação da biomassa e a grande eficiência de remoção de DQO obtidas no presente estudo, podem ter ocorrido pela remoção de uma fração dos compostos recalcitrantes durante a etapa de pré-tratamento e pela completa retenção dos microrganismos no tanque biológico devido às membranas de microfiltração.

5.5 Avaliação do desempenho do BRM sem e com adição de carvão ativado em pó na remoção dos poluentes

Na Figura 5.7 são apresentados os valores de DQO da alimentação, do permeado do BRM operando sem carvão (BRM) e do permeado do BRM com adição de CAP (BRM-CAP) e a eficiência de remoção de DQO para todas as etapas do estudo, após a etapa de aclimação, que durou 30 dias. No 107º dia de operação do BRM, 8 g de carvão ativado em pó foram adicionadas ao BRM para que a concentração de CAP no BRM fosse 2 g/L. A concentração inicial de 2 g/L de CAP foi escolhida com base nos resultados obtidos nos ensaios de adsorção discutidos anteriormente. Após 36 dias de operação de operação, com 2 g/L de CAP, optou-se por avaliar uma concentração mais elevada de CAP em busca de melhores resultados. Assim, no 143º dia de operação mais 8 g de carvão ativado em pó foram adicionados ao BRM, passando então a operar com concentração de 4 g/L de CAP. As condições de operação do BRM foram as mesmas durante as três etapas. A reposição do CAP foi feita diariamente considerando a massa presente no volume retirado para controle da idade do lodo, para tal cálculo considerou-se o meio homogêneo.

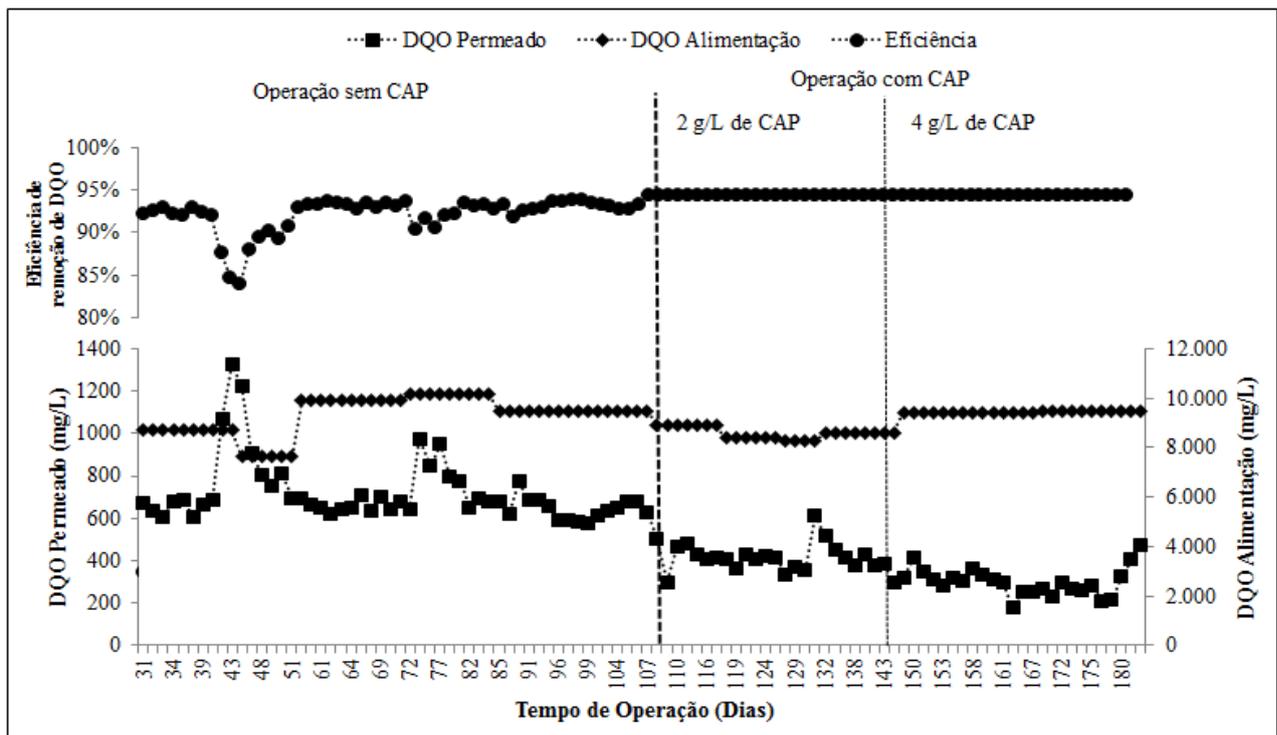


Figura 5.7 - Concentração de DQO da alimentação e do permeado do BRM sem e com adição de CAP e respectivas eficiências de remoção

Observa-se que a adição do CAP ao BRM reduziu a concentração de DQO do permeado e contribuiu para menor oscilação na qualidade do efluente tratado. A concentração média de DQO durante a operação sem carvão foi 700 mg/L, diminuindo para 420 mg/L durante a operação com 2 g/L de CAP e chegando a 300 mg/L com 4 g/L de CAP. A adição do CAP proporcionou o aumento da eficiência média do tratamento de 92% para 94%.

A oscilação da concentração de DQO entre o 42º ao 48º e entre 75º ao 79º dia de operação ocorreu devido a uma queda na concentração da biomassa, como pode ser visto na Figura 5.14. Já o aumento súbito da concentração de DQO no 133º de operação ocorreu devido a ausência de reposição do CAP durante 3 dias. Observa-se também outro aumento da concentração de DQO a partir do 179º dia de operação, que também está associado a redução da concentração da biomassa (vide Figura 5.14). Porém, o impacto da queda da concentração da biomassa sobre a concentração de DQO do permeado foi mais tardia e ocorreu em menor intensidade. O bom desempenho do BRM, mesmo sob baixas concentrações de SSV, valores abaixo de 10.000 mg/L de SSV, possivelmente está relacionado a teoria proposta por Lesage *et al.* (2008). Segundo os autores o CAP adsorve rapidamente os compostos dentro do reator biológico e libera lentamente a partir do equilíbrio entre os processos de adsorção - dessorção - difusão - degradação biológica. Ou seja, o carvão ativado em pó pode ter sido o responsável

pela manutenção da eficiência de remoção de DQO do tratamento durante o período no qual a concentração de SSV estava baixa.

Vários estudos relatam melhorias na eficiência de remoção de DQO após a adição de carvão ativado em pó ao biorreator. Guo *et al.* (2008) compararam o desempenho de dois biorreatores submersos com e sem adição de carvão ativado em pó tratando um efluente sintético com DQO afluente com concentração entre 320 a 350 mg/L. O biorreator com carvão (SMABR) operou com 5 g/L de carvão ativado em pó. Os resultados mostraram eficiência de remoção de DQO de 94% para o sistema SMBR e 99% para o sistema SMABR. Segundo os autores, o melhor desempenho do sistema SMABR ocorreu devido a dupla função que o CAP apresentava no biorreator, servia como meio suporte para crescimento dos microrganismos e adsorvia compostos que contribuía para a DQO.

No estudo realizado por Satyawali e Balakrishnan (2008b) a adição de carvão ativado em pó também contribuiu para melhorar a eficiência de remoção de DQO, que para o BRM convencional foi de 27% e para o BRM com adição de CAP atingiu 41%, ambos operavam com carga volumétrica igual a 5,7 Kg DQO /m³.d

A Figura 5.8 apresenta os valores de cor da alimentação e do permeado do BRM operando sem e com CAP, após a etapa de aclimação.

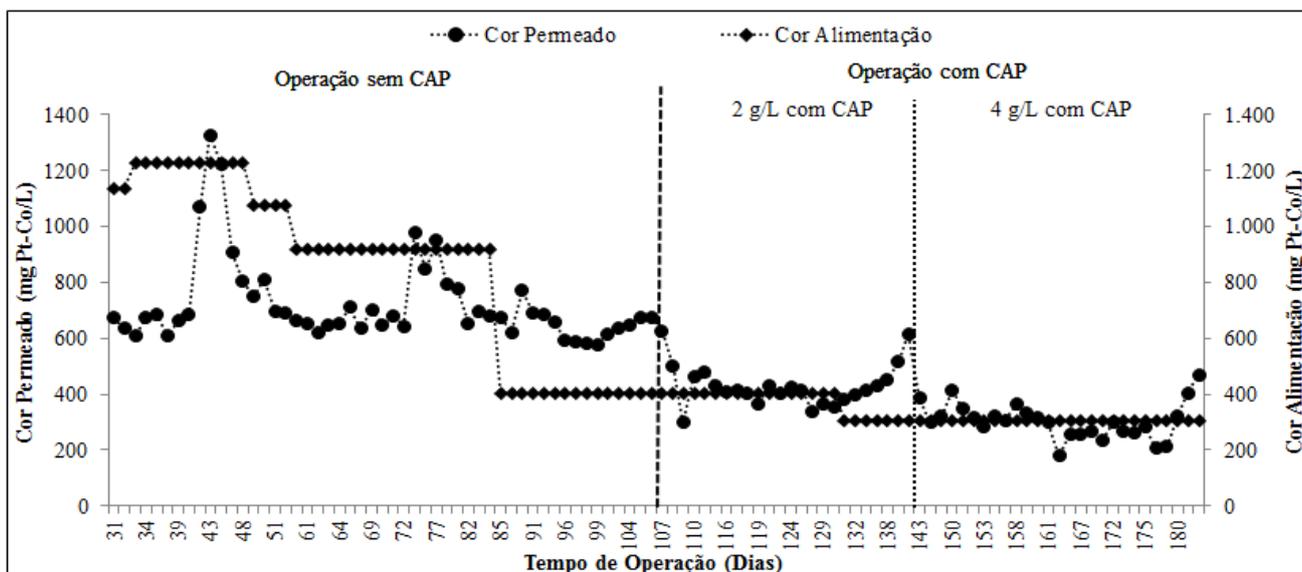


Figura 5.8 - Concentração de cor do permeado do BRM sem e com adição de CAP

Observa-se que após a adição do CAP houve uma redução na cor do permeado. A concentração de cor do permeado do BRM oscilou entre 1327 e 579 uH, com concentração

média de 720 uH. Durante a operação do BRM-CAP com concentração de 2g/L de carvão ativado em pó a concentração de cor no permeado variou entre 617 e 300 uH, com concentração média de 420 uH. E para a fase do BRM-CAP com concentração de 4 g/L a concentração de cor no permeado oscilou entre 470 e 179 uH, com concentração média de 305 uH. O CAP contribui para reduzir a oscilação e concentração de cor do permeado.

A grande variação da cor da alimentação pode ter ocorrido devido a ausência de limpezas químicas do módulo de ultrafiltração usado durante o pré-tratamento. Como percebe-se pela Figura 5.8 a concentração de cor foi reduzindo ao longo dos dias de operação. Acredita-se que durante o pré-tratamento formou-se sobre a membrana de ultrafiltração uma fina camada de partículas, uma membrana dinâmica, que contribuiu para reter coloides, que anteriormente conseguiam atravessar os poros da membrana. Essa retenção dos coloides contribuiu na redução da concentração de cor da alimentação, uma vez que os coloides e sólidos suspensos tem grande influência na medição de cor.

Os picos de concentração de cor durante a operação do BRM sem o carvão ativado estão relacionados com queda da concentração da biomassa. Ao final do operação do BRM-CAP, com concentração de 2 g/L, ocorreu um aumento gradativo da concentração de cor do permeado, o que pode ter ocorrido devido à queda da concentração de SSV durante esse período.

A eficiência de remoção de cor obtida durante a operação do BRM foi inferior a encontrada durante a realização dos teste de adsorção em batelada. Dentro do biorreator existiam mais compostos que interagiam com os sítios ativos do carvão, reduzindo assim a remoção de cor, e além disso, a possível formação de biofilme sobre as partículas do CAP também reduziu a área superficial disponível para a adsorção dos compostos.

A Figura 5.9 mostra a coloração do vinhoto filtrado, do permeado durante a operação do BRM sem CAP e operando com 4 g/L.

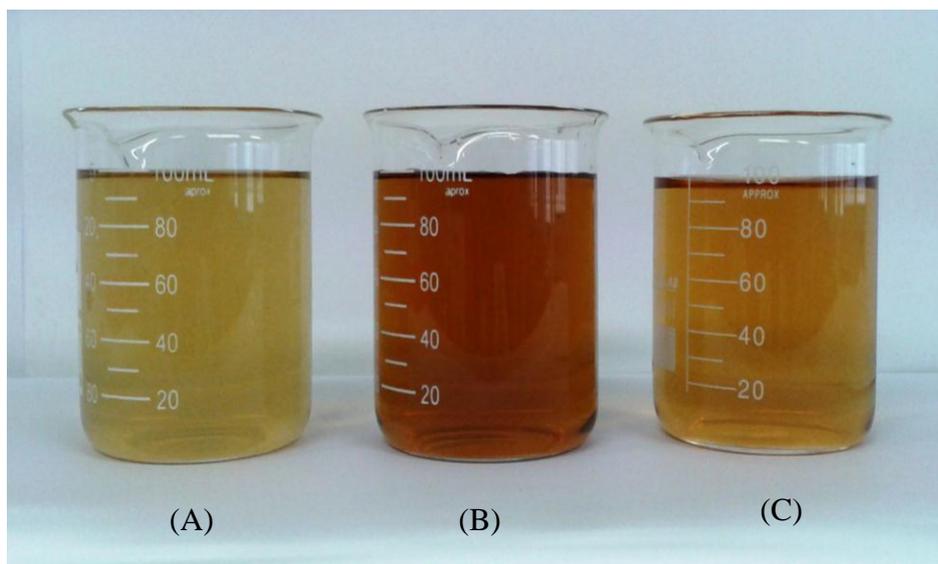


Figura 5.9 – Coloração do vinhoto filtrado (A), do permeado do BRM operando sem CAP(B) e com 4g/L (C)

Observa-se pelas Figura 5.8 e Figura 5.9 que ocorreu intensificação da coloração do permeado após o tratamento biológico. Segundo Satyawali e Balakrishnan (2008a), esse aumento da concentração da cor ocorre devido a repolimerização dos compostos coloridos. A elevada coloração do permeado está relacionada principalmente as melanoidinas, que são polímeros de baixo e alto peso molecular formadas como um dos produtos finais da reação de Maillard, que consiste da reação de açúcares redutores e compostos aminados. Apenas 6 a 7% das melanoidinas são degradadas durante o processo convencional anaeróbio-aeróbio de tratamento de efluentes.

Além dos parâmetros, DQO e cor, analisados diariamente, o desempenho do BRM também foi investigado na remoção de carbono orgânico total (COT), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nitrogênio total (NT), fósforo total (PT) e série de sólidos totais. Tais parâmetros foram analisados semanalmente, exceto a DBO₅ analisada quinzenalmente. A Figura 5.10 e Figura 5.11 apresentam o desempenho do BRM na remoção de COT e DBO, respectivamente.

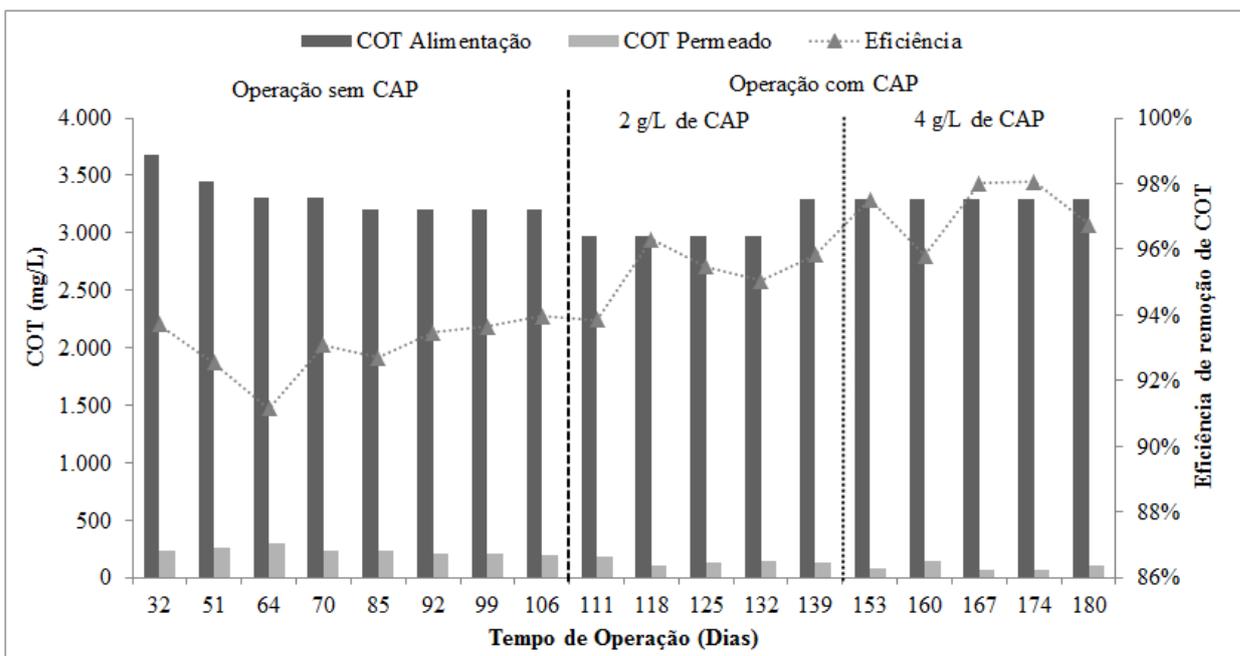


Figura 5.10 - Concentração de COT da alimentação e do permeado do BRM sem e com adição de CAP e respectivas eficiências de remoção

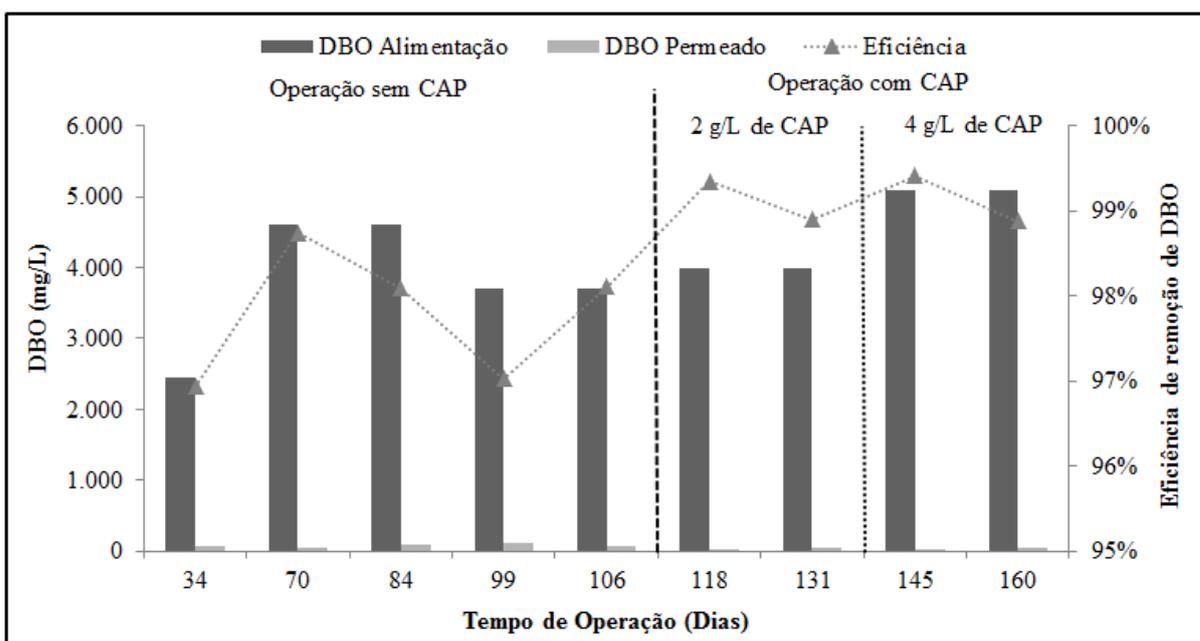


Figura 5.11 - Concentração de DBO da alimentação e do permeado do BRM sem e com adição de CAP e respectivas eficiências de remoção

Observa-se elevada eficiência de remoção de COT e DBO, comprovando o bom desempenho do BRM na remoção da carga orgânica do vinhoto. A adição do carvão ativado em pó contribuiu para reduzir a concentração de COT e DBO do permeado, sendo mais eficiente na remoção de COT, e a concentração mais alta de CAP, 4 g/L, não resultou em grandes diferenças.

A elevada remoção da matéria orgânica do vinhoto ocorreu devido a alta concentração de SSV presente no tanque biológico, alcançada pela retenção das membranas, e também devido a alta biodegradabilidade do vinhoto, com DQO inerte de aproximadamente 2,7% como demonstrado no estudo realizado por Mota (2012).

Além de proporcionar elevada remoção da carga orgânica e cor, dois dos principais desafios no tratamento do vinhoto, é interessante que a rota de tratamento proposta possibilite a redução da carga de nutrientes, contribuindo assim para evitar problemas futuros como a eutrofização dos cursos d'água. A Figura 5.12 apresenta a concentração de nitrogênio total na alimentação e no permeado do BRM sem e com adição de carvão ativado em pó, bem como a eficiência de remoção destes parâmetros. E Figura 5.13 apresenta os resultados do BRM referentes a remoção de fósforo total.

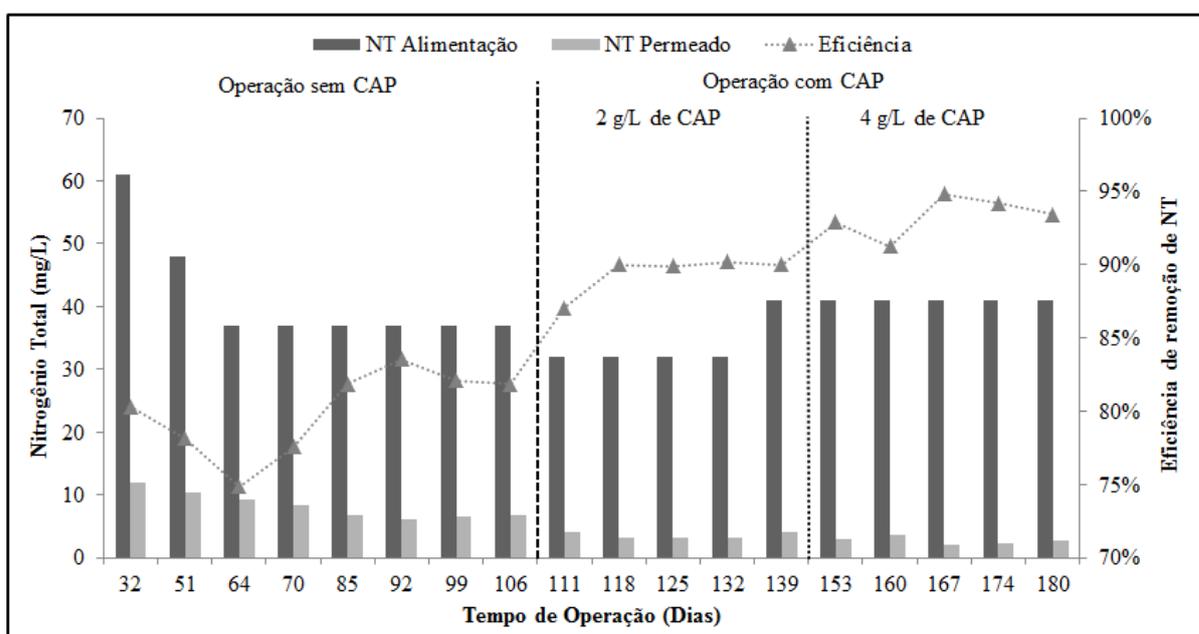


Figura 5.12 - Concentração de nitrogênio total da alimentação e do permeado do BRM sem e com adição de CAP e respectivas eficiências de remoção

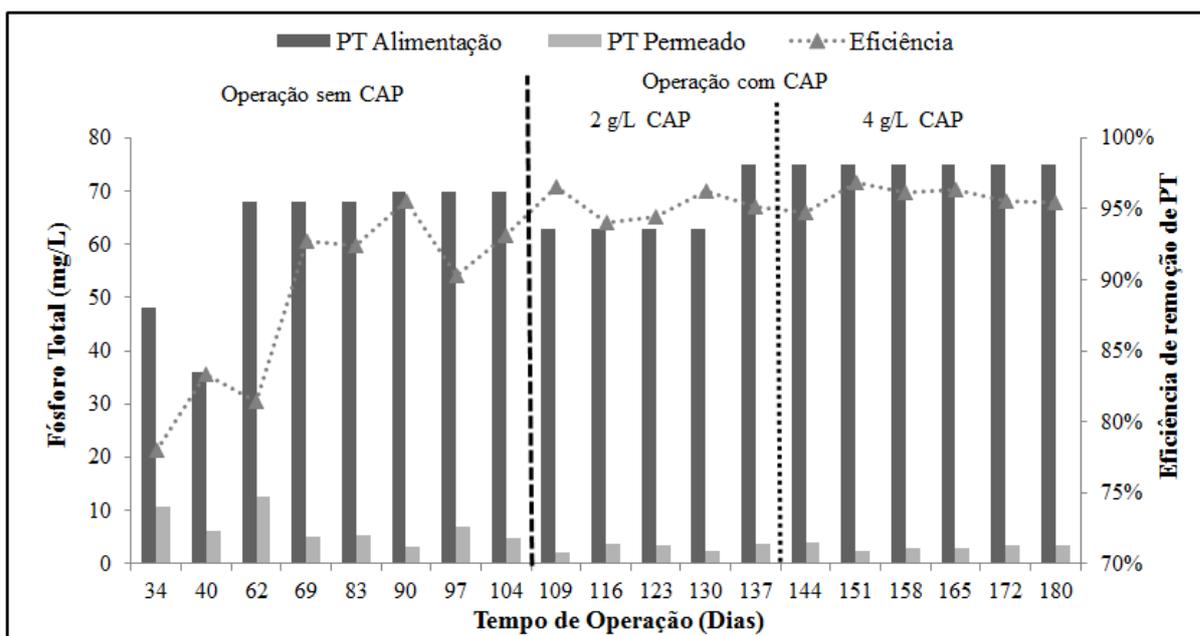


Figura 5.13 - Concentração de fósforo total da alimentação e do permeado do BRM sem e com adição de CAP e respectivas eficiências de remoção

A rota de tratamento proposta apresentou satisfatória remoção de nitrogênio e fósforo. A baixa eficiência de remoção de nitrogênio total no início da operação, deve-se a aclimação dos microrganismos ao novo efluente. A eficiência de remoção do nitrogênio foi claramente influenciada pela concentração de CAP presente no reator. Observa-se pela Figura 5.12 que durante a operação do BRM com concentração de CAP de 2 g/L a eficiência de remoção foi superior a 85%. E esta foi superior a 90% durante a operação com 4 g/L de carvão ativado em pó.

Desempenho satisfatório também foi encontrado para a remoção de fósforo total. Inicialmente a eficiência de remoção foi um pouco inferior a 85%, possivelmente devido ao período de aclimação dos microrganismos. Entretanto, após o 62º dia de operação a eficiência de remoção apresentou valores superiores a 90%. A adição do carvão ativado em pó contribuiu para melhorar a eficiência de remoção de fósforo total.

A remoção de nitrogênio e fósforo obtida neste trabalho foi bastante superior a encontrada por Yan *et al.* (2012) tratando efluente de destilaria diluído através de um reator UASB seguido por BRM aeróbio. A eficiência global do tratamento foi de 73% para remoção de nitrogênio total e de 22% para o fósforo total.

A Tabela 5.5 apresenta a concentração média da alimentação e concentração mediana do permeado para os parâmetros: COT, DBO, nitrogênio total, fósforo total e série de sólidos, e a respectiva eficiência de remoção para cada fase de operação do BRM.

Tabela 5.5 - Concentração média da alimentação e concentração mediana de alguns parâmetros físico-químicos do permeado do BRM e a respectiva eficiência média de remoção para cada fase de operação

| Parâmetros | Alimentação | | BRM | | BRM-CAP 2 g/L | | BRM-CAP 4 g/L | |
|------------|--------------------|----------------------|----------------|----------------------|----------------|----------------------|----------------|--|
| | Conc. média (mg/L) | Conc. mediana (mg/L) | Eficiência (%) | Conc. mediana (mg/L) | Eficiência (%) | Conc. mediana (mg/L) | Eficiência (%) | |
| COT | 3416 | 230 | 93% | 142,56 | 95% | 91,256 | 97% | |
| DBO | 3923 | 75 | 98% | 35 | 99% | 43 | 99% | |
| Nitrogênio | 47 | 7,51 | 78% | 3,23 | 89% | 2,68 | 93% | |
| Fósforo | 64 | 6 | 88% | 3,53 | 95% | 3,10 | 96% | |
| ST | 7443 | 3870 | 49% | 3982 | 39% | 3293 | 52% | |
| STV | 5049 | 799 | 85% | 696 | 84% | 540 | 88% | |
| STF | 2414 | 3116 | - | 3286 | - | 2749 | - | |

A concentração mediana de DBO aumentou durante a operação com 4 g/L de CAP. Tal fato ocorreu devido a queda na concentração da biomassa durante os últimos dias de operação do BRM.

O BRM apresentou bom desempenho na remoção dos sólidos totais, em especial para a fração volátil, que corresponde a matéria orgânica ainda presente no permeado. Entretanto, para os sólidos fixos totais, houve um aumento da concentração após o BRM indicando baixa eficiência de remoção para as substâncias inorgânicas, mesmo após a adição do carvão ativado em pó. O aumento da concentração de STF também pode ter ocorrido devido à lise celular, hipótese esta reforçada pela redução da relação SSV/SST. Durante a operação do BRM sem adição de CAP a relação SSV/SST variou entre 0,61 a 0,96, com valor médio de 0,80, já durante a operação do BRM-CAP a relação variou entre 0,48 a 0,81, com valor médio de 0,68.

Como comentado anteriormente observou-se um aumento da concentração de DQO, DBO e cor quando houve uma queda na concentração da biomassa. A Figura 5.14 apresenta a concentração da biomassa, nesse estudo quantificada como sólidos suspensos voláteis (SSV), a relação entre alimento e microrganismo (A/M) e a carga orgânica durante as três fases de

operação do BRM. Deve-se atentar para o fato que a redução da concentração dos SSV coincidiu com redução da eficiência do tratamento.

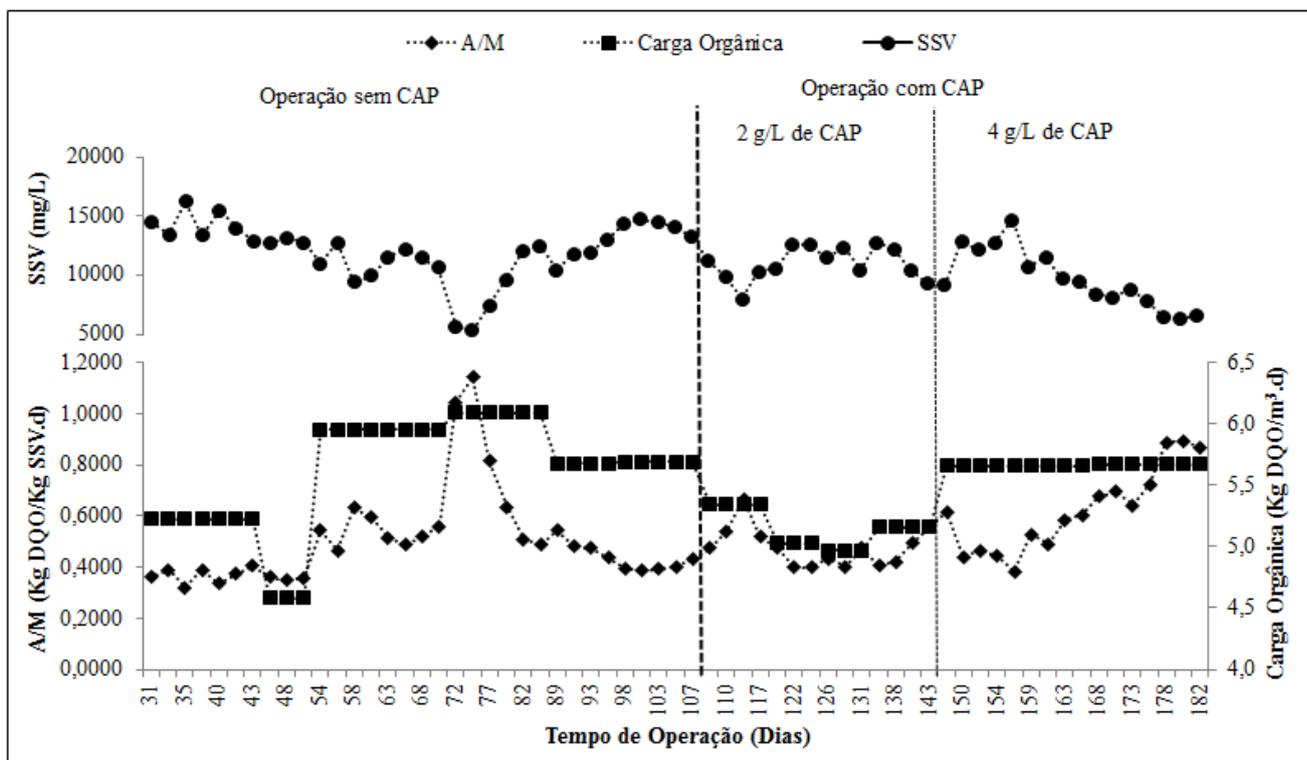


Figura 5.14 - Concentração de SSV no lodo, relação A/M e carga orgânica do BRM durante as três fases do estudo

Após a etapa de aclimação iniciou-se o controle da idade do lodo. Considerando que as membranas promovem a completa retenção da biomassa, o controle da idade do lodo foi feito através do descarte diário de 133 mL de lodo biológico, para obter-se idade do lodo de 30 dias. O descarte do lodo biológico também foi realizado para manter a concentração de SSV entre 10000 a 15000 mg/L, valores médios da concentração de SSV em BRM com módulo de membrana submerso (CORNEL e KRAUSE, 2008).

Observa-se uma pequena redução da concentração de sólidos entre o 40º e 43º dia de operação, que ocorreu devido a perda de sólidos durante o transbordamento do tanque biológico. A formação de espuma durante o tratamento aeróbio do vinhoto é muito comum. Assim, a fim de evitar novas perdas de sólidos, passou-se a dosar antiespumante no tanque biológico, toda vez que ocorria grande formação de espuma. Já a redução da concentração de SSV entre o 72º e 79º dia de operação, ocorreu devido a problemas com a válvula boia que controlava o nível do tanque biológico. A válvula apresentou um pequeno entupimento que impediu a entrada de alimentação no BRM durante o final de semana, assim o sistema

continuou permeando e o nível do tanque biológico abaixou. A biomassa ficou concentrada o que reduziu a difusão do oxigênio dissolvido e acabou provocando a morte de microrganismos.

Durante a etapa de operação do BRM com 4 g/L de CAP, nos últimos dias de operação, ocorreu queda da concentração de SSV no biorreator. Tal fato ocorreu devido a problemas com o sistema de fornecimento do ar comprimido. Durante esse período a aeração foi feita por meio de aeradores de aquário, porém a aeração não foi suficiente e acabou provocando uma queda acentuada da biomassa.

Apesar da grande variação da concentração de SSV ao longo do estudo, é importante destacar que rapidamente o sistema se recuperava das condições adversas e mantinha o bom desempenho na remoção dos poluentes. Essa rápida capacidade de recuperação em boa parte é devido a alta biodegradabilidade do vinhoto.

A relação alimento/microrganismo (A/M) variou entre 0,32 e 1,44 kgDQO/kgSSV.d, apresentando grande variação em função da oscilação da concentração de SSV, como pode ser visto na Figura 5.14. O valor médio da relação A/M foi de 0,52 kgDQO/kgSSV.d, valor um pouco acima do recomendado. Segundo Judd (2006), a maioria dos BRM em escala real tratando efluentes industriais operam com relação A/M menor que 0,25 kgDQO/kgSSV.d, e dificilmente essa relação excede 0,6 kgDQO/kgSSV.d. Por outro lado, segundo Le-Clech *et al.* (2006) é recomendado que a relação A/M seja mantida abaixo de 0,5 kgDQO/kgSSV.d

Apesar da falta de definição sobre uma faixa ideal para a relação A/M, vários estudos mostram que o aumento da relação A/M contribui para a maior incrustação. Valores mais elevados da relação A/M estão associados a maior concentração proteínas, maior geração de EPS, maior viscosidade do lodo biológico (KIMURA *et al.*, 2005; TRUSSELL *et al.*, 2006;2007).

Existem duas maneiras para reduzir a relação A/M. Uma maneira seria aumentar a concentração de microrganismos (M), que pode ser obtida através do aumento da concentração de SSV associado com maiores idade do lodo. Outra forma seria reduzindo a carga orgânica (A) na operação do BRM, por meio de algum pré-tratamento ou redução do fluxo de permeado da membrana. A redução do fluxo de permeado reduz o transporte de componentes incrustantes para as membranas.

A Figura 5.15 apresenta o fluxo permeado e a pressão de operação para BRM durante as etapas sem e com adição de carvão ativado em pó. As linhas pontilhadas indicam os dias nos quais foram realizadas limpezas químicas do módulo de membrana. A limpeza química era realizada através da imersão da membrana em solução de ácido cítrico com pH 2,5 durante 20 minutos em banho ultrassom, seguido da limpeza com hipoclorito de sódio com concentração de 500 ppm também em banho de ultrassom por 20 minutos.

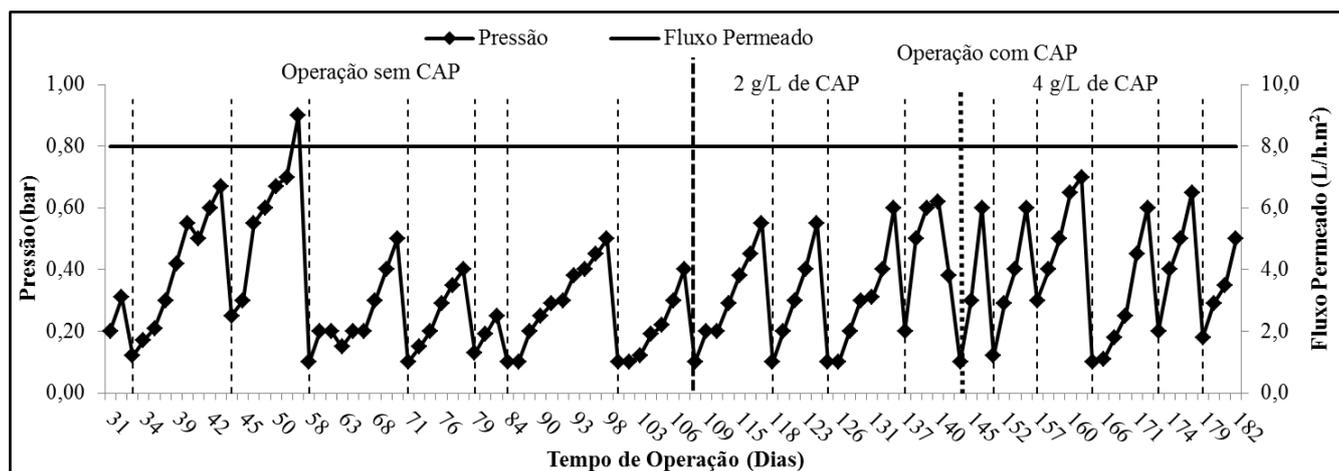


Figura 5.15 - Fluxo permeado e pressão de operação do BRM durante a operação sem e com adição de CAP

A pressão de operação do BRM foi monitorada e ajustada com o objetivo de manter o fluxo permeado constante, e a fim de avaliar a taxa de incrustação das membranas. Observa-se que o aumento da pressão transmembrana, durante a operação com carvão ativado em pó, foi mais acentuado. Durante a operação do BRM sem carvão ativado em pó a taxa de aumento da pressão transmembrana foi de 0,044 bar/dia, e aumentou para 0,092 bar/dia durante a operação com CAP. Tal fato ocorreu, pois o CAP alterou as características do líquido reacional tornando mais incrustante, como será discutido na próxima seção.

A maior frequência de limpezas do BRM operando com adição do carvão ativado em pó está em desacordo com os resultados encontrados por Satyawali e Balakrishnan (2009b) durante o tratamento de um efluente de destilaria de melão de cana. Os autores relataram que a adição de CAP prolongou o tempo de operação do biorreator sem limpeza. O BRM com CAP poderia ser operado com fluxo constante durante 20 dias sem limpeza e para o BRM sem adição de CAP esse tempo foi de 8 dias. A adição do CAP resultou em um aumento de 2,5 vezes no tempo de operação dos biorreatores sem parada para operação de limpeza.

O maior tempo de operação do BRM-CAP relatado pelos autores pode ter ocorrido devido à menor concentração de SSV e ao maior tempo de detenção hidráulica, quando comparados com o presente estudo. No estudo desenvolvido por Satyawali e Balakrishnan (2009b) a concentração média de SSV foi de 6 g/L, enquanto neste estudo foi de 11 g/L. O TDH adotado pelos autores foi de 7 dias e o utilizado neste estudo foi de 40 horas.

Observa-se também que as limpezas químicas foram eficientes, pois foi possível retomar a operação do BRM à baixas pressões. A Figura 5.16 mostra o módulo de membrana, durante a operação sem adição de carvão ativado em pó, antes de ser submetido à limpeza química e após o procedimento de limpeza.

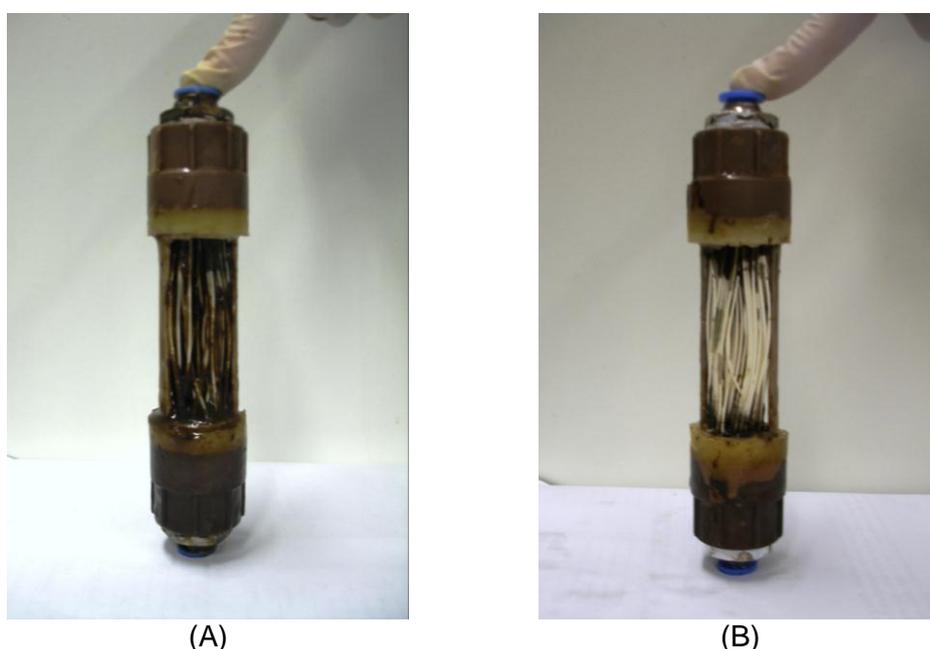


Figura 5.16 - Módulo de membrana de microfiltração retirado do BRM, durante a operação sem adição de carvão, antes de ser submetido à limpeza química (A) e após o procedimento de limpeza (B)

Observa-se que, ao final de um ciclo de permeação, quando o sistema atingia a pressão máxima de operação, não sendo possível manter a vazão de permeado, o módulo de microfiltração apresentou-se bastante incrustado, com nítida formação de torta sobre as fibras da membrana. Porém, a limpeza química foi eficaz na remoção do material depositado sobre a membrana permitindo ao BRM voltar a operar à baixas pressões (vide Figura 5.15).

5.6 Investigação da incrustação do BRM operando sem e com adição de carvão ativado em pó

Buscando avaliar e melhor entender o processo de incrustação das membranas, durante a operação do BRM sem e com adição de CAP, foram monitoradas a concentração de SMP e EPS, a viscosidade do lodo biológico, a distribuição e estrutura dos flocos biológicos. Além disso, foram realizados testes de resistência à filtração para determinar o principal mecanismo responsável pela incrustação das membranas e medições do fluxo crítico.

5.6.1 SMP e EPS

Os produtos microbianos solúveis (SMP) e as substâncias poliméricas extracelulares (EPS) são apontados em diversos estudos como os componentes que mais contribuem para a incrustação das membranas nos BRM.

No presente estudo os SMP e as EPS foram caracterizados em termos de carboidratos e proteínas, que são os principais constituintes desses compostos. A Figura 5.17 apresenta a concentração dos SMP e das EPS em termos de carboidrato durante a operação do BRM sem e com adição do CAP.

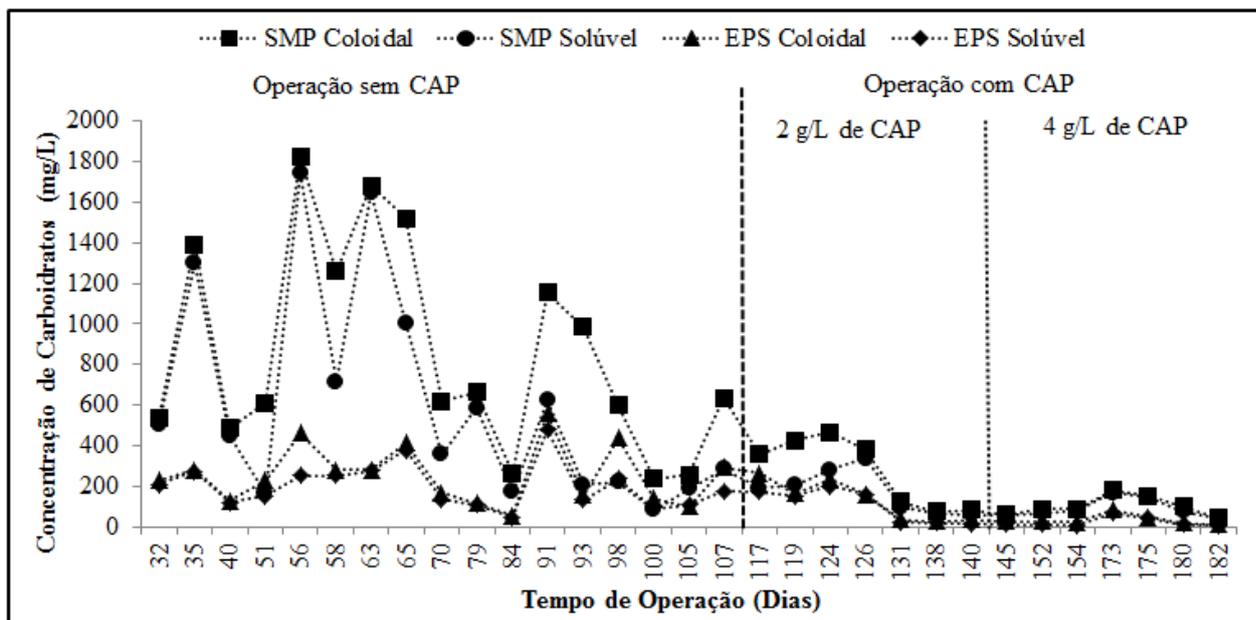


Figura 5.17 - Concentrações de SMP coloidal, SMP solúvel, EPS coloidal e EPS solúvel em termos de carboidratos para o BRM operando sem e com adição de CAP

Durante a etapa de operação do BRM sem CAP a concentração dos SMP em termos de carboidrato (SMPc) foram superiores a concentração das EPSc. Um dos fatores que pode ter

contribuído para menor incrustação das membranas durante essa etapa, uma vez que as EPS possuem maior facilidade para se acumularem tanto no lodo biológico como na superfície da membrana, e além disso contribuem para maior viscosidade do lodo e aumento da resistência à filtração (BIN *et al.*, 2008). Os altos valores de SMP podem ter ocorrido devido à alta carga orgânica aplicada durante esse estudo (4,6-6,1 kg DQO/ m³.d), o que por sua vez causa uma sobrecarga no lodo biológico resultando em maior geração de SMP (SATYAWALI e BALAKRISHNAN, 2009b).

O aumento súbito da concentração do SMPc no 56º dia de operação ocorreu após um período de ausência de aeração no tanque biológico, que normalmente era feito através do sistema de ar comprimido central. Para manter a biomassa ativa a aeração passou a ser realizada por meio de aeradores de aquários, entretanto não era possível manter a mesma concentração de oxigênio dissolvido no tanque, o que acabou afetando os microrganismos, gerando uma situação de stress, na qual é comum ocorrer aumento da geração dos SMP.

Observa-se que a adição do carvão ativado em pó no BRM foi bastante eficiente na redução da concentração de carboidrato, tanto para os SMP quanto para as EPS, e também contribuiu para menor oscilação da concentração desses compostos.

Jamal Khan *et al.* (2012) também observaram uma redução da concentração de EPS total (concentração de carboidrato + concentração de proteínas) após a adição de 1,0 g/L de carvão ativado em pó em um BRM equipado com módulo de membrana de microfiltração do tipo fibra oca tratando esgoto doméstico sintético. A concentração média das EPS foi 11,63mg/L para o BRM convencional e 7,04 mg/L para BRM com adição de CAP.

Por outro lado, Ying e Ping (2006) observaram um aumento da quantidade de EPS total em um BRM com adição de 1,5 g/L de CAP. A quantidade média de EPS para o BRM sem adição de CAP foi de 64,94 mg/g.SSV e para o BRM com adição de CAP foi de 68,46 mg/g.SSV. A razão para tal fato pode ser que, como os mecanismos de adsorção e biodegradação ocorrem simultaneamente, é difícil avaliar a contribuição relativa a adsorção e a biodegradação na remoção dos compostos. E como a adsorção é mais rápida que a biodegradação, os microrganismos podem ser expostos a alguns produtos orgânicos com baixa biodegradabilidade, o que irá acelerar a lise celular e produzir mais EPS.

A adição de CAP foi bastante eficiente na remoção de carboidrato, sendo que uma menor concentração de carboidrato ajuda a reduzir as características incrustantes do líquido reacional, dado que os carboidratos apresentam maior viscosidade que as proteínas, sendo assim, facilmente podem se acumular na superfície da membrana, o que leva a uma diminuição na área efetiva do módulo da membrana e um aumento da resistência hidráulica (BIN *et al.*, 2008). Além disso, os carboidratos de cadeia simples podem passar através dos poros da membrana, formando uma camada gelatinosa, obstruindo os poros e aumentando assim a incrustação (OKAMURA *et al.*, 2009).

Por outro lado, existem estudos que não constataram nenhuma relação entre a concentração de carboidrato e a incrustação das membranas. Drews *et al.* (2008) monitoraram as concentrações de SMP e a taxa de incrustação de três plantas de BRM equipados com módulos de ultrafiltração placa-quadro tratando esgoto domésticos durante vários meses, e sob diferentes condições operacionais, e ao final não encontraram nenhuma correlação entre a concentração de polissacarídeos e o processo de incrustação das membranas. Grelier *et al.* (2006) também não encontraram nenhuma relação entre a concentração de carboidrato e a incrustação das membranas durante a realização de testes de filtrabilidade.

No presente estudo a redução da concentração de carboidrato não contribuiu para minimizar o processo de incrustação das membranas. Durante a operação do BRM-CAP houve um aumento da taxa da pressão transmembrana e maior frequência de limpeza do módulo.

A Figura 5.18 apresenta a variação da concentração dos SMP e das EPS em termos de proteína durante a operação do BRM sem e com adição do carvão ativado em pó.

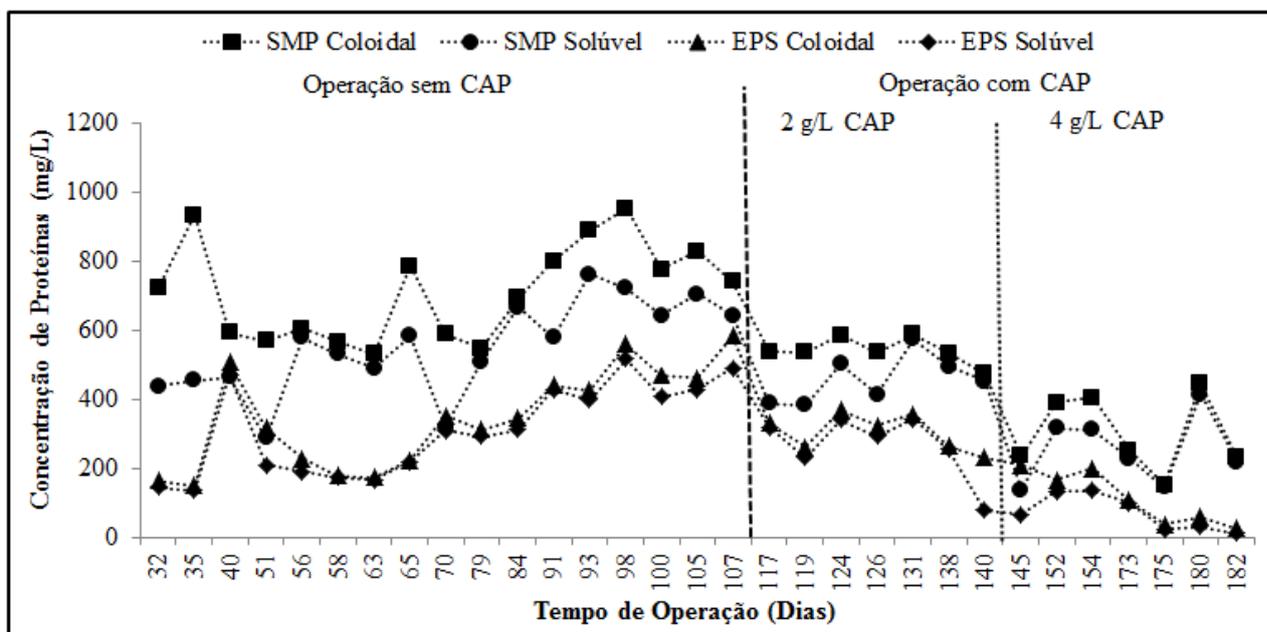


Figura 5.18 - Concentrações de SMP coloidal, SMP solúvel, EPS coloidal e EPS solúvel em termos de proteínas para o BRM operando sem e com adição de CAP

A concentração dos SMP e das EPS, em termo de proteína, foram menores durante a operação do BRM sem CAP quando comparadas com as concentrações em termos de carboidrato. Entretanto durante a operação do BRM com CAP a concentração dos SMP e das EPS em termos de proteína foram maiores.

Observa-se que a partir do 63º dia de operação a concentração de EPS coloidal e solúvel em termos de proteína apresentou um perfil crescente. Isto possivelmente está associado a lise celular que provocou a liberação de EPS para o meio como será discutido na seção 5.6.3 (Distribuição do tamanho das partículas e estrutura dos flocos biológicos). Segundo Wang *et al.* (2012) a concentração das EPS afetam a carga superficial dos flocos biológicos e por sua vez o tamanho dos mesmos. O aumento da concentração de proteína tende a aumentar a carga superficial negativa dos flocos, o que resultará em repulsão eletrostática e pode provocar a quebra dos flocos.

A adição do CAP no BRM contribuiu para reduzir a concentração de proteínas no líquido reacional. E o aumento da concentração de CAP no BRM resultou em menor concentração de proteína, o que não ocorreu para a concentração de carboidratos.

É interessante diminuir a concentração de proteína, porque são compostos que possuem características hidrofóbicas, logo apresentam maior afinidade pelas membranas. Segundo Lee *et al.* (2001) as EPS em termos de proteína (EPSp) apresentam uma forte influência positiva

sobre a hidrofobicidade dos flocos biológicos, enquanto tal influência não é percebida para os carboidratos. Assim, a maior hidrofobicidade das EPSp aumenta a probabilidade de ligação dos flocos na superfície da membrana.

O impacto negativo das maiores concentrações de proteína também foi constatado no estudo realizado por Valderrama *et al.* (2012). Os autores perceberam que o aumento da concentração das EPSp resultava em queda da permeabilidade em um BRM em escala piloto equipado com módulos de membrana placa e quadro no tratamento de efluente de uma fábrica de vinhos.

Por outro lado, existem trabalhos nos quais a maior concentração de proteína não resultou no agravamento da incrustação. Okamura *et al.* (2009) não encontraram nenhuma correlação entre a concentração de proteína e o aumento da resistência à filtração.

Apesar da adição do carvão ativado em pó reduzir a concentração de SMP e EPS em termos de carboidrato e proteína, isso não resultou em menor incrustação durante essa etapa de operação do BRM. O que possivelmente está relacionado ao aumento da relação proteína/carboidrato que ocorreu após a adição do CAP, como pode ser visto na Figura 5.19. Alguns estudos defendem a teoria que relação entre proteína e carboidrato é mais importante que os valores absolutos da concentração desses compostos na incrustação das membranas (ARABI e NAKHLA, 2008; SATYAWALI e BALAKRISHNAN, 2009b).

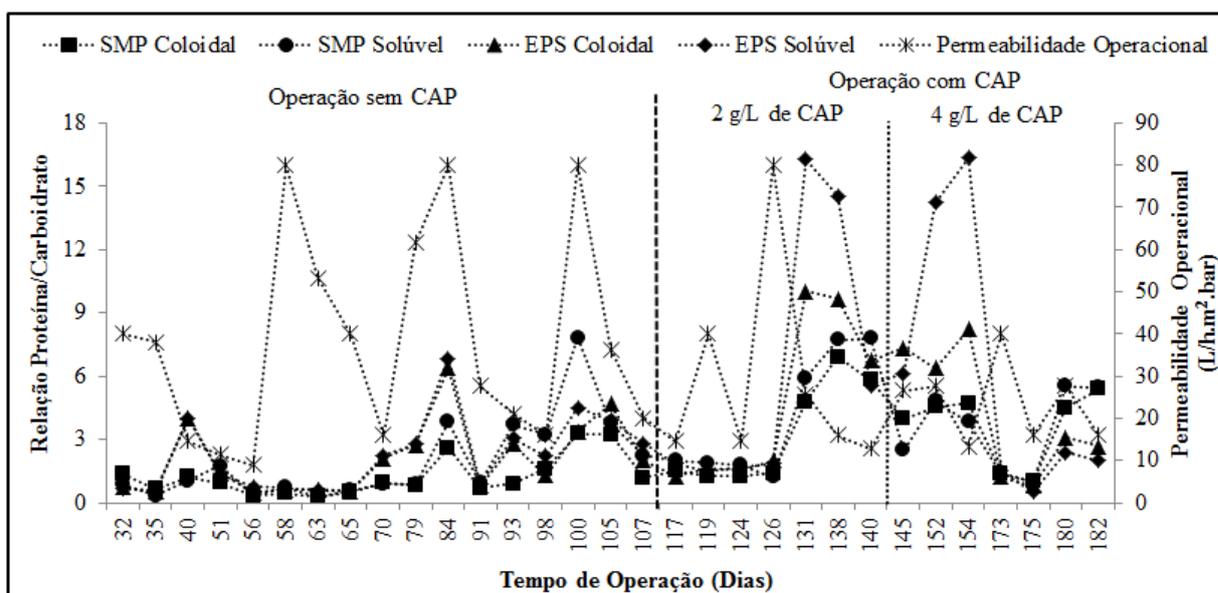


Figura 5.19 - Variação da relação proteína/carboidrato para SMP coloidal, SMP solúvel, EPS coloidal e EPS solúvel e a permeabilidade operacional durante a operação do BRM sem e com adição de CAP

Durante a operação do BRM sem adição do carvão ativado em pó a relação proteína/carboidrato (P/C) variou entre 0,3 a 7,31, os picos ocorridos no 84º e 100º dia de operação coincidiram com os dias nos quais foram realizadas limpezas químicas da membrana para recuperação da permeabilidade como pode ser visto na Figura 5.15, por isso a permeabilidade operacional nestes dias apresentou valores mais altos. Entretanto, após a adição do CAP houve um súbito aumento da relação P/C, variando entre 0,5 a 16,3. Esse grande aumento em partes ocorreu devido a maior remoção de carboidrato que proteína pelo CAP nos SMP e nas EPS. O pico da relação P/C ocorrido no 131º dia de operação, coincide com a menores concentrações de carboidrato (vide Figura 5.17). Fang *et al.* (2006) também observaram que a fração de carboidratos das ESP foi mais adsorvida que a fração proteica após adição de CAP no lodo ativado.

Em geral, os carboidratos são sintetizados extracelularmente para uma específica função, enquanto, as proteínas resultam da excreção de polímeros intracelulares ou da lise celular (YING e PING, 2006). Ou seja, a maior remoção dos carboidratos pode ter ocorrido porque esses compostos se encontravam mais disponíveis no meio para serem primeiramente adsorvidos pelas partículas do carvão ativado em pó. Enquanto as proteínas estavam fazendo parte da estrutura dos flocos biológicos e só eram liberadas para o meio devido a lise celular ou quebra dos flocos. Uma vez presente no meio as proteínas poderiam ser adsorvidas,

entretanto os sítios ativos do carvão ativado em pó já estavam preenchidos, o que pode ter resultado na menor eficiência de remoção das proteínas no presente estudo.

Acredita-se que os maiores valores da relação P/C contribuíram para maior taxa de incrustação durante a operação do BRM com adição do CAP. Ou seja, no presente estudo o impacto da concentração de proteínas nos SMP e nas EPS foi mais significativo que a concentração de carboidratos. Segundo Metzger *et al.* (2007) as proteínas parecem ter maior potencial para deposição/adsorção sobre a superfície de módulos de membrana de microfiltração de fibra oca e, parecem ser mais fortemente ligada à membrana que os carboidratos durante a filtração.

Resultado semelhante foi encontrado por Kim e Nakhla (2009) investigando a correlação entre a concentração de SMP e EPS em termos de carboidrato e proteína sobre a incrustação de módulos de membranas de microfiltração do tipo fibra oca. Os resultados indicaram que a taxa de incrustação estava mais relacionada com a concentração dos SMP que as EPS. E que o aumento da relação proteína/carboidrato nos SMP resultou em maior incrustação das membranas, com um coeficiente de correlação linear igual a 0,75.

Arabi e Nakhla (2008) também avaliaram o impacto da relação proteína/carboidrato (P/C) presente nos EPS e SMP sobre o desempenho de MBR. Os autores investigaram três relações de proteína/carboidrato: 2/1, 4/1 e 8/1. E observaram que a permeabilidade média diminuiu de 28 ± 19 L/h.m².bar (na relação P/C de 2/1) para 23 ± 15 L/h.m².bar (na relação P/C de 4/1) e de 20 ± 13 L/h.m².bar (na relação P/C de 8/1). Mostrando claramente que a taxa de incrustação aumentou para as maiores relações P/C, com um aumento médio de 18% da relação de 2/1 para 4/1, e com um aumento de 34% da relação de 2/1 a 8/1.

5.6.2 Viscosidade

A viscosidade do lodo biológico tem sido apontada por diversos estudos como um dos parâmetros relacionados à incrustação das membranas, pois dificulta a remoção das partículas depositadas na superfície da membrana e dificulta a transferência do oxigênio dissolvido para o líquido reacional.

A viscosidade pode ser afetada pela concentração de sólidos suspensos totais (SST), pela temperatura, pela concentração de EPS. A Figura 5.20 apresenta a variação da viscosidade e

da concentração de SST no lodo biológico durante a operação do BRM sem e com adição do CAP e a variação da permeabilidade operacional.

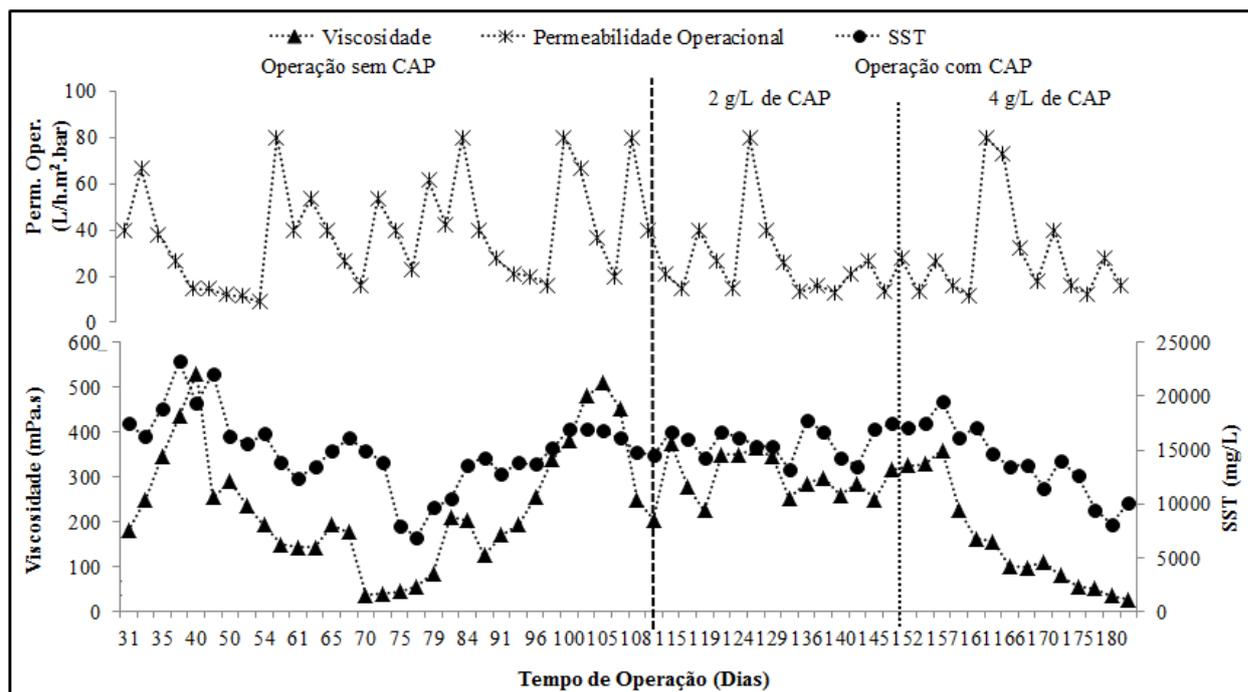


Figura 5.20 - Variação da viscosidade, da concentração de SST no lodo biológico e da permeabilidade operacional durante a operação do BRM sem e com adição do CAP

Observa-se claramente a relação entre a viscosidade e a concentração de SST, sendo que os maiores ou menores valores de viscosidade coincidem com a elevação ou redução da concentração de SST. Durante a operação do BRM com o carvão ativado em pó a viscosidade apresentou valores mais elevados, isso ocorreu porque o CAP contribuiu para aumentar a concentração de sólidos no biorreator.

Wu *et al.* (2007) também observaram relação entre a viscosidade e a concentração de SST. A viscosidade aumentou de 1,30 para 6,0 mPa.s, com o aumento da concentração de SST de 4,2 g/L para 25,0 g/L, em um BRM em escala piloto tratando esgoto doméstico. Resultado semelhante foi encontrado por Kornboonraksa e Lee (2009) durante a operação de BRM de escala laboratorial no tratamento de efluente de suinocultura. A viscosidade variou de 5,4 a 11,3 mPa.s com o aumento da concentração de SST de 9,4 g/L para 36,1 g/L.

Não foi possível perceber claramente uma relação entre o aumento da viscosidade e a queda da permeabilidade operacional, mas percebe-se que o gradual aumento da viscosidade entre o 89º ao 105º dia de operação, resultou em maior frequência de limpezas química das membranas, representada pelos maiores valores de permeabilidade operacional.

Os valores de viscosidade encontrados no presente trabalho foram bem superiores aos encontrados na literatura, sendo que a faixa de variação da concentração de SST foi menor, com concentração média de 15 g/L. O que indica, que a viscosidade também sofreu influência de outros parâmetros, além da concentração de sólidos suspensos totais. Analisando a Figura 5.20 percebe-se que o gradual aumento da viscosidade entre o 89º ao 105º dia de operação, não foi acompanhado por um aumento da concentração de SST. Os valores mais elevados da viscosidade durante esse período estão mais relacionados com o aumento da concentração de EPS, como mostra a Figura 5.21.

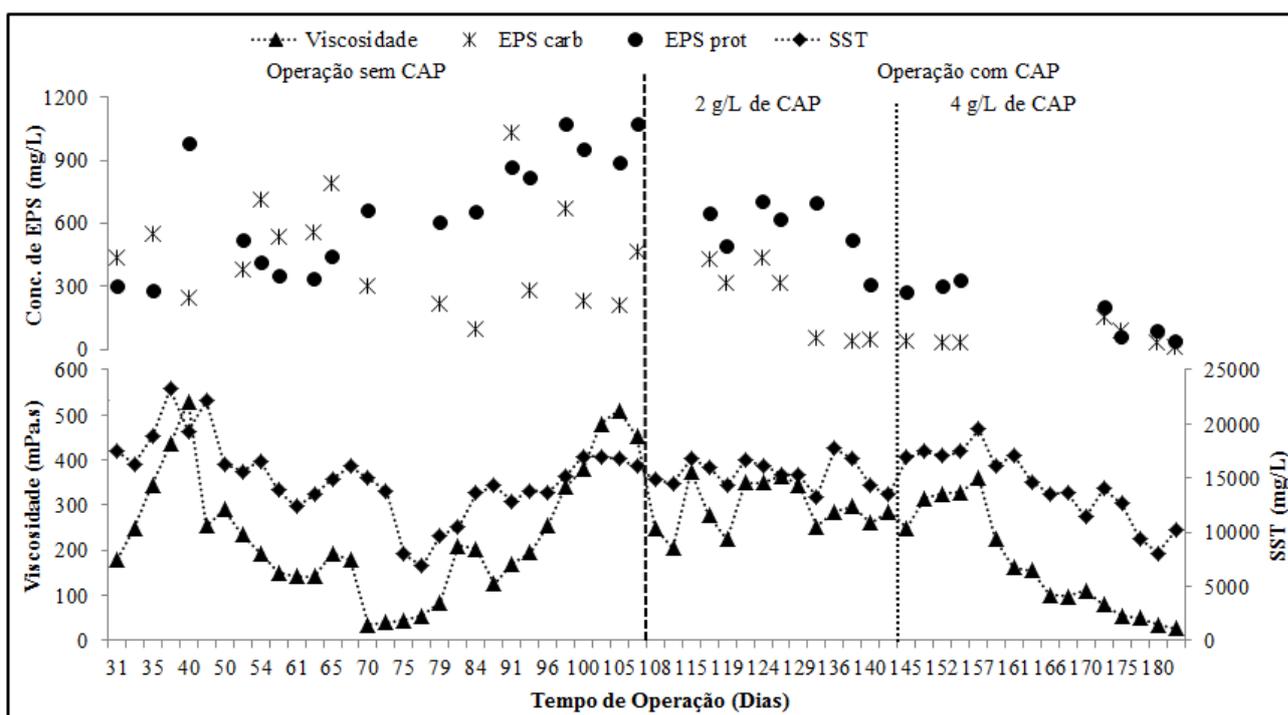


Figura 5.21 - Variação da viscosidade, da concentração de SST e da concentração de EPS em termos de carboidrato e proteína durante a operação do BRM sem e com adição do CAP

Nota-se que no período de aumento gradual da viscosidade houve também um aumento da concentração de EPS em termos de proteína. É interessante ressaltar, que novamente a fração correspondente as proteínas apresentaram maior relação com a incrustação, nesse caso contribuindo para o aumento da viscosidade.

No estudo realizado por Wu *et al.* (2007) também foi constatada a influência dos EPS sobre a viscosidade. Os autores investigaram a correlação entre a viscosidade e a incrustação, e avaliaram o impacto da concentração de SST, de EPS, de carboidratos e de proteínas sobre a viscosidade por meio de análises estatísticas utilizando o coeficiente de correlação de Pearson. O coeficiente de correlação (r_p) entre os valores de viscosidade e taxa de incrustação da

membrana foi de $r_p=0,273$ (significativo ao nível de 0,05), indicando que o impacto da viscosidade na incrustação da membrana foi mais significativo que a concentração de SST ($r_p= 0,133$). Já os coeficientes de correlação da viscosidade e SST, da viscosidade e as EPS, da viscosidade e proteínas, viscosidade e carboidratos foram 0,729, 0,405, 0,384 e 0,299, respectivamente. Observa-se forte correlação entre a concentração de SST e a concentração das EPS sobre a viscosidade, e maior correlação da fração correspondente as proteínas em relação aos carboidratos, assim como ocorreu no presente estudo.

Meng *et al.* (2006) também observaram um aumento na viscosidade do lodo ativado quando a quantidade de EPS aumentou de 45 para 160 mg/gSSV em um BRM de escala laboratorial tratando efluente sintético.

A literatura tem demonstrado que a viscosidade do lodo biológico afeta a incrustação das membranas. Kornboonraksa e Lee (2009) consideraram a viscosidade como subfator que afeta o processo de filtração das membranas. Li *et al.* (2008) confirmaram esta conclusão, e encontraram uma correlação estatística moderada entre a viscosidade e a resistência da membrana incrustada. Entretanto, os valores de viscosidade desses trabalhos foram bastante inferiores ao encontrado no presente trabalho.

Diante dos resultados apresentados anteriormente conclui-se que a viscosidade é um importante parâmetro a ser monitorado para minimizar o processo de incrustação das membranas.

5.6.3 Distribuição do tamanho das partículas e estrutura dos flocos biológicos

A Figura 5.22 apresenta a distribuição do tamanho médio dos flocos biológicos durante a operação do BRM sem e com adição do carvão ativado em pó.

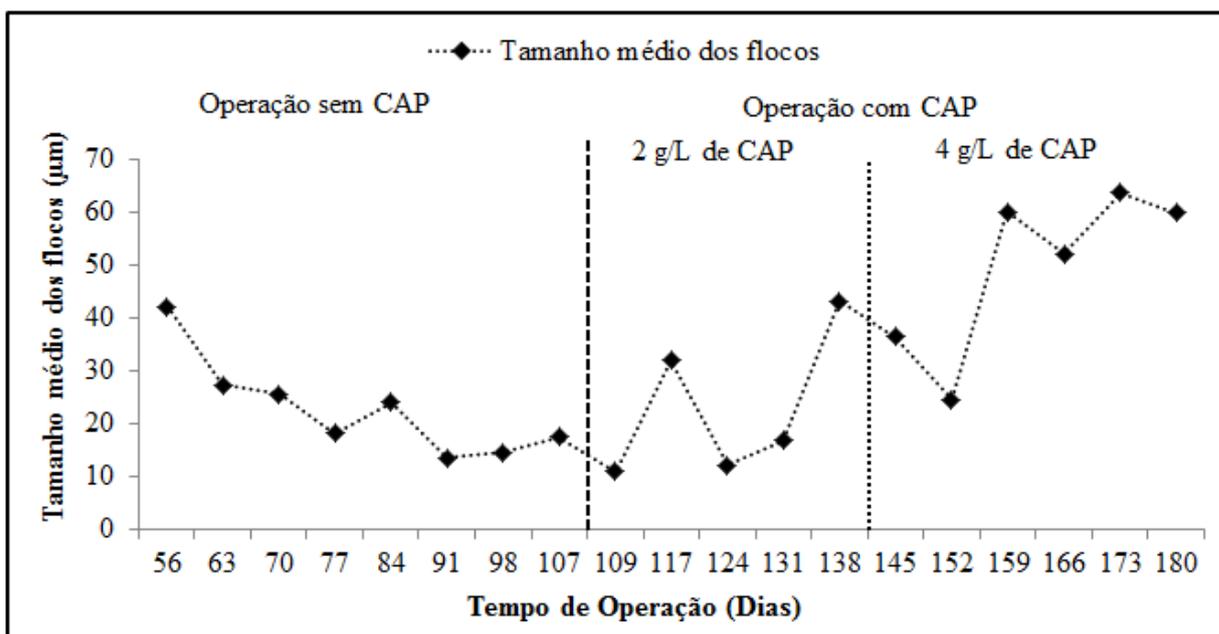


Figura 5.22 - Distribuição do tamanho médio dos flocos biológicos durante a operação do BRM sem e com adição do carvão ativado em pó

Observa-se grande variação do tamanho dos flocos biológicos durante toda a operação do BRM. O maior tamanho dos flocos biológicos apresentado no 56º dia de operação ocorreu após um período de ausência de aeração na base do módulo de membranas, que normalmente era feito através do sistema de ar comprimido central. Indicando que um possível excesso de aeração estava sendo usado durante a operação do BRM que acabou provocando a quebra dos flocos biológicos, pois após o restabelecimento da aeração na base do módulo ocorreu uma queda do tamanho médio dos flocos biológicos.

Apesar da Figura 5.22 indicar que após a adição do carvão ativado em pó o tamanho médio dos flocos biológicos aumentou, isso de fato não ocorreu. O Granulômetro é um analisador de partículas, que leva em consideração todo tipo de partícula presente nas amostras, inclusive o CAP, na geração dos seus resultados. Sendo que os valores mais elevados obtidos durante a operação do BRM com CAP, não correspondem ao tamanho final dos flocos biológicos, uma vez que os valores mais elevados, na verdade correspondem a quantificação das partículas do carvão. Tal fato é facilmente percebido analisando as fotomicrografias das amostras do lodo e o tamanho médio das partículas do carvão ativado em pó obtidas através da análise do permeado do BRM com 2 e 4 g/L de CAP. O tamanho médio das partículas do CAP com concentração de 2g/L foi de 64 µm e para a concentração de 4g/L foi de 66 µm.

Observa-se que o tamanho médio dos flocos nos últimos dias de operação do BRM estão bem próximos ao tamanho médio das partículas de carvão ativado em pó. E como esperado o tamanho médio das partículas do carvão ativado em pó, nas duas concentrações avaliadas, diferiram pouco.

O menor tamanho dos flocos biológicos durante a operação do BRM-CAP pode ter ocorrido devido à capacidade de fricção do carvão ativado em pó que provocou a quebra dos flocos biológicos.

Akram e Stuckey (2008) também observaram uma redução do tamanho médio dos flocos biológicos após a adição de CAP em um BRM de escala laboratorial equipados com módulos de membranas de microfiltração do tipo placa e quadro tratando um efluente sintético com concentração de 4000 mg/L de DQO. Durante a operação do BRM sem CAP, com concentração de 1,67 g/L e 3,4 g/L de carvão ativado em pó o tamanho médio dos flocos biológicos foi 23,5 µm; 16,3 µm e 9,6 µm, respectivamente. Essa mudança na distribuição do tamanho das partículas do lodo após a adição do CAP ocorreu porque a biomassa no MBR-CAP era compostas de flocos fracos que foram facilmente quebrados sob um ambiente de turbulência e atrito com o CAP, resultando na diminuição do tamanho dos flocos. A destruição dos flocos promove a liberação de EPS e SMP para a solução, agravando o processo de incrustação das membranas.

Por outro lado, Li *et al.* (2005) perceberam um aumento da tamanho médio dos flocos após a adição de CAP no BRM. O biorreator convencional apresentou tamanho médio dos flocos do lodo de 47 µm e o BRM-CAP de 57 µm. O aumento da tamanho dos flocos foi atribuído a capacidade do CAP servir como um meio suporte para o crescimento aderido dos microrganismos.

A redução do tamanho dos flocos durante a operação do BRM-CAP pode também estar associada à baixa concentração de carboidrato no meio. Segundo Sweity *et al.* (2011) os polissacarídeos podem mediar a coesão das células e desempenham um importante papel na manutenção da integridade estrutural dos biofilmes. Os polissacarídeos podem atuar na interação das células de duas maneiras. Primeiramente, os polissacarídeos constituem uma espécie de ligação com as células microbianas formando uma estrutura tridimensional, que pode interagir com mais células bacterianas e material particulado. Em segundo lugar, os

polissacarídeos ajudam a alterar a carga negativa das células, contribuindo para diminuir a repulsão eletrostática entre elas, de tal forma que duas ou mais células possam se aproximar e posteriormente ocorrer a adesão entre elas.

Como mencionado anteriormente, as mudanças do lodo biológico também foram acompanhadas através de análises microscópicas. Semanalmente, amostras do lodo biológico eram analisadas utilizando um microscópio ótico para verificar a diversidade dos microrganismos e a formação dos flocos biológicos. A Figura 5.23 apresenta as fotomicrografias do lodo biológico durante a operação do BRM sem e com adição de CAP.

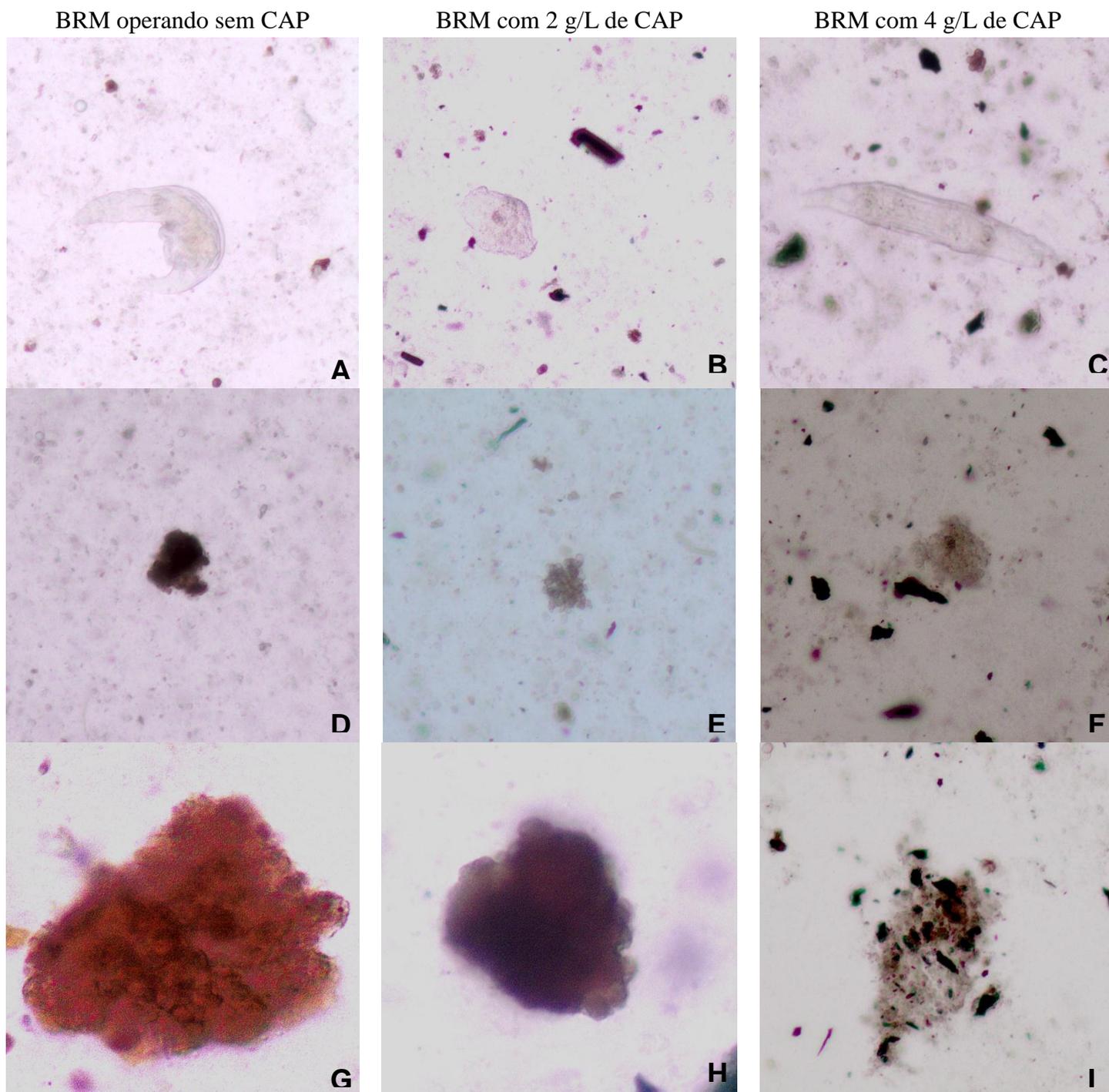


Figura 5.23 - Fotomicrografias com aumento de 20x (A, B, C, D, E, e F) e 50x (G, H e I) do lodo biológico do BRM durante a operação com e sem adição do CAP

Observa-se claramente pelas fotomicrografias que após a adição do carvão ativado houve uma redução do tamanho dos flocos. Durante a operação do BRM sem carvão os flocos biológicos eram maiores, mais densos e estavam presentes em maior quantidade nas fotomicrografias. Após a adição do CAP a presença dos flocos diminuíram, bem como o tamanho dos mesmos, predominando as partículas de carvão nas fotomicrografias. Em todas as etapas de operação

do BRM foram observadas a presença de rotíferos e protozoários, que evidenciam o bom estado do lodo biológico, uma vez que estes são bioindicadores de toxicidade.

5.6.4 Avaliação das resistências à filtração

Para tentar identificar qual dos mecanismos de incrustação exercia maior influência sobre a incrustação foram realizadas medidas da resistência da membrana (R_m), da adsorção (R_a), bloqueio dos poros (R_{bp}) e da torta (R_t) empregando o método das resistências em série proposto por Choo & Lee (1998). A Figura 5.24 mostra os valores das resistências à filtração durante a operação do BRM com e sem adição de CAP.

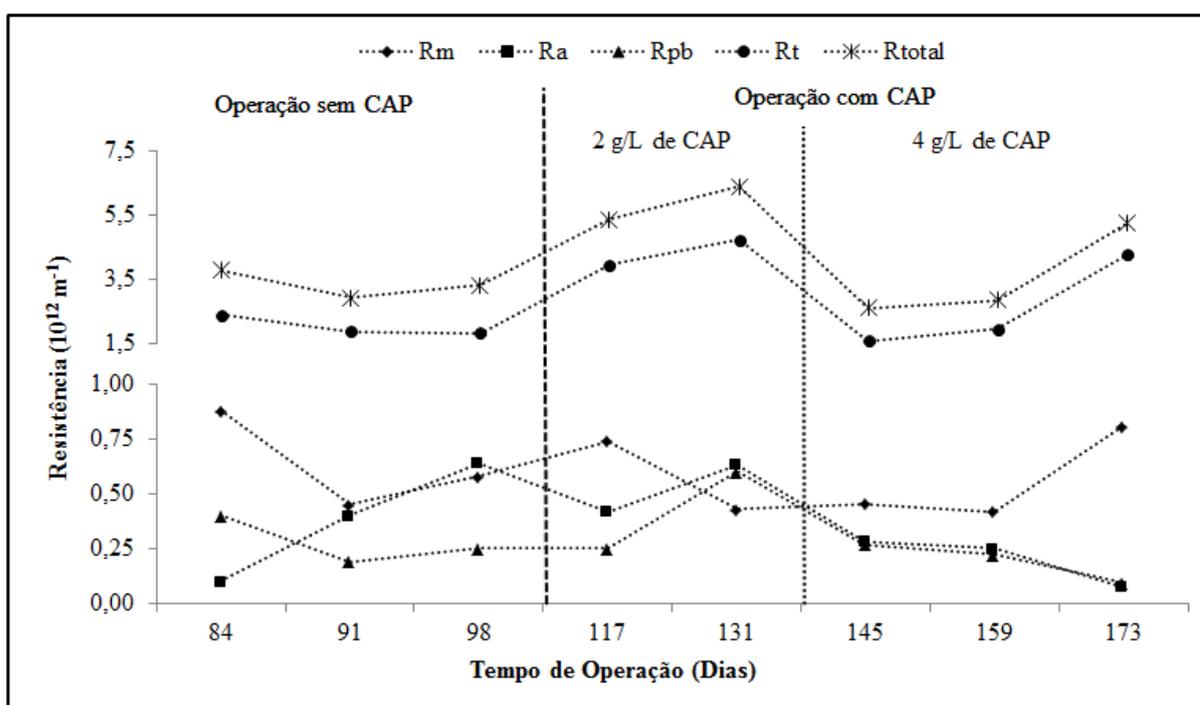


Figura 5.24 - Variação das R_m , R_a , R_{bp} , R_t e R_{total} durante operação do BRM com e sem adição de CAP

Observa-se uma pequena variação da resistência da membrana, que ocorreu devido ao uso de diferentes módulos de membrana entre os testes, uma vez que os módulos apresentavam valores diferentes de permeabilidade. A resistência da torta (R_t) foi o principal componente da resistência hidráulica total (R_{total}), que corresponde a soma de R_m , R_a , R_{bp} e R_t .

Os valores mais elevados da resistência da torta durante a operação do BRM-CAP estão, em partes, relacionados com o menor tamanho dos flocos biológicos. Os flocos biológicos com menor tamanho são preferencialmente depositados na superfície ou nos poros da membrana, causando obstrução da membrana e maior taxa de incrustação (ZHANG *et al.*, 2006).

A maior resistência hidráulica total do BRM operando com CAP não corrobora com os resultados encontrados por Li *et al.* (2005). Os autores perceberam que a adição do carvão ativado em pó resultou em menor resistência hidráulica total para o BRM-CAP ($1,1 \cdot 10^{12}/m$) em relação ao BRM sem adição de CAP ($1,96 \cdot 10^{12}/m$). Resultado semelhante foi encontrado por Jamal Khan *et al.* (2012) que observaram uma redução de 16% da resistência hidráulica total durante a operação de um BRM com 1,0 g/L de CAP.

Além do menor tamanho dos flocos biológicos outro fator que contribuiu para a maior resistência hidráulica durante a operação do BRM-CAP foi o aumento da relação proteína/carboidrato (P/C). Como comentado anteriormente, durante a operação do BRM sem adição de carvão ativado em pó também observou-se uma redução no tamanho médio dos flocos biológicos, entretanto isso não resultou em aumento da resistência à filtração, possivelmente porque durante essa etapa a relação proteína/carboidrato estava baixa. Outro acontecimento que reforça a teoria do grande impacto da relação P/C no aumento da resistência à filtração é a redução da resistência da torta no 145º dia de operação que possivelmente ocorreu devido a menor relação P/C nesse dia (vide Figura 5.19). Entretanto, não foi possível avaliar se o mesmo ocorreu no 159º dia de operação, pois a centrífuga utilizada para a extração dos SMP e das EPS estava com defeito.

A Figura 5.25 apresenta a contribuição em porcentagem de cada fração das resistências, R_m , R_a , R_{bp} e R_t , sobre a resistência total à filtração.

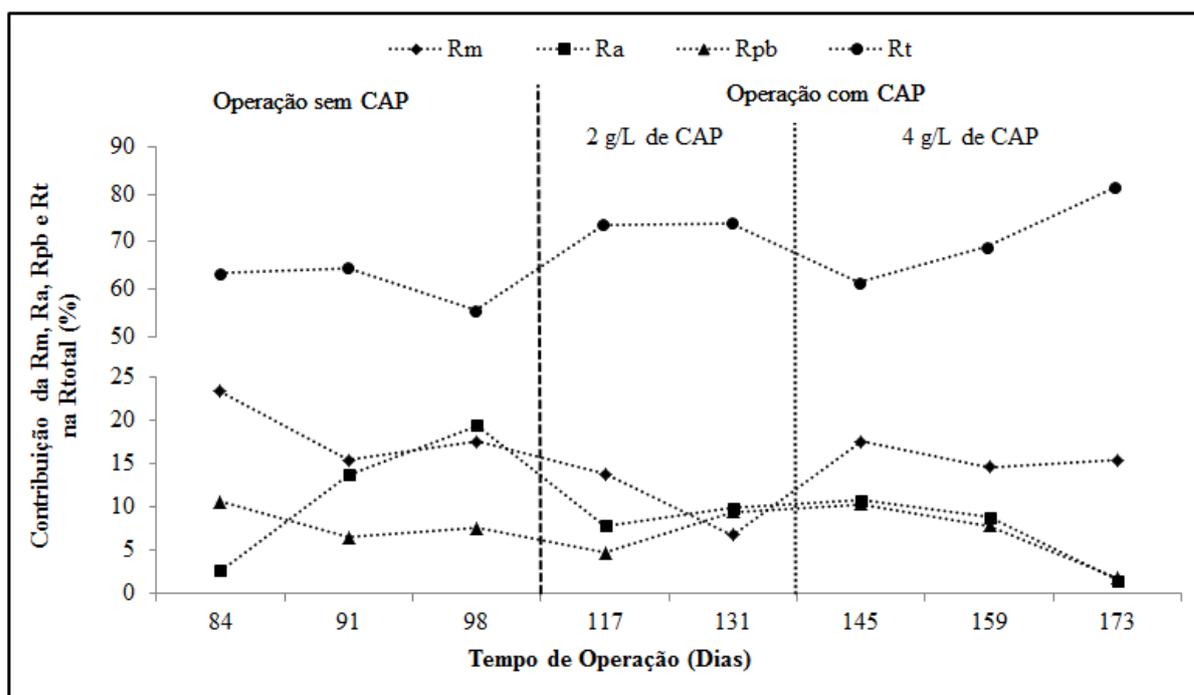


Figura 5.25 - Contribuição em porcentagem de cada fração das resistências, Rm, Ra, Rpb e Rt, sobre a resistência total à filtração

A resistência devido a formação da torta e a resistência intrínseca da membrana foram as frações que mais contribuíram para a resistência total à filtração, a Rt durante todas as etapas de operação do BRM foi responsável por mais de 50% da Rtotal. Vários estudos também demonstram que a fração devido a resistência da torta era a principal componente da resistência total à filtração (MENG *et al.*, 2006; MENG e YANG, 2007; WANG *et al.*, 2008; JAMAL KHAN *et al.*, 2012; LEE e KIM, 2013).

Apesar de ter contribuição significativa na resistência total à filtração, a torta também atua como uma membrana dinâmica secundária, prevenindo contra a incrustação interna e contribuindo para a maior remoção dos compostos, devido a retenção física de pequenas partículas (BÉRUBÉ *et al.*, 2006).

Geralmente, a formação da torta nos processos de separação por membrana acontece devido à ação de uma força motriz. No presente estudo essa força motriz foi a pressão transmembrana aplicada sobre as membranas para a permeação. Durante a filtração, os sólidos presentes no líquido reacional são levados até a superfície da membrana por transporte convectivo, formando um acúmulo na superfície da membrana, que caracteriza a formação das tortas. É inevitável impedir a formação dessa torta sobre a superfície das membranas. Existem entretanto, técnicas que buscam minimizar a formação dessa torta, entre elas a operação do

BRM abaixo do fluxo crítico, a utilização de aeração na base dos módulos de membranas, a adição de adsorventes e coagulantes, com o propósito de alterar as características da torta para torná-la mais permeável.

Além das técnicas empregadas para tentar reduzir a torta, é importante determinar sua composição e como a mesma afeta o processo de incrustação das membranas. Meng *et al.* (2007) caracterizaram a torta depositada sobre módulos de membrana do tipo fibra oca de um BRM tratando esgoto sintético. A constituição da torta foi: 62,4% de SSV, 23,08% de matéria inorgânica, 8,3% de DQO solúvel e 6,22% de DQO coloidal. Embora as partículas coloidais e solúveis, quantificadas em termos de DQO, estejam presentes em menor quantidade na constituição da torta, elas possuem um forte impacto na incrustação da membrana, porque sua deposição/adsorção na superfície das membranas resulta em intenso bloqueio dos poros. Os autores se limitaram a determinar os principais constituintes da torta, e não mostraram se o efeito destas substâncias sobre a incrustação da membrana era proporcional à sua quantidade relativa ou não.

Wang *et al.* (2008) analisaram a constituição e distribuição do tamanho das partículas da torta formada durante a operação de um BRM em escala piloto equipado com módulos do tipo placa e quadra durante o tratamento de esgoto doméstico. A torta consistia não apenas de EPS (proteína, carboidrato), mas também apresentava outras substâncias orgânicas em sua composição. As partículas formadoras da torta tinham um tamanho muito menor que as partículas do lodo do BRM, comprovando mais uma vez a forte tendência a deposição de pequenas partículas sobre a superfície das membranas.

Apesar do grande número de trabalhos mostrando que a formação da torta é a grande responsável pelo aumento da resistência à filtração, ainda existem poucos trabalhos que apresentem a composição dessa torta e como seus constituintes contribuem e impactam a incrustação das membranas. Em partes, isso ocorre porque grande parte dos estudos são realizados em escala de bancada, o que dificulta a obtenção de amostra em quantidade suficiente para realização das análises, além da dificuldade para se obter a amostra sem danificar o módulo de membrana. Entretanto, é necessário avançar nesses conhecimentos na busca de medidas capazes de minimizar o processo de incrustação.

5.6.5 Fluxo crítico

O fluxo crítico é definido como o ponto onde ocorre o equilíbrio entre as forças relacionadas com a pressão de filtração, que mantém os compostos do lodo próximos da membrana, e as forças de cisalhamento que, por outro lado, os mantêm a uma distância da mesma. Quando o valor do fluxo operacional está abaixo do valor do fluxo crítico (condições referidas como sub-crítica), nenhuma acumulação de partículas ocorre na região da membrana, em outras palavras, não ocorre a incrustação das membranas (OGNIER *et al.*, 2004).

Por outro lado, o fluxo limite corresponde ao ponto no qual ocorre a formação da camada gel, nesse instante o fluxo permeado se torna independente do gradiente de pressão, ou seja, o aumento da pressão transmembrana não mais resulta em um aumento do fluxo permeado.

É altamente recomendável que o fluxo de operação do BRM seja inferior ao fluxo crítico, para evitar grandes problemas devido ao agravamento do processo de incrustação. A Figura 5.26 apresenta os valores do fluxo operacional, do fluxo crítico e do fluxo limite durante a operação do BRM sem e com adição de CAP.

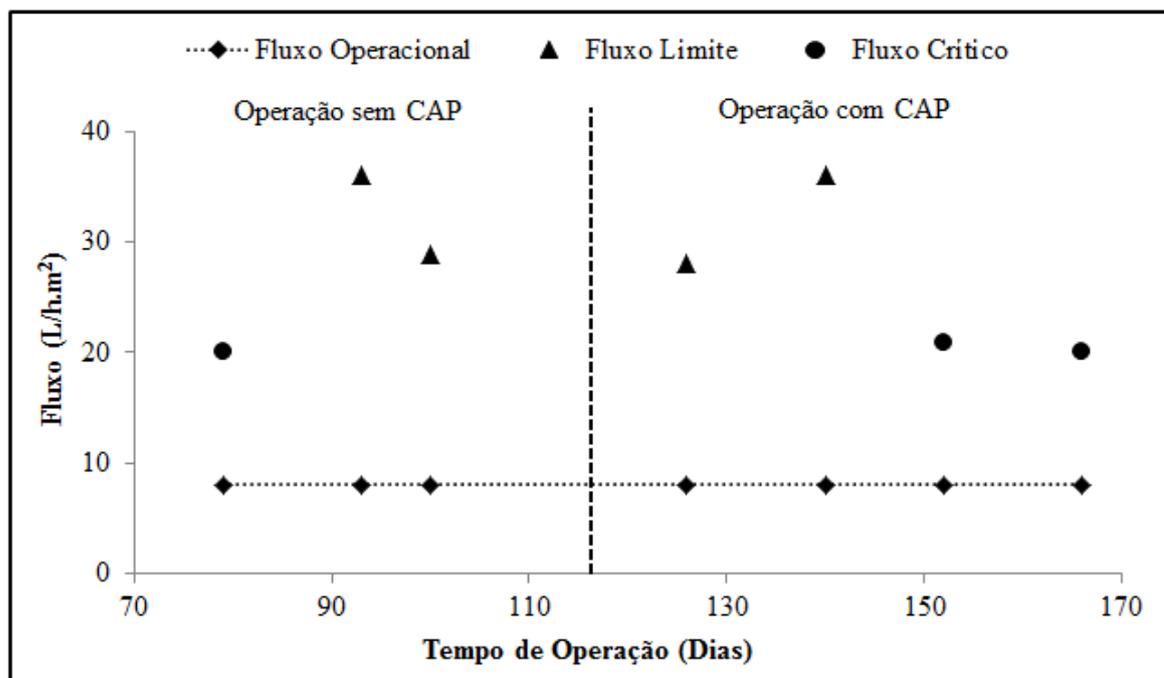


Figura 5.26 - Fluxo operacional, fluxo crítico e fluxo limite durante a operação do BRM sem e com adição de CAP

Observa-se que o fluxo operacional adotado (8,0 L/h.m²) foi bastante inferior ao fluxo crítico (20 L/h.m²), e não ocorreu diferença durante a operação do BRM sem e com a adição de

CAP. Estes resultados não corroboram com os resultados encontrados por Li *et al.* (2005), que encontraram um fluxo crítico de 9,5 L/m².h para o BRM operando sem CAP e 12,5 L/m².h para o BRM operando com 1,2 g/L de carvão ativado em pó (BCAP). Resultado semelhante foi encontrado por Satyawali e Balakrishnan (2009a), que notaram uma elevação do fluxo crítico durante a operação do BRM com 2 g/L de CAP. O fluxo crítico para BRM-CAP foi cerca de 23% maior que para o BRM operando sem carvão.

Devido a dificuldade em se determinar o ponto de ocorrência do fluxo crítico, principalmente por limitações da unidade do BRM utilizada durante a pesquisa, optou-se por apresentar os valores do fluxo limite encontrados durante as tentativas de obtenção do fluxo crítico. Como esperado, o fluxo limite é superior ao fluxo crítico. E o fluxo crítico corresponde a quase aproximadamente 2/3 do fluxo limite, como apontado por Field e Pearce (2011).

A variação do fluxo limite ocorreu devido à mudanças nas características do lodo biológico como concentração, natureza dos compostos presentes, distribuição do tamanho das partículas, entre outros. A redução do fluxo limite de 36,0 L/h.m² no 93º dia de operação para 28,8 L/h.m² no 100º dia de operação, possivelmente ocorreu devido a um aumento da viscosidade do lodo e da concentração de SST. Os mesmos parâmetros parecem ter influenciado o aumento do fluxo limite durante a operação do BRM-CAP.

Apesar da operação do BRM ter sido realizada abaixo do fluxo crítico, isso não impediu que ocorresse incrustação das membranas, como discutido anteriormente. Na literatura existem diversos registros da ocorrência de incrustação de BRMs operando sob condições sub-críticas (OGNIER *et al.*, 2004; POLLICE *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2008).

A incrustações em condições operacionais sub-críticas é normalmente atribuída à acumulação de macromoléculas orgânicas nos poros e/ou sobre a superfície da membrana levando a aumento progressivo da resistência à filtração (POLLICE *et al.*, 2005). Durante o período inicial de operação do BRM, as interações membrana/líquido reacional provocam uma redução no número de poros abertos para o fluxo de permeado. À medida que o fluxo de permeado é mantido constante durante a operação do BRM, ocorre maior bloqueio de poros e gradual deposição de materiais orgânicos sobre a superfície da membrana, ocasionando uma perda de permeabilidade local, resultando em fluxos locais superiores ao fluxo crítico (OGNIER *et al.*, 2004).

Segundo Pollice *et al.* (2005) a incrustação em condições sub-críticas também é causada por macromoléculas orgânicas, tais como produtos microbianos solúveis (SMP), substâncias poliméricas extracelulares (EPS) e, possivelmente, outras substâncias resultantes da lise celular ou liberadas durante a síntese de células.

Apesar do fluxo crítico ser um parâmetro operacional muito importante no controle da incrustação, seu método de execução apresenta limitações. Às vezes um fluxo permeado pode parecer ser constante ao longo de uma escala de tempo curto, como acontece durante os testes de fluxo crítico. Porém, na realidade, ao longo de alguns dias ou semanas de operação, não é (BACCHIN *et al.*, 2006). O que pode estar relacionado ao surgimento da incrustação das membranas mesmo em condições sub-críticas.

Recentemente na literatura surgiu um novo conceito de fluxo sustentável. O fluxo sustentável de uma planta de BRM é definido como o fluxo no qual há um grau aceitável de formação de incrustação, mas a incrustação é facilmente removida por um procedimento de limpeza, de tal forma que exista um equilíbrio adequado entre custos de capital e operacionais (FIELD e PEARCE, 2011). A definição do fluxo sustentável é realizada levando em conta um balanço entre a produtividade das membranas e o grau de incrustação que as mesmas podem ser submetidas, de tal forma que não resulte em maior gastos operacionais (reagentes químicos para limpeza) e de capital (reposição de membranas). O fluxo sustentável não foi analisado no presente estudo porque não foi possível realizar uma análise econômica contabilizando os gastos com aquisição de produtos de limpeza, consumo de energia, e a duração da vida útil das membranas.

5.6.6 Investigação do efeito da adição do carvão ativado em pó na integridade física da membrana

A Figura 5.27 apresenta a análise da microscopia eletrônica de varredura (MEV) para uma fibra nova, após a operação do BRM sem CAP e ao final da operação do BRM-CAP.

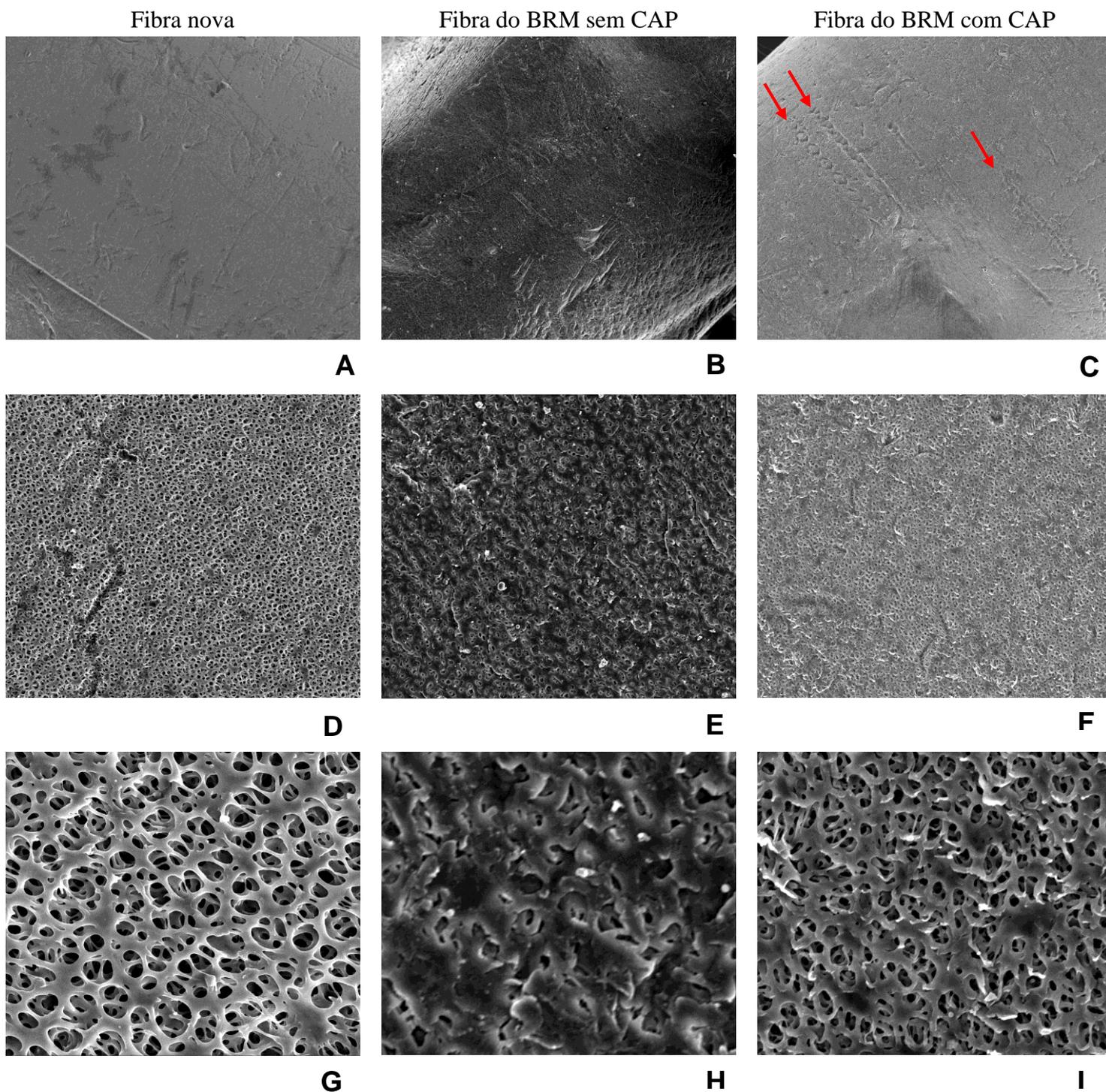


Figura 5.27 - Fotomicrografias da MEV com aumento de 200x (A, B e C), 1500x (D, E e F) e 7000x (G, H e I), de uma fibra nova e de uma fibra durante a operação do BRM sem e com adição de CAP

As fotomicrografias da MEV mostram claramente a formação de um biofilme sobre a fibra durante a operação do BRM sem adição de CAP. O biofilme formado apresentou um aspecto denso e cobriu toda a superfície da membrana, cobrindo os poros, como pode ser visto analisando as fotomicrografias da fibra nova, nas quais é possível claramente ver o tamanho e

distribuição dos poros da membrana. Satyawali e Balakrishnan (2008b) também observaram nas análises de MEV a formação de uma camada não uniforme, constituída principalmente por depósitos de partículas do lodo biológico, sobre a superfície da membrana após o uso em um BRM tratando efluente de destilaria.

A análise de MEV da fibra durante a operação do BRM-CAP foi realizada buscando identificar possíveis danos à integridade física da membrana, uma vez que durante essa fase de operação do BRM a frequência de ocorrência de fibras rompidas no módulo de microfiltração aumentou. As setas vermelhas na Figura 5.27 – C apontam para possíveis ranhuras provocadas pelas partículas de CAP dentro do BRM sobre a fibra.

A formação do biofilme durante esta etapa foi menor possivelmente devido à capacidade do CAP adsorver ESP, SMP, bactérias e colóides finos dispersos que contribuem consideravelmente para o desenvolvimento do biofilme sobre a superfície da membrana.

Apesar do biofilme formado durante a operação do BRM-CAP ter ocorrido em menor intensidade, tal fato não contribuiu para reduzir a incrustação das membranas, como discutido anteriormente.

6. CONCLUSÕES

A caracterização físico-química do vinhoto demonstrou que trata-se de um efluente que apresenta elevada concentração de matéria orgânica, nutrientes, compostos colorantes, pH ácido e elevada condutividade devido a grande concentração de matéria inorgânica. A grande concentração de matéria orgânica presente no vinhoto, lhe confere boa biodegradabilidade e cinética favorável para o tratamento biológico.

O pré-tratamento do vinhoto bruto por meio de membrana de ultrafiltração apresentou desempenho satisfatório, com eficiência média de remoção de 16% de COT, 34% de DBO, 40% de nitrogênio total, 45% de ST, 49% de DQO, 54% de STV, 60% de fósforo total e 96% de cor. Além do bom desempenho na remoção dos poluentes, o pré-tratamento com a membrana de ultrafiltração não apresentou tendências para o processo de incrustação, uma vez que durante todo o estudo não foi necessário a realização de limpezas químicas do módulo de ultrafiltração para recuperação do fluxo permeado. Além das vantagens já mencionadas, o pré-tratamento usando as membranas de ultrafiltração opera praticamente sem a geração de resíduos, uma vez que o concentrado, rico em nutrientes pode ser utilizado na fertirrigação dos canaviais.

O ensaio de adsorção comprovou a elevada capacidade do carvão ativado em pó (CAP) na remoção da cor e COT, ainda presentes no permeado do BRM. As concentrações de CAP de 2,0 e 4,0 g/L apresentaram o melhor desempenho na remoção de cor e COT. A adição de 2 g/L de CAP ao permeado do BRM resultou em 58% de eficiência de remoção de COT e 81% de eficiência de remoção de cor. Já para a concentração de 4 g/L de CAP foi possível alcançar eficiência de remoção de 83% e 97% para COT e cor, respectivamente. O estudo de adsorção entre o sistema composto pelo permeado do BRM e pelo CAP, seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem e melhor se ajustou a isoterma de Langmuir ($r^2 = 0,95$).

O desempenho do BRM durante a fase de operação sem adição de carvão ativado em pó foi bastante satisfatório. O sistema apresentou bom desempenho na remoção de matéria orgânica e nutrientes. A eficiência média de remoção foi de 93% de DQO e COT, 88% de fósforo e 80% de nitrogênio total. A taxa de aumento da pressão transmembrana foi de 0,044 bar/dia, o que contribuiu para manter a taxa de incrustação das membranas dentro de uma faixa aceitável para BRM tratando efluente industrial real com elevada carga orgânica.

Após a adição do carvão ativado em pó, o desempenho do BRM apresentou melhor eficiência de remoção de DQO, DBO, COT, nitrogênio total, fósforo total, cor e STV. Houve pouca diferença entre o desempenho do BRM operando com 2,0 e 4,0 g/L de CAP, não justificando a utilização da maior concentração.

Contrariando todas as expectativas, a adição do CAP durante a operação do BRM não contribuiu para o controle da incrustação das membranas. Pelo contrário, o carvão ativado em pó alterou as características do líquido reacional tornando-o mais incrustante.

Durante a operação do BRM-CAP houve grande redução da concentração de SMP e EPS, tanto em termos de carboidrato como de proteínas. Entretanto, houve um aumento da relação proteína/carboidrato que está relacionada com queda da permeabilidade da membrana, e maior hidrofobicidade do lodo biológico, aumentando assim a afinidade do lodo pela membrana.

A viscosidade do lodo biológico também aumentou durante a operação do BRM-CAP. O aumento foi ocasionado pela maior concentração de sólidos no BRM, devido a contribuição das partículas de CAP. O aumento da viscosidade também foi ocasionado pelo aumento da concentração de EPS em termos de proteínas. A maior viscosidade do lodo biológico contribui para o agravamento da incrustação pois dificulta a remoção das partículas depositadas na superfície da membrana e dificulta a transferência do oxigênio dissolvido para o líquido reacional.

O tamanho médio dos flocos biológicos diminuiu durante a operação do BRM-CAP. A adição do carvão ativado em pó acabou provocando a quebra dos flocos biológicos, possivelmente devido à sua ação cisalhante. Outro fator que contribuiu para a redução do tamanho dos flocos biológicos foi a baixa concentração de carboidrato no meio, que desempenham importante papel na manutenção da integridade estrutural dos flocos biológicos.

O menor tamanho dos flocos biológicos resultou em aumento da resistência da torta, principal mecanismo de incrustação das membranas durante a operação do BRM sem e com adição de CAP. Os flocos biológicos menores são depositados mais facilmente na superfície ou nos poros da membrana, causando obstrução da membrana e maior taxa de incrustação.

A adição do CAP não proporcionou aumento do fluxo crítico. Durante a etapa de operação do BRM sem e com adição de carvão ativado em pó o fluxo crítico foi de 20 L/h.m², bem acima do fluxo operacional de 8 L/h.m². Entretanto, mesmo operando abaixo do fluxo crítico houve incrustação das membranas durante as duas fases de operação do BRM, o que possivelmente ocorreu devido ao progressivo depósito de macromoléculas orgânicas nos poros e/ou sobre a superfície da membrana levando ao aumento progressivo da resistência à filtração, e contribuindo para que nesses pontos o fluxo local fosse superior ao fluxo crítico.

Os resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram claramente a formação de um biofilme sobre a superfície das membranas. O biofilme formado durante a operação do BRM sem adição de CAP apresentou um aspecto denso, cobrindo toda a superfície da membrana e resultando em bloqueio de poros. Já o biofilme formado durante a operação do BRM-CAP apresentou maior porosidade, devido a capacidade do CAP de adsorver EPS, SMP, bactérias e colóides finos que contribuem para formação do biofilme.

Diante dos resultados aqui apresentados, conclui-se que para o presente estudo, a adição de carvão ativado em pó ao BRM não contribuiu para minimizar o processo de incrustação das membranas.

Ao final da rota de tratamento proposta foi possível obter um efluente com características para reuso na etapa de lavagem da cana de açúcar.

7. RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se o uso do carvão ativado como um pós tratamento do permeado do BRM, apresentando melhor eficiência de remoção dos compostos, como aconteceu durante o estudo de adsorção. Porém, neste caso seria mais interessante o uso do carvão ativado granular em colunas, para evitar etapas de homogeneização e posterior filtração, além de possibilitar a regeneração do carvão.

Também seria interessante, avaliar CAP de diferentes origens e com tamanho das partículas menores que o tamanho dos flocos biológicos, para analisar se nestas condições o CAP serviria como um meio suporte para o crescimento aderido da biomassa e não provocaria a quebra dos flocos biológicos.

Recomenda-se avaliar se o BRM-CAP operando com menores concentrações de SSV iria proporcionar aumento do tempo de operação entre as limpezas químicas e aumento no valor do fluxo crítico. E verificar qual o impacto da redução da concentração de SSV sobre a remoção dos poluentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACHARYA, B. K.; MOHANA, S.; MADAMWAR, D. Anaerobic treatment of distillery spent wash - A study on upflow anaerobic fixed film bioreactor. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 4621-4626, 2008.
- AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Reduction of COD and color of dye effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, p.1538-1543, 2009.
- AKRAM, A.; STUCKEY, D.C. Flux and performance improvement in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) using powdered activated carbon (PAC). *Process Biochemistry*, v. 43, p. 93-102, 2008.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.
- AMARAL, M. C. S. *Tratamento de efluente de branqueamento de polpa celulósica empregando sistema de microfiltração conjugado com biorreator com membrana*. 2009. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition. American Public Health Association, Washington, DC, 2005.
- AQUINO, S.F.; HU, A.Y.; AKRAM, A.; STUCKEY, D.C. Characterization of dissolved compounds in submerged anaerobic membrane bioreactors (SAMBRs). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 81, p. 1894-1904, 2006.
- ARABI, S.; NAKHLA, G. Impact of protein/carbohydrate ratio in the feed wastewater on the membrane fouling in membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, v. 324, p. 142-150, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 12 073: Carvão ativado pulverizado – determinação do número de iodo*. Rio de Janeiro, 1991.
- BAÇAOU, A. S.; YAACOUBI, A.; DAHBI, A.; BENNOUMA, C.; LUU, R.P.T. MALDONADO-HODAR, F. J.; RIVERA-UTRILLA, J; MORENO-CASTILLA, C. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes” *Carbon*, v. 39, n. 3, p. 452-432, 2001.
- BALDISSARELLI, Vanessa Zanon. *Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: Caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos*. 2006. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.
- BARROS, R. P. de; VIÉGAS, P.R. A.; SILVA, T. L. da; Souza, R. M. de; BARBOSA, L.; VIÉGAS, R. A.; BARRETTO, M. C. V.; MELO, A. S. de. Alterações em atributos químicos de solo cultivado com cana de açúcar e adição de vinhaça. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, Goiânia, v.40, n.3, p. 341-346, 2010.
- BERNHARD, M.; MÜLLER, J.; KNEPPER, T. P. Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment. *Water Research*, v. 40, p. 3419-3428, 2006.

- BÉRUBÉ, P. R.; HALL, E. R.; SUTTON, P. M. Parameters governing permeate flux in an anaerobic membrane bioreactor treating low-strength municipal wastewaters: A literature review. *Water Environment Research*; v. 78, n. 8, p. 887-896, 2006.
- BESTANI, B.; BENDERDOUCHE, N.; BENSTAALI, B.; BELHAKEM, M.; ADDOU, A. Methylene Blue and Iodine Adsorption onto an Activated Desert Plant, *Bioresource Technology*, v. 99, pp. 8441-8444, 2008.
- BHATNAGAR, A.; JAIN, A. K. A Comparative Adsorption Study with Different Industrial Wastes as Adsorbents for the Removal of Cationic Dyes From Water. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 281, p. 49-55, 2005.
- BILLAD, M. R., DECLERCK P., PIASECKA A., VANYSACKER L., YAN, X., VANKELECON, I. F. J. Treatment of molasses wastewater in a membrane bioreactor: Influence of membrane pore size. *Separation and Purification Technology*, v. 78, p. 105-120, 2010.
- BIN, Z.; BAOSHENG, S.; MIN, J.; TAISHI, G.; ZHENGHONG, G. Extraction and analysis of extracellular polymeric substances in membrane fouling in submerged MBR. *Desalination*, v. 227, p. 286-294, 2008.
- BRASIL. *Portaria do Ministério do Interior nº323*, de 29 de novembro de 1978. Dispõe sobre o controle do lançamento de vinhoto em coleção hídrica. Diário Oficial (da República Federativa do Brasil), Brasília, 1978.
- BRASIL. *Portaria do Ministério do Interior nº158*, de 03 de novembro de 1980. Dispõe sobre a proibição do lançamento direto ou indireto do vinhoto em coleção hídrica. Diário Oficial (da República Federativa do Brasil), Brasília, 1980.
- BRASIL. *Portaria do Ministério do Interior nº124*, de 20 de agosto de 1980. Estabelece medidas de prevenção e controle da poluição das águas. Diário Oficial (da República Federativa do Brasil), Brasília, 1980.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. *Resolução CONAMA nº002/84* – Dispõe a poluição causada pelos efluentes das destilarias de álcool e pelas águas de lavagem da cana, nas destilarias e nas usinas de açúcar.
- BRASIL. Decreto 303, de 28 de fevereiro de 1967. Cria o Conselho Nacional de Controle da Poluição Ambiental e dá outras providências. Diário Oficial (da República Federativa do Brasil), Brasília, 1967.
- BRUNO, Mariza. *Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água*. 2008. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.
- CHAKRABORTY, S.; DASGUPTA, S. de; BASU, J. K. Adsorption Study for the Removal of a Basic Dye Experimental and Modeling. *Chemosphere*, v. 58, p. 1079-1086, 2005.
- CHANDRA, R.; BHARAGAVA, R. N.; RAI, V. Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 4648-4660, 2008.
- CHANDRA, R. PANDEY, P. K. Decoloritization of anaerobically treated distillery by charcoal adsorption method. *Indian Journal of Environmental Protection*, v. 21, p. 134-137, 2000.
- CHERYAN, M., *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Company, Inc. USA (1998).

- CHOO, K. H.; LEE, C. H. Hydrodynamic behavior of anaerobic biosolids during crossflow filtration in the membrane anaerobic bioreactor. *Water Research*, v.32, p. 3387-3397, 1998.
- CIOLA, R.; Fundamentos da Catálise. Editora da USP: Moderna 1, 1981, p. 377.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. *Norma P4.231*. São Paulo, 2006.
- CONFEDERAÇÃO NACIONAL DAS INDÚSTRIAS – CNI. Bioetanol – o futuro renovável. In: *Fórum Nacional Sucroenergético*. 78p. Cadernos setoriais Rio+20. Disponível em: http://www.cnisustentabilidade.com.br/docs/FNS_RIO20_web.pdf. Acesso em: Nov, 2012.
- CORNEL, P.; KRAUSE, S. Membrane bioreactors for wastewater treatment. In: LI, N. N.; FANE, A. G.; HO, W. S. W.; MATSUURA, T. (coord.) *Advanced membrane technology and applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008, cap. 9, p. 217-239.
- DABROWSKI, A.; PODKOSCIELNY, P.; HIBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review. *Chemosphere*, v.58, p. 1049-1070, 2005.
- DOMINGUES, Valentina Maria Fernandes. *Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas*. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 2005.
- DOMÍNGUEZ, L.; RODRÍGUEZ, M.; PRATS, D. Effect of different extraction methods on bound EPS from MBR sludges. Part I: Influence of extraction methods over three-dimensional EEM fluorescence spectroscopy fingerprint. *Desalination*, v. 261, p. 19–26, 2010.
- DREWS, A.; LEE, C-H.; KRAUME, M. Membrane fouling – a review on the role of EPS. *Desalination*, v. 200, p. 186–198, 2006.
- DREWS, A.; VOCKS, M.; BRACKLOW, U.; IVERSEN, V.; KRAUME, M. Does fouling in MBRs depend on SMP? *Desalination*, v. 231, p. 141-149, 2008.
- DROGUETT, S. E. Elementos de Catalisis Heterogênea. Washington: Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, 1983, p. 4-12.
- DUBOIS, M., GILLES, K.A. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, v.28, n.3, p.350-356, 1956.
- DVORÁK, L.; GÓMEZ, M.; DVORÁKOVÁ, M.; RUZICKOVÁ, I.; WANNER, J. The impact of different operating conditions on membrane fouling and EPS production. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 6870-6875, 2011.
- FANG, H. H. P.; SHI, X.; ZHANG, T. Effect of activated carbon on fouling of activated sludge filtration. *Desalination*, v. 189, p. 193-199, 2006.
- FERNÁNDEZ, N.; MONTALVO, S.; BORJA, R.; GUERRERO, L.; SÁNCHEZ, E.; CORTÉS, I.; COLMENAREJO, M. F.; TRAVIESO, L.; RAPOSO, F. Performance evaluation of an anaerobic fluidized bed reactor with natural zeolite as support material when treating high-strength distillery wastewater. *Renewable Energy*, v. 33, p. 2458-2466, 2008.
- FENG, S.; ZHANG, N.; LIU, H.; DU, X.; LIU, Y.; LIN, H. The effect of COD/N ratio on process performance and membrane fouling in a submerged bioreactor. *Desalination*, v. 285, p. 232-238, 2012.
- FENU, A.; GUGLIELMI, G.; JIMENEZ, J.; SPÈRANDIO, M.; SAROJ, D.; LESJEAN, B.; BREPOL, C.; THOEYE, C.; NOPENS, I. Activated sludge model (ASM) based modelling

- of membrane bioreactor (MBR) processes: A critical review with special regard to MBR specificities. *Water Research*, v. 44, p. 4272-4294, 2010.
- FERREIRA, L. F.; AGUIAR, M.; POMPEU, G.; MESSIAS, T. G.; MONTEIRO, R. R. Selection of vinasse degrading microorganisms. *World Journal Microbiol and Biotechnol*, v. 26, p. 1613-1621, 2010.
- FIELD, R. W.; PEARCE, G. K. Critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 164, p. 38-44, 2011.
- FLORIDO, Priscilla Lopes. *Tratamento do Efluente de Refinaria pelo Processo Combinado de Adsorção em Carvão Ativado e Biorreator com Membranas*. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v.156, p. 2-10, 2010.
- FREITAS, B. W.; NASTARI, P. M. *Avaliação do produto interno bruto do setor sucroenergético brasileiro – evolução de 1994 a 2010*. [S.l.]: [s.n.], 2011.
- FU, Y.; VIRARAGHAVAN, T. Removal of Congo red from an Aqueous by Fungus *Aspergillus niger*. *Advances in Environmental Research*, v. 7, p. 239-247, 2002.
- GEILVOET, S.P.; VAN NIEUWENHUIJZEN, A.F.; VAN DER GRAAF, J.H.J.M.; MOREAU, A.A.; LOUSADA FERREIRA, M.C. MBR activated sludge filterability and quality alteration, In: *6th International Membrane Science and Technology Conference (IMSTEC 07)*, Sydney, November 5–9, 2007.
- GERMIRLI, E.; ORHON, D.; ARTAN, N. Assessment of the initial inert soluble COD in industrial wastewaters. *Water Science and Technology*, v. 23, p. 1077-1086, 1991.
- GLÓRIA, N. A., ORLANDO FILHO, J. Aplicação da vinhaça como fertilizante. *Boletim Técnico Planalsucar*, v.5, n. 1, p.38, 1983.
- GOLIN, Dirce Maria. *Remoção de Chumbo de Meios Líquidos através de Adsorção Utilizando Carvão Ativado de Origem Vegetal e Resíduos Vegetais*. 2007. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- GOMES, M. T. M. S., EÇA, K. S., VIOTTO, L. A. Concentração da vinhaça por microfiltração seguida de nanofiltração com membranas. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.46, p.633-638, 2011.
- GRELIER, P.; ROSENBERGER, S.; TAZI-PAIN, A. Influence of sludge retention time on membrane bioreactor hydraulic performance. *Desalination*, v. 192, p. 10-17, 2006.
- GUO, W., VIGNESWARAN, S., NGO, H., XING, W., GOTETI, P. Comparison of the performance of submerged membrane bioreactor (SMBR) and submerged membrane adsorption bioreactor (SMABR). *Bioresour. Technol.*, v. 99, p. 1012–1017, 2008.
- JAMAL KHAN, S.; VISVANATHAN, C.; JEGATHEESAN, V. Effect of powdered activated carbon (PAC) and cationic polymer on biofouling mitigation in hybrid MBRs. *Bioresour. Technol.*, v. 113, p. 165-168, 2012.
- JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p.734-738, 2004.

- JUDD, S. *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*. 1 ed. Oxford: Elsevier Ltd., 2006, 342 p.
- KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour Removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent. *Water, Air, and Pollution*, v. 120, p. 283-294, 2000.
- KIM, M.; NAKHLA, G. Comparative studies on membrane fouling between two membrane-based biological nutrient removal systems. *Journal of Membrane Science*, v. 331, p. 91-99, 2009.
- KIMURA, K.; YAMATO, N.; YAMAMURA, H.; WATANABE, Y. Membrane Fouling in Pilot-Scale Membrane Bioreactors (MBRs) Treating Municipal Wastewater. *Environmental Science & Technology*, v. 39, p. 6293-6299, 2005.
- KORNBOONRAKSA, T.; LEE, S. H. Factors affecting the performance of membrane bioreactor for piggery wastewater treatment. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 2926-2932, 2009.
- LASPIDOU, C. S.; RITTMANN, B. E. A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass. *Water Research*, n. 36, p. 2711–2720, 2002.
- LE-CLECH, P.; CHEN, V.; FANE, T. A. G. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, v. 284, p. 17-53, 2006.
- LE-CLECH, P.; JEFFERSON, B.; JUDD, S. J. Impact of aeration, solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, v. 218, p. 117-129, 2003.
- LEE, J.; AHN, W. Y.; LEE, C. H. Comparison of the filtration characteristics between attached and suspended growth microorganisms in submerged membrane bioreactor. *Water Research*, v. 35, p. 2435-2445, 2001.
- LEE, S.; KIM, M. H. Fouling characteristics in pure oxygen MBR process according to MLSS concentrations and COD loadings. *Journal of Membrane Science*, v. 428, p. 323-330, 2013.
- LESAGE, N., SPERANDIO, M., CABASSUD, C. Study of a Hybrid Process: Adsorption on Activated Carbon/Membrane Bioreactor for The Treatment of an Industrial Wastewater. *Chemical Engineering and Processing*, v. 47, p. 303-307, 2008.
- LESJEAN, B., ROSENBERGER, S., LAABS, C., JEKEL, M., GNIRSS, R., AMY, G. Correlation between membrane fouling and soluble/colloidal organic substance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Water Science and Technology*, v. 51, p. 1–8, 2005.
- LIAO, B. Q.; BAGLEY, D. M.; KRAEMER, H. E.; LEPPARD, G. G.; LISS, S. N. A review of biofouling and its control in membrane separation bioreactors, *Water Environmental Research*, v.76, p. 425-436, 2004.
- LI, Y. Z.; He, Y. L., LIU, Y. H., YANG, S. C. and ZHANG, G. J. Comparison of the filtration characteristics between biological powdered activated carbon sludge and activated sludge in submerged membrane bioreactors. *Desalination*, v.174, n.3, p.305–314, 2005.
- LI, J.; YANG, F.; LI, Y.; WONG, F.-S.; CHUA, H. C. Impact of biological constituents and properties of activated sludge on membrane fouling in a novel submerged membrane bioreactor. *Desalination*, v. 225, p. 356-365, 2008.

- LIU Y.; FANG H. H. P. Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on flocculation, settling, and dewatering of activated sludge - Critical Reviews, *Environmental Science and Technology*, v. 3, p. 237-273, 2002.
- LOUREIRO, Lorena Frasson. *Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água*. 2012. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.
- LOUSADA-FERREIRA, M.; GEILVOET, S.; MOREAU, A.; ATASOY, E.; KRZEMINSKI, P.; VAN NIEUWENHUIJZEN, A.; VAN DER GRAAF, J. MLSS concentration: Still a poorly understood parameter in MBR filterability. *Desalination*, v. 250, p. 618-622, 2010.
- LOWRY, O. H.; ROSEBROUGH, N. H.; FARR, A. L.; RANDALL, R. J. Protein Measurements with the Folin Phenol Reagent. *Journal of Biological Chemistry*, v.193, p.265 – 275, 1951.
- LUTOSLAWSKI, K.; RYZNAR-LUTY, A.; CIBIS, E.; KRZYWONOS, M.; MISKIEWICZ, T. Biodegradation of beet molasses vinasse by a mixed culture of microorganisms: Effect of aeration conditions and pH control. *Journal of Environmental Sciences*, v. 23, p. 1823-1830, 2011.
- LYRA, M. R. C. C., ROLIM, M. M., SILVA, J. A. A. Toposeqüência de solos fertigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.7, n.3, p.525-532, 2003.
- MACHADO, O. J.; FREIRE, F. B. Tratamento de Vinhaça em Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo (UASB). *OLAM – Ciência & Tecnologia*, v. especial, n.2, p. 170, 2009.
- MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials B*. v. 113, p. 81-88, 2004.
- MASEL, R. *Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces*. 1ª Edição. New York: Wiley Series in Chemical Engineering, 1996.
- MENG, F.; CHAE, S.-R.; DREWS, A.; KRAUME, M.; SHIN, H.-S.; YANG, F. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Research*, v. 43, p. 1489-1512, 2009.
- MENG, F.; YANG, F. Fouling mechanisms of deflocculated sludge, normal sludge, and bulking sludge in membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, v. 305, p. 48-56, 2007.
- MENG, F.; ZHANG, H.; YANG, F.; LI, Y.; XIAO, J.; ZHANG, X. Effect of filamentous bacteria on membrane fouling in submerged membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, v. 272, p. 161-168, 2006.
- MENG, F.; ZHANG, H.; YANG, F.; LIU, L. Characterization of Cake Layer in Submerged Membrane Bioreactor. *Environmental Science & Technology*, v. 41, p. 4065-4070, 2007.
- METZGER, U.; LE-CLECH, P.; STUETZ, R. M.; FRIMMEL, F. H.; CHEN, V. Characterisation of polymeric fouling in membrane bioreactors and the effect of different filtration modes. *Journal of Membrane Science*, v. 301, p. 180-189, 2007.

- MOHANA, S.; ACHARYA, B. K.; MADAMWAR, D. Distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p. 12-25, 2009.
- MOREAU, A. A.; RATKOVICH, N.; NOPEN, I.; VAN DER GRAAF, J. H. J. M. The (in)significance of apparent viscosity in full-scale municipal membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, v. 340, p. 249-256, 2009.
- MORGAN, J. W.; FORSTER, C. F.; EVISON, L. A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges. *Water Research*, v. 24, p. 743-750, 1990.
- MOTA, Vera Tainá Franco Vidal. *Biorreator com membranas anaeróbio de duplo estágio para o tratamento de vinhoto*. 2012. 147f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- MOTA, V. T. F. V., MOTTA, G. E., AMARAL, M. C. S. Caracterização detalhada do vinhoto gerado na produção de etanol. In: CONGRESSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA, 26, 2011, Porto Alegre, *Anais*.
- MUCCIACITO, João Carlos. Uso eficiente do carvão ativado como meio filtrante em processos industriais. *Revista Meio Filtrante*, n. 39, jul/ago, 20 09.
- MULDER, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1996.
- MUNZ, G., GORIA, R., MORIB, G., LUBELLOA, C. Powdered activated carbon and membrane bioreactors (MBRPAC) for tannery wastewater treatment: long term effect on biological and filtration process performances. *Desalination*, v. 207, p. 349-360, 2007.
- MUTTON, M. J. R.; ROSSETTO, R.; MUTTON, M.A. 2007. Termo de Referência para o Workshop Tecnológico sobre Vinhaça. In: *Workshop tecnológico sobre vinhaça*. FCAV/UNESP – Campus de Jaboticabal, 2007, Jaboticabal.
- OGNIER, S.; WISNIEWSKI, C.; GRASMICK, A. Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: a local critical flux concept. *Journal of Membrane Science*, v. 229, p. 171-177, 2004.
- OKAMURA, D.; MORI, Y.; HASHIMOTO, T.; HORI, K. Identification of biofoulant of membrane bioreactors in soluble microbial products. *Water Research*, v. 43, p. 4356-4362, 2009.
- OLIVEIRA e SOUZA, Paulo Henrique Toledo de. *Rede neural artificial para monitoramento em tempo real da concentração de potássio na vinhaça in natura*. 2010. 85 f. Dissertação (Mestrado em Sistemas Dinâmicos) – Departamento de Engenharia Elétrica, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V. R. A.; FABRIS, J. D.; GARG, V.; SAPAG, K.; LAGO, R. M. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*, v. 40, p. 2177-2173, 2002.
- OZCAN, A. S.; OZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 276, p. 39-46, 2004.
- PAN, J. R.; SU, Y.; HUANG, C. Characteristics of soluble microbial products in membrane bioreactor and its effect on membrane fouling. *Desalination*, v. 250, p. 778-780, 2010.

- PANDEY, R.A., MALHOTRA, S., TANKHIWALE, A., PANDE, S., PATHE, P.P., KAUL, S.N. Treatment of biologically treated distillery effluent — a case study. *International Journal of Environmental Studies*, v. 60, p. 263–275, 2003.
- PANT, D.; ADHOLEYA, A. Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2321-2334, 2007.
- PAOLIELLO, José Maria Morandini. *Aspectos ambientais e potencial energético no aproveitamento de resíduos da indústria sucroalcooleira*. 2006. 180 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2006.
- PEREZ, S. R.; SAVON, R. C. B.; DIAZ, M. S.; KOUROUMA, A. Selección de cepas de *Pleurotus ostreatus* para la decoloración de efluentes industriales. *Revista Mexicana de Micología*, México, v. 23, p.9-15, 2006.
- PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. v. 152, p. 2-13, 2009.
- POLLICE, A.; BROOKES, A.; JEFFERSON, B.; JUDD, S. Sub-critical flux fouling in membrane bioreactors - a review of recent literature. *Desalination*, v. 174, p. 221-230, 2005.
- RAI, U. K.; MUTHUKRISHNAN, M.; GUHA, B. K. Tertiary treatment of distillery wastewater by nanofiltration. *Desalination*, v. 230, p. 70-78, 2008.
- RESENDE, A. S. de; XAVIER, R. P.; OLIVEIRA, O. C. URQUIAGA, S.; ALVES, B. J. R.; BODDEY, R. M. Long-term effects of pre-harvest burning and nitrogen and vinasse applications on yield of sugar cane and soil carbon and nitrogen stocks on plantation in Pernambuco, NE, Brazil. *Plant and Soil*. v. 281, p. 339-351, 2006.
- ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Effect of Pretreatments of Three Waste Residues, Wheat Straw, Corncobs and Barley Husks on dye Adsorption. *Bioresource Technology*, v. 85, p. 119-124, 2002.
- RUTHVEN, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: John Wiley & Sons, 1984. 433p.
- SARTORI, Sergio Birello. *Atividade enzimática e valores nutricionais de *Pleurotus spp* cultivados em vinhaça*. 2011. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.
- SATYAWALI, Y. BALAKRISHNAN, M. Performance enhancement with powdered activated carbon (PAC) addition in a membrane bioreactor (MBR) treating distillery effluent. *Journal of Hazardous Material*, v.170, p. 457-465, 2009a.
- SATYAWALI, Y. BALAKRISHNAN, M. Effect of PAC addition on sludge properties in an MBR treating high strength wastewater. *Water Research*, v. 43, p.1577–1588, 2009b.
- SATYAWALI, Y.; BALAKRISHNAN, M. Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 86, p. 481-497, 2008a.
- SATYAWALI, Y.; BALAKRISHNAN, M. Treatment of distillery effluent in a membrane bioreactor (MBR) equipped with mesh filter. *Separation and Purification Technology*, v. 63, p. 278-286, 2008b.

- SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Colloid and Interface Science*, v. 279, p. 307-313, 2004.
- SHIVAJIRAO, Pawar Avinash. Treatment of distillery wastewater using membrane technologies. *International Journal of Advanced Engineering Research and Studies*, v. 1, p. 275-283, 2012.
- SWEITY, A.; YING, W.; ALI-SHTAYEH, M. S.; YANG, F.; BICK, A.; ORON, G.; HERZBERG, M. Relation between EPS adherence, viscoelastic properties, and MBR operation: Biofouling study with QCM-D. *Water Research*, v. 45, p. 6430-6440, 2011.
- TEIXEIRA, Maria Margarida da Cruz Godinho Ribau. *Ultrafiltração no tratamento de águas para consumo humano*. 2001. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2001.
- TIAN, Y.; SU, X. Relation between the stability of activated sludge flocs and membrane fouling in MBR: Under different SRTs. *Bioresource Technology*, v. 118, p. 477-482, 2012.
- TIRANUNTAKUL, M.; SCHNEIDERB, P. A.; JEGATHEESAN, V. Assessments of critical flux in a pilot-scale membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 5370-5374, 2011.
- TRUSSELL, R. S.; MERLO, R. P.; HERMANOWICZ, S. W.; JENKINS, D. Influence of mixed liquor properties and aeration intensity on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor at high mixed liquor suspended solids concentrations. *Water Research*, v. 41, p. 947-958, 2007.
- TRUSSELL, R. S.; MERLO, R. P.; HERMANOWICZ, S. W.; JENKINS, D. The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater. *Water Research*, v. 40, p. 2675-2683, 2006.
- UNIÃO DOS PRODUTORES DE BIONERGIA – UDOP. Disponível em: <http://www.udop.com.br>. Acesso em: Nov, 2012.
- UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA. IUPAC Recommendations. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- VALDERRAMA, C.; RIBERA, G.; BAHÍ, N.; ROVIRA, M.; GIMÉNEZ, T.; NOMEN, R.; LLUCH, S.; YUSTE, M.; MARTINEZ-LLADÓ, X. Winery wastewater treatment for water reuse purpose: Conventional activated sludge versus membrane bioreactor (MBR): A comparative case study. *Desalination*, v. 306, p. 1-7, 2012.
- VALENCIA, Cláudia Alexandra Vizcarra. *Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola*. 2007.116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica, PUC-RIO, Rio de Janeiro, 2007.
- VAN HAANDEL, A. C. Integrated energy production and reduction of the environmental impact at alcohol distillery plants. *Water Science and Technology*, v.52, p. 49-57, 2005.
- VIANA, Anderson Bezerra. *Tratamento anaeróbico de vinhaça em reator UASB operado em temperatura na faixa termofílica (55 °C) e submetido ao aumento progressivo de carga orgânica*. 2006. 102 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

- VON SPERLING, Marcos. *Prinípios básicos do tratamento de esgostos*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. v.2, p.211.
- WADT, L. C. *Cultivo de Pleuotus spp. em vinhaça à produção de biomassa e exopolissacarídeos*. 2008. 72p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.
- WANG, Z.; MEI, X.; WU, Z.; YE, S.; YANG, D. Effects of biopolymer discharge from MBR mixture on sludge characteristics and membrane fouling. *Chemical Engineering Journal*, v. 193-194, p. 77-87, 2012.
- WANG, Z.; WU, Z. Distribution and transformation of molecular weight of organic matters in membrane bioreactor and conventional activated sludge process. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, p. 396-402, 2009.
- WANG, Z.; WU, Z.; TANG, S. Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor. *Water Research*, v. 43, p. 2504-2512, 2009.
- WANG, Z.; WU, Z.; YIN, X.; TIAN, L. Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (MBR) under sub-critical flux operation: Membrane foulant and gel layer characterization. *Journal of Membrane Science*, v. 325, p. 238-244, 2008.
- WILKIE, A. C.; RIEDESEL, K. J.; OWENS, J. M. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, v.19, p. 63-102, 2000.
- WU, Z.; WANG, Z.; ZHOU, Z.; YU, G.; GU, G. Sludge rheological and physiological characteristics in a pilot-scale submerged membrane bioreactor. *Desalination*, v. 212, p. 152-164, 2007.
- YAN, X.; BILAD, M. R.; GERARDS, R.; VRIENS, L.; PIASECKA, A.; VANKELECOM, I. F. J. Comparison of MBR performance and membrane cleaning in a single-stage activated sludge system and a two-stage anaerobic/aerobic (A/A) system for treating synthetic molasses wastewater. *Journal of Membrane Science*, v. 394 - 395, p. 49-56, 2012.
- YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 287, p. 25-34, 2005.
- YING, Z.; PING, G. Effect of powdered activated carbon dosage on retarding membrane fouling in MBR. *Separation and Purification Technology*, v. 52, p. 154–160, 2006.
- ZHANG, J.; CHUA, H. C.; ZHOU, J.; FANE, A. G. Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, v. 284, p. 54-66, 2006.