

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

BIORREATOR COM MEMBRANAS ANAERÓBIO
DE DUPLO ESTÁGIO PARA O TRATAMENTO
DO VINHOTO

Vera Tainá Franco Vidal Mota

Belo Horizonte

2012

**BIORREATOR COM MEMBRANAS ANAERÓBIO DE
DUPLO ESTÁGIO PARA O TRATAMENTO DO
VINHOTO**

Vera Tainá Franco Vidal Mota

Vera Tainá Franco Vidal Mota

**BIORREATOR COM MEMBRANAS ANAERÓBIO DE
DUPLO ESTÁGIO PARA O TRATAMENTO DO
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. Dra. Míriam Cristina Santos Amaral

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2012

M917b Mota, Vera Tainá Franco Vidal.
Biorreator com membranas anaeróbio de duplo estágio para o tratamento do vinhoto [manuscrito] / Vera Tainá Franco Vidal Mota. – 2012. xi, 147 f.: il.

Orientadora: Míriam Cristina Santos Amaral.

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

Apêndices: f.145-147.

Bibliografia: f. 133-144.

1. Engenharia sanitária – Teses. 2. Meio ambiente – Teses.
3. Águas residuais – Teses. 4. Álcool – Teses. 5. Vinhaça – Teses.
6. Biorreatores – Teses. I. Amaral, Míriam Cristina Santos. II. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.
IV. Título.

CDU: 628(043)



FOLHA DE APROVAÇÃO

Biorreator com Membranas Anaeróbio de Duplo
Estágio para o Tratamento do Vinhoto

VERA TAINÁ FRANCO VIDAL MOTA

Dissertação defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:


Profa. MÍRIAM CRISTINA SANTOS AMARAL


Profa. LISÉTE CELINA LANGE


Prof. CARLOS AUGUSTO DE LEMOS CHERNICHARO


Prof. RONALDO NÓBREGA

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Versão Final aprovada por

Profa. Mônica Maria Diniz Leão
Coordenadora

Profa. Míriam Cristina Santos Amaral
Orientadora

Belo Horizonte, 30 de março de 2012.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a minha grande família, que sempre esteve ao meu lado e me deu o apoio fundamental para a conclusão deste trabalho. Aos meus pais pelo incentivo e por transmitirem os valores mais importantes da vida, com muita compreensão e afetuosidade. Aos meus queridos irmãos, em que não importa a distância de onde estão, mas sempre demonstram grande amizade e confiança, além de darem conselhos valiosos. Aqui incluo também as grandes mestras vovó Lourdes e tia Stael, exemplos de sabedoria.

Ao Tiago por todo o amor, carinho e dedicação em todos os momentos, e por me inspirar e motivar de forma tão especial. Não posso deixar de agradecer também a toda a sua família, tão acolhedora e sempre na torcida!

A minha orientadora Míriam por me dar essa grande oportunidade, pelos toques certos nos momentos decisivos e pelos conhecimentos transmitidos.

Aos estagiários Thaís e Fábio, que tiveram uma participação especialíssima na realização das tarefas, e também pela amizade e boas ideias. Ao Gabriel, pela solicitude (tudo dando errado e eis que surge... Gabriel Colorado!), à Laura, que com seu bom humor e risadas tornava nossos dias mais agradáveis, à Danusa, por sempre nos animar com a sua simpatia, e a todos os outros colegas do laboratório pela convivência e colaboração diárias, Gabi, Larissa, Lucilaine, Natalie, Marco, Harumi, Leidiane e por aí vai...

À banca examinadora, professores Ronaldo Nóbrega, Carlos Chernicharo e Liséte Lange, pelo cuidado e atenção com que revisaram o texto e pelas recomendações e contribuições importantes para a versão final da dissertação.

A todos os professores do DESA, que de forma magnífica geram conhecimento e nos ampliam os horizontes. Sinto-me verdadeiramente satisfeita em concluir o mestrado pelo PPGSmarh. Com um especial carinho, ao Marcos von Sperling e Carlos Chernicharo que, com suas disciplinas, livros, conselhos e referências, fizeram-me gostar e entender cada vez mais sobre tratamento de efluentes.

Aos funcionários do DESA, sobretudo à Iara, por todo o apoio e pela boa vontade para solucionar os mais diversos probleminhas do cotidiano.

Ao CNPq pela bolsa concedida e à Fapemig pelo auxílio nos projetos. À Pam-Membranas Seletivas pelo fornecimento do aparato experimental. Com um imenso reconhecimento ao Flávio que se dispôs a me ajudar nos momentos mais importantes. À Usina Irmãos Malosso pelo suprimento das amostras de vinhoto.

À Jac, Débora, Laura, Fabi e Emanuel, queridos colegas e parceiros nesta jornada.

Por fim, a todos os amigos e colegas que de alguma forma, seja pela troca de experiências ou pelo apoio, participaram do desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

O presente estudo avaliou o tratamento do vinhoto através de um biorreator com membranas anaeróbio (BRMan) de duplo estágio. Visando uma melhor compreensão das características do efluente e do seu comportamento durante a degradação biológica, a primeira parte da pesquisa foi destinada à caracterização físico-química detalhada do vinhoto e à avaliação da sua biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia. Posteriormente foi estudado o tratamento do vinhoto em um sistema constituído de um reator acidogênico de fluxo ascendente seguido por um reator metanogênico conjugado com um módulo de membranas. As amostras de vinhoto diferiram bastante entre si; entretanto, os parâmetros referentes à fração solúvel das amostras, em geral, apresentaram menor variabilidade. Os resultados dos testes de biodegradabilidade e DQO inerte indicaram que se trata de um efluente com uma ótima biodegradabilidade (>96,5%) e baixo percentual de DQO inerte (<3,5%), tanto em condições aeróbias quanto anaeróbias. Durante a aclimação da biomassa no biorreator priorizou-se a manutenção dos níveis seguros de AGV e de alcalinidade bicarbonato para o tratamento anaeróbio. Após a aclimação, as concentrações médias de AGV no efluente bruto, no efluente do reator acidogênico e no permeado foram de 2141, 3525 e 72 mgHAc/L, respectivamente. A separação dos estágios também foi verificada pela análise da composição do biogás. No biogás do reator acidogênico a concentração de metano foi desprezível, enquanto que o biogás do reator metanogênico foi constituído de aproximadamente 64% de metano e 36% de dióxido de carbono. A remoção de cor e turbidez foi de $57,4 \pm 15,4\%$ e $97,2 \pm 2,0\%$, respectivamente. O BRMan de duplo estágio apresentou resultados bastante satisfatórios de remoção de matéria orgânica, sendo que a remoção global de DQO e COT do sistema foi de $96,9 \pm 0,7\%$ e $95,0 \pm 1,1\%$, respectivamente. Em relação ao desempenho da filtração verificou-se que a formação da torta foi o principal mecanismo de incrustação determinante da permeabilidade operacional. Os resultados indicaram que o efluente tratado pelo BRMan de duplo estágio apresentou uma qualidade bastante superior em relação ao vinhoto bruto para a utilização na fertirrigação – baixo teor de matéria orgânica biodegradável, livre de sólidos suspensos, pH neutro e menor tendência à acidificação – podendo ser avaliada a possibilidade da aplicação de um pós-tratamento para a recuperação dos nutrientes inorgânicos. Recomenda-se pesquisas futuras no sentido de otimizar as condições de filtração com o propósito de aumentar a viabilidade do processo.

ABSTRACT

This study evaluated the treatment of sugarcane vinasse in a two-stage anaerobic membrane bioreactor (AnMBR). For a better comprehension of the effluent characteristics and its behavior during biological degradation, this research initially undertook a detailed characterization of vinasse and its aerobic and anaerobic biodegradability. Afterward it was studied the treatment of vinasse in a system comprised of an upflow acidogenic reactor followed by a methanogenic reactor coupled to a membrane module. The vinasse samples differed greatly among themselves; however, the parameters present in the soluble fraction, in general, showed little variability. Vinasse samples showed an excellent biodegradability (>96.5%) and low percentage of inert COD (<3.5%) in both aerobic and anaerobic conditions. During acclimatization, priority was given to maintaining safe levels of VFA and bicarbonate alkalinity in the methanogenic reactor. After acclimatization period, the average concentrations of VFA in the raw effluent, in effluent from acidogenic reactor and in permeate were 2141, 3525 and 72 mg.L⁻¹ (as acetic acid), respectively. The separation of the stages was also verified by biogas composition. In the biogas of the acidogenic reactor, methane concentration was negligible, whereas the biogas from the methanogenic reactor consisted of approximately 64% methane and 36% carbon dioxide. Color and turbidity removal was $57.4 \pm 15.4\%$ and $97.2 \pm 2.0\%$ respectively. The AnMBR showed satisfactory results in removal of organic matter. The overall removal of COD and TOC was $96.9 \pm 0.7\%$ and $95.0 \pm 1.1\%$ respectively. Regarding filtration performance it was found that cake layer formation showed to be the limiting factor determining the operational permeability. The results showed that the treated effluent in the two-stage AnMBR showed a very high quality compared to raw vinasse for use as fertilizer in agriculture – low content of biodegradable organic matter, free of suspended solids, neutral pH and less prone to acidification. Furthermore it may be evaluated the possibility of applying a post-treatment for recovery of inorganic nutrients. It is recommended future researches towards optimize the filtration conditions in order to increase the viability of the process.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	X
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 OBJETIVO GERAL.....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1 VINHOTO: PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E SISTEMAS DE TRATAMENTO.....	5
3.1.1 <i>O vinhoto no cenário brasileiro</i>	5
3.1.2 <i>O processo de obtenção de etanol e geração de vinhoto como subproduto</i>	6
3.1.3 <i>Características do vinhoto</i>	9
3.1.4 <i>Principais formas de destinação do vinhoto</i>	12
3.2 FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES DO TRATAMENTO BIOLÓGICO ANAERÓBIO.....	16
3.2.1 <i>Vantagens e desvantagens do tratamento anaeróbio</i>	16
3.2.2 <i>Etapas da digestão anaeróbia</i>	17
3.2.3 <i>Condições ambientais</i>	21
3.2.4 <i>Tratamento anaeróbio de duplo estágio</i>	24
3.2.5 <i>Tratamento anaeróbio aplicado ao vinhoto</i>	26
3.3 BIORREACTORES COM MEMBRANA ANAERÓBIOS.....	30
3.3.1 <i>Contextualização</i>	30
3.3.2 <i>O mercado de BRM</i>	30
3.3.3 <i>BRMan para tratamento de efluentes: principais vantagens e desafios</i>	32
3.3.4 <i>Configurações</i>	33
3.3.5 <i>Parâmetros operacionais</i>	36
3.3.6 <i>Mecanismos causadores de incrustação em BRMan</i>	39
3.3.7 <i>Mecanismos para reduzir a incrustação</i>	41
3.3.8 <i>Fluxo Crítico</i>	45
3.3.9 <i>Aplicação dos BRMan para o tratamento de efluentes de destilaria</i>	46
3.3.10 <i>BRMan de duplo estágio</i>	47
4 METODOLOGIA.....	51
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO VINHOTO.....	51
4.1.1 <i>Amostragem e armazenamento</i>	51
4.1.2 <i>Caracterização físico-química convencional</i>	51
4.1.3 <i>Caracterização da natureza bioquímica da matéria orgânica</i>	52
4.2 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA EM CONDIÇÕES AERÓBIAS E ANAERÓBIAS.....	53
4.2.1 <i>Biodegradabilidade e DQO inerte</i>	53
4.2.2 <i>Caracterização da DQO solúvel nos ensaios de biodegradabilidade e DQO inerte</i>	55
4.3 ENSAIOS PRELIMINARES.....	55
4.4 APARATO EXPERIMENTAL.....	56
4.4.1 <i>Reator acidogênico</i>	58
4.4.2 <i>Reator metanogênico</i>	58
4.4.3 <i>Módulos de membranas</i>	61
4.5 ETAPAS DA OPERAÇÃO DO SISTEMA.....	62
4.5.1 <i>Etapas 1: Vazão constante e concentração inicial de lodo de 10 gSSV/L</i>	62
4.5.2 <i>Etapas 2: Aclimação: vazão regulada pela concentração de AGV no reator metanogênico e concentração inicial de lodo de 20 gSSV/L</i>	63
4.5.3 <i>Etapas 3: Operação com módulo de membranas submerso</i>	63
4.6 ANÁLISES DE MONITORAMENTO.....	64
4.6.1 <i>pH</i>	64
4.6.2 <i>Cor e Turbidez</i>	64
4.6.3 <i>Alcalinidade bicarbonato e ácidos graxos voláteis</i>	65
4.6.4 <i>Razão Alcalinidade Intermediária / Alcalinidade Parcial</i>	66

4.6.5	<i>DQO solúvel</i>	66
4.6.6	<i>COT / NT</i>	66
4.6.7	<i>Sólidos totais, ânions e cátions</i>	67
4.6.8	<i>Sólidos Suspensos Voláteis</i>	67
4.6.9	<i>Composição do Biogás</i>	67
4.6.10	<i>SMP e EPS</i>	67
4.7	INVESTIGAÇÃO DA INCRUSTAÇÃO	68
4.7.1	<i>Filtrabilidade do lodo</i>	68
4.7.2	<i>Permeabilidade e resistência operacionais</i>	68
4.7.3	<i>Verificação da ocorrência de incrustação irreversível</i>	69
4.7.4	<i>Investigação dos tipos de resistência</i>	69
4.7.5	<i>Eficiência das limpezas física e química</i>	70
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE VINHOTO	71
5.1.1	<i>Composição das amostras</i>	71
5.1.2	<i>Adequabilidade ao tratamento anaeróbio</i>	73
5.2	BIODEGRADABILIDADE E DQO INERTE	75
5.2.1	<i>Percentual de biodegradabilidade e DQO inerte</i>	75
5.2.2	<i>Composição bioquímica da matéria orgânica durante os ensaios</i>	79
5.3	TESTES PRELIMINARES	84
5.4	ETAPA 1	87
5.4.1	<i>Condições operacionais</i>	87
5.4.2	<i>Desempenho do tratamento</i>	90
5.5	ETAPA 2: ACLIMATAÇÃO	97
5.5.1	<i>Condições operacionais</i>	97
5.5.2	<i>Desempenho do tratamento</i>	99
5.6	ETAPA 3	106
5.6.1	<i>Condições operacionais</i>	106
5.6.2	<i>Investigação da incrustação</i>	108
5.6.3	<i>Desempenho do tratamento</i>	117
6	CONCLUSÕES	129
7	RECOMENDAÇÕES	132
	REFERÊNCIAS	133
	APÊNDICE	145

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Fluxograma da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar	7
Figura 3.2 – Etapas da digestão anaeróbia	17
Figura 3.3 – Mercado global de BRM	31
Figura 3.4 – Módulos de membrana.	34
Figura 3.5 – Configurações de BRM anaeróbio	35
Figura 4.1 – Desenho esquemático do BRM com módulo pressurizado	57
Figura 4.2 – Desenho esquemático do BRM com módulo submerso.....	57
Figura 4.3 – Fotos do BRMan em funcionamento	60
Figura 4.4 – Permeabilidade hidráulica dos módulos.....	61
Figura 4.5 – Fotos dos módulos de membrana.....	62
Figura 5.1 - Concentração de DQO solúvel durante o Teste 2.....	77
Figura 5.2 – Concentração de DQO em termos de AGV, carboidratos e proteínas no início e final dos testes	80
Figura 5.3 – Porcentagem de DQO em termos de AGV, carboidratos e proteínas no início e final dos testes.	81
Figura 5.4 – Remoção de DQO global nos testes preliminares.....	86
Figura 5.5 – Fluxo de permeado e pressão na linha do concentrado em diferentes condições operacionais.....	88
Figura 5.6 – Permeabilidade do módulo pressurizado operado em diferentes pressões.....	89
Figura 5.7 – pH no sistema na Etapa 1	90
Figura 5.8 – Concentração de AGV no sistema na Etapa 1	91
Figura 5.9 – Alcalinidade bicarbonato no reator metanogênico na Etapa 1	92
Figura 5.10 – Razão AI/AP no reator metanogênico na Etapa 1.....	93
Figura 5.11 – Concentração e remoção de DQO no sistema na Etapa 1	93
Figura 5.12 – Cor do efluente bruto e tratado (Etapa 1)	94
Figura 5.13 – Turbidez do efluente bruto e tratado (Etapa 1).	94
Figura 5.14 – Concentração de SSV no reator metanogênico durante a Etapa 1	95
Figura 5.15 – Regulação da vazão pela concentração de AGV no reator metanogênico	97
Figura 5.16 – Alcalinidade bicarbonato no reator metanogênico na Etapa 2.....	98
Figura 5.17 – Concentração de AGV no sistema na Etapa 2	99
Figura 5.18 – Razão AI/AP no reator metanogênico na Etapa 2.....	100
Figura 5.19 – pH no sistema na Etapa 2.....	101
Figura 5.20 – Concentração e remoção de DQO no sistema na Etapa 2	102
Figura 5.21 – Concentração e remoção de COT no sistema na Etapa 2.....	102

Figura 5.22 – Nitrogênio total no sistema durante a Etapa 2	103
Figura 5.23 – Cor do efluente bruto e tratado (Etapa 2)	104
Figura 5.24 – Turbidez do efluente bruto e tratado (Etapa 2)	104
Figura 5.25 – Concentração de SSV no reator metanogênico na Etapa 2.....	105
Figura 5.26 – Permeabilidade operacional no BRMan submerso.	107
Figura 5.27 – Recuperação da permeabilidade após os procedimentos de limpeza	109
Figura 5.28 – Evolução dos tipos de resistência interna	109
Figura 5.29 – Evolução da filtrabilidade.....	111
Figura 5.30 – Concentração de SMP e EPS no líquido reacional em termos de DQO	112
Figura 5.31 – Concentração de SMP e EPS no líquido reacional em termos de proteínas....	113
Figura 5.32 – Concentração de SMP e EPS no líquido reacional em termos de carboidratos	113
Figura 5.33 – Concentração de EPS solúvel em termos de proteínas contraposta à resistência interna.....	114
Figura 5.34 – DQO no vinhoto, efluente do RA, permeado, SMP e EPS.....	115
Figura 5.35 – Proteínas no vinhoto, efluente do RA, permeado, SMP e EPS	115
Figura 5.36 – Carboidratos no vinhoto, efluente do RA, permeado, SMP e EPS	116
Figura 5.37 – pH no sistema na Etapa 3.....	118
Figura 5.38 – Concentração de AGV no sistema na Etapa 3	118
Figura 5.39 – Alcalinidade bicarbonato no reator metanogênico na Etapa 3.....	119
Figura 5.40 – Razão AI/AP no reator metanogênico na Etapa 3.....	120
Figura 5.41 – Concentração e remoção de DQO no sistema na Etapa 3	122
Figura 5.42 – Concentração e remoção de COT no sistema na Etapa 3	122
Figura 5.43 – Nitrogênio total no sistema durante a Etapa 3	123
Figura 5.44 – Cor do efluente bruto e tratado (Etapa 3)	124
Figura 5.45 – Turbidez do efluente bruto e tratado (Etapa 3)	124
Figura 5.46 – Fotos do efluente antes e após o tratamento	125
Figura 5.47 – Concentração de SSV no reator metanogênico na Etapa 3.....	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Características do vinhoto de cana-de-açúcar	10
Tabela 3.2 – Principais vias da fermentação em digestores anaeróbios	18
Tabela 3.3 – Reações comuns da degradação anaeróbia	20
Tabela 3.4 – Concentrações estimulatórias e inibitórias de alguns cátions	24
Tabela 3.5 – Tratamento anaeróbio do vinhoto de cana-de-açúcar	29
Tabela 4.1 – DQO teórica de carboidratos, proteínas e AGV	55
Tabela 4.2 – Condições ambientais para os testes preliminares.....	56
Tabela 4.3 – Volumes de operação possíveis dos reatores acidogênico e metanogênico.....	58
Tabela 4.4 – Características dos módulos de membrana	61
Tabela 4.5 – Análises de monitoramento do sistema de tratamento.....	64
Tabela 5.1 – Caracterização físico-química das amostras de vinhoto	72
Tabela 5.2 – Necessidades mínimas de macronutrientes para os microrganismos metanogênicos e disponíveis nas amostras de vinhoto	74
Tabela 5.3 – Biodegradabilidade e DQO inerte em condições aeróbias e anaeróbias.....	76
Tabela 5.4 – Diferença da concentração de carboidratos e proteínas residuais nos reatores alimentados com vinhoto e glicose	83
Tabela 5.5 – Composição do biogás na Etapa 1	95
Tabela 5.6 – Resultados das análises do efluente antes a após o tratamento na Etapa 1	96
Tabela 5.7 – Composição do biogás na Etapa 2.....	104
Tabela 5.8 – Resultados das análises do efluente antes a após o tratamento na Etapa 2.....	105
Tabela 5.9 – Eficiência dos procedimentos de limpeza sobre a resistência total aparente	110
Tabela 5.10 – Determinação dos tipos de resistência	110
Tabela 5.11 – Concentração de AGV no permeado e no líquido reacional	117
Tabela 5.12 – Composição do biogás na Etapa 3	126
Tabela 5.13 – Resultados das análises do efluente antes a após o tratamento na Etapa 3.....	128
Tabela 5.14 – Concentração de sólidos totais e íons no efluente bruto e no permeado.....	128

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A/M	Razão alimento/microrganismo
AAV	Alcalinidade dos ácidos voláteis
AB	Alcalinidade bicarbonato
AGV	Ácidos graxos voláteis
AI/AP	Razão alcalinidade intermediária / alcalinidade parcial
ANA	Agência Nacional de Águas
AT	Alcalinidade total
BRM	Biorreator com membranas
BRMan	Biorreator com membranas anaeróbio
C/N	Razão carbono/nitrogênio
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
COPAM	Conselho de Política Ambiental
COT	Carbono orgânico total
CTC	Capacidade de troca catiônica
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DBO _s	Demanda bioquímica de oxigênio solúvel
DBO _t	Demanda bioquímica de oxigênio total
DQO	Demanda química de oxigênio
DQO _s	Demanda química de oxigênio solúvel
DQO _t	Demanda química de oxigênio total
EGSB	<i>Expanded granular sludge bed</i> – Reator anaeróbio de leito granular expandido
EIT	Embrapa Informação Tecnológica
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
EPS	Substâncias poliméricas extracelulares
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
HAc	Ácido acético
J	Fluxo de permeado
L _p	Permeabilidade
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

NT	Nitrogênio total
R_c	Resistência da torta
R_{it}	Resistência interna total
R_i	Resistência irreversível
R_m	Resistência intrínseca da membrana
R_{ri}	Resistência reversível e irremovível
R_{rr}	Resistência reversível e removível
R_t	Resistência total
R_{ta}	Resistência total aparente
RA	Reator acidogênico
RM	Reator metanogênico
SDF	Sólidos dissolvidos fixos
SDT	Sólidos dissolvidos totais
SDV	Sólidos dissolvidos voláteis
SMP	Produtos microbianos solúveis
SSF	Sólidos suspensos fixos
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
ST	Sólidos totais
STF	Sólidos totais fixos
STV	Sólidos totais voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i> – Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo
Y	Coefficiente de crescimento celular
μ	Viscosidade dinâmica do fluido

1 INTRODUÇÃO

No Brasil o setor de biocombustíveis tem uma importância fundamental para o crescimento do país e há uma busca incessante por tecnologias que tornem a produção de etanol mais sustentável do ponto de vista econômico, social e ambiental. A redução do consumo de combustíveis fósseis pela incorporação do etanol na matriz energética nacional contribui para a geração de renda, empregos, redução das importações de petróleo e também para a redução da emissão de gases do efeito estufa.

Entretanto a produção de etanol está atrelada a uma geração enorme de resíduos, sendo os principais deles o bagaço e o vinhoto. Estes resíduos podem ser considerados como subprodutos, desde que sejam aproveitados de maneira eficiente. O bagaço remanescente da moagem geralmente é utilizado para a cogeração de eletricidade nas usinas, tornando-as autossuficientes em energia (EIT, 2006).

O vinhoto, também conhecido como vinhaça, é o efluente resultante da destilação do mosto fermentado no processo de obtenção de etanol e bebidas alcoólicas destiladas. Para cada 1 litro de etanol produzido, cerca de 15 litros de vinhoto são gerados (VAN HAANDEL, 2005). Este efluente apresenta um enorme potencial poluidor em razão da quantidade de volume gerado e da elevada concentração de poluentes, em que se destacam os altos teores de DQO, DBO, cor e nutrientes, e a alta acidez. Atualmente a principal forma de destinação do vinhoto é na fertirrigação dos canaviais. Essa é uma prática fundamental para a redução do consumo de água e fertilizantes sintéticos nas usinas e evita o lançamento do vinhoto em corpos de água, o que é proibido legalmente desde a década de 70. Entretanto, a utilização do vinhoto na fertirrigação enfrenta limitações econômicas e ambientais. A viabilidade econômica é por vezes restringida pela distância dos canaviais às destilarias. Além disso, determinados tipos de solo não respondem positivamente à aplicação do vinhoto (CORTEZ, 1997), levando à perda de áreas produtivas. A acidificação, contaminação de águas subterrâneas e a criação de zonas de anaerobiose no solo, entre outros impactos adversos no ambiente, devem ser cuidadosamente considerados para o uso racional do vinhoto nas culturas agrícolas.

Por outro lado, a agregação de valor ao vinhoto pelo aproveitamento de seu potencial energético, por meio da biodigestão anaeróbia e obtenção do biogás, vem sendo cada vez mais estudada e incentivada, visto que representa uma alternativa de suprimento de energia sustentável e também contribui para a redução do seu potencial poluidor. Ademais, a natureza

do vinhoto e o clima tropical do país favorecem a aplicação da biodigestão anaeróbia, tornando-a uma opção de tratamento muito promissora.

Contudo, diante das flutuações de quantidade e de qualidade do vinhoto gerado, a estabilidade da biodigestão anaeróbia é colocada em risco, representando um potencial problema para a introdução comercial da tecnologia da biodigestão do vinhoto com o uso do biogás (EIT, 2006). A instabilidade dos reatores anaeróbios tratando efluentes concentrados usualmente está associada a um desequilíbrio entre a produção e consumo de ácidos voláteis, devido ao fato de as bactérias acidogênicas apresentarem taxas de crescimento e de utilização do substrato muito superiores às dos microrganismos metanogênicos.

Por conseguinte, uma estratégia para mitigar as limitações que levam à instabilidade nos reatores anaeróbios é através do tratamento em estágios - acidogênico/ metanogênico - de forma a permitir a manutenção das condições ideais para cada grupo de microrganismos envolvidos no processo. Segundo Ke *et al.* (2005) o tratamento anaeróbio em duplo estágio propicia a melhoria da eficiência do tratamento, maior produção de energia e aumenta a estabilidade do processo.

A conjugação dos reatores biológicos anaeróbios com membranas de ultra e microfiltração nos biorreatores com membrana anaeróbios (BRMan), por sua vez, implica em uma melhoria substancial da qualidade do efluente, podendo dispensar um pós-tratamento aeróbio e adequar o efluente para outros tipos de pós-tratamento, como sistemas de nanofiltração e osmose inversa, que visam à obtenção de efluentes com qualidade para reuso e/ou a recuperação de sais e nutrientes. Além disso, a completa retenção da biomassa favorece a manutenção de microrganismos de lento crescimento, como é o caso das arqueias metanogênicas, e torna o sistema mais robusto quanto às variações de carga.

Apesar destas e outras vantagens que os BRMan podem oferecer, a difusão da tecnologia é limitada principalmente pela incrustação das membranas. Dessa forma muitas pesquisas vêm sendo realizadas com o intuito de melhorar as condições operacionais, através da investigação dos fatores determinantes do fluxo. Estudos realizados por Jeison & van Lier (2007b) e Jeison *et al.* (2009a,b) revelam que a biomassa acidogênica afeta negativamente o desempenho da filtração nos BRMan por crescer em sua maioria como células individuais, e não em flocos, o que contribui para o aumento da quantidade relativa de partículas de menores dimensões e o aumento da viscosidade do lodo, levando à redução do fluxo.

No presente estudo o tratamento do vinhoto foi avaliado em um sistema constituído de um reator acidogênico de fluxo ascendente seguido de um BRMan metanogênico. De face ao exposto as hipóteses são:

- O sistema de tratamento em estágios possibilitará a identificação e otimização das etapas limitantes da digestão anaeróbia;
- A conjugação do tratamento anaeróbio às membranas resultará na melhoria da qualidade do efluente e maior estabilidade do sistema de tratamento;
- A ocorrência da etapa acidogênica precedente ao BRMan metanogênico contribuirá para a melhoria das características do lodo no que tange à filtração contribuindo para a menor incrustação.

Esta pesquisa visa contribuir para o desenvolvimento da tecnologia de BRMan, trazendo novas informações sobre os efeitos da configuração proposta tratando efluentes de destilaria, e apontar para uma rota alternativa de tratamento do vinhoto.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver uma configuração de biorreator com membranas anaeróbio (BRMan) de duplo estágio (acidogênico/ metanogênico) e avaliar o seu desempenho aplicado ao tratamento do vinhoto.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar amostras de vinhoto de caldo de cana-de-açúcar gerado em uma destilaria de etanol quanto à composição físico-química;
- Avaliar a biodegradabilidade e quantificar o percentual de matéria orgânica inerte do vinhoto sob condições aeróbias e anaeróbias;
- Estimar o grau de acidificação e de degradação da matéria orgânica em cada fase da digestão anaeróbia;
- Analisar os efeitos da retrolavagem e relaxamento sobre o desempenho da filtração;
- Investigar os componentes e mecanismos causadores de incrustação nas membranas e a eficiência das limpezas física e química;
- Analisar a qualidade do efluente final e verificar a eficiência do tratamento.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Vinhoto: produção, caracterização e sistemas de tratamento

3.1.1 O vinhoto no cenário brasileiro

O vinhoto, também conhecido como vinhaça, é o resíduo líquido da destilação do caldo ou melaço de cana-de-açúcar fermentado no processo de obtenção de etanol e bebidas alcoólicas destiladas. Para a produção de etanol, diversas matérias primas podem ser utilizadas, como o caldo e melaço de cana-de-açúcar e de beterraba, alimentos amiláceos (milho, cevada, trigo), materiais celulósicos e soro de leite (WILKIE *et al.*, 2000). Independente da matéria prima, o efluente resultante do processo de destilação apresenta alto potencial poluidor. Como o melaço e o caldo da cana-de-açúcar são as matérias primas responsáveis por toda a produção de etanol no Brasil, cerca de 24 e 76% respectivamente (EPE, 2010), no presente trabalho o enfoque será dado ao vinhoto gerado em usinas alcooleiras que utilizam como matéria-prima derivados da cana-de-açúcar.

Atualmente, a cana-de-açúcar e seus derivados são a segunda principal fonte de energia primária da matriz energética nacional e o consumo de etanol já é superior ao da gasolina (MAPA, 2012a). O Brasil é líder mundial na produção de etanol da cana-de-açúcar e domina o ciclo completo, desde a lavoura de alta produtividade até a instalação dos equipamentos para as destilarias (MAPA, 2011), sendo a cadeia brasileira produtiva do etanol reconhecida como a mais eficiente do mundo (EIT, 2006). A produção de etanol referente às safras 2010/2011 passou dos 27,6 bilhões de litros (MAPA, 2012b), com São Paulo respondendo por 55% da produção (CONAB, 2011).

No entanto, esta elevada produção de etanol implica em enormes volumes de vinhoto. Segundo van Haandel (2005), para cada 1 litro de etanol produzido, cerca de 15 litros de vinhoto são gerados. O volume de vinhoto gerado pode variar em razão da matéria-prima utilizada, do rendimento de álcool resultante da fermentação, e da forma de gestão de resíduos nas usinas. Em todo o caso, os valores encontrados na literatura para as destilarias no Brasil reportam uma produção de pelo menos 11 L vinhoto para cada 1 L de etanol (ELIA NETO & NAKAHODO, 1995; VAN HAANDEL, 2000; SMEETS *et al.*, 2006; GOLDEMBERG *et al.*, 2008).

Considerando os sérios problemas ambientais que a disposição inadequada do vinhoto pode levar, para que a produção de etanol seja qualificada como sustentável e como fonte de "energia limpa", a devida consideração com o tratamento e utilização do vinhoto é essencial. O Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, entre suas ações amparadas na missão de “promover o desenvolvimento sustentável e a competitividade do agronegócio em benefício da sociedade brasileira”, destaca-se o desenvolvimento tecnológico apoiado em bases sustentáveis na produção de etanol. Neste âmbito, várias ações são propostas relacionadas direta ou indiretamente à gestão adequada do vinhoto. Entre elas: “aproveitar, na agricultura, o vinhoto da fermentação do caldo de cana-de-açúcar; aprimorar tecnologias de irrigação e manejo de água na cultura da cana-de-açúcar; introduzir comercialmente a tecnologia de biodigestão do vinhoto com o uso do biogás; desenvolver estudos com o ciclo de vida e balanço de energia de sistemas de produção de cana-de-açúcar, objetivando reduzir o aspecto energético dos sistemas e substituir fontes de carbono fóssil por fontes renováveis; melhorar os processos de co-geração de energia” (EIT, 2006).

3.1.2 O processo de obtenção de etanol e geração de vinhoto como subproduto

Na Figura 3.1 é apresentado um fluxograma simplificado da produção de etanol hidratado e anidro a partir do caldo e melaço de cana-de-açúcar. As principais etapas consistem na obtenção e preparo da matéria-prima, fermentação e destilação. Estas são discutidas a seguir.

3.1.2.1 Obtenção da matéria-prima

Após a colheita e lavagem da cana, a produção de etanol inicia-se com a separação do caldo de cana da parte fibrosa na moenda pela ação combinada de pressão mecânica e extração com água, deixando o bagaço, que tem uma umidade de aproximadamente 50% (VAN HAANDEL, 2000). O bagaço é queimado em caldeiras que geram a energia e vapor para o complexo industrial. Objetivando a obtenção de um caldo de melhor qualidade, este passa pelo *cush-cush*, que é dotado de uma peneira que separa o caldo do bagacilho. Nesta etapa forma-se a torta de filtro, rica em nutrientes, que é utilizada como adubo. O caldo é bombeado para aquecedores entre 90 e 105°C, seguindo para um decantador onde ocorre a decantação de impurezas. O caldo clarificado passa por um trocador de calor para ser resfriado e seguir para o processo de fermentação (VIANA, 2006). O melaço resultante de refinarias de açúcar também pode ser utilizado como matéria-prima e, em muitos casos, mistura-se o caldo e o

melaço em proporções variadas juntamente com leveduras para que ocorra a fermentação alcoólica.

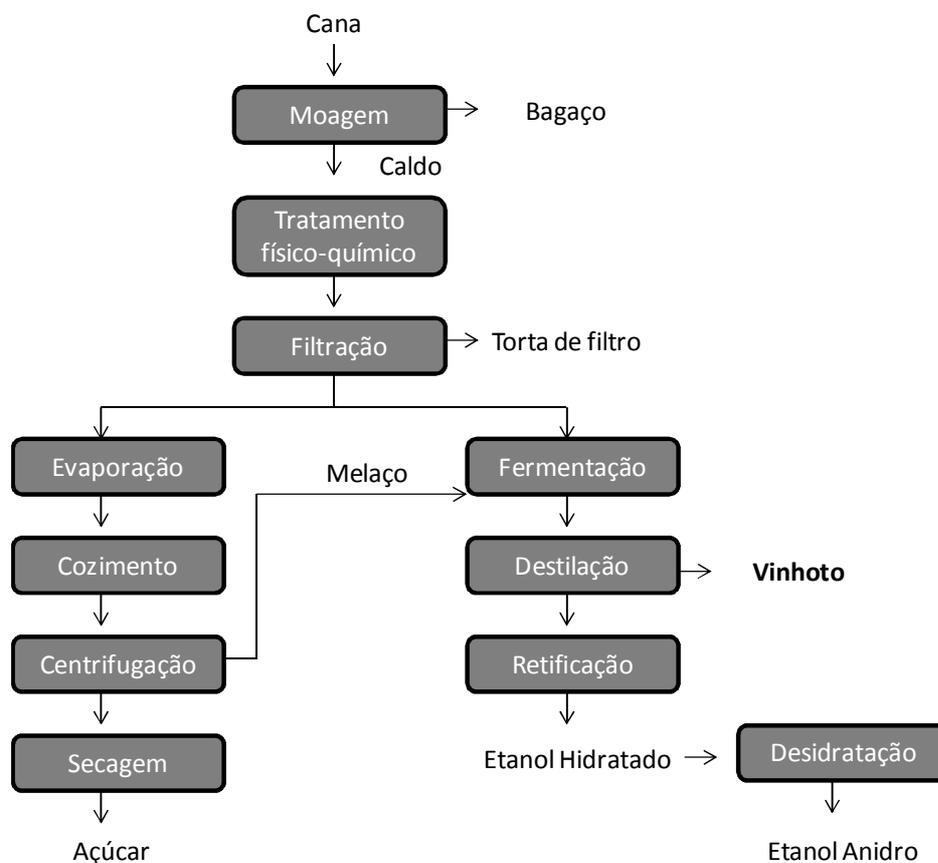


Figura 3.1 – Fluxograma da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar.

Fonte: Adaptado de Seabra (2008)

3.1.2.2 Fermentação

O processo de fermentação normalmente ocorre em batelada, mas também pode ser contínuo ou parcialmente contínuo. O caldo de beterraba e da cana-de-açúcar contêm açúcares reduzidos que podem ser utilizados diretamente pelas leveduras no processo de fermentação, ao contrário de matérias-primas à base de amido (p. ex: milho, trigo, batata) que requerem uma etapa de hidrólise enzimática, denominada sacarificação, para converter o amido em açúcares utilizáveis pelas leveduras (WILKIE *et al.*, 2000).

Em um processo em batelada convencional, adiciona-se um inóculo de cultura de levedura a aproximadamente 10% do volume do fermentador (ASTM, 1997 *apud* WILKIE *et al.*, 2000). Várias cepas de leveduras *Saccharomyces cerevisiae* são utilizadas no processo de fermentação. Este microrganismo é o mais utilizado devido ao crescimento robusto e alta Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG

tolerância ao etanol. No caso de contaminação bacteriana no processo de fermentação, os açúcares podem ser desviados para outras formas de metabolismo, resultando na formação de diversos compostos como ácido lático, acético, fórmico e butírico, aldeídos e ésteres (MASSON, 2005). Por isso, para minimizar o surgimento de bactérias que poderiam gerar produtos não desejados, aplica-se ácidos inorgânicos para baixar o pH para valores entre 3 e 4 ou então se adiciona biocidas específicos (VAN HAANDEL, 2000).

O tempo de fermentação varia de 4 a 12 horas, com eficiência na conversão química de 80 a 90%, resultando em um produto com teor alóolico de 7 a 10°GL (SMEETS *et al.*, 2006), denominado de “mosto fermentado” ou “vinho”. Depois do processo de fermentação, o vinho é centrifugado, de forma que a levedura possa ser separada do líquido. Parte desta é reutilizada nas dornas em bateladas posteriores. A separação das fases na centrifugação é incompleta e uma concentração considerável de sólidos em suspensão (em grande parte levedura) permanece no vinho que segue para o processo de destilação (VAN HAANDEL, 2000).

3.1.2.3 Destilação

Através do processo de destilação, o vinho é separado dos principais componentes sólidos: levedura, açúcares não fermentados, minerais e gases, principalmente CO₂ e SO₂ (SMEETS *et al.*, 2006). Os vapores enriquecidos de etanol passam por uma coluna de retificação e são condensados e removidos do topo do retificador (WILKIE *et al.*, 2000). O produto resultante é o etanol hidratado, com uma concentração de 92-96 °GL. Uma desidratação subsequente é necessária para a obtenção do álcool anidro com teor de 99,7 ° GL, normalmente feita através da adição de ciclohexano (SMEETS *et al.*, 2006). Assim, o processo de destilação resulta na produção de etanol no topo da coluna e vinhoto na base.

3.1.2.4 A geração do vinhoto como subproduto

Segundo van Haandel (2005), o vinho tem usualmente um teor alcoólico de até 8%, para evitar efeito inibitório contra as leveduras responsáveis pela fermentação. Daí, a proporção mínima de vinhoto e álcool é de $0,92/0,08 = 12:1$ L/L. Na prática, devido ao menor teor de álcool no vinho e adições de águas de lavagem, a proporção geralmente é em torno de 15 L de vinhoto por 1 L de etanol. O volume de vinhoto que resulta após a destilação é inversamente proporcional à concentração de etanol no final da fermentação (WILKIE *et al.* 2000). O aumento na eficiência do processo de fermentação, além de favorecer a obtenção do etanol,

implica na redução da DQO do vinhoto. Segundo Wilkie *et al.* (2000), para cada 1% de açúcar (baseada em glicose) e de etanol residual no vinhoto, estima-se um incremento de 20 e 16g/L de DQO no vinhoto, respectivamente. Estes mesmos autores afirmam que a destilação é considerada eficiente quando o vinhoto contém menos que 0,1-0,2% de etanol.

Uma vez que cada uma das etapas envolvidas na obtenção de etanol tem um impacto significativo sobre a quantidade e a qualidade do vinhoto, o volume e a concentração de DQO do vinhoto podem variar consideravelmente. Todavia, van Haandel (2000; 20005) afirma que a quantidade total de matéria orgânica resultante nas águas residuárias pode ser deduzida pela quantidade de matérias-primas processadas e de etanol produzido, em que a carga de matéria orgânica no efluente se mantém em torno de 500 kg de DQO por m³ de etanol produzido. Isso é compartilhado por Egg *et al.* (1985) que, estudando o efeito da reciclagem de vinhoto de grãos de sorgo, observaram que a redução do volume de vinhoto através do seu retorno para o processo de fermentação implicou em pouca redução na carga total de poluentes (sólidos, DQO e condutividade), devido à maior concentração destes no efluente final, além de que a reciclagem de vinhoto levou à redução no rendimento de etanol durante a fermentação. Esta última observação é explicada pelo fato de que o acúmulo de produtos da fermentação e de açúcares não fermentáveis pode inibir o processo de fermentação.

3.1.3 Características do vinhoto

As características físico-químicas do vinhoto são bastantes variáveis devido à complexidade dos fatores que interferem em sua composição, desde a lavoura da cana (solo, insumos agrícolas, formas de colheita) à praticamente todas as etapas do processo produtivo (tipo de mosto utilizado, adição de produtos, rendimento da fermentação, eficiência da destilação, etc). A forma de armazenamento também altera as características do efluente. O armazenamento do vinhoto em lagoas leva à decantação de sólidos suspensos e parcial digestão da matéria orgânica. No entanto, apesar das variações, tipicamente o vinhoto apresenta baixo pH, alto teor de matéria orgânica e nutrientes, e presença de cor e turbidez elevadas. Na Tabela 3.1 são apresentadas algumas características do vinhoto do caldo e melão de cana-de-açúcar encontradas na literatura.

Comparado ao vinhoto do melão de cana-de-açúcar, o vinhoto do caldo de cana-de-açúcar geralmente apresenta menores valores de DQO e maior razão DBO/DQO. Isso, pois, no

Tabela 3.1 – Características do vinhoto de cana-de-açúcar

Origem	DQO g/L	DBO g/L	AGV mgHAc/L	K total mg/L	SO₄²⁻ mg/L	N total mg/L	P total mg/L	Referência
Caldo	30	-	-	-	1383	523	250	Cail & Barford (1985)
Caldo	26	13	-	2100	1470	1190	320	Callander & Barford (1983)
Caldo ¹	14 -33	6-17	-	991-1735	600 - 760	150- 700	4-92	Cetesb (1982)
Caldo	22	15	1800	-	400	400	58	Driessen <i>et al.</i> (1994)
Caldo	32	18	6000	1000	-	350	150	van Haandel (2000)
Caldo	25	12	-	800	-	400	200	van Haandel & Catunda (1994)
Caldo e/ou melão ²	28	17	-	2035	1538	357	60	Elia Neto & Nakahodo (1995)
Caldo e/ou melão ²	32	11	-	2667	861	353	32	Elia Neto & Zotelli (2008)
Misto ¹	45	20	-	2759	3700-3730	480- 710	4 -87	Cetesb (1982)
Misto	52 -59	-	2960 -5900	1682-12500	1680-1920	587-6000	44 -55	Ribas <i>et al.</i> (2005)
Misto	36 -49	-	4436 -5882	2334 - 3147	2300-2900	570-1603 ³	35 -111	Siqueira (2008)
Melão	110-190	50-60	-	-	7500-9000	5000-7000	816-881	Acharya <i>et al.</i> (2008)
Melão	52	21	2380 ⁴	4530	3500	-	-	Bories <i>et al.</i> (1988)
Melão ¹	65	25	-	3103- 6497	6400	450- 1610	44- 127	Cetesb (1982)
Melão	69	32	-	-	3100	1750	-	de Bazúa <i>et al.</i> (1991)
Melão	80- 120	27 -52	10200 - 24000	4000-10000	3000-6800	330 -1730	19 - 1400	Driessen <i>et al.</i> (1994)
Melão	87-115	-	-	6406-11206	2733-4071	-	-	Espinosa <i>et al.</i> (1995)
Melão	120	30	-	1920	4600	1600	61	Harada <i>et al</i> (1996)
Melão	65- 130	30 -70	-	8000-2000	2000-6000	1000-2000	800-1200	Pathade (1999)
Melão	130	45	-	-	-	1000 ³	400	Yeoh (1997)
<i>Mín-Máx</i>								
<i>Caldo</i>	<i>14-33</i>	<i>6-18</i>	<i>1800-6000</i>	<i>800-2100</i>	<i>400-1470</i>	<i>150-1190</i>	<i>4-320</i>	
<i>Misto</i>	<i>36-59</i>	<i>20</i>	<i>2960-5900</i>	<i>1682-12500</i>	<i>1680-3730</i>	<i>480-6000</i>	<i>4-111</i>	
<i>Melão</i>	<i>52-190</i>	<i>21-60</i>	<i>10200-24000</i>	<i>3103-11206</i>	<i>2000-9000</i>	<i>330-7000</i>	<i>19-1400</i>	

1. Dados de vários pesquisadores entre os anos de 1952 e 1982 agrupados em um relatório da Cetesb. 2. Valores médios obtidos de amostras de vinhoto provenientes de diversas usinas do Estado de São Paulo, em levantamentos realizados para o Centro de Tecnologia Canavieira. 3. Nitrogênio como NTK. 4. Concentração total de acetato, propionato e butirato analisada por cromatografia gasosa.

processo de concentração de açúcares no melaço, através da cristalização e evaporação do caldo, o teor de matéria orgânica não fermentável é aumentado. Esta matéria orgânica é pouco biodegradável e permanece após a fermentação, contribuindo para a maior DQO e menor razão DBO/DQO no vinhoto derivado do melaço fermentado (WILKIE *et al.*, 2000).

Compostos de baixo peso molecular, orgânicos e inorgânicos, estão presentes em grandes concentrações no vinhoto, como ácidos orgânicos, açúcares, potássio, sulfato e cloretos (DOELSH *et al.*, 2009). Na caracterização do vinhoto de melaço de cana, Parnaudeau *et al.* (2008) encontraram, em porcentagem de carbono orgânico: ácidos orgânicos (27,1%), carboidratos (1,5%) e alcoóis e polióis (0,6%). Dowd *et al.* (1994) realizaram uma caracterização detalhada para a identificação individual de diversos compostos de baixo peso molecular, e os principais compostos detectados no vinhoto do melaço de cana-de-açúcar foram: ácido láctico (7,74 g/L), glicerol (5,86 g/L), etanol (3,83 g/L) e ácido acético (1,56 g/L).

Além do alto conteúdo orgânico, os efluentes de destilaria são ricos em nutrientes como o potássio, sulfato, nitrogênio e fósforo. Como pode ser visto na Tabela 3.1, as concentrações dos nutrientes, assim como de matéria orgânica, apresentam ampla faixa de valores e tendem a ser maiores no vinhoto proveniente do melaço em comparação ao do caldo de cana-de-açúcar. Embora sofram variações, as concentrações de sulfato e potássio são geralmente bastante elevadas, ao contrário das concentrações de nitrogênio e fósforo, que podem estar presentes em níveis relativamente baixos até muito elevados.

O sulfato é em parte proveniente da adição de ácido sulfúrico no processo de fermentação. Entre o vinhoto proveniente do caldo e melaço de cana-de-açúcar, a concentração de enxofre no vinhoto do melaço geralmente é maior devido ao processo de sulfitação (PATURAU, 1969 *apud* WILKIE *et al.*, 2000). A sulfitação consiste na adição de dióxido de enxofre, que então é absorvido pelo caldo de cana e reage com impurezas, formando sólidos suspensos que então são retirados na decantação do caldo para a fabricação do açúcar branco (ANA, 2009).

Outras características importantes do vinhoto incluem a cor e a presença de compostos orgânicos refratários. Os principais compostos que contribuem para a coloração escura do vinhoto são as melanoidinas, formadas pela reação de Maillard, os caramelos produzidos pela degradação térmica de açúcares, compostos fenólicos (ácidos tânico e húmicos) provenientes da matéria-prima (KORT, 1979 *apud* GUIMARÃES *et al.*, 1994; GONZALEZ *et al.*, 2000;

CHANDRA *et al.*, 2008; SATYAWALI & BALAKRISHNAN, 2008b), pigmentos naturais associados com polissacarídeos da cana-de-açúcar (GODSHALL *et al.*, 2002) e HADP's (*hexose alkaline degradation products*), que são polímeros de ácidos carboxílicos resultantes da degradação de hexoses em condições alcalinas (HATANO *et al.* 2008). Os compostos que conferem cor podem ter efeitos inibitórios sobre os microrganismos (FITZGIBBON *et al.*, 1998), e com isso inibir o tratamento biológico do vinhoto. Outros compostos de difícil degradação também podem ser encontrados, como a celulose e hemicelulose (BENKE *et al.*, 1998 *apud* PARNAUDEAU *et al.*, 2008).

3.1.4 Principais formas de destinação do vinhoto

O vinhoto é o subproduto de maior quantidade e de maior potencial poluente da fabricação do etanol (CORTEZ *et al.*, 1992). Segundo a EMATER (1999), o lançamento do vinhoto diretamente em corpos de água foi, no passado, um dos principais fatores de poluição das bacias dos rios. Felizmente, esta prática tem sido cada vez mais rara e desde 1978, através da Portaria do Ministério do Interior nº323 de 29 de novembro de 1978, é proibido o lançamento do vinhoto em coleções de água.

A disposição do vinhoto é bastante dificultada e representa um grande problema ambiental por causa do volume produzido, alta concentração de matéria orgânica e sais dissolvidos, baixo pH, alta temperatura, coloração escura e presença de compostos tóxicos (SHEEHAN & GREENFIELD, 1980; CORTEZ, 1997; BELTRAN *et al.*, 1999; PANT & ADHOLEYA, 2007). Dessa forma, o lançamento do vinhoto em rios pode causar problemas associados à cor e turbidez, que bloqueia a luz solar e causa danos a toda a vida aquática por interferir no processo de fotossíntese, eutrofização devido ao elevado teor de nutrientes, depleção do oxigênio dissolvido em razão do alto teor de matéria orgânica biodegradável, e cheiro desagradável devido à presença de compostos de enxofre.

Aliado aos impactos do lançamento do vinhoto em corpos de água, com o elevado crescimento da produção de etanol desde o Programa Nacional do Álcool (Pró-Álcool) e conseqüente enorme geração de vinhoto, as usinas foram obrigadas a dar um destino racional a este efluente. A escolha pela forma de disposição deve levar em conta as características do efluente, os custos para aplicação na fertirrigação, a possibilidade de recuperação de energia, o destino final do vinhoto e a viabilidade técnica (SHEEHAN & GREENFIELD, 1980).

O lançamento do vinhoto *in natura* através da fertirrigação dos canaviais é uma prática bastante difundida no Brasil, sendo realizada em quase toda a totalidade das usinas (CORTEZ *et al.*, 1992; CORAZZA, 2006). No entanto, as limitações desta prática, seja por razões econômicas ou ambientais, têm encorajado diversos estudos sobre o tratamento do vinhoto e, em especial, o tratamento biológico anaeróbio. A fertirrigação e o tratamento anaeróbio do vinhoto são discutidos nos itens subseqüentes.

3.1.4.1 Fertirrigação

O vinhoto pode ser aplicado na agricultura como fertilizante orgânico tanto na forma concentrada quanto diluída. Além de evitar o lançamento do vinhoto em corpos de água, a fertirrigação traz benefícios providos pelos nutrientes presentes no vinhoto e tem potencial de aumentar a atividade biológica do solo e melhorar sua estrutura física.

Segundo o *Manual de Conservação e Reúso de Água na Agroindústria Sucroenergética* (ANA, 2009), a fertirrigação da lavoura da cana-de-açúcar é o grande responsável pelo baixo lançamento de efluentes das usinas sucroalcooleiras nos corpos de água, aonde não chega a 2% a carga orgânica lançada em relação à carga potencial. Outras vantagens da fertirrigação apontadas neste manual é a recuperação de nutrientes, substituindo-se em parte ou até totalmente a adubação mineral, e a contribuição para a economia de água nas usinas, sendo que neste setor apenas cerca de 5% da água necessária é captada, ou seja, o reúso de água é em torno de 95%. Van Haandel (2005) também ressalta a dispensa de um tratamento avançado, o qual seria necessário para a adequação do vinhoto ao lançamento em águas superficiais.

No entanto, esta prática deve levar em conta os possíveis impactos adversos no ambiente. O vinhoto no solo pode ter efeitos bastante benéficos, como o aumento da disponibilidade de alguns íons, aumento da capacidade de troca catiônica (CTC), aumento da capacidade de retenção de água e melhoria da estrutura física do solo (DOELSH *et al.* 2009; GIACHINI & FERRAZ, 2009). No entanto, determinados solos não respondem positivamente à aplicação do vinhoto (CORTEZ, 1997). Alguns problemas reportados associados à superdosagem do vinhoto no solo incluem a acidificação (PANT & ADHOLEYA, 2007), aumento do teor de salinidade e lixiviação do nitrato (PARNAUDEAU *et al.*, 2008), putrefação e proliferação de moscas que podem ter grandes impactos sobre a agropecuária (ODA & ARANTES, 2010),

contaminação de águas subterrâneas (CRUZ *et al.*, 2008), perda de fertilidade do solo (MAHIJIMARAS & BOLAN, 2004) e emissão de gases estufa (GARCIA, 2011).

Visando à diminuição dos danos ambientais associados à prática da fertirrigação com o vinhoto nos canaviais em Minas Gérias e em São Paulo, a Deliberação Normativa COPAM nº 164, de 30 de março de 2011 e a Norma Técnica CETESB - P4.231, respectivamente, estabelecem diversos requisitos para o armazenamento e aplicação do vinhoto em solo agrícola. Em ambas as normas a taxa de aplicação de vinhoto nos canaviais é limitada a 185 kgK₂O.ha⁻¹ ou concentração de potássio em até 5% da CTC do solo.

As áreas de aplicação do vinhoto na fertirrigação, além das limitações pelos riscos ambientais, também são restritas pela distância das destilarias aos canaviais, devido aos custos do transporte, que pode inviabilizar economicamente a aplicação do vinhoto em áreas distantes. Os principais tipos de transporte são o rodoviário e dutoviário. Para que possa ser transportado e armazenado em materiais de menor custo, o vinhoto deve ter a sua temperatura reduzida para cerca de 60°C (ANA, 2009). O transporte rodoviário em sistema de transporte típico “rodotrem + aspersão” apresentava distância econômica de apenas 12 km, mas devido ao aumento dos preços dos adubos minerais passou para cerca de 38 km. O sistema de transporte dutoviário exige um investimento inicial maior, no entanto, apresenta custos operacionais bem menores e pode ser combinado com o transporte rodoviário, possibilitando o transporte do vinhoto para pontos estratégicos da lavoura e aumentando a distância econômica da fertirrigação (ANA, 2009).

3.1.4.2 Tratamento anaeróbio de vinhoto

Devido ao grande volume de vinhoto produzido e à presença de compostos de difícil degradação, o seu tratamento pelos métodos convencionais ainda é um grande desafio (PANT & ADHOLEYA, 2007). A digestão anaeróbia tem se tornado o método preferencial de tratamento por causa de suas grandes vantagens: menor demanda de energia, baixo requerimento de nutrientes, produção de lodo excedente relativamente baixa, remoção satisfatória da matéria orgânica e sua conversão em gás metano, que pode ser utilizado como fonte de energia (BELTRAN *et al.* 1999; WILKIE *et al.*, 2000; VAN HAANDEL, 2005; SATYAWALI & BALAKRISHNAN, 2008b).

No processo de digestão anaeróbia, entre 50% e 70% da DQO é de fato estabilizada e convertida em biogás (CHERNICHARO, 2007). Segundo van Haandel (2005), através da Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG

aplicação da digestão anaeróbia do vinhoto pode-se produzir 100 kg CH₄ na forma de biogás por m³ de álcool. Após a digestão anaeróbia, a maior parte da matéria orgânica é removida, mas permanecem compostos orgânicos refratários e inorgânicos, incluindo macro (N, P e K) e micronutrientes (Fe, Zn, Mn, Cu e Mg). Dessa forma o vinhoto digerido pode ser aplicado na fertirrigação, retornando os nutrientes ao solo (WILKIE *et al.*, 2000), e sua disposição deve seguir as normas ambientais para evitar o excesso de determinados nutrientes. Ressalta-se que os riscos ambientais da aplicação do vinhoto digerido são bem menores em relação ao vinhoto *in natura*, pelo fato de o vinhoto digerido apresentar o pH próximo da neutralidade e baixo teor de matéria orgânica biodegradável. Além do biogás e do vinhoto digerido, o lodo anaeróbio também pode ser considerado como um subproduto da digestão anaeróbia caso seja aproveitado para adubação (VAN HAANDEL, 2005).

Tanto o tratamento mesofílico quanto o termofílico têm sido estudados. No item 3.2.5 são discutidos em maiores detalhes algumas experiências de tratamento anaeróbio do vinhoto. Embora a maioria das pesquisas venham sendo conduzidas em escala de laboratório, em algumas usinas no Brasil já foram implantadas plantas piloto e em escala real.

Souza *et al.* (1992) *apud* Viana (2006) estudaram o tratamento anaeróbio em um reator UASB termofílico (55°C) de 75 m³ na Usina São Martinho, localizada em São Paulo, por um período de 240 dias. Neste período, 120 dias foram necessários somente para a adaptação do lodo. Apesar das dificuldades iniciais de adaptação do inóculo, ao final do experimento foi alcançada uma eficiência de 72% de remoção de DQO com rendimento de biogás equivalente a 10 m³/m³.d, aplicando-se uma carga orgânica de 20 kgDQO/m³.d. Driessen *et al.* (1994) descrevem o resultado de uma planta em escala real de reator UASB com volume de 1500 m³ instalada no Brasil em que após 6-8 meses foi possível atingir a granulação do lodo e aplicação de uma carga orgânica de 22 kgDQO/m³.d, com eficiência de remoção de DQO de 88%. Outros exemplos de experiências de plantas piloto de tratamento anaeróbio de vinhoto no Brasil são reportados na Usina PAISA em Alagoas (GRANATO & SILVA, 2002), na Destilaria Inexport em Pernambuco (VAN HAANDEL, 2005), e na Usina Monte Alegre em Minas Gerais, onde se encontra um projeto piloto.

3.2 Fundamentos e aplicações do tratamento biológico anaeróbio

3.2.1 Vantagens e desvantagens do tratamento anaeróbio

Historicamente os sistemas anaeróbios eram restritos à digestão de lodo de ETEs e a efluentes concentrados com elevado potencial de produção de biogás, em razão da necessidade de suprimento de calor e longos tempos de detenção hidráulica para o desenvolvimento dos microrganismos metanogênicos (YOUNG & MCCARTY, 1969). Um grande avanço que permitiu a difusão da digestão anaeróbia aplicada ao tratamento de efluentes ocorreu com o desenvolvimento de configurações de reatores anaeróbios com mecanismos de retenção da biomassa que permitissem um maior controle da idade do lodo e redução do tempo de detenção hidráulica, como os “lodos ativados anaeróbios” (FULLEN, 1953), os filtros anaeróbios (COULTER *et al.* 1957 *apud* YOUNG & MCCARTY, 1969) e, principalmente, os reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) – UASB (LETTINGA *et al.* 1980).

O tratamento anaeróbio apresenta muitas vantagens em relação ao tratamento aeróbio. McCarty (1964) destaca que, enquanto no tratamento aeróbio grande parte da matéria orgânica é apenas convertida para outras formas (novas células), em que a disposição do lodo ainda representa um grande problema, no tratamento anaeróbio a maior parte dos materiais biodegradáveis é de fato estabilizada e convertida a gás metano. Além da baixa produção de lodo (2-8 vezes inferior à que ocorre nos processos aeróbios), outras vantagens do tratamento anaeróbio são o baixo requerimento de nutrientes (N e P), reduzido consumo de energia por não haver fornecimento de oxigênio, baixa custos de implantação, demanda de área reduzida, possibilidade de preservação da biomassa ativa após longos períodos sem alimentação do reator, e geração de gás metano como subproduto (MCCARTY, 1964; LETTINGA *et al.*, 1980; BECCARI *et al.*, 1996; CHERNICHARO, 2007).

Como desvantagens, o tratamento anaeróbio geralmente apresenta menores eficiências de remoção de matéria orgânica e nutrientes em relação ao tratamento aeróbio e apresenta alguns problemas particulares, como emissão de odores desagradáveis, lentidão no processo de partida na ausência de lodo adaptado, corrosão, possibilidade de distúrbios na presença de compostos tóxicos ou na ausência de nutrientes, produção de espuma e escuma (LETTINGA *et al.*, 1980; CHERNICHARO, 2007) e dificuldade de lidar com altas variações de carga em reatores anaeróbios de alta taxa (LEITÃO *et al.*, 2006). Contudo, a maioria destes problemas

pode ser contornada com a devida operação e controle dos reatores anaeróbios. Para a melhoria da eficiência de remoção de matéria orgânica e de nutrientes, o tratamento anaeróbio pode ser conjugado com um sistema de pós-tratamento aeróbio, o que implica em menor consumo energético, menor produção total de lodo, volume reduzido e menores custos de implantação e operação quando comparados a uma planta de tratamento completamente aeróbia (VON SPERLING, 2005).

3.2.2 Etapas da digestão anaeróbia

Durante a degradação anaeróbia ocorre a decomposição de matéria orgânica e inorgânica, na ausência de oxigênio molecular, envolvendo um amplo espectro de microrganismos anaeróbios facultativos e obrigatórios. O processo é dividido em basicamente duas etapas: acidogênese e metanogênese; na presença de sulfato no afluente, ocorre também a sulfetogênese (Figura 3.2). A seguir são discutidas separadamente as etapas acidogênica e metanogênica e uma visão global do processo.

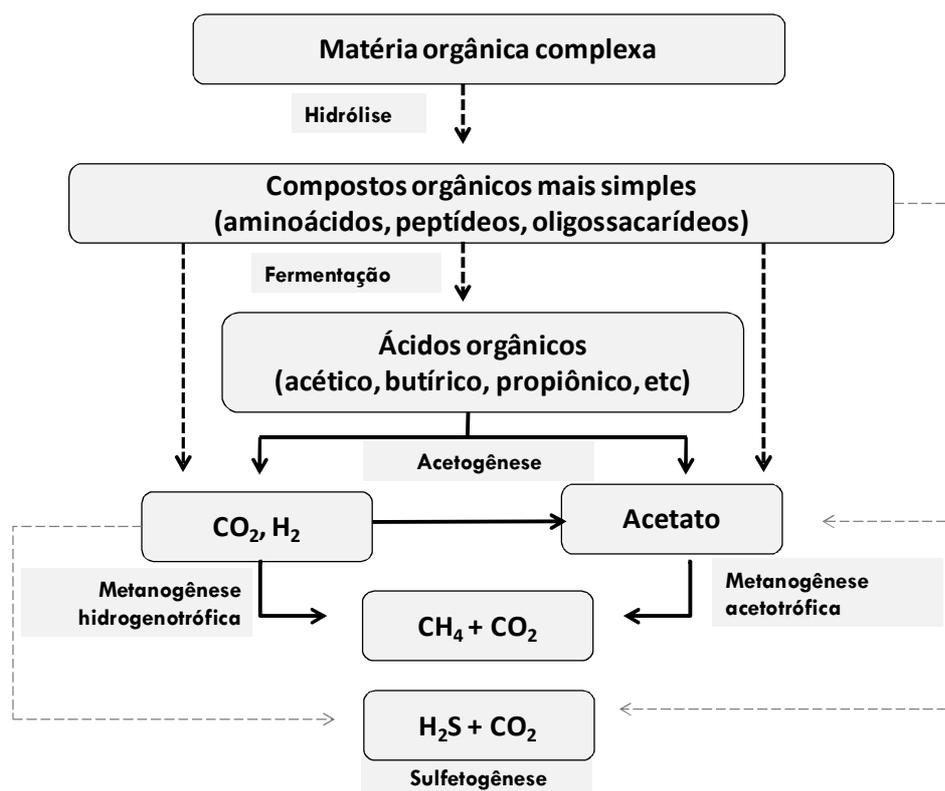


Figura 3.2 – Etapas da digestão anaeróbia.

Reações da (- - -) Acidogênese. (—) Metanogênese e (- - -) Sulfetogênese.

Fonte: Adaptado de Lettinga *et al.* (1996) *apud* Chernicharo (2007)

3.2.2.1 Acidogênese

A etapa inicial da degradação anaeróbia, a acidogênese, é essencialmente uma fase de DQO praticamente constante, em que as moléculas orgânicas são basicamente reorganizadas, através de reações de hidrólise e fermentação (BAL & DHAGAT, 2001).

As bactérias hidrolíticas compreendem um consórcio de bactérias facultativas e anaeróbias obrigatórias e, através da secreção de enzimas extracelulares solúveis, fazem a conversão de carboidratos, proteínas pouco ou insolúveis e lipídeos em açúcares simples, aminoácidos, ácidos graxos e glicerina, respectivamente. Os reatores anaeróbios favorecem a hidrólise devido à elevada idade do lodo e maior variedade de bactérias hidrolíticas. Além da solubilização de substratos complexos do efluente, a hidrólise é importante para que ocorra a solubilização e degradação de compostos provenientes da lise celular devido ao decaimento bacteriano, prevenindo a acumulação destes compostos (GERARDI, 2006).

Os substratos simples são transportados e difundidos através da membrana celular e são fermentados ou oxidados anaerobicamente para ácidos graxos de cadeia curta, alcoóis, dióxido de carbono, cetonas, hidrogênio e amônia (BAL & DHAGAT, 2001; AQUINO & CHERNICHARO, 2005). Os transportadores de elétrons podem ser o oxigênio molecular, nitrato, sulfato, dióxido de carbono ou uma molécula orgânica. As principais vias fermentativas, os produtos e gêneros de bactérias que realizam a fermentação em digestores anaeróbios são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Principais vias da fermentação em digestores anaeróbios

Via da fermentação	Produtos	Gêneros de bactérias
Acetona-butanol	acetona, butanol, etanol	<i>Clostridium</i>
Butanediol	acetato, 2,3-butanediol, glicol butileno, etanol, dióxido de carbono, hidrogênio	<i>Aerobacter, Enterobacter, Erwinia, Klebsiella, Serratia</i>
Butírica-butílica	acetato, butirato, etanol, isopropanol, dióxido de carbono, hidrogênio	<i>Clostridium</i>
Homolática	lactato	<i>Bacillus, Lactobacillus, Streptococcus</i>
Heterolática	acetato, etanol, formiato, lactato, succinato, dióxido de carbono, hidrogênio	<i>Escherichia, Proteus, Providencia, Salmonella, Shigella, Yersinia</i>
Propiônica	acetato, propionato, dióxido de carbono	<i>Propionobacterium</i>

Fonte: Gerardi (2006)

3.2.2.2 Metanogênese

A maioria dos ácidos orgânicos produzidos na etapa acidogênica não são substratos diretos da metanogênese, exceto os ácidos fórmico e o acético. Dessa forma, é muito importante que os demais ácidos orgânicos sejam convertidos a acetato. As chamadas bactérias acetogênicas sintróficas convertem diversos ácidos orgânicos (ex: butirato, propionato) e alcoóis (ex: etanol), que são produzidos na etapa acidogênica, a acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. Há também as bactérias acetogênicas consumidoras de hidrogênio, chamadas de homoacetogênicas, que combinam bicarbonato e hidrogênio para formar acetato (LETTINGA *et al.* 1986 *apud* CHERNICHARO, 2007; FORESTI, 1994).

A etapa final de conversão anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono é mediada por arqueias metanogênicas. As arqueias são um grupo distinto de microrganismos por apresentarem características morfológicas e fisiológicas de bactérias, de eucariontes e exclusivas. As arqueias metanogênicas são anaeróbias obrigatórias estritas. Isso quer dizer que elas morrem na presença de oxigênio molecular livre por não possuírem as enzimas superóxido dismutase e catalase, não resistindo aos efeitos tóxicos destes radicais, que são formados quando o oxigênio entra na célula.

Em função de sua fisiologia, as arqueias metanogênicas são divididas em dois grupos principais, um que forma metano a partir de ácido acético ou metanol, e o segundo, que produz metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono (CHERNICHARO, 2007). A metanogênese acetotrófica (clivagem do acetato) e a metanogênese hidrogenotrófica (redução do dióxido de carbono) respondem por cerca de 70 e 30% da produção de metano em digestores anaeróbios, respectivamente (MCCARTY, 1964; FORESTI, 1994; CHERNICHARO, 2007). Além destes grupos, existem as metanogênicas metiltróficas que produzem metano através da retirada do grupo metil de substratos simples. No entanto, a porcentagem de metano produzida por esta via é mínima (GERARDI, 2006).

3.2.2.3 Visão global do processo

O balanço de massa da degradação anaeróbia envolve uma complexa interação dos microrganismos e é influenciado por diversos parâmetros cinéticos, termodinâmicos e de transferência de massa. Na Tabela 3.3 são colocadas algumas reações comuns que ocorrem em reatores anaeróbios e o rendimento energético de cada uma delas.

Tabela 3.3 – Reações comuns da degradação anaeróbia

Etapa	Reação	ΔG_0 (kJ/mol)	Eq.
Acidogênese	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + 2CO_2 + 2H^+ + 4H_2$ glicose acetato	-206	3.1
	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COO^- + 2H_2O + 2H^+$ glicose propionato	-358	3.2
	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2CH_2COO^- + 2CO_2 + H^+ + 2H_2$ glicose butirato	-255	3.3
Acetogênese	$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 3H_2$ propionato acetato	+76,1	3.4
	$CH_3CH_2CH_2COO^- + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$ butirato acetato	+48,1	3.5
	$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$ etanol acetato	+9,6	3.6
	$2HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_3COO^- + 4H_2O$ hidrogênio acetato	-104,6	3.7
Metanogênese	$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$ acetato metano	-31	3.8
	$H_2 + \frac{1}{4}HCO_3^- + \frac{1}{4}H^+ \rightarrow \frac{1}{4}CH_4 + \frac{3}{4}H_2O$ hidrogênio metano	-33,9	3.9
	$HCOO^- + \frac{1}{4}H_2O + \frac{1}{4}H^+ \rightarrow \frac{1}{4}CH_4 + \frac{3}{4}HCO_3^-$ formiato metano	-32,6	3.10
	$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 3H_2$ propionato acetato	$\Delta G_0 = +76,1$	3.4
	$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$ acetato metano	$\Delta G_0 = -31$	3.8
	$3H_2 + 0,75HCO_3^- + 0,75H^+ \rightarrow 0,75CH_4 + 2,25H_2O$ hidrogênio metano	$\Delta G_0 = -101,7$	3.9
	$CH_3CH_2COO^- + 1,75H_2O \rightarrow 1,75CH_4 + 1,25HCO_3^- + 0,25H^+$ propionato metano	$\Delta G_0 = -56,6$	3.11

Fonte: Foresti (1994); Aquino & Chernicharo (2005)

Na digestão anaeróbia os microrganismos acidogênicos são os que mais se beneficiam energeticamente (vide ΔG_0) e possuem baixo tempo mínimo de geração (~30 minutos), apresentando as mais elevadas taxas de crescimento do consórcio microbiano. Desta forma, a etapa acidogênica só será limitante do processo se o material a ser degradado não for facilmente hidrolisado (AQUINO & CHERNICHARO, 2005). Por outro lado, os microrganismos metanogênicos acetotróficos e hidrogenotróficos apresentam tempo de geração mínimo de 2 a 3 dias e 6 horas, respectivamente (MOSEY, 1983 *apud* AQUINO & CHERNICHARO, 2005). Segundo MetCalfy & Eddy (2003) o coeficiente de crescimento celular (Y) das bactérias acidogênicas situa-se na faixa de 0,06-0,12 gSSV/gDQO enquanto que dos microrganismos metanogênicos situa-se entre 0,02-0,06 gSSV/gDQO.

A produção de acetato pelas bactérias acetogênicas sintróficas não é termodinamicamente favorável nas condições padrão (Tabela 3.3) e somente ocorrerão se a concentração de produtos de hidrogênio e acetato for suficientemente baixa (AQUINO & CHERNICHARO, 2005). No entanto a atividade destes microrganismos é de fundamental importância nos reatores anaeróbios, haja vista que para a estabilização da matéria orgânica os ácidos orgânicos devem ser convertidos a ácido acético, que é o principal precursor da metanogênese, e o acúmulo de AGV leva à redução do pH e inibição da metanogênese.

O balanço de hidrogênio e acetato nos reatores anaeróbios depende da atividade de diversos microrganismos. As bactérias acidogênicas aumentam as quantidades de dióxido de carbono e hidrogênio, enquanto as arqueias hidrogenotróficas combinam CO_2 e H_2 para formar metano. Ao usar o hidrogênio para produzir metano, a pressão do hidrogênio diminui. Esta diminuição da pressão de hidrogênio favorece a produção de acetato pelas bactérias acetogênicas sintróficas. Por fim, as arqueias metanogênicas acetoclásticas usam acetato para produzir metano e dióxido de carbono. Dessa forma, fica clara a importância de cada grupo microbiano para a funcionalidade dos reatores anaeróbios. A equação 3.11, que é a soma das equações 3.4, 3.8 e 3.9, mostra a reação global da conversão de propionato em metano, destacando-se o ΔG_0 negativo. Isso ilustra que o consórcio entre acetogênicas e metanogênicas torna favorável a reação de conversão dos ácidos intermediários em metano, o que de fato ocorre naturalmente em reatores anaeróbios (AQUINO & CHERNICHARO, 2005).

3.2.3 Condições ambientais

A seguir são comentados brevemente alguns fatores ambientais que devem ser considerados prioritários para o bom funcionamento de reatores anaeróbios.

3.2.3.1 pH

As arqueias metanogênicas acetoclásticas são de crescimento lento e dependentes de condições ótimas de desenvolvimento mais restritas, como faixa de pH do meio entre 6,6 e 7,4 (CHERNICHARO, 2007). Com o abaixamento do pH, as metanogênicas são inibidas, mas as bactérias acidogênicas permanecem ativas e produzem ácidos graxos, que consomem a alcalinidade bicarbonato.

A variação do pH pode resultar em indesejáveis atividades bacterianas e tratamento ineficiente de águas residuárias ou lodo, devido ao seu efeito sobre a atividade microbiana e

sobre o grau de ionização das substâncias. Segundo Gerardi (2006) em pH menor que 6,8 pode ocorrer o declínio da atividade enzimática, aumento da produção de H₂S, inibição da nitrificação (em reatores aeróbios), interrupção da formação de floco e crescimento indesejado de fungos filamentosos; enquanto que em pH maior que 7,2 pode ocorrer o declínio da atividade enzimática, aumento da produção de NH₃, inibição da nitrificação (em reatores aeróbios), interrupção da formação de floco e possível aumento nas concentrações de gás sulfídrico e cianeto de hidrogênio, que são tóxicos às arqueias metanogênicas.

3.2.3.2 Temperatura

A temperatura exerce dois efeitos significativos sobre a população bacteriana. Primeiro, ela afeta a taxa de difusão de substratos e nutrientes para as células bacterianas. Segundo, ela afeta a taxa de atividade enzimática (METCALF & EDDY, 2003).

A formação de metano por arqueias metanogênicas pode ocorrer numa faixa bastante ampla (0 a 97°C). No entanto, dois níveis de temperatura são consideradas ótimos para o projeto de reatores anaeróbios: um na faixa mesófila (30 a 35°C) e um na faixa termófila (50 a 55°C) (CHERNICHARO, 2007). A maioria das arqueias metanogênicas são ativas em duas faixas de temperatura: mesofílica entre 30 e 35°C e termofílica entre 50 e 60°C. Na faixa entre 40 e 50°C, quase todas metanogênicas são inibidas.

Segundo Gerardi (2006), flutuações da temperatura entre as faixas mesofílica e termofílica não são perigosas para as arqueias metanogênicas, porém estas flutuações alteram a composição das bactérias acidogênicas. Isso pode ter efeitos danosos sobre a metanogênese, caso predominem bactérias acidogênicas que geram produtos não assimilados pelas arqueias.

3.2.3.3 Nutrientes

Os microrganismos metanogênicos se reproduzem muito lentamente e têm baixas taxas de crescimento. Consequentemente, elas requerem quantidades menores da maioria dos nutrientes, incluindo nitrogênio e fósforo. No entanto, as arqueias formadoras de metano necessitam de enxofre e outros elementos traço como cobalto, ferro e níquel, em quantidades 2-5 vezes maior do que outras bactérias (GERARDI, 2006).

De acordo com Lettinga *et al.* (1996) *apud* Chernicharo (2007), as necessidades mínimas de nutrientes podem ser calculadas de acordo com a seguinte expressão:

$$R_{nut} = S_0 \cdot Y \cdot C_{nut} \cdot \frac{SST}{SSV} \quad (3.12)$$

Em que:

R_{nut} = requisito de nutriente (g/L)

S_0 = concentração de substrato afluente ao reator (gDQO/L)

Y = coeficiente de produção de biomassa (gSSV/gDQO)

C_{nut} = concentração de nutriente na célula bacteriana (g/gSST)

SST/SSV = relação de sólidos totais/sólidos voláteis para a célula bacteriana (usualmente 1,14 gSST/gSSV)

3.2.3.4 Efeitos inibitórios ou tóxicos

O tratamento anaeróbio é frequentemente aplicado a efluentes industriais. Estes efluentes podem conter elementos que acima de determinadas concentrações podem exercer efeitos inibitórios ou tóxicos aos microrganismos. Durante o próprio tratamento podem ser geradas como produtos do metabolismo microbiano algumas substâncias tóxicas.

O tratamento de efluentes contendo proteínas e uréia leva à formação de nitrogênio amoniacal em reatores anaeróbios. Na forma ionizada (NH_4^+) os efeitos inibitórios só ocorrem se as concentrações forem demasiadamente elevadas. No entanto, com o aumento do pH (usualmente em valores acima de 8,0), o equilíbrio é deslocado para a formação de amônia livre, que é tóxica. Segundo McCarty (1964), a concentração de nitrogênio amoniacal se torna inibitória para os microrganismos anaeróbios quando estiver acima de 1500 mg/L e o pH maior que 7,6.

Outro íon de grande relevância em reatores anaeróbios é o sulfato (SO_4^{2-}). A alta concentração de sulfato no efluente pode resultar na diminuição da atividade e crescimento das arqueias metanogênicas devido à formação do gás sulfeto de hidrogênio (H_2S), um composto tóxico para estes microrganismos. Além disso, nesta condição, as bactérias redutoras de sulfato são mais ativas do que as formadoras de metano e competem por alguns substratos. Segundo Chernicharo (2007), para elevadas relações $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ (>10), grande parte do H_2S produzido será removido da fase líquida, em função de uma maior produção de biogás, diminuindo o seu efeito inibidor.

Alguns metais, presentes em maiores concentrações principalmente em efluentes industriais, podem ter efeitos positivos ou negativos. McCarty (1964) sumariza as concentrações nos quais sódio, potássio, magnésio e cálcio podem ter efeitos estimulatórios, moderadamente ou extremamente inibitórios (Tabela 3.4.).

Tabela 3.4 – Concentrações estimulatórias e inibitórias de alguns cátions

Cátion	Concentração (mg/L)		
	Estimulatória	Moderadamente inibitória	Fortemente inibitória
Sódio	100-200	3500-5500	8000
Potássio	200-400	2500-4500	12000
Cálcio	100-200	2500-4500	8000
Magnésio	75-150	1000-1500	3000

Fonte: McCarty (1964)

Além dessas substâncias, há também muitos compostos orgânicos que podem inibir a digestão anaeróbia, tais como compostos fenólicos, álcoois, solventes e ácidos graxos de cadeia longa (CHEN *et al.*, 2008). No entanto, compostos orgânicos tóxicos em altas concentrações, mas que podem ser degradados por via anaeróbia quando em baixas concentrações, podem ser adequadamente removidos através de alimentação contínua do reator, se ocorrer a degradação destes compostos à medida que forem adicionados ao digestor (MCCARTY, 1964).

3.2.4 Tratamento anaeróbio de duplo estágio

Os microrganismos envolvidos nas duas principais etapas da digestão anaeróbia – acidogênese e metanogênese – apresentam constantes cinéticas, restrições termodinâmicas e ambientais bastante distintas, como discutido nos itens 3.2.2 e 3.2.3. As bactérias acidogênicas apresentam as maiores taxas de crescimento e de utilização do substrato do consórcio microbiano e geralmente são mais resistentes a condições de estresse no ambiente. Dessa forma, e aliada às limitações cinéticas e termodinâmicas, usualmente ocorre o acúmulo dos produtos da acidogênese em reatores anaeróbios submetidos a choques de carga. Conforme Aquino & Chernicharo (2005), uma das estratégias para aumentar a estabilidade e mitigar as limitações que levam ao acúmulo de AGV nos reatores anaeróbios é através do tratamento em estágios, de forma a permitir a manutenção das condições ideais para cada grupo de microrganismos envolvidos no processo.

O tratamento anaeróbio em duas etapas foi proposto inicialmente por Pohland & Ghosh (1971). Fundamentalmente a separação das etapas é feita através da aplicação de dois reatores

anaeróbios em série, em que no primeiro ocorre a predominância das reações acidogênicas e no segundo das reações metanogênicas. A separação espacial dos diferentes grupos de microrganismos permite a identificação das etapas limitantes do processo e possibilita a obtenção de condições ótimas para a acidogênese e a metanogênese, o que resulta em melhoria da eficiência do tratamento em relação a reatores anaeróbios de estágio único (KE *et al.*, 2005).

Muitas vantagens associadas ao tratamento em duplo estágio têm sido observadas, tais como a maior porcentagem de metano no biogás (LUN *et al.*, 1995; YEOH, 1997); tolerância a maiores cargas biológicas, redução no acúmulo de ácido propiônico e maior estabilidade quando submetidos a choques de carga (COHEN *et al.*, 1980; 1982).

Segundo Ke *et al.* (2005) a introdução de uma fase acidogênica permite a otimização das condições requeridas para a conversão de compostos orgânicos complexos (recalcitrantes) em ácidos graxos voláteis (AGV) e outros compostos mais simples. Isto, por sua vez, reduz o risco de efeitos inibitórios e tóxicos destes compostos sobre os microrganismos envolvidos na metanogênese, que são de lento crescimento e predominam no segundo reator.

Ghosh *et al.* (1985) avaliaram o desempenho de plantas piloto e em escala real de reatores anaeróbios de duplo estágio tratando diversos tipos de efluentes industriais. Segundo os autores, as vantagens mais significativas do processo em duas etapas são a possibilidade de operação com cargas orgânicas mais elevadas, o aumento do poder calorífico dos gases produzidos e eficiência de remoção de DQO equivalente ou superior aos reatores anaeróbios convencionais de alta taxa. Estas vantagens proporcionam o aumento da produção de energia líquida, redução nos custos de implantação e de operação e maior estabilidade do processo.

Como desvantagens, Ke *et al.* (2005) citam a dificuldade de projeto e implementação, a relativa falta de experiência sobre o processo e sua aplicação a diversos efluentes. Adicionalmente Lun *et al.* (1995) afirmam que, caso a separação de etapas seja incompleta, em que no primeiro reator poderia haver abundância de outros microrganismos além das bactérias acidogênicas, ou quando se utilizam culturas suspensas no reator acidogênico, o volume necessário para a etapa acidogênica seria maior em relação aos reatores de lodo granular e, conseqüentemente, isso implicaria em menor remoção de DQO por unidade de volume comparado a um reator anaeróbio de estágio único.

3.2.5 Tratamento anaeróbio aplicado ao vinhoto

Conforme discutido no item 3.1.4, a digestão anaeróbia tem um grande potencial para o tratamento de vinhoto. A carga de poluentes do efluente é bastante reduzida e há um grande potencial de recuperação de energia na forma de biogás em razão dos enormes volumes de vinhoto que são gerados e do seu elevado teor de matéria orgânica biodegradável. Dessa forma, muitas pesquisas vêm sendo conduzidas nesse sentido, tanto com a aplicação do tratamento mesofílico quanto termofílico. Na Tabela 3.5 é apresentada uma síntese de diversos trabalhos sobre o tratamento anaeróbio de vinhoto.

Muitos trabalhos têm sido conduzidos em reatores UASB em temperaturas mesofílicas. Alguns deles apresentam resultados promissores, tais como o de Driessen *et al.* (1994) e van Haandel (2005), que indicam remoção de DQO acima de 80% em reatores UASB submetidos a cargas superiores a 20 gDQO/L.d tratando vinhoto de caldo de cana. No entanto, para reatores UASB tratando vinhoto de melaço de cana-de-açúcar, Driessen *et al.* (1994) indicam que sob cargas de 10 e 16 gDQO/L.d a eficiência de remoção de DQO foi de 65-70%.

Cail & Barford compararam o desempenho de reatores UASB convencional e com agente floculante sintético para o tratamento de vinhoto de caldo de cana. Não foi observada nenhuma diferença significativa no desempenho dos reatores, e para ambos foi possível aplicar carga orgânica na ordem de 20 gDQO/L.d, obtendo eficiências de remoção de DQO de 70%. Porém avaliando a eficiência de remoção da DQO solúvel, esta foi superior a 95%. Este fato talvez possa estar relacionado à perda de sólidos no efluente, assim como foi observado por Souza & García (1986). Neste trabalho, aplicando-se uma carga de 9 e 16 gDQO/L.d, foi obtida eficiências de remoção de DQO de 70 e 61%, e, analisando o efluente filtrado, as eficiências de remoção subiram para 89 e 84%, respectivamente. Estes resultados ilustram como diversos fatores, tais como as características do efluente e a capacidade de retenção de sólidos podem influenciar o desempenho do tratamento.

Souza *et al.* (1992) *apud* Viana (2006) e Harada *et al.* (1996) investigaram o tratamento de vinhoto em reatores UASB na faixa termofílica. Sob carga de aproximadamente 20 gDQO/L.d, a remoção de DQO obtida foi cerca de 72 e 41% respectivamente. O pior desempenho observado por Harada *et al.* (1996) pode estar relacionado à biodegradabilidade do efluente, visto que a remoção de DBO foi relativamente satisfatória (>80%).

Ribas & Foresti (2010) compararam o desempenho de reatores anaeróbios operados em bateladas seqüenciais (AnSBBR) sob temperaturas mesofílicas e termofílicas. Um melhor desempenho, maior estabilidade e menor requerimento de suplementação de alcalinidade foram observados para o reator mesofílico. Segundo os autores, estes resultados podem ter sido em razão da inoculação dos reatores com lodo proveniente de reator UASB mesofílico, o que favoreceria uma melhor adaptação do AnSBBR mesofílico em detrimento do termofílico.

Filtros anaeróbios foram estudados por Souza & García (1986) e Bories *et al.* (1988). Sob carga de aproximadamente 9 gDQO/L.d, os primeiros obtiveram melhor remoção de DQO (82%) em comparação a obtida no outro estudo (72%), apesar de o rendimento de metano ter sido ligeiramente inferior.

Uma comparação entre o tratamento aeróbio e anaeróbio do vinhoto foi feita por de Bazúa *et al.* (1991). A operação foi feita em escala piloto (300L) em um reator UASB e em um biodisco aeróbio. Com um TDH de 2 dias e DQO inicial do efluente de 67 g/L, a eficiência de remoção de DQO foi de 66,3% e 55% nos reatores anaeróbio e aeróbio, respectivamente. Estes resultados reforçam a aplicabilidade do tratamento anaeróbio ao vinhoto. Os autores concluem que a relativa baixa eficiência de remoção de DQO pode ser devido à presença de compostos recalcitrantes no vinhoto utilizado na alimentação dos reatores e não a falhas do processo em si. De forma semelhante, Cho (1983) aponta que em seu trabalho prévio (POLACK *et al.*, 1980 *apud* CHO, 1983) a eficiência de remoção de DQO em sistema de lodos ativados foi de 50%, enquanto que a digestão anaeróbia de duplo estágio resultou em eficiência de remoção de 63%. O autor sugere que a operação do reator em duplo estágio, que foi feita em batelada, proporcionou a redução do TDH para 4 dias comparado ao TDH de 10 a 15 dias em reatores anaeróbios de estágio único. No entanto, esta comparação pode não ser aplicável uma vez que foi feita em relação a outros estudos e, portanto, o tipo de reator e as características do vinhoto podem ter interferência sobre os resultados.

Yeoh (1997) também comparou o desempenho de reatores em estágio único e duplo estágio, no entanto em temperaturas termofílicas. Não foram observadas diferenças significativas em relação à remoção de DBO e DQO, no entanto o biogás do reator metanogênico apresentou um teor de metano (60,8 a 66,6%) aproximadamente 17% superior ao do reator em estágio único (52,6 a 59,5%). Em ambos os reatores a concentração de AGV no efluente tratado foi da ordem de 3000 mg/L, o que pode ter contribuído para a relativa baixa eficiência de remoção de DQO.

Naturalmente há muitos outros trabalhos sobre o tratamento anaeróbio do vinhoto de cana-de-açúcar que não foram abordados no presente texto. Em síntese observa-se que não é possível tirar conclusões sobre qual é a melhor opção de tratamento – termofílico *vs.* mesofílico, biomassa imobilizada *vs.* biomassa suspensa, tratamento em estágio único *vs.* duplo estágio – devido à complexidade dos fatores que interferem no tratamento. Além da temperatura, carga aplicada e configuração do reator, os fatores relacionados à biodegradabilidade do vinhoto, adaptação do inóculo e retenção de sólidos no reator, entre outros, têm grande influência sobre o desempenho do tratamento.

Tabela 3.5 – Tratamento anaeróbio do vinhoto de cana-de-açúcar

Configuração do reator	Faixa de Temperatura	COV (gDQO/L. d)	Remoção DQO (%)	Remoção DBO (%)	CH ₄ média (L/gDQO _{rem})	Referência
Filtro Anaeróbio	Mesofílica (37°C)	9,2-20,4	60,4-72,1	-	0,35-0,39	Bories <i>et al.</i> (1988)
Mistura completa (duplo estágio)	Mesofílica (37°C)	5,4	63	89	0,24	Cho (1983)
UASB	Mesofílica (ambiente)	19,5	57,1	-	-	Cabello <i>et al.</i> (2009)
UASB	Mesofílica (25°C)	22,5	>70(>95 ¹)	-	0,32	Cail & Barford (1985)
UASB com lodo flocculento	Mesofílica (25°C)	25,4	>70(>95 ¹)	-	0,32	Cail & Barford (1985)
UASB	Mesofílica (n.i. ²)	22	88	96	-	Driessen <i>et al.</i> (1994)
UASB	Mesofílica (n.i.)	10-16	65-70	85-90	-	Driessen <i>et al.</i> (1994)
UASB	Mesofílica (30-37°C)	19,7-33,9 ³	65-70	-	0,23-0,32	de Bazúa <i>et al.</i> (1991)
UASB	Mesofílica (35°C)	5-18,8	44-71	-	0,21-0,30	Espinosa <i>et al.</i> (1995)
AnSBBR ⁴	Mesofílica (35°)	2,5-36	75-85	-	-	Ribas & Foresti (2010)
UASB	Mesofílica (30°C)	3,33-26,19	51-70	-	0,39	Siqueira (2008)
Filtro Anaeróbio	Mesofílica (35°C)	9,3	82	93	0,29	Souza & García (1986)
UASB	Mesofílica (n.i.)	9,4-16,2	60-71(84-89 ⁵)	67-80(82-88 ⁵)	0,30-0,32	Souza & García (1986)
RAHLF ⁶ (duplo estágio)	Mesofílica (ambiente)	1,7-3,3	57-53	-	0,01-0,27	Tonello & Ribas (2009)
UASB	Mesofílica (n.i.)	20	80	-	-	van Haandel (2005)
UASB	Termofílica (55°C)	19-24	39-45	>80	0,29	Harada <i>et al.</i> (1996)
AnSBBR	Termofílica (55°C)	0,85-5,1	43-78	-	-	Ribas & Foresti (2010)
UASB	Termofílica (55°C)	20	72	-	0,22	Souza <i>et al.</i> (1992)
UASB	Termofílica (55°C)	0,7-5,5	41-72	-	-	Viana (2006)
Mistura completa (estágio único)	Termofílica (55°C)	3,5-14,5	65-77	88	-	Yeoh (1997)
Mistura completa (duplo estágio)	Termofílica (55°C)	4,6-20,0	63-73	84-89	-	Yeoh (1997)
<i>Mín-Máx</i>	<i>Mesofílica</i>	<i>1,7-33,9</i>	<i>44-88</i>	<i>67-96</i>	<i>0,01-0,39</i>	
<i>Mín-Máx</i>	<i>Termofílica</i>	<i>0,85-24</i>	<i>41-78</i>	<i>84-89</i>	<i>0,22-0,29</i>	

1. Remoção de DQO solúvel. 2. n.i.: não informado. 3. Considerando o volume da manta de lodo. 4. AnSBBR: reator contendo biomassa imobilizada operado em bateladas seqüenciais. 5. Análise do efluente filtrado. 6. RAHLF: reator anaeróbio horizontal de leito fixo

3.3 Biorreatores com membrana anaeróbios

3.3.1 Contextualização

Os biorreatores com membrana (BRM) são baseados na conjugação de um reator biológico e um módulo de membranas porosas de baixa pressão – microfiltração ou ultrafiltração. Devido ao volume reduzido ocupado pelos BRM, o seu uso favorece a descentralização do tratamento de efluentes e pode ser implantado em áreas urbanas. Os BRM aeróbios são mais amplamente utilizados, mas nos últimos anos têm se intensificado as pesquisas e aplicações dos biorreatores com membrana anaeróbios (BRMan). Estes últimos têm grande potencial de aplicação principalmente quando as condições de retenção da biomassa pelos métodos convencionais não podem ser alcançadas, e quando se deseja um efluente clarificado, livre de sólidos suspensos e desinfetado. Segundo Judd (2008) a aplicação da digestão anaeróbia é uma opção para reduzir a demanda energética em biorreatores com membrana, como resultado do não requerimento de energia para a aeração e da produção de metano, que é um gás com potencial energético.

3.3.2 O mercado de BRM

De acordo com um relatório técnico de pesquisa de mercado, intitulado *Membrane Bioreactors: Global Markets* realizado pela BCC Research (*Business Communications Company*), o mercado global de BRM foi avaliado em cerca de 337 milhões em 2010 e está crescendo a uma taxa anual de 13,2%, devendo chegar a US\$ 627 milhões em 2015 (Figura 3.3).

Este mercado está crescendo mais rápido do que o maior mercado de equipamentos para tratamento de efluentes e do que os demais tipos de processos de separação por membranas aplicados ao tratamento de efluentes. Neste mesmo relatório afirma-se que, no período previsto, o tratamento de esgotos domésticos continuará a ser a principal aplicação para os BRM, tanto em valor de mercado quanto em capacidade de tratamento, apresentando taxa de crescimento anual de 15,2% até 2015, com valor estimado em US\$ 216 milhões em 2010 e US\$ 439 milhões em 2015 (BCC RESEARCH, 2011).

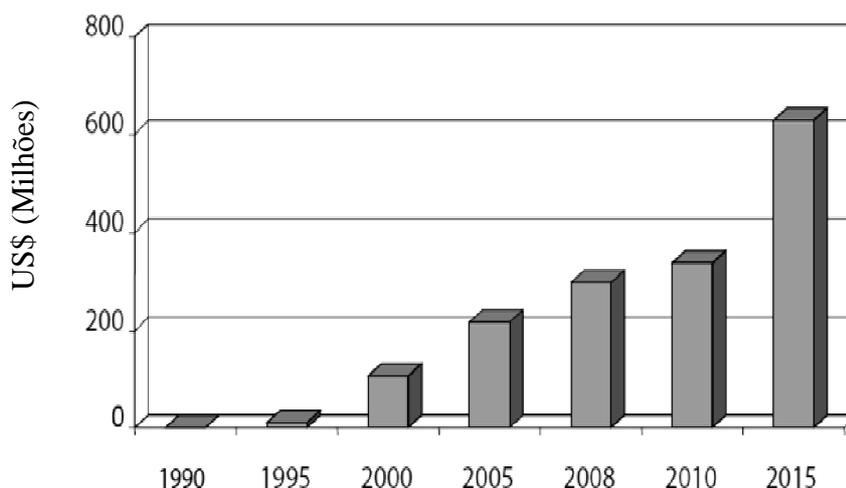


Figura 3.3 – Mercado global de BRM, 1990-2015. Fonte: BCC Research, 2011

Embora não foram encontrados dados na literatura referente ao mercado exclusivo de BRMan, talvez por esta ser uma tecnologia relativamente recente e que ainda requer mais estudos sobre a viabilidade técnica e econômica, algumas plantas em escala real encontram-se em funcionamento. Em 2008 uma equipe de profissionais do Imperial College, Anglian Water e Black & Veatch foram agraciados com o *Brian Mercer Award for Innovation* da *Royal Society* e receberam £250,000 pelas pesquisas realizadas com BRMan. Esta equipe em parceria com os fornecedores de membranas GE-Zenon, Asahi, Norit e Siemens-Memcor estão implantando plantas em escala real para avaliar o potencial de reciclagem de água, sustentabilidade energética e requerimento de área em sistemas utilizando BRMan para tratamento de efluentes (HALLSWORTH, 2008).

A companhia ADI-Systems Inc. fornece um sistema de tratamento de efluentes denominado *ADI-AnMBR*. A tecnologia utilizada é a mesma para os BRM aeróbios submersos da Kubota Corporation – módulos placa-e-quadro submersos – porém aplicada à digestão anaeróbia. Estudos em grande escala vêm sendo conduzidos desde a década de 90 e a partir do ano 2000 esta tecnologia também tem sido empregada em sistemas de BRMan em escala real. Segundo Kanai *et al.* (2010), somente com a tecnologia da Kubota existem quinze plantas de BRMan em escala industrial – quatorze no Japão e uma no Estados Unidos. A maior planta de BRMan está instalada na Ken's Food, em Massachusetts nos Estados Unidos, e encontra-se em funcionamento desde julho de 2008 (CHRISTIAN *et al.*, 2011).

A Biothane, pertencente à Veolia Water Solutions & Technologies, desenvolveu um sistema de BRMan externo pressurizado denominado *Biothane's Anaerobic MBR*, que desde 2007 é utilizado em uma indústria de laticínios no Texas, Estados Unidos, tendo sido expandida para escala real em 2009 (EWING, 2010).

3.3.3 BRMan para tratamento de efluentes: principais vantagens e desafios

Os mecanismos tradicionais de retenção de biomassa em reatores anaeróbios de alta taxa são por adesão (biofilme), floculação seguida de sedimentação, granulação e retenção intersticial (CHERNICHARO, 2007). No entanto, a retenção da biomassa por estes mecanismos depende de uma série de fatores, influenciados pelas características do efluente e pelas condições operacionais, os quais podem ser difíceis de controlar. Dessa forma, quando os mecanismos de agregação da biomassa não podem ser assegurados, a conjugação da digestão anaeróbia à filtração por membranas representa uma tecnologia bastante promissora (JEISON, 2007).

A retenção completa da biomassa e sólidos suspensos por membranas proporciona diversas vantagens aos BRMan em relação aos reatores anaeróbios convencionais. Primeiramente isso implica diretamente na melhoria da qualidade do efluente, em termos de turbidez, aspecto microbiológico, odor e concentração de matéria orgânica, sendo que os BRM são relativamente pouco sensíveis às variações de carga e vazão. A melhoria da qualidade do efluente também pode dispensar um pós-tratamento aeróbio e adequar o efluente para outros tipos de pós-tratamento, como sistemas de nanofiltração e osmose inversa, que visam à obtenção de efluentes com qualidade para reuso e/ou a recuperação de sais e nutrientes.

Segundo, o crescimento de microrganismos adaptados a condições diversas e/ou de lento crescimento é favorecido pela elevada idade do lodo, levando a uma maior remoção de compostos orgânicos recalcitrantes e retenção de microrganismos que podem ser chave para o tratamento de efluentes sob condições extremas. Especificamente em BRMan, a completa retenção de arqueias metanogênicas acetoclásticas é de grande interesse, uma vez que estas apresentam baixas taxas de crescimento e são responsáveis por cerca de 70% da produção de metano.

Além disso, o controle da idade do lodo independente do tempo de detenção hidráulica permite a redução da relação A/M (ou carga biológica) e menor produção de lodo excedente (JUDD, 2006). Esta última observação pode ser explicada pelo fato de que, sob condições

ótimas, a biomassa é mantida em um ambiente limitado em termos de disponibilidade de substrato, de forma que o catabolismo ocorre normalmente, mas o anabolismo da biomassa passa a ser restrito (GANDER *et al.*, 2000).

Outra aplicação promissora de BRMan é para reatores termofílicos. Segundo Quarmby & Foster (1995), as altas temperaturas reduzem a produção de polímeros extracelulares que contribuem para a agregação da biomassa e, dessa forma, em reatores termofílicos convencionais parte da biomassa pode ser perdida no efluente. Kanai *et al.* (2010) afirma que a utilização de BRMan termofílico propicia a concentração da biomassa de 3 a 5 vezes e, conseqüentemente, o volume do reator pode ser de 1/3 a 1/5 do convencional, sob condições termofílicas.

Apesar destas e outras vantagens que os BRM podem oferecer, a sua utilização deve levar em conta as limitações do sistema. Em comparação aos reatores anaeróbios de alta taxa com retenção da biomassa por granulação, como os reatores UASB e EGSB, os BRMan apresentam custos muito mais elevados, em função das membranas, demanda energética e maior complexidade. Adicionalmente, quando o tratamento anaeróbio é aplicado como pré-tratamento de um reator aeróbio, um efluente completamente livre de sólidos suspensos não é requerido (JEISON, 2007).

No que diz respeito à difusão da tecnologia de BRM, a incrustação da membrana é a principal desvantagem, uma vez que diminui a permeabilidade da membrana e aumenta os custos operacionais e de manutenção (CHANG *et al.*, 2002). Segundo Jeison (2007), o desafio para pesquisas futuras é encontrar as melhores condições operacionais para controlar a incrustação nas membranas, melhorando o desempenho da filtração e reduzindo as exigências de área de membrana, com o intuito de aumentar a viabilidade econômica da aplicação dos BRMan.

3.3.4 Configurações

3.3.4.1. Membranas e módulos de BRM

Membranas de microfiltração ou ultrafiltração são utilizadas em BRM e, segundo Stephenson *et al.* (2000) *apud* Jeison (2007), os poros destas membranas aplicadas para tratamento de efluentes podem variar de 0,02-0,5 µm. A separação ocorre por exclusão física e/ou separação mecânica. O transporte é fundamentalmente convectivo, ocorrendo através de seus poros, em

que a força motriz para que ocorra o transporte do líquido através da membrana é o gradiente de pressão.

Existem três configurações principais de módulos de membrana atualmente empregadas em BRM: (i) placa-e-quadro, (ii) fibra-oca e (iii) tubular. As configurações são baseadas na geometria planar ou cilíndrica (JUDD, 2006) (Figura 3.4).

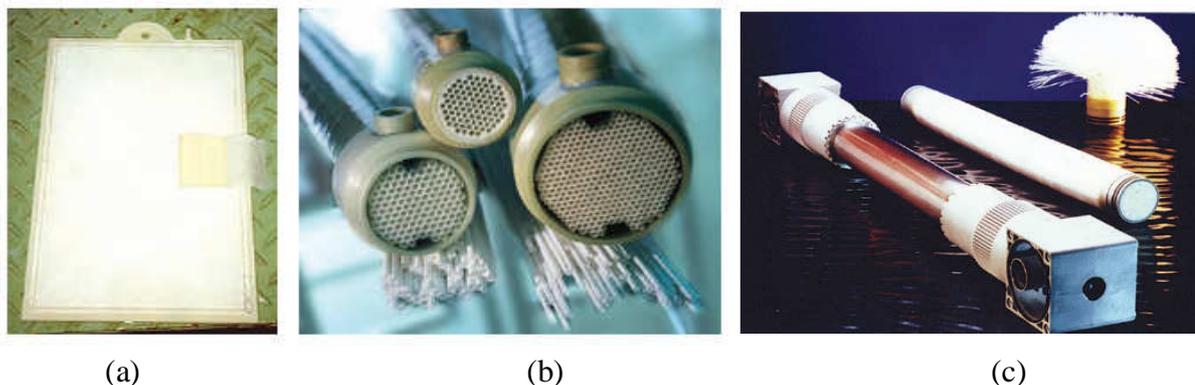


Figura 3.4 – Módulos de membrana: (a) placa-e-quadro (b) tubular (c) fibra-oca.

Fonte: JUDD, 2006.

Os módulos de fibras ocas apresentam como vantagens a compactação do sistema, por apresentarem densidades volumétricas (m^2/m^3) elevadas, possibilidade de fazer retrolavagem e custos relativamente baixos. Os módulos de placa-e-quadro e tubulares requerem maiores espaços (baixas densidades volumétricas), no entanto as condições de escoamento são melhores que nos módulos de fibra-oca. Uma desvantagem dos módulos de placa-e-quadro é a impossibilidade de fazer retrolavagem para a maioria das membranas comerciais e dos módulos tubulares é o custo operacional relativamente alto (JUDD, 2006).

3.3.4.2 Configurações de BRM

Basicamente os BRM podem ter duas configurações: (i) módulo submerso (Figura 3.5a) e (ii) módulo pressurizado (Figura 3.5b).

Os BRM com módulo submerso consistem na instalação do módulo de membrana dentro do tanque biológico. Alternativamente, o módulo pode ser submerso em um tanque externo ao tanque biológico e essa opção tem sido mais utilizada desde 2004 por permitir maior flexibilidade operacional (WEVER & BRANNOCK, 2008). Neste caso, a limpeza das membranas é facilitada, pois não é necessária a retirada do módulo de dentro do tanque

biológico. Os módulos de membrana submersos geralmente têm configuração de fibras-ocas ou placa-quadro (JUDD, 2006; MELIN *et al.*, 2006).

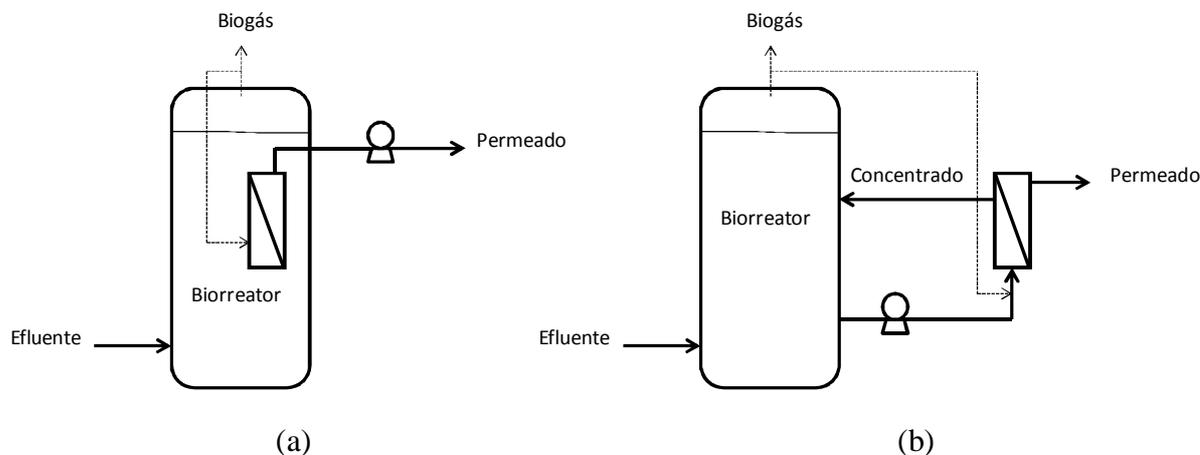


Figura 3.5 – Configuração de BRM anaeróbio: (a) submerso e (b) pressurizado

Os BRM que utilizam membranas submersas em reatores biológicos para rejeitar a biomassa, entre todas as configurações, são os mais amplamente empregados uma vez que demandam menor quantidade de energia (0,05-0,5 bar) e, portanto, tornaram-se a opção mais economicamente viável para aplicações em grande escala (JUDD, 2006). Em geral, o fluxo de permeado não atinge valores muito altos devido à pressão transmembrana ser limitada nesta configuração e ao fato de os mecanismos de limpeza não serem tão eficientes. Assim, geralmente são requeridas maiores áreas de membrana.

Módulos externos ao reator, em geral, têm configuração de placa-e-quadro ou tubular (JUDD, 2006), e consiste em uma recirculação ascendente, com velocidade tangencial, da suspensão do tanque biológico no módulo de membrana (WISNIEWSKI, 2007). Este tipo de configuração apresenta maior flexibilidade operacional e geralmente é possível atingir maiores fluxos de permeado (HABERT *et al.* 2003). No entanto, a aplicação de pressões mais elevadas pode implicar na maior incrustação da membrana e conseqüente queda no fluxo de permeado. Além disso, o custo energético é maior, pois a operação com módulos pressurizados requer energia para o bombeamento do líquido para o módulo de membrana de forma a garantir velocidades tangenciais que promovam o cisalhamento na superfície da membrana. De fato, Gander *et al.* (2000) estimam que em BRM aeróbios pressurizados a energia para o bombeamento é responsável por cerca de 60-80% da energia total consumida, e somente 20-40% para aeração.

Segundo Liao *et al.* (2006) *apud* Jeison (2007), a maioria dos estudos com BRMan têm sido conduzidos com módulo externo pressurizado. No entanto, os potenciais efeitos negativos da circulação do efluente através do módulo de membrana, bombas e válvulas devem ser considerados (JEISON, 2007). Isso porque as altas velocidades e forças de cisalhamento podem levar à lise celular e reduzir a concentração de biomassa no reator (CHOO & LEE, 1996b), e à ruptura de grânulos, o que poderia prejudicar as relações sintróficas dos microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia (BROCKMANN & SEYFRIED, 1997).

3.3.5 Parâmetros operacionais

Alguns parâmetros operacionais exclusivos de BRM ou que diferem em relação aos demais tipos de reatores biológicos são comentados nos itens seguintes.

3.3.5.1 Idade do lodo

A idade do lodo é dada pela razão entre a massa de sólidos no sistema pela massa de sólidos retirada do sistema por unidade de tempo, segundo a equação 3.13.

$$\theta_c = \frac{V \cdot X}{Q_w \cdot X_w + Q_e \cdot X_e} \quad (3.13)$$

Em que:

θ_c = idade do lodo;

V = volume do reator;

X = concentração de biomassa no reator;

Q_w = vazão de lodo excedente;

X_w = concentração de biomassa no lodo excedente;

Q_e = vazão de efluente;

X_e = concentração de biomassa no efluente.

Em BRM a concentração de biomassa no efluente (permeado) é virtualmente igual a zero. Ademais, a concentração de biomassa no reator é igual à concentração de biomassa no lodo excedente. Logo, a equação 3.13 pode ser simplificada pela equação 3.14:

$$\theta_c = \frac{V}{Q_w} \quad (3.14)$$

3.3.5.2 Fluxo, Permeabilidade e Resistência

A aplicabilidade de um BRM não depende apenas da eficiência de tratamento, mas também do desempenho da filtração. Informações sobre os valores de fluxo, permeabilidade e resistência, que são parâmetros diretamente interrelacionados, são importantes para o projeto e monitoramento de BRM. As unidades indicadas abaixo para estes parâmetros correspondem às unidades usuais encontradas na literatura, embora não sejam necessariamente do Sistema Internacional de Unidades.

O fluxo corresponde ao volume de permeado que passa através de uma unidade de área de membrana por unidade de tempo, conforme a equação 3.15.

$$J = \frac{Q}{A} \quad (3.15)$$

Em que:

J = fluxo (L.m⁻².h⁻¹)

Q = vazão (L/h)

A = área da membrana disponível para filtração (m²)

As características do material da membrana (por exemplo, membrana polimérica ou cerâmica, carga, hidrofobicidade, tamanho dos poros); a densidade de empacotamento (ou seja, área de membrana por unidade de volume no módulo); configuração do sistema (módulo pressurizado ou submerso), condições operacionais (pressão transmembrana, aeração, duração do período de relaxamento, intensidade e frequência da retrolavagem e velocidade tangencial no módulo) e características do líquido reacional (tamanho e propriedades das partículas do líquido) afetam o fluxo de permeado em um BRM (BÉRUBÉ *et al.*, 2006).

A permeabilidade, L_p , é a razão do fluxo pela pressão aplicada, e às vezes é corrigida pela influência da temperatura e viscosidade (JUDD, 2006). Como pode ser inferido pela equação 3.16, quanto maior a permeabilidade, menor pressão deve ser aplicada para um determinado fluxo.

$$L_p = \frac{J}{\Delta P} \quad (3.16)$$

Em que:

L_p : permeabilidade da membrana ($L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$)

ΔP = diferença de pressão através da membrana (bar)

A permeabilidade e a resistência são parâmetros inversamente proporcionais, em que a resistência é calculada segundo a equação 3.17.

$$R = \frac{\Delta P}{\mu J} = \frac{1}{\mu L_p} \quad (3.17)$$

Em que:

R = resistência (m^{-1})

L_p = permeabilidade ($m.s^{-1}.Pa^{-1}$)

μ = viscosidade dinâmica do permeado (Pa.s)

O fluxo de permeado (J) é afetado por vários tipos de resistência. Choo & Lee (1996b) propõem um modelo de resistências em série para estimar a porção de cada tipo de resistência em relação à resistência total, como descrito na equação 3.18.

$$R_t = R_m + R_p + R_{ef} + R_{if} \quad (3.18)$$

Em que:

R_t = resistência total

R_m = resistência intrínseca da membrana

R_p = resistência causada pela polarização de concentração

R_{ef} = resistência causada pela incrustação externa, formada por uma camada de torta depositada devido a interações físico-químicas de sólidos com a superfície da membrana

R_{if} = resistência causada pela incrustação interna devido à adsorção ou bloqueio de poros

Choo & Lee (1998) adicionam:

$$R_s = R_t - R_m = R_p + R_{ef} + R_{if} \quad (3.19)$$

$$R_{sa} = R_s - R_{if} = R_p + R_{ef} \quad (3.20)$$

Em que:

R_s = resistência causada pela interação da membrana com os sólidos e entre os sólidos - R_m

R_{sa} = resistência causada pela acumulação / deposição de sólidos justamente na superfície da membrana, representando a extensão da camada de torta durante a filtração

Os autores assumem que a R_p é experimentalmente definida como a porção da resistência removida por simples lavagem com água, enquanto a R_{ef} é a resistência removida por limpeza manual com auxílio de uma esponja na superfície da membrana (CHOO & LEE, 1996b; CHOO & LEE, 1998). Para o cálculo da resistência intrínseca da membrana (R_m), basta determinar a permeabilidade da membrana nova à passagem de água pura e calcular conforme a equação 3.16.

Em geral, os valores de resistência para BRM anaeróbios são muito mais elevados do que para BRM aeróbios, em grande parte devido às maiores cargas orgânicas aplicadas e à presença de elevadas concentrações de sólidos coloidais e precipitação inorgânica em sistemas anaeróbios (CHANG *et al.*, 2002).

3.3.6 Mecanismos causadores de incrustação em BRMan

A redução do fluxo de permeado ao longo da operação ocorre devido a problemas de polarização de concentração e o inevitável acúmulo de substâncias na superfície da membrana que ocasionam a sua incrustação (JUANG *et al.*, 2006). A incrustação das membranas é apontada como o principal fator limitante da difusão da tecnologia de BRM. O fenômeno da incrustação está diretamente relacionado às áreas de membrana requeridas, pressão de operação e necessidade de limpeza, impactando nos custos de instalação e de operação e vida útil das membranas.

Muitos mecanismos atuam na incrustação das membranas e apresentam diferentes causas e formas de controle. Como apresentado no item 3.3.4.2, com exceção da resistência intrínseca da membrana (R_m), as demais resistências à filtração são causadas pela interação de sólidos com a superfície da membrana e entre os sólidos. Segundo Choo & Lee (1996b), a incrustação da membrana em BRMan pode ser atribuída à adsorção de espécies orgânicas, à precipitação de espécies inorgânicas pouco solúveis e à adesão das células microbianas na superfície da membrana. Dependendo da forma de ocorrência destes fatores, os mecanismos causadores da incrustação podem ser classificados como adsorção e bloqueio de poros e formação de torta.

3.3.6.1 Adsorção e bloqueio de poros

A adsorção e o bloqueio de poros são os mecanismos responsáveis pela incrustação interna da membrana. A incrustação causada pela adsorção ou cristalização de sais na superfície da membrana é inevitável e ocorre mesmo na ausência de fluxo (JEISON, 2007). De acordo com Bacchin *et al.* (2006), a adsorção ocorre quando há atração entre a membrana e solutos ou partículas. Uma monocamada de partículas e solutos pode evoluir, causando uma resistência hidráulica adicional. De outra forma, o bloqueio dos poros ocorre durante a filtração, levando a uma redução no fluxo devido ao fechamento total ou parcial dos poros.

Segundo Bérubé *et al.* (2006), em BRMan, os poros maiores da membrana tendem a colmatar como resultado do bloqueio de poros por macrocolóides ou células, enquanto os poros menores são mais rapidamente colmatados por microcolóides, que podem ser adsorvidos na superfície interna dos poros.

Kang *et al.* (2002), comparando membranas tubulares inorgânica (zircônia) e orgânica (polipropileno) em BRMan alimentado com efluente de destilaria de etanol, observaram que na membrana inorgânica a estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) acumulou-se dentro dos poros da membrana, sendo a principal causa para a queda do fluxo de permeado. Para a membrana orgânica, no entanto, a formação de torta composta por biomassa e estruvita foi a principal responsável pela incrustação.

3.3.6.2 Formação de torta

Ao contrário da adsorção e bloqueio de poros, que é causada por materiais que têm tamanho comparável ou menor que os poros da membrana (i.e, solutos), a formação de torta ocorre devido à tendência de acumulação na superfície da membrana de materiais incrustantes de tamanhos muito maiores do que dos poros da membrana (MENG *et al.*, 2009). Jeison (2007) apresenta uma compilação de várias pesquisas que realizou com BRMan, em que diversas condições diferentes foram testadas – membrana polimérica *vs.* membrana cerâmica, módulo submerso *vs.* módulo externo pressurizado, condições mesofílicas *vs.* condições termofílicas – e em todas as situações a formação da torta foi indicada como o principal mecanismo responsável pela incrustação.

Em BRMan a formação de uma camada de torta ocorre principalmente pelo acúmulo de sólidos orgânicos e microrganismos sobre a superfície da membrana. Uma vez que os BRM

anaeróbios geralmente operam com elevada concentração de biomassa, a deposição de sólidos na superfície da membrana é uma das razões mais importantes para a redução de fluxo de permeado ou aumento da pressão em BRMan. Adicionalmente a deposição / precipitação de compostos inorgânicos, principalmente a estruvita, observada em alguns estudos com BRMan indicaram que estes podem reforçar a camada de torta aumentando a resistência pela incrustação externa (CHOO & LEE, 1996b; KANG *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2004).

Robles *et al.* (2011), estudando o efeito da concentração de sólidos na permeabilidade de um BRMan submerso com injeção de biogás, indicam que a permeabilidade manteve-se em valores relativamente altos (100 L/m².h.bar) até a concentração de 20 gST/L. Para concentrações de sólidos acima de 25 gST/L a taxa de incrustação devido à formação de torta aumentou subitamente, sendo que o efeito foi mais pronunciado sob fluxo de 13 L/m²h do que sob fluxo de 10 L/m²h. Jeison & van Lier (2006) observaram que a concentração de lodo teve uma maior influência na formação de torta em BRMan mesofílico do que em um BRMan termofílico. A menor formação de torta no BRMan termofílico foi atribuída à baixa capacidade de agregação da biomassa sob elevadas temperaturas.

Por outro lado, a torta atua como uma membrana dinâmica secundária, prevenindo a ocorrência de incrustação interna e reduzindo a influência das propriedades da membrana sobre o desempenho da filtração, uma vez que a superfície da membrana não está mais em contato direto com o líquido reacional (BERUBÉ *et al.*, 2006; JEISON & VAN LIER, 2007b). Além disso, essa membrana dinâmica pode contribuir para a maior remoção de contaminantes do efluente, através da retenção física ou maior biodegradação dos compostos na camada de torta.

3.3.7 Mecanismos para reduzir a incrustação

A incrustação em membranas de BRM é dependente das condições hidrodinâmicas, tipo de membrana e configuração do módulo e da presença de compostos de elevado peso molecular, que podem ser produzidos pelo metabolismo de microrganismos ou introduzidos no processo (MELIN *et al.* 2006).

Segundo Meng *et al.* (2009) a incrustação pode ser classificada como:

- Removível: removida por limpeza física, como retrolavagem e relaxamento;

- Irremovível: não removida por limpeza física, mas removida por limpeza química;
- Irreversível: não removida nem por limpeza física nem química.

A incrustação removível e irremovível geralmente é causada pela formação de torta e bloqueio de poros, respectivamente (MENG *et al.*, 2009). A incrustação irreversível é geralmente atribuída à deposição de partículas coloidais e adsorção de sólidos solúveis na superfície da membrana (WISNIEWSKI, 2007). O pré-tratamento de efluentes e/ou uma rotina periódica de limpeza deve ser incorporada na operação do sistema de membrana como uma medida preventiva contra a possibilidade de severa incrustação da membrana (LAUTENSCHLAGER *et al.* 2009). A seguir são discutidos brevemente os principais meios de redução da incrustação.

3.3.7.1 Relaxamento

O relaxamento consiste na interrupção periódica da filtração. O relaxamento favorece o transporte do material incrustado por difusão de volta ao líquido reacional sob um gradiente de concentração (JUDD, 2006). Esta tem sido uma estratégia adotada tanto para BRMan pressurizados (CHOO & LEE, 1996b) quanto para BRMan submersos (WEN *et al.*, 1999; ROBLES *et al.*, 2011).

A capacidade hidráulica do sistema é reduzida em função da frequência e do tempo de relaxamento. O fluxo líquido, i.e., a vazão total produzida dividida pela área da membrana, em sistemas operando com relaxamento pode ser calculado conforme a equação 3.21.

$$J_l = J_p \times \frac{t_F}{t_F + t_{RX}} \quad (3.21)$$

Em que:

J_l : fluxo líquido (L/m².h.bar)

J_p : fluxo de permeado (L/m².h.bar)

t_F : tempo de filtração (h)

t_{RX} : tempo de relaxamento (h)

No entanto, segundo Choo & Lee (1996b) e Chang *et al.* (2002), a interrupção periódica da pressão permite o transporte de volta do permeado devido à diferença de pressão osmótica, o que favorece o desprendimento da torta, mas pode afetar a produtividade líquida de permeado.

3.3.7.2 Retrolavagem

A retrolavagem consiste na reversão do fluxo de permeado por um curto intervalo de tempo, de poucos segundos até alguns minutos. A retrolavagem tem se mostrado efetiva principalmente para a remoção da torta (CHANG *et al.*, 2002; WU *et al.*, 2002, MENG *et al.*, 2009). Jeison & van Lier (2007a) observaram que a torta formada a curto prazo pode ser removida por ciclos de retrolavagem, mas que a formação da torta em longos períodos de operação, a qual eles denominaram de torta consolidada, requer uma limpeza física externa para ser removida.

O impacto da retrolavagem sobre a capacidade hidráulica do sistema é mais pronunciado do que o do relaxamento. Além da frequência e da duração, a vazão da retrolavagem também afeta a produtividade líquida, conforme a equação 3.22.

$$J_l = J_p \times \left\{ \frac{(t_F \times Q_F) - (t_{RL} \times Q_{RL})}{(t_F + t_{RL}) \times Q_F} \right\} \quad (3.22)$$

Em que:

t_{RL} : tempo de retrolavagem (h)

Q_F : vazão de filtração (L/h)

Q_{RL} : vazão de retrolavagem (L/h)

3.3.7.3 Limpeza química

Uma das formas de se controlar a incrustação da membrana é através da limpeza por agentes químicos. Soluções alcalinas são consideradas eficazes na remoção de incrustação orgânica, enquanto que soluções ácidas são consideradas eficazes para a remoção de incrustação inorgânica (LEE *et al.*, 2001).

A limpeza química pode ser classificada como limpeza de manutenção e limpeza de recuperação. A limpeza de manutenção é feita com maior frequência utilizando soluções menos concentradas, em geral de hipoclorito de sódio. A limpeza de recuperação é feita quando a incrustação é mais severa e a recuperação da permeabilidade não pode ser conseguida pela limpeza de manutenção. Neste caso são utilizadas soluções mais concentradas. Os impactos da frequência da limpeza química e da concentração da solução sobre a integridade e vida útil da membrana devem ser considerados antes da adoção de uma rotina de limpeza, principalmente em sistemas em escala real.

3.3.7.4 Injeção de biogás

Em BRM submersos aeróbios, a aeração do tanque biológico tem um papel fundamental para a redução da incrustação. Em BRMan, o próprio biogás produzido no tanque biológico pode ser recirculado para promover o cisalhamento na superfície da membrana. Esta tem sido uma estratégia utilizada para minimizar a incrustação em diversos BRMan submersos (LEE *et al.*, 2001; JEISON & VAN LIER 2006; JEISON & VAN LIER 2007a; CHRISTIAN *et al.*, 2010; GIMÉNEZ *et al.*, 2011) e também em BRMan pressurizados (JEISON *et al.*, 2008)

Apesar de a injeção com o biogás ser um importante parâmetro operacional para controlar a incrustação pela formação de torta, a sua utilização afeta os requisitos de energia para o sistema (JEISON & VAN LIER, 2006). Embora pouco relatado, outro ponto a ser investigado é o impacto da injeção de biogás sobre a atividade biológica, devido à reintrodução de gases que poderiam afetar a acetogênese (H₂), inibir os microrganismos metanogênicos (H₂S) e reduzir o pH do meio (CO₂). Gimenez *et al.* (2011) também apontam para uma possível maior perda de metano no efluente, em que a recirculação do biogás contribui para uma maior taxa de solubilização do metano no efluente.

3.3.7.5 Velocidade tangencial no módulo

Em BRM pressurizados, a turbulência pode ser aumentada pela velocidade tangencial no módulo. O aumento da velocidade promove o cisalhamento na superfície da membrana, reduzindo a deposição de sólidos. À medida que se aumenta a velocidade tangencial da alimentação, a espessura da região polarizada e o nível de polarização diminuem, resultando no aumento do fluxo do permeado.

O número de Reynolds (Re) é um parâmetro relacionado diretamente à velocidade tangencial e é utilizado para avaliar as condições hidrodinâmicas do escoamento. O número de Reynolds pode ser calculado pela seguinte equação:

$$Re = \frac{\rho \cdot v_{mód} \cdot d_u}{\mu} \quad (3.23)$$

Em que:

ρ : densidade do lodo

$v_{mód}$: velocidade tangencial do lodo no módulo = vazão de circulação pela área transversal de escoamento do módulo (m/s)

d_u = diâmetro útil do tubo (cm)

μ = viscosidade dinâmica do lodo

Choi *et al.* (2005) observaram que o fluxo aumentou linearmente com o aumento da velocidade tangencial em um BRM aeróbio de membranas de placa-e-quadro. Choo *et al.* (2000) *apud* Berubé *et al.* (2006) indicam que um platô foi alcançado com um número de Reynolds de aproximadamente 2000, em que nenhuma redução adicional na resistência pode ser conseguida pelo aumento da velocidade tangencial. Além disso, Jeison *et al.* (2009b) salientam que a magnitude da taxa de cisalhamento aplicada deve ser cuidadosamente determinada uma vez que afeta as propriedades do lodo, pela redução do tamanho médio das partículas, o que por sua vez pode levar a uma redução no fluxo.

3.3.8 Fluxo crítico

O fluxo crítico para microfiltração foi originalmente proposto baseado na hipótese de que durante o *start-up* existe um fluxo abaixo do qual a diminuição do fluxo com o tempo não ocorre; acima do qual a incrustação é observada. Este fluxo é o fluxo crítico e o seu valor depende das hidrodinâmica e, provavelmente, outras variáveis (FIELD *et al.* 1995). Isso não quer dizer que abaixo do fluxo crítico não ocorra incrustação, mas sim que a incrustação não é observada, uma vez que nestas condições há um balanço entre as forças transportando partículas e colóides para a superfície da membrana (forças convectivas) e forças transportando as partículas de volta para o meio reacional (cisalhamento, difusão) (LE GOUELLEC *et al.*, 2007).

Diferentes métodos têm sido empregados para a determinação do fluxo crítico, tais como a observação do fluxo sob valores de pressões pré-fixados (FIELD *et al.*, 1995; GÉLANGUIZIOU *et al.*, 1999) e a observação da pressão sob valores de fluxo pré-fixados (LECLECH *et al.*, 2003). Por estes métodos o fluxo crítico pode ser determinado pelo perfil fluxo *vs.* pressão, em que o fluxo crítico é definido como o fluxo sobre o qual a relação entre o fluxo e a pressão torna-se não linear. Outra forma é pela observação do comportamento da pressão ou do fluxo *vs.* tempo, em que se o fluxo crítico é determinado a partir do ponto em que ocorre a redução do fluxo com o tempo sob determinada pressão, ou em que a pressão deve ser aumentada após certo período de tempo para manter o fluxo. Outros métodos para a determinação do fluxo crítico citados por Bachin *et al.* (2006) são através do balanço de massa, determinação da taxa de incrustação e observação direta da membrana.

No entanto, as características da alimentação e do lodo são bastante complexas e sofrem mudanças com o passar do tempo. Assim, o fluxo crítico pode parecer constante em um curto intervalo de tempo, mas em um tempo maior, de dias a semanas, não é. Sob estas condições, o conceito de fluxo sustentável ganha maior importância, o qual se refere a um fluxo que permite a operação a longo prazo, com níveis de incrustação toleráveis (BACCHIN *et al.*, 2006).

3.3.9 Aplicação dos BRMan para o tratamento de efluentes de destilaria

Segundo Christian & Grant (2010) a tecnologia de BRMan pode ser utilizada para tratar quaisquer efluentes passíveis de tratamento anaeróbio, mas tem um maior potencial de aplicação para o tratamento de efluentes concentrados, incluindo efluentes de destilaria, de indústria alimentícia e de indústria química.

A fabricante de membranas Kubota desenvolveu um BRMan denominado *Kubota's submerged anaerobic membrane biological reactor* (KSAMBR). Este sistema foi desenvolvido na última década no Japão e aplicado com sucesso no tratamento de efluentes das indústrias de alimentos e de bebidas. No estudo apresentado por Kanai *et al.* (2010) o KSAMBR foi utilizado em cinco plantas em escala real de tratamento da vinhoto gerado na produção de Shochu (bebida destilada proveniente da fermentação da batata doce, arroz cevada e outros grãos ricos em amido). O sistema foi operado em temperaturas termofílicas e as membranas eram submersas em um tanque externo ao tanque biológico. As eficiências de remoção de DQO foram de 75 a 92%, sendo que a DQO inicial do efluente era de 101275 mg/kg, sob cargas de 10 a 15 gDQL/L.d. A energia média recuperada a partir da digestão anaeróbia no KSAMBR foi de 12 GJ/d, e foi utilizada na produção de vapor. Os autores afirmam que a energia recuperada foi bem superior a demanda para o consumo de eletricidade e aquecimento do BRMan, proporcionando uma economia real de energia para a indústria. Grant & Christian (2010) relatam que esta mesma concepção de BRMan foi testada em escala piloto para o tratamento de vinhoto gerado em uma indústria de tequila. As eficiências de remoção de DQO e DBO foram de 95 e 99%, respectivamente.

Dunaev *et al.* (2010) apresentam resultados da operação de uma planta piloto de 12 m³ de BRMan tratando o vinhoto gerado na produção de etanol a partir do milho. Neste caso foi utilizado um módulo de membranas pressurizado. O sistema apresentou excelente remoção de DQO – acima de 98,5% – sob cargas de 6 a 8 gDQO/L.d. O fluxo foi mantido entre 4-6

L/m²h, com concentração de lodo equivalente a 22-26 gSS/L, utilizando relaxamento como medida para minimizar a incrustação.

Além dos estudos descritos acima, poucos artigos foram encontrados na literatura abrangendo o tratamento de efluente de destilaria em BRMan (CHOO & LEE, 1996b; KANG *et al.*, 2002). Estes estudos deram maior enfoque aos aspectos relativos à filtração e, em relação ao tratamento em si, Choo & Lee (1996b) e Kang *et al.* (2002) relatam desempenhos semelhantes, em que obtiveram eficiência de remoção de 97% e 90-95% sob carga orgânica de 2,06 e 3-3,5 gDQO/L, respectivamente, sendo ambos os sistemas constituídos de BRMan pressurizados termofílicos.

3.3.10 BRMan de duplo estágio

As principais considerações acerca do tratamento anaeróbico de duplo estágio – reator acidogênico seguido por reator metanogênico – foram abordadas no item 3.2.4. A conjugação do tratamento anaeróbico de duplo estágio à filtração por membranas é uma configuração pouco estudada, mas que apresenta argumentos teóricos e alguns resultados práticos a favor de sua aplicação.

Jeison & van Lier (2007b) estudaram o efeito do grau de acidificação do efluente em BRMan submersos sob condições termofílicas (55°C). Dois BRMan operados em paralelo foram alimentados com efluente acidificado, constituído de uma mistura de AGV, e efluente parcialmente acidificado, constituído de uma mistura de 50% glicose e 50% AGV, expressos em DQO. Os autores observaram que o grau de acidificação do efluente afetou significativamente as propriedades físicas do lodo dos BRMan alimentados com o efluente acidificado e parcialmente acidificado, que apresentaram viscosidade de 0,013 e 0,023 Pa.s, e valores de fluxo crítico de 7 e 3 L/m²h, respectivamente. Neste mesmo estudo foi constatado que a fração sobrenadante do lodo do BRMan alimentado com o efluente parcialmente acidificado, surpreendentemente, foi a principal responsável pelos baixos valores de fluxo crítico e alta resistência específica da torta.

Observações semelhantes às descritas acima foram observadas em estudos subsequentes com BRMan termofílicos pressurizados (JEISON *et al.* 2009a; 2009b). A alimentação do BRMan pressurizado com efluente acidificado (mistura de AGV) proporcionou valores de fluxo crítico praticamente o dobro em relação ao BRMan pressurizado alimentado com efluente não

acidificado (40% gelatina, 40% amido e 20% etanol). Foi verificada que a alimentação do BRMan com o efluente não acidificado induziu maior crescimento da biomassa e maior produção de SMP em relação ao BRM alimentado com o efluente acidificado (JEISON *et al.*, 2009b). Assim como no estudo anterior utilizando BRMan submersos (JEISON & VAN LIER, 2007b), as análises da reologia e fluxo crítico das frações do lodo indicaram que a fração sobrenadante determinou o comportamento do lodo do BRMan alimentado com efluente não acidificado (JEISON *et al.*, 2009a,b). Imagens de microscopia óptica mostraram que no sobrenadante havia a presença abundante de bactérias, provavelmente acidogênicas. A partir dessas imagens e testes de atividade metanogênica específica (AME) e atividade acidogênica específica (AAE) os autores concluem que o crescimento da biomassa acidogênica suspensa foi responsável, em parte, pela viscosidade do lodo e maior quantidade relativa de partículas de menores dimensões, o que afetou negativamente o desempenho da filtração (JEISON *et al.*, 2009a,b)

Apoiando-se nos resultados dos estudos descritos acima, supõe-se que em um sistema de tratamento anaeróbio de duplo estágio, o lodo do reator acidogênico exibiria propriedades semelhantes às do lodo dos BRMan alimentados com efluente parcialmente ou não acidificado, enquanto que o lodo do reator metanogênico seria comparável ao lodo dos BRMan alimentados com efluente acidificado. Partindo deste pressuposto, a ocorrência da acidogênese em uma etapa anterior favoreceria o desempenho da filtração no reator metanogênico, no caso de este ser conjugado a um módulo de membranas.

Saddoud *et al.* (2007) e Saddoud & Sayadi (2007) aplicaram esta configuração de sistema – reator acidogênico seguido de BRM metanogênico – para o tratamento de efluentes concentrados. No estudo descrito por Saddoud *et al.* (2007) tratando efluentes de laticínios, inicialmente o sistema era constituído de reatores de mistura completa acidogênico e metanogênico (37°C), seguidos por um decantador secundário, em que o lodo sedimentado no decantador era retornado ao reator metanogênico. O sistema apresentou eficiências de remoção de DQO e DBO de 79% e 83% respectivamente. Após um período de 26 dias, um módulo pressurizado de membrana cerâmica foi conjugado ao reator metanogênico. O aumento da retenção dos sólidos pela membrana contribuiu para uma melhoria na qualidade do efluente final, em que o sistema atingiu eficiência de remoção de DQO e DBO de 98,5% e 99 respectivamente, sob cargas de até 19,8 gDQO/L.d. O sistema operou com fluxo de até 139 L/m²h, aplicando-se uma pressão de 1,75 bar e velocidade tangencial de 5 m/s.

Saddoud & Sayadi (2007) descrevem o tratamento de efluente de matadouro por meio de BRMan a 37°C. Até o 110º dia de operação o sistema consistia em um BRMan pressurizado de estágio único. Nesta primeira etapa a carga aplicada foi aumentada de 4,4 até 8,2 gDQO/L.d. Sob a maior carga aplicada a eficiência de remoção de DQO foi de 94% e rendimento de metano equivalente a 0,2 LCH₄/gDQO_{s,removida}. Entre o 118º e o 131º dia de operação a acidogênese ocorreu em um filtro acidogênico precedente ao BRMan metanogênico. O BRMan de duplo estágio foi operado sob carga média de 12,7 kg DQO/L.d, apresentando eficiência de remoção de 98,75% e rendimento de metano equivalente a 0,32 LCH₄/gDQO_{s,removida}. O tratamento em duplo estágio proporcionou um aumento no fluxo atingível médio de 2,22 L/m²h no BRMan de estágio único para 2,45 L/m²h no BRMan de duplo estágio, com pressão de 1 bar e velocidade de 3 m/s.

Nota-se que, apesar da similaridade dos sistemas, o fluxo relatado por Saddoud *et al.* (2007) foi bem superior ao relatado por Saddoud & Sayadi (2007). Diversos fatores podem ter afetado o fluxo, como a natureza do efluente, que por sua vez pode afetar as propriedades do lodo, a velocidade tangencial, taxa de acifiação obtida no reator acidogênico, características da membrana, entre outros. Ademais, apesar dos bons resultados mostrados nestes estudos em termos de remoção de matéria orgânica e carga aplicada, há poucas informações sobre os mecanismos determinantes do fluxo.

Giménez *et al.* (2011) apresentaram os resultados de uma planta piloto tratando efluente doméstico. A planta consistia de um reator acidogênico (1,3 m³) e dois reatores metanogênicos (0,8 m³ cada), sendo que nestes últimos foram utilizadas membranas de fibra-oça submersas. No primeiro reator o pH foi mantido entre 5,5 e 6,5 e o efluente acidificado era bombeado para os reatores metanogênicos. Nestes últimos, parte do biogás era recirculado para o provimento do cisalhamento na superfície da membrana (0,23 Nm³/m².h). A operação com fluxos de 10 L/m².h e concentração de sólidos de 22 gST/L, o qual os autores consideram como uma condição sub-crítica, permitiu a operação com pressões abaixo de 0,1 bar. Nenhuma incrustação irreversível foi observada. A eficiência média de remoção de DQO foi bastante satisfatória (87%), com TDH de 20 a 6 horas, o que corresponde a cargas de 0,5 a 1,8 gDQO/L.d.

Verifica-se que há poucas informações disponíveis sobre o tratamento de efluentes pela configuração compreendida por um reator acidogênico seguido por um BRM metanogênico.

Dessa forma, o presente estudo visa contribuir para o desenvolvimento desta tecnologia por meio de informações compreendendo aspectos relacionados ao tratamento biológico de duplo estágio, assim como a investigação dos fatores relacionados à incrustação das membranas.

4 METODOLOGIA

4.1 Caracterização da composição do vinhoto

4.1.1 Amostragem e armazenamento

As amostras de vinhoto foram provenientes da Usina Destilaria Malosso, empresa constituída pelos Irmãos Malosso Ltda, localizada na cidade de Itápolis, SP. A Usina tem capacidade de moer até 800 mil toneladas de cana por safra. Somente o caldo de cana-de-açúcar é utilizado para a produção de etanol. Dos cerca de quatro mil hectares de cana cultivados, mais de mil e seiscentos são irrigados com o vinhoto produzido na usina, através de sistema de fertirrigação, sendo que o vinhoto é armazenado em lagoa revestida com lona impermeabilizante.

Ao todo, foram recebidas cinco amostras de lotes diferentes de julho/2010 (Am1), novembro/2010 (Am2), dezembro/2010 (Am3), setembro/2011 (Am4) e novembro/2011 (Am5). As amostras de vinhoto foram mantidas refrigeradas a 4°C em câmara fria.

4.1.2 Caracterização físico-química convencional

Os seguintes parâmetros físico-químicos e as respectivas metodologias empregadas para a caracterização do vinhoto são listados a seguir:

- Série sólidos: método gravimétrico (APHA, 2005);
- DQO: método titulométrico (APHA, 2005);
- DBO: método titulométrico (APHA, 2005);
- Índice de fenóis: método colorimétrico (APHA, 2005);
- Fósforo total: método colorimétrico (APHA, 2005);
- Nitrogênio amoniacal: método titulométrico (APHA, 2005);
- pH: método potenciométrico, pHmetro digital (Qualxtron QX 1500);
- Cor real: método colorimétrico, medição da absorbância a 420 nm do efluente filtrado (0,45µm) em espectrofotômetro (Hach DR2800);
- Turbidez: método turbidimétrico, turbidímetro digital (Hach 2100AN);
- Condutividade elétrica: método potenciométrico, condutivímetro digital (Hach);

- COT, NT: método instrumental, medição no aparelho TOC-analyser (Shimadzu, TOC-V CPN e TNM-1) das amostras previamente filtradas em membrana de 0,45µm;
- Ânions: análise de Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, F⁻, NO₃⁻, NO₂⁻ por método cromatográfico, cromatógrafo iônico Dionex, ICS-1000 equipado com coluna AS-22;
- Cátions: análise de K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ e Na⁺ por espectrofotometria de absorção atômica.

4.1.3 Caracterização da natureza bioquímica da matéria orgânica

Foram analisadas as concentrações de carboidratos, proteínas totais e solúveis e ácidos graxos voláteis totais (AGV). As análises de carboidratos foram realizadas pelo método do fenol e ácido sulfúrico proposto por Dubois *et al.* (1956). A adição dos reagentes fenol e ácido sulfúrico nas amostras contendo carboidratos resulta em uma coloração alaranjada, que é quantificada pela absorbância a 488 nm em espectrofotômetro (Hach DR2800). A concentração de carboidratos presentes nas amostras foi determinada através de uma curva de calibração previamente construída utilizando glicose como padrão.

As análises de proteína foram realizadas empregando-se o método de Lowry (LOWRY *et al.*, 1951). O método se baseia na reação do cobre com proteínas em meio alcalino e pela posterior redução do reagente de fosfomolibdato-fosfotungstenato no reagente de Folin-Ciocalteu. Quando o reagente Folin-Ciocalteu é adicionado à amostra contendo proteínas e previamente tratada com o cobre, ocorre a redução do reagente, resultando em uma cor intensa, que é quantificada pela absorbância a 550 ou 750 nm em espectrofotômetro (Hach DR2800). A concentração de proteínas nas amostras foi determinada através de uma curva de calibração previamente construída utilizando a albumina de soro bovina (BSA) como padrão.

A concentração total de AGV foi determinada segundo o método proposto por DiLallo & Albertson (1961). Inicialmente titula-se 50 mL da amostra com solução de H₂SO₄ até o pH 3,5-3,3. Neste pH as espécies carbônicas estão principalmente presentes na forma de dióxido de carbono (CO₂). Dessa forma a retirada da alcalinidade bicarbonato é feita por meio da fervura das amostras por três minutos. Em seguida as amostras são resfriadas em banho de gelo até a temperatura ambiente. Prossegue-se a análise com titulação com solução de NaOH anotando-se o volume gasto para titular entre o pH 4 e pH 7. O cálculo da alcalinidade a ácidos voláteis (AAV) é feito conforme a equação 4.1.

$$AAV_D \text{ (mgCaCO}_3\text{/L)} = \frac{\text{Vol.total NaOH}_{pH\ 4\ a\ 7} \times N\text{NaOH} \times 50000}{\text{Vol.amostra}} \quad (4.1)$$

Em que:

AAV_D = alcalinidade a ácidos voláteis determinada pelo método DiLallo

DiLallo & Albertson (1961) indicam um fator de conversão da alcalinidade a ácidos voláteis em concentração de AGV, expressa em mgHAc/L, sendo este fator igual a 1 quando $AAV < 180$ mg CaCO₃/L e 1,5 quando $AAV > 180$ mgCaCO₃/L.

4.2 Estudo da degradação biológica em condições aeróbias e anaeróbias

Duas amostras de vinhoto – Am1 e Am2 – foram submetidas a testes de biodegradabilidade e DQO inerte em condições aeróbias e anaeróbias. As concentrações de carboidratos, proteínas e AGV foram determinadas periodicamente. A metodologia dos testes é descrita a seguir.

4.2.1 Biodegradabilidade e DQO inerte

A determinação da biodegradabilidade aeróbia foi realizada segundo o método de Zahn-Wellens/EMPA Test (OECD 302 B, 1992). Para cada teste, um total de quatro reatores de 2 L foram inoculados com lodo do sistema de lodos ativados da Estação de Tratamento de Esgoto Arrudas (Belo Horizonte, MG) em uma concentração inicial de 100 mgSSV/L. Foram adicionados nutrientes conforme o teste de DBO (APHA, 2005). Os reatores foram alimentados com vinhoto filtrado (0,45µm) e vinhoto bruto em uma concentração inicial de aproximadamente 1000 mgDQO/L. Um reator foi utilizado como controle, onde nenhum substrato orgânico foi adicionado.

A determinação da DQO inerte foi feita conforme proposto por Germirli *et al.* (1991). Com o intuito de diferenciar a DQO solúvel inerte proveniente do efluente dos produtos solúveis microbianos residuais, paralelamente aos reatores alimentados com o efluente, um reator alimentado com glicose na mesma concentração inicial (aproximadamente 1000 mgDQO/L) foi monitorado. No início dos testes, o pH dos reatores foi ajustado para a neutralidade com solução de NaOH 6N e durante todo o experimento estes foram mantidos sob aeração.

Para a determinação da biodegradabilidade anaeróbia e DQO inerte anaeróbia adaptou-se os métodos de Zahn-Wellens/EMPA Test (OECD, 1992) e Germirli *et al.* (1991),

respectivamente, para as condições anaeróbias. Para isso, quatro reatores de dois litros foram inoculados com lodo proveniente de reatores UASB do Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento UFMG/COPASA (CePTS) na concentração de 100 mgSSV/L. Adicionou-se uma solução de macro e micronutrientes conforme descrito para os ensaios de determinação da atividade metanogênica específica (AME) por Souza *et al.* (2005) *apud* Chernicharo (2007). Assim como para as condições aeróbias, dois reatores foram alimentados com vinhoto filtrado (0,45µm) e vinhoto bruto e um reator foi alimentado com glicose, todos na concentração inicial de substrato de aproximadamente 1000 mgDQO/L, e um reator, que não recebeu nenhum substrato orgânico, foi utilizado como controle para a quantificação da DQO solúvel proveniente do inóculo de lodo. No início dos testes, o pH dos reatores foi ajustado para a neutralidade com solução de NaOH 6N e estes foram mantidos sob agitação magnética.

Todos os reatores foram monitorados até a atividade biológica ter sido dada como encerrada, considerada quando a DQO solúvel permaneceu aproximadamente constante por um intervalo superior a 96 horas.

O percentual de biodegradabilidade do efluente foi calculado conforme a equação 4.2.

$$Biodegradabilidade (\%) = \left(1 - \frac{S_{RV} - S_{RC}}{S_{IV} - S_{IC}} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

Em que:

S_{RV} = DQO residual do reator alimentado com o efluente (mg/L)

S_{RC} = DQO residual do reator controle (mg/L)

S_{IV} = DQO inicial do reator alimentado com o efluente (mg/L)

S_{IC} = DQO inicial do reator controle (mg/L)

Partindo do pressuposto de que a glicose é 100% biodegradada, a DQO inerte do efluente pode ser estimada como a diferença entre a concentração de DQO residual dos reatores alimentados com o efluente e a dos reatores alimentados com glicose (equação 4.3).

$$DQO\ inerte(\%) = \frac{(S_{RV} - S_{RG}) \times F}{S_0} \times 100 \quad (4.3)$$

Em que:

S_{RG} = DQO residual do reator alimentado com glicose (mg/L)

F = fator de diluição

S₀ = DQO do efluente (mg/L)

4.2.2 Caracterização da DQO solúvel nos ensaios de biodegradabilidade e DQO inerte

Semanalmente os compostos presentes nos reatores foram classificados em termos de carboidratos pelo método de Dubois *et al.* (1956), proteínas pelo método de Lowry *et al.* (1951) e AGV (ácidos fórmico, acético, propiônico, isobutírico, butírico, isovalérico e valérico). Os AGV foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC Autosampler serie 200, Perkin Elmer), sendo o volume de injeção de 20 µL, a fase móvel (0,01 mol.L⁻¹ H₂SO₄) mantida a 0,9 mL.min⁻¹, à temperatura ambiente e usando detector UV-visível no comprimento de onda de 210 nm.

As concentrações de carboidratos, proteínas e AGV identificados pela cromatografia foram convertidas em DQO a partir dos coeficientes estequiométricos das reações de oxi-redução (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – DQO teórica de carboidratos, proteínas e AGV

Substância	Reação	DQO (g/g)	Eq.
Carboidratos ¹	$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$	1,07	4.4
Proteínas ²	$C_{14}H_{12}O_7N_2 + 12O_2 \rightarrow 14CO_2 + 3H_2O + 2NH_4^+$	1,20	4.5
Formiato	$HCOO^- + 0,5O_2 + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$	0,36	4.6
Acetato	$CH_3COO^- + 2O_2 + H^+ \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	1,08	4.7
Propionato	$CH_3CH_2COO^- + 3,5O_2 + H^+ \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$	1,53	4.8
Butirato e isobutirato	$CH_3CH_2CH_2COO^- + 5O_2 + H^+ \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O$	1,84	4.9
Valerato e isovalerato	$CH_3CH_2CH_2CH_2COO^- + 6,5O_2 + H^+ \rightarrow 5CO_2 + 5H_2O$	2,06	4.10

1. Considerando a glicose como representativa dos carboidratos. 2. Baseada na conversão teórica proposta por Henze *et al.* (2002)

4.3 Ensaios preliminares

Foram feitos testes preliminares em reatores de escala de bancada com alimentação em batelada. Seis reatores de 2 litros – dois acidogênicos e quatro metanogênicos – foram inoculados com lodo de reatores UASB do Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento (CePTS) UFMG/Copasa em uma concentração inicial de 18 gSSV.L⁻¹. O volume de reação dos reatores acidogênico e metanogênico era de 0,36 e 0,18 litros, respectivamente.

Os reatores acidogênicos, denominados como RA1 e RA2, foram alimentados com vinhoto bruto (Am2) no pH original e neutralizado com NaOH 6N, respectivamente. Ambos foram mantidos à temperatura ambiente sem agitação. Cada reator metanogênico era alimentado com metade do volume do efluente acidificado proveniente dos reatores acidogênicos. Os reatores metanogênicos denominados RM3 e RM4 eram alimentados com o efluente do RA1 no pH original e neutralizado, respectivamente, e foram mantidos à temperatura ambiente sem agitação. Os reatores metanogênicos denominados RM5 e RM6 eram alimentados com o efluente do RA2 neutralizado. O RM5 foi mantido à temperatura de 37°C, através do fornecimento de calor pelo sistema de aquecimento de um agitador magnético, e sem agitação. Já o RM6 foi mantido à temperatura ambiente sob agitação magnética (Tabela 4.2).

Ao final do experimento foi medida a filtrabilidade do sobrenadante do líquido reacional do reator acidogênico RA1 e do reator metanogênico RM3.

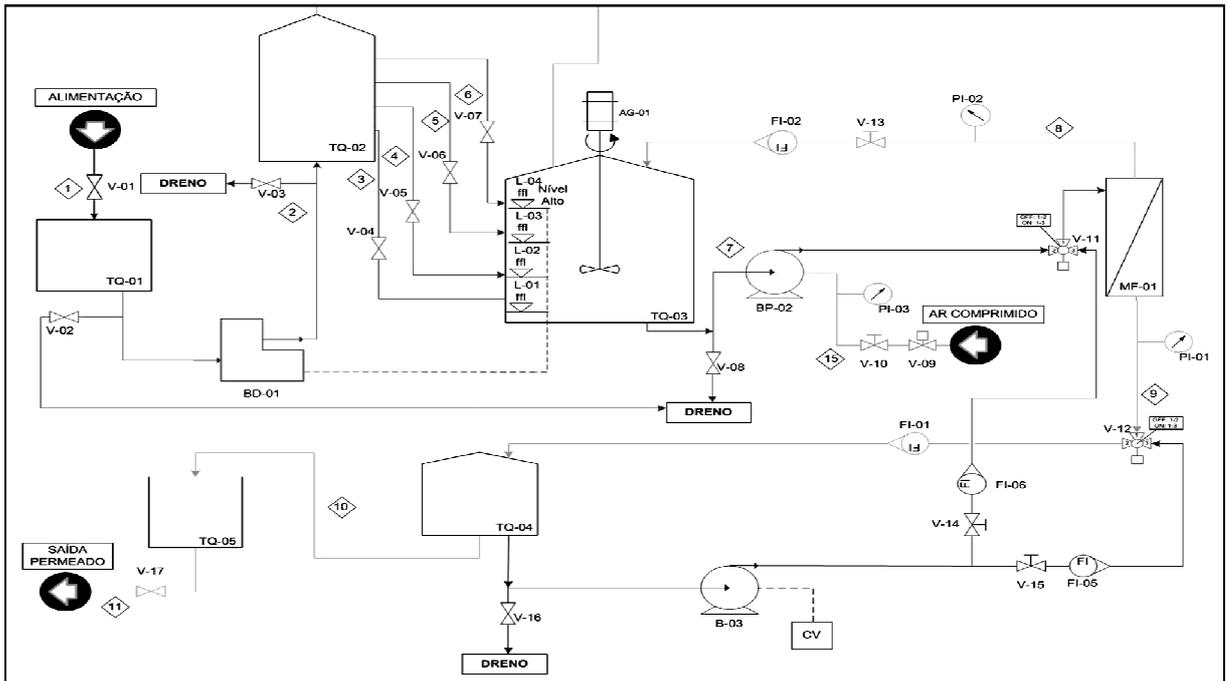
Tabela 4.2 – Condições ambientais para os testes preliminares

Reator	Alimentação	Neutralização da alimentação (S/N*)	Aquecimento a 37°C (S/N)	Agitação magnética (S/N)
RA1	Vinhoto bruto	N	N	N
RA2	Vinhoto bruto	S	N	N
RM3	Efluente RA1	N	N	N
RM4	Efluente RA1	S	N	N
RM5	Efluente RA2	S	S	N
RM6	Efluente RA2	S	N	S

*S = Sim e N = Não

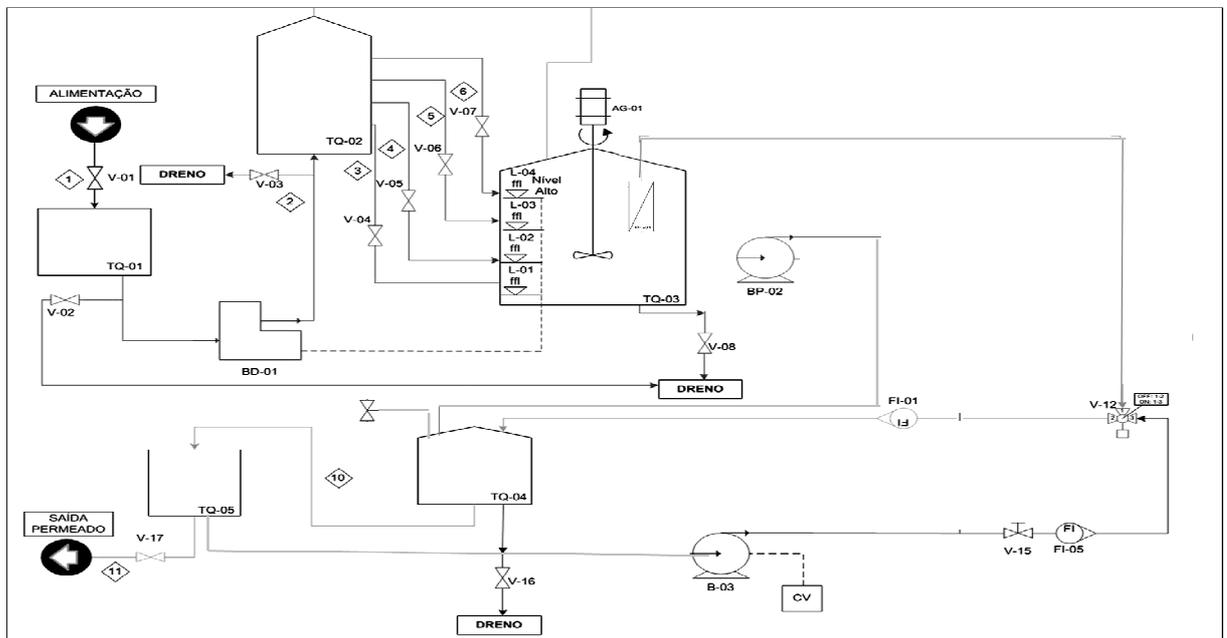
4.4. Aparato experimental

O sistema de tratamento desenvolvido consiste de dois reatores anaeróbios em série, com o objetivo de que no primeiro predomine as reações acidogênicas e no segundo as reações metanogênicas. Dessa forma, os reatores foram denominados como reator acidogênico (RA) e reator metanogênico (RM), respectivamente. O segundo reator é acoplado a um módulo de membranas de microfiltração, configurando-se assim como um biorreator com membrana. Duas configurações foram testadas: (i) módulo de membranas pressurizado (Figura 4.1) e (ii) módulo de membranas submerso (Figura 4.2). O aparato experimental foi montado pela Pam-Membranas Seletivas Ltda.



TQ-01: tanque alimentação, BO-01: bomba para alimentação do reator acidogênico, TQ-02: reator acidogênico, L-01, L-02, L-03, L-04: bóias para controle de nível, TQ-03: reator metanogênico, BP-02: bomba ar comprimido para alimentação do módulo de membrana, MF-01: módulo de membranas, V-12: válvula de três vias, FI-01: rotâmetro da vazão de permeado, TQ-04: tanque de permeado, B-03: bomba da retrolavagem, FI-05: : rotâmetro da vazão de retrolavagem, TQ-05: tanque de permeado

Figura 4.1 – Desenho esquemático do BRM com módulo pressurizado



TQ-01: tanque alimentação, BO-01: bomba para alimentação do reator acidogênico, TQ-02: reator acidogênico, L-01, L-02, L-03, L-04: bóias para controle de nível, TQ-03: reator metanogênico, MF-01: módulo de membranas, V-12: válvula de três vias, FI-01: rotâmetro da vazão de permeado, TQ-04: tanque de vácuo e de permeado, BP-02: bomba de vácuo, B-03: bomba da retrolavagem, FI-05: rotâmetro da vazão de retrolavagem, TQ-05: tanque de armazenamento do permeado

Figura 4.2 – Desenho esquemático do BRM com módulo submerso

4.4.1 Reator acidogênico

O reator acidogênico foi construído de acrílico, apresenta diâmetro externo e interno de 150 mm e 140 mm, respectivamente, e altura total e útil de 872 mm e 712 mm, respectivamente. A alimentação se dá no fundo do reator, de forma que o efluente siga um fluxo ascendente. O reator foi construído de forma a permitir a operação em quatro níveis diferentes, com o objetivo de permitir o controle do TDH também pelo volume útil do reator. Isso é feito através da abertura e fechamento de válvulas situadas nas quatro saídas laterais, por onde o efluente passa para o reator metanogênico por gravidade.

4.4.2 Reator metanogênico

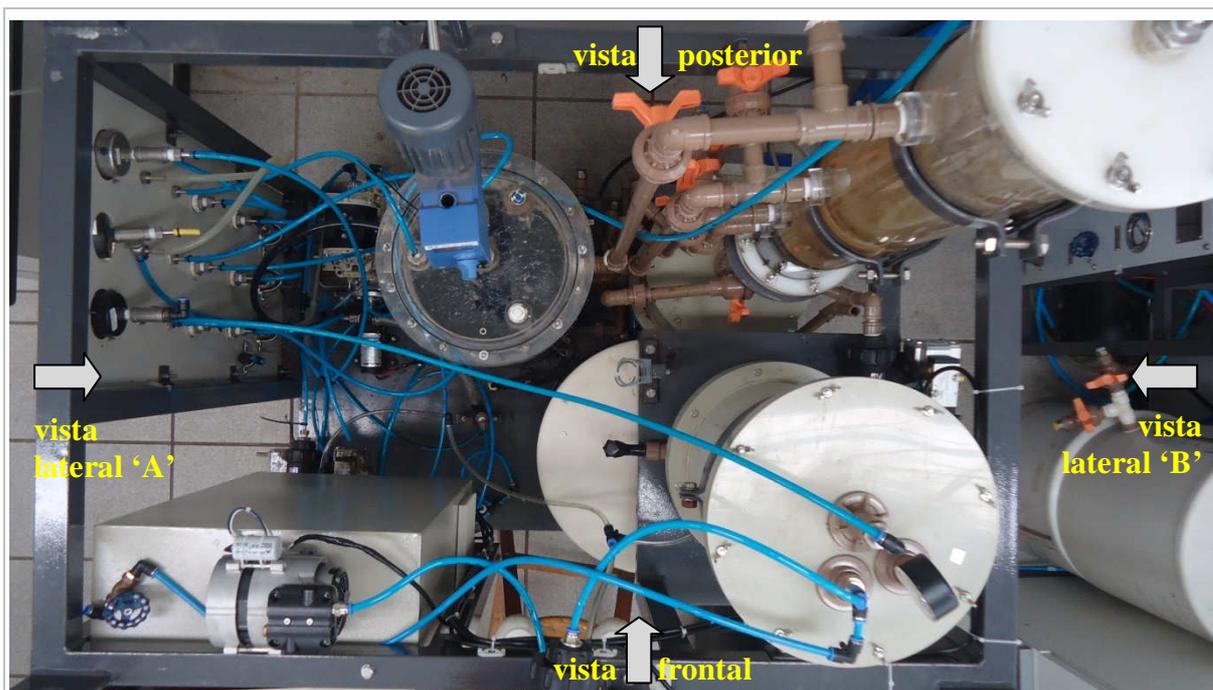
O reator metanogênico também foi construído de acrílico, apresenta diâmetro externo e interno de 245 mm e 235 mm, respectivamente, e altura total e útil de 672,3 mm e 552,2 mm, respectivamente. A alimentação é realizada por gravidade através do escoamento do efluente do reator acidogênico controlado por válvulas. Assim como no reator acidogênico, a operação pode ser feita em quatro níveis diferentes. Neste reator há bóias de controle de nível que são conectadas com a bomba de alimentação do reator acidogênico. Dessa forma, a bomba só é acionada quando o nível do reator metanogênico está abaixo do programado. Um agitador (IKA[®] RW 16 basic) com rotação de 230-280 rpm foi utilizado para promover o contato da biomassa com o efluente.

Na Tabela 4.3 são mostrados os volumes efetivos possíveis para a operação dos reatores. Essa flexibilidade proporciona a variação do TDH mantendo o mesmo fluxo transmembrana. Além disso, é possível obter razões diferentes de TDH do reator metanogênico em relação ao TDH do reator acidogênico mantendo o mesmo TDH total. No presente trabalho apenas os níveis 3 e 4 de cada reator foram utilizados, sendo que a maior parte do tempo o RA operou no nível 3 e o RM no nível 4.

Tabela 4.3 – Volumes de operação possíveis dos reatores acidogênico e metanogênico

Reator acidogênico			Reator metanogênico		
Nível	H _A (mm)	V _A (L)	Nível	H _M (mm)	V _M (L)
1	149,50	2,30	1	179,60	7,79
2	248,00	3,82	2	214,20	9,29
3	433,3	6,67	3	470,00	20,39
4	712,00	10,96	4	552,20	23,95

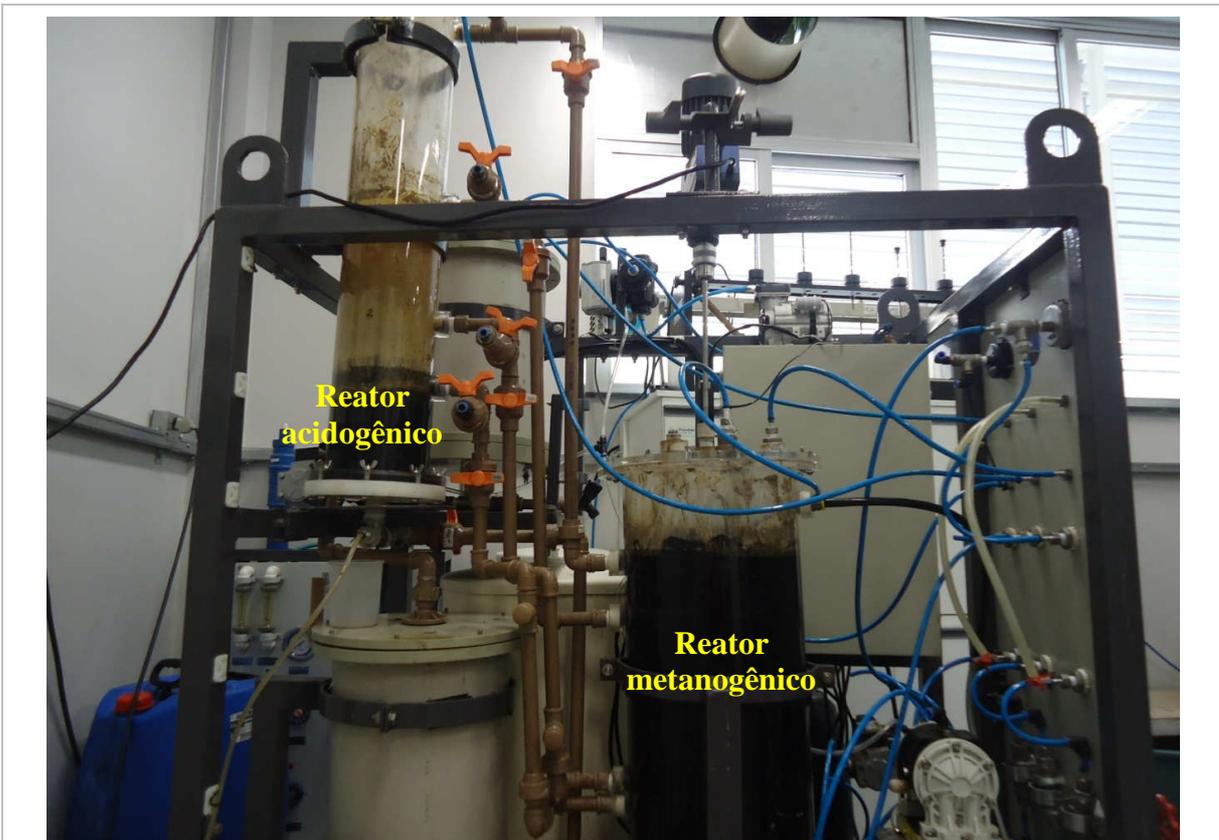
Abaixo, na Figura 4.3, são mostradas fotos do sistema de tratamento já em funcionamento.



Vista superior



Vista frontal



Vista posterior



Vista lateral 'A'



Vista lateral 'B'

Figura 4.3 – Fotos do BRMan em funcionamento

4.4.3 Módulos de membrana

As características dos módulos de membrana pressurizado e submerso são apresentadas na Tabela 4.4. As membranas são do tipo fibra-oça, com poros médios de 0,45 μ m, material polieterimida, produzidas pela Pam-Membranas Seletivas Ltda.

Tabela 4.4 – Características dos módulos de membrana

	Módulo pressurizado	Módulo submerso
Nº de fibras	55	205
Área de filtração (m ²)	0,045	0,045
Diâmetro útil do módulo (cm)	2,1	4,0
Comprimento útil do módulo (cm)	26,0	7,0
Densidade de empacotamento (m ² /m ³)	500	510

Os valores obtidos para o fluxo de permeado (L/m².h) da membrana nova com água ultrafiltrada estão representados em função da pressão aplicada na Figura 4.4. O coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais corresponde à permeabilidade hidráulica da membrana (L/m².h.bar).

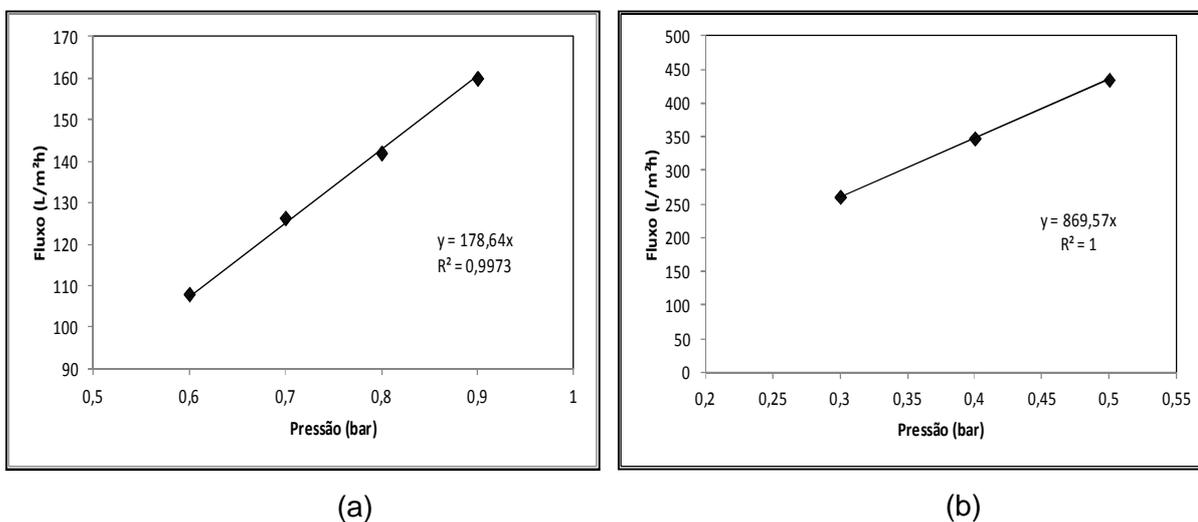
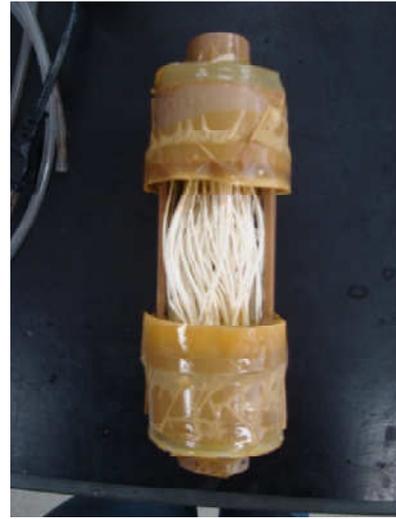


Figura 4.4 – Permeabilidade hidráulica dos módulos: (a) pressurizado e (b) submerso

Na Figura 4.5 são mostradas fotos dos módulos pressurizado e submerso antes do início da operação.



(a)



(b)

Figura 4.5 – Fotos dos módulos de membrana: (a) pressurizado e (b) submerso

4.5 Etapas da operação do sistema

A operação do reator ocorreu em três etapas e os motivos para a mudança de etapas são detalhados a seguir. O lodo utilizado como inóculo foi proveniente de reatores UASB do Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento UFMG/COPASA (CePTS), Belo Horizonte, MG.

4.5.1 Etapa 1: Vazão constante e concentração inicial de lodo de 10 gSSV/L

Inicialmente o sistema operou com um módulo de membranas externo pressurizado durante um período de 34 dias. O reator acidogênico foi preenchido até o volume efetivo máximo (=10,96L) e o reator metanogênico até o seu terceiro nível (=20,39L), obtendo-se uma razão $TDH_{RM}/TDH_{RA} = 1,86$. A vazão de projeto era de 4,8 L/d, correspondendo a uma carga orgânica volumétrica de 2,4 a 2,7 gDQO/L.d. A concentração inicial de lodo foi de 10 gSSV/L, de forma que a carga biológica inicial fosse de 0,24 a 0,27 gDQO/gSSV/d. Houve alguns problemas operacionais inesperados relacionados ao controle do fluxo, da pressão, e da velocidade tangencial no módulo, e culminou com uma falha na bomba de alimentação do módulo de membranas. Por estes motivos, a operação prosseguiu por mais 20 dias sem a conjugação com o módulo de membranas. O reator metanogênico passou a operar com o seu volume efetivo máximo (=23,95L), obtendo-se uma razão $TDH_{RM}/TDH_{RA} = 2,19$. Neste período, o efluente do reator metanogênico era retirado do sistema através de uma bomba peristáltica e transferido para o tanque denominado TQ-05 (Figuras 4.1 e 4.2), que

originalmente era utilizado para armazenamento do permeado, com volume útil de 19 L e área de 4,5 dm². Diariamente o lodo que sedimentava neste tanque era retornado manualmente ao reator metanogênico. Porém, durante toda esta etapa foi observada a acumulação contínua de AGV no reator metanogênico, levando ao colapso do sistema. Dessa forma, sabendo-se que a recuperação do sistema poderia levar até alguns meses, optou-se por inocular novamente o reator, passando assim para a Etapa 2.

4.5.2 Etapa 2: Aclimação: vazão regulada pela concentração de AGV no reator metanogênico e concentração inicial de lodo de 20 gSSV/L

Assim como ao final da Etapa 1, o efluente do reator metanogênico era retirado do sistema através de uma bomba peristáltica e transferido para o TQ-05, em que o lodo sedimentado era retornado diariamente para o RM. Com o intuito de minimizar os problemas relativos à sobrecarga do sistema observados na etapa anterior, a carga biológica foi reduzida aumentando-se a concentração inicial de lodo para 20 gSSV/L. Nesta etapa priorizou-se a manutenção dos níveis seguros de AGV (abaixo de 1000 mgHAc/L) e de alcalinidade bicarbonato (acima de 1000 mgCaCO₃/L) para o tratamento anaeróbio. Isto foi conseguido através da redução da vazão à medida que a concentração de AGV atingia níveis críticos e pelo suprimento de alcalinidade com bicarbonato de sódio quando necessário. Dessa forma, esta etapa caracteriza-se como um período de aclimação da biomassa, e teve uma duração de 57 dias. Como havia sido observada sobrecarga no apenas reator metanogênico, o volume do RA foi reduzido para 6,67 L e o volume do RM foi mantido em 23,95 L, aumentando-se a razão TDH_{RM}/TDH_{RA} para 3,59. Nesta etapa, a vazão variou entre 2 e 4,8 L/d, conforme os níveis de AGV no RM, correspondendo a uma carga orgânica entre 1,2 e 2,4 gDQO/L.d.

4.5.3 Etapa 3: Operação com módulo de membranas submerso

Por fim, a configuração original com o módulo de membranas pressurizado (Figura 4.1) foi substituída para a configuração com um módulo de membranas submerso (Figura 4.2). Essa opção foi feita em razão dos problemas operacionais enfrentados com a configuração anterior relatados na Etapa 1, aliada às vantagens inerentes aos BRM submersos, como maior simplicidade e menor consumo de energia em relação aos BRM pressurizados. Os volumes efetivos de ambos os reatores foram mantidos em relação à Etapa 2 (RA = 6,67 L e RM = 23,95L) e, portanto, razão TDH_{RM}/TDH_{RA} igual a 3,59. A vazão de projeto foi de 4,8 L/h, equivalendo à carga orgânica de 2,4 gDQO/L. Esta etapa compreendeu um período de 57 dias.

4.6 Análises de monitoramento do sistema de tratamento

Durante as três etapas de operação, foram feitas diversas análises físico-químicas para o monitoramento do efluente e caracterização do líquido reacional. Na Tabela 4.5 são mostrados os parâmetros analisados, o ponto de amostragem, a(s) etapa(s) em que foram feitas estas análises, a frequência de monitoramento e a metodologia empregada. Nos itens seguintes cada uma destas análises é comentada.

Tabela 4.5 – Análises de monitoramento do sistema de tratamento

Parâmetro	Amostragem	Etapas	Frequência	Método
pH	Efluente RA e RM ¹	1, 2 e 3	5 vezes / semana	Potenciométrico
Cor	Efluente RM	1, 2 e 3	5 vezes / semana	Colormétrico
Turbidez	Efluente RM	1, 2 e 3	5 vezes / semana	Turbidimétrico
AB	Efluente RM	1, 2 e 3	5 vezes / semana	Titulométrico
AGV	Efluente RA e RM	1, 2 e 3	3-5 vezes / semana	Titulométrico
AI/AP	Efluente RM	1, 2 e 3	3-5 vezes / semana	Titulométrico
DQO solúvel	Efluente RA e RM	1, 2 e 3	5 vezes / semana	Titulométrico
COT/NT	Efluente RA e RM	2 e 3	5 vezes / semana	Instrumental
Sólidos totais	Efluente RM	3	1 vez / semana	Gravimétrico
Ânions	Efluente RM	3	1 vez / semana	Cromatográfico
Metais	Efluente RM	3	1 vez / semana	Espectrofotométrico
SSV	Líquido reacional RM	1, 2 e 3	1-2 vezes / semana	Gravimétrico
Biogás	Saída de gases RA e RM	1,2 e 3	1-2 vezes/ semana ²	Cromatográfico
SMP ³	Líquido reacional RM ⁴	3	1-2 vezes / semana	Centrifugação
EPS ³	Líquido reacional RM ⁴	3	1-2 vezes / semana	Método de vapor

1. Até o 34º dia da Etapa 1 e durante a Etapa 3 o efluente do RM corresponde ao permeado da membrana, e nos demais períodos ao efluente decantado e filtrado. 2. Nas etapas 2 e 3 a frequência de amostragem do biogás foi menor devido à constante abertura do RM para retorno do lodo. 3. Os SMP e EPS foram caracterizados quanto ao teor de DQO, proteínas e carboidratos. 4. Para efeito de comparação, as mesmas análises feitas para os SMP e EPS do líquido reacional do RM foram empregadas para o efluente do RA e para o permeado.

4.6.1 pH

Diariamente foram feitas medidas de pH do efluente dos reatores acidogênico e metanogênico (pHmetro digital Qualxtron). No reator metanogênico o pH foi mantido acima de 6,5 com o suprimento de hidróxido de sódio ou, preferencialmente, bicarbonato de sódio.

4.6.2 Cor e Turbidez

Diariamente o efluente final foi analisado quanto à cor real, medida a 420 nm em espectrofotômetro (Hach DR2800), e à turbidez, medida em turbidímetro (Hach 2100AN). Nos períodos em que o sistema operou com a conjugação com módulos de membrana estas análises foram feitas no permeado e no restante o efluente foi filtrado em filtro AP40 0,45µm.

4.6.3 Alcalinidade bicarbonato e ácidos graxos voláteis

As análises da concentração de AGV e da alcalinidade bicarbonato (AB) por titulometria são feitas conjuntamente. Por este motivo, apesar de cada um apresentar uma significância, a metodologia para a determinação desses dois parâmetros é apresentada no mesmo item.

Para o efluente do reator acidogênico, a concentração de AGV foi determinada pelo método proposto por DiLallo & Albertson (1961). O procedimento e os cálculos foram descritos no item 4.1.3. A alcalinidade bicarbonato pode então ser calculada pela diferença entre a alcalinidade total, determinada pela titulação com solução de H₂SO₄ até o pH 4, e a alcalinidade aos ácidos voláteis, determinada pela titulação com solução de NaOH do pH 4 ao 7 após retirada do CO₂.

Nas análises de AGV do efluente do reator metanogênico, além do método DiLallo, também foi empregado o método de Kapp (KAPP, 1984 *apud* BUCHAUER, 1998). O procedimento do método é feito titulando-se as amostras do pH original até os valores de pH 5,0, 4,3 e 4,0, com uma solução de normalidade conhecida de H₂SO₄. A interpretação é feita conforme as equações 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7

$$AT_K (mgCaCO_3/L) = \frac{Vol.H_2SO_4_{pH3} \times N H_2SO_4 \times 50000}{Vol.amostra} \quad (4.4)$$

$$AGV_K(mgHAc/L) = \frac{Vol.H_2SO_4_{pH5 a 4} \times N H_2SO_4 \times 131340}{Vol.amostra} - (0,0616 \times AT) - 10,9 \quad (4.5)$$

$$AAV_K(mgCaCO_3/L) = 0,5 \times AGV_K \quad (4.6)$$

$$AB_K(mgCaCO_3/L) = AT_K - AAV_K \quad (4.6)$$

Em que:

AT_K = alcalinidade total determinada pelo método de Kapp

AGV_K = concentração de AGV determinada pelo método de Kapp

AAV_K = alcalinidade a ácidos voláteis determinada pelo método de Kapp

AB_K = alcalinidade bicarbonato determinada pelo método de Kapp

Os resultados da determinação de AGV e alcalinidade bicarbonato no efluente do reator metanogênico pelos dois métodos citados foram então confrontados e aplicou-se o teste de *Wilcoxon* para amostras pareadas para a verificação se há diferenças significativas entre eles.

4.6.4 Razão Alcalinidade Intermediária / Alcalinidade Parcial

Este é um parâmetro simples para estimar a razão do taponamento causado pelos ácidos voláteis (alcalinidade intermediária) e alcalinidade bicarbonato (alcalinidade parcial), através da titulação da amostra até o pH 5,75 e do pH 5,75 e pH 4,3, respectivamente. O monitoramento da razão AI/AP foi proposto por Ripley *et al.* (1986) como uma tentativa para simplificar a relação AGV/AB e a verificação da estabilidade de reatores anaeróbios. Em seus experimentos, valores de AI/AP abaixo de 0,3 estavam associados com a estabilidade do processo. No entanto, como observado por Foresti (1994), é possível que a estabilidade ocorra para valores diferentes de 0,3, sendo aconselhável a verificação caso a caso.

4.6.5 DQO solúvel

Diariamente foram feitas análises da DQO do efluente dos reatores pelo método titulométrico (APHA, 2005). O efluente do reator acidogênico foi filtrado em membrana de 0,45µm. Para o reator metanogênico, nos períodos em que o sistema operou sem a conjugação com o módulo de membranas, o efluente foi filtrado em membrana de 0,45 µm e nos demais períodos o efluente correspondia ao permeado da membrana. A análise da DQO solúvel ao invés da DQO total do efluente do reator acidogênico justifica-se pelo fato de que, após passar pela acidogênese, o efluente já se encontra praticamente na forma solúvel e, dessa forma, minimiza-se a influência de uma eventual saída de lodo no efluente deste reator sobre a análise de DQO, permitindo estimar a degradação de DQO no reator metanogênico, excluindo a DQO removida pela simples retenção física de sólidos suspensos. No entanto a DQO do efluente do reator acidogênico pode ser subestimada caso parte da DQO do efluente que não foi solubilizada seja retida pelo filtro.

4.6.6 COT / NT

Diariamente foram feitas análises de carbono orgânico total e nitrogênio total dos efluentes do RA e RM através do aparelho TOC-Analyser (Shimadzu, TOC-V CPN e TNM-1). Destaca-se que para estas análises as amostras devem ser filtradas e não é possível distinguir as formas em que o nitrogênio pode estar presente (orgânico, amoniacal, nitrato e nitrito).

4.6.7 Sólidos totais, ânions e cátions

Para avaliar a remoção de nutrientes na Etapa 3 foram feitas análises no permeado dos sólidos totais, diferenciando a fração volátil (STV) e fixa (STF). Os nutrientes individuais analisados compreenderam os ânions Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , NO_3^- , NO_2^- , medidos em cromatógrafo iônico Dionex, ICS-1000 coluna AS-22, e os cátions K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Na^+ , medidos por espectrofotometria de absorção atômica.

4.6.8 Sólidos Suspensos Voláteis

A análise de SSV no RM foi feita coletando o líquido reacional na altura média do reator considerando o volume útil ocupado. No RA esta análise foi feita somente nos dias de inoculação, devido à dificuldade para coletar o lodo de forma homogênea.

4.6.9 Composição do Biogás

O percentual de metano e dióxido de carbono nos gases produzidos no RA e RM foi quantificado por cromatografia gasosa (cromatógrafo Perkin Elmer, detector TCD, fluxo de $17 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, hélio como gás de arraste, coluna empacotada carbowax).

4.6.10 SMP e EPS

Foram feitas análises dos produtos microbianos solúveis (SMP) e substâncias poliméricas extracelulares (EPS) presentes no líquido reacional do RM durante a Etapa 3. Alíquotas de 50 mL, retiradas semanalmente, foram centrifugadas por 30 minutos a 6000 rpm e o líquido sobrenadante, contendo os SMP, foi coletado. Com o objetivo de separar a fração solúvel da fração coloidal, uma parte do líquido sobrenadante foi filtrada em membrana de $0,45 \mu\text{m}$ (Millipore). As frações do sobrenadante não filtrado (SMP solúvel + coloidal) e do sobrenadante filtrado (SMP solúvel) foram analisadas quanto à concentração de carboidratos (DUBOIS *et al.*, 1956), proteínas (LOWRY *et al.*, 1951) e DQO (APHA, 2005). Estas análises também foram feitas no efluente filtrado do RA e no permeado.

A extração dos EPS foi feita pelo método de vapor apresentado em Morgan *et al.* (1990), com algumas modificações. Para isso, o *pellet* resultante da centrifugação foi ressuscitado com solução de NaCl 0,05% até completar 50 mL, aquecido a 80°C durante 10 minutos e centrifugado por 30 minutos a 6000 rpm. O líquido sobrenadante, contendo os EPS, foi coletado. Utilizando os mesmos procedimentos descritos para a caracterização dos SMP, uma

fração do sobrenadante foi reservada (EPS solúvel + EPS coloidal) e a outra foi filtrada em membrana de $0,45\mu\text{m}$ (EPS solúvel). As frações foram então analisadas quanto à concentração de carboidratos, proteínas, e DQO, utilizando os mesmos métodos para a caracterização dos SMP.

4.7 Investigação da incrustação

Durante as Etapas 1 e 3 o sistema foi operado conjugado com módulo de membrana externo pressurizado e módulo de membrana submerso no tanque biológico, respectivamente. Na Etapa 3 foram feitos experimentos mais aprofundados para o estudo dos mecanismos contribuintes para a incrustação. Além dos experimentos detalhados a seguir, as análises de SMP e EPS foram auxiliares para a investigação e caracterização da incrustação.

4.7.1 Filtrabilidade do lodo

Este é um teste bem simples que tem por objetivo inferir sobre a qualidade do lodo em relação à sua filtrabilidade, de forma que isso possa ser relacionado às propriedades do lodo que podem influenciar na filtração pela membrana. A análise foi feita conforme descrito por Amaral (2009). Para a realização do teste, 50 mL do líquido reacional do RM são colocados em um filtro e após cinco minutos verifica-se o volume filtrado. Quanto maior o volume filtrado, melhor é a filtrabilidade do lodo. Segundo Amaral (2009) o lodo pode ser caracterizado quanto à filtrabilidade como: $< 5 \text{ mL}/5\text{min}$ = péssimo, entre 5 e $10 \text{ mL}/5\text{min}$ = ruim, entre 10 e $15 \text{ mL}/5\text{min}$ = bom, entre 15 e $20 \text{ mL}/5\text{min}$ = ótimo e $> 25 \text{ mL}/5\text{min}$ = excelente.

4.7.2 Permeabilidade e resistência operacionais

A permeabilidade operacional da membrana é calculada pela razão entre fluxo e a pressão aplicada, conforme a equação 3.16 (item 3.3.5.2). A resistência é, então, reciprocamente correlacionada à permeabilidade (equação 3.17, item 3.3.5.2). Portanto, para calcular a permeabilidade e resistência operacionais, diariamente foram registrados os valores de pressão aplicada para a manutenção de determinado fluxo, que era verificado pela vazão registrada no rotâmetro dividido pela área de filtração da membrana.

A influência do modo de filtração sobre a pressão para manter o fluxo de operação foi analisada. Os ciclos analisados compreendiam: (i) 15 minutos de filtração seguido por 15

segundos de retrolavagem, (ii) 8 minutos de filtração seguido por 40 segundos de relaxamento e (iii) 6 minutos de filtração seguido por 60 segundos de relaxamento e (iv) 15 minutos de filtração seguido por 6 segundos de retrolavagem. Foi então comparado o decréscimo da permeabilidade operacional ao longo do tempo em cada modo operacional.

4.7.3 Verificação da ocorrência de incrustação irreversível

Para avaliar a ocorrência de incrustação irreversível, foram adotados os seguintes procedimentos de limpeza, em sequência: (i) limpeza física pela lavagem da membrana em água de torneira para a remoção da torta, (ii) limpeza química com 500 ppm de NaOCl por 20 minutos e (iii) limpeza química com ácido cítrico em pH 3 por 20 minutos.

A resistência total interna (R_i) foi então determinada após a limpeza da membrana com água para a remoção da torta, subtraindo a resistência intrínseca da membrana. A ocorrência de incrustação irreversível foi verificada, baseando-se no conceito proposto por Meng (2009), em que esta é caracterizada como a incrustação que não pode ser removida pelas limpezas física e química. Dessa forma, o aumento da resistência da membrana medida após a limpeza química completa foi considerada como resultante da incrustação irreversível (R_{ii}). A diferença entre a resistência total interna irremovível (R_i) e a resistência interna irreversível (R_{ii}) foi então classificada como resistência interna irremovível e reversível (R_{ir}).

Após cada procedimento de limpeza, foi feita a medida da permeabilidade com água ultrafiltrada e o valor de cada resistência foi então comparado ao da membrana nova, de forma que o ganho de permeabilidade após cada procedimento pudesse ser estimado.

4.7.4 Investigação dos tipos de resistência

Para a determinação dos tipos de resistência foi empregado o método descrito por Choo & Lee (1996b, 1998). Antes do procedimento de limpeza, a membrana era simplesmente retirada do tanque biológico, lavada cuidadosamente com água, de forma que a torta formada não se desprendesse, para então ser submetida ao teste de permeabilidade com água ultrafiltrada aplicando-se uma pressão pré-fixada. No caso a pressão era de 0,5 bar, pois foi determinado que quando a pressão atingia este valor no tanque biológico, a membrana deveria passar por algum procedimento de limpeza. Essa determinação foi feita devido à constatação de que acima de 0,5 bar a incrustação era muito severa, de forma que não era possível manter o fluxo.

Assim, a resistência medida com a membrana suja representa a soma da resistência da membrana em si (R_m), a resistência devido à incrustação interna, i.e. adsorção e bloqueio de poros, (R_i), e à resistência causada pela torta (R_c). Para diferenciar a resistência medida com água da resistência total observada no tanque biológico (R_t), a primeira foi então referida como resistência total aparente (R_{ta}).

Após a lavagem da membrana com água, em que somente a resistência externa causada pela camada de torta é removida, a membrana era novamente submetida ao teste de permeabilidade com água ultrafiltrada. Esta resistência medida então representa a soma da resistência da membrana e da resistência devido à incrustação interna. Como a resistência da membrana havia sido previamente determinada (item 4.4.3), é possível então calcular a resistência devido à incrustação interna.

4.7.5 Eficiência dos procedimentos de limpeza

A avaliação da eficiência da limpeza foi feita conforme apresentado por Jeison (2007). A resistência à filtração foi determinada antes e após cada procedimento de limpeza, através da medida de permeabilidade com água ultrafiltrada, possibilitando a determinação da resistência segundo a 3.17 (item 3.3.5.2). A eficiência da limpeza é definida como o percentual de redução da resistência em relação à resistência da membrana nova, determinada segundo a equação 4.8.

$$\text{Eficiência da limpeza (\%)} = \frac{R_{antes} - R_{depois}}{R_{antes} - R_{nova}} \times 100 \quad (4.8)$$

Em que:

R_{antes} = resistência antes do procedimento de limpeza

R_{depois} = resistência depois do procedimento de limpeza

R_{nova} = resistência da membrana nova

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das amostras de vinhoto

5.1.1 Composição das amostras

Na Tabela 5.1 são apresentados os resultados dos parâmetros físicos e químicos investigados nas amostras de vinhoto. Constatam-se os altos teores de matéria orgânica, expressos em termos de DQO, DBO e COT, o pH ácido, a cor elevada, e a alta concentração de potássio, as quais são características típicas do vinhoto.

Os valores da razão DBO/DQO obtidos neste estudo, principalmente das amostras denominadas Am1, Am3 e Am5, foram baixos quando comparados com dados da literatura para vinhoto de caldo-de-cana-de-açúcar mostrados na Tabela 1 (item 3.1.3) e apresentados na revisão de Wilkie *et al.* (2000), em que os valores médios da razão DBO/DQO foram 0,53 e 0,51, respectivamente. Porém, como os testes foram realizados sem inoculação, acredita-se que isso possa ter ocorrido, em parte, pela eventual escassez inicial de microrganismos, uma vez que o vinhoto atinge temperaturas da ordem de 90°C durante o processo de destilação, e as amostras foram então coletadas e transportadas em bombonas totalmente fechadas e sem contato com o ar atmosférico, o que então prejudica a manutenção dos microrganismos aeróbios. A hipótese de que a escassez de microrganismos contribuiu para os relativos baixos valores de DBO é reforçada pelos elevados valores de biodegradabilidade das amostras submetidas aos testes apresentados no item 5.2.

Pelas análises da série sólidos verifica-se que a maior parte dos sólidos são dissolvidos e que os sólidos voláteis predominam em todas as frações (sólidos totais, suspensos e dissolvidos). Não é possível correlacionar a concentração de sólidos dissolvidos e a cor real, indicando que a composição dos sólidos dissolvidos são diferentes entre as amostras. Isso provavelmente é devido a variações no processo produtivo, podendo ter ocorrido aumento na formação de caramelos e melanoidinas, por exemplo. As melanoidinas são polímeros formados pela reação de Maillard de carboidratos com aminoácidos, em temperaturas acima de 50°C, e são os principais contribuintes para a cor escura do vinhoto (FERREIRA *et al.*, 2007, PANT & ADHOLEYA, 2007; CHANDRA *et al.* 2008).

Tabela 5.1 – Caracterização físico-química das amostras de vinhoto

Parâmetro	Unidade	Am1	Am2	Am3	Am4	Am5
DQO total	mg/L	27138	18058	47072	17678	15497
DQO solúvel	mg/L	16270	16859	21377	13828	11776
DBO ₅ total ¹	mg/L	6450	6900	11300	4100	6150
DBO ₂₀ total	mg/L	12050	8650	nr ²	6450	8100
DBO ₅ solúvel	mg/L	4550	6350	6150	3450	5100
DBO ₂₀ solúvel	mg/L	7300	8300	nr	5650	7100
DBO _t /DQO _t	-	0,24	0,38	0,24	0,23	0,40
DBO _s /DQO _s	-	0,28	0,38	0,29	0,25	0,43
COT	mg/L	5705	4857	nr	4205	3453
NT	mg/L	114,6	nr	nr	105,8	50,7
Fósforo total	mg/L	145,1	76,9	92,0	126,7	125,7
Cor real	uH	669,4	1181,2	675,0	893,2	852,2
Turbidez	UNT	nr	1158	20000	2950	3438
pH	-	3,9	3,3	4,3	4,1	3,9
Condutividade	mS/cm	4,3	4,5	4,3	5,1	4,8
Fenóis	mg/L	0,333	0,375	nr	nr	nr
N-NH ₃	mg/L	nd ³	0,70	6,70	4,41	0,98
AGV	mgHAc/L	nr	1740	2602	1995	2160
ST	g/L	20,15	15,06	43,34	15,42	11,11
STV	g/L	16,79	12,23	34,85	12,07	8,87
STF	g/L	3,36	2,83	8,49	3,35	2,24
SST	g/L	5,76	1,63	19,31	2,80	2,99
SSV	g/L	5,54	1,36	17,82	2,78	2,97
SSF	g/L	0,22	0,27	1,49	0,02	0,02
SDT	g/L	14,39	13,54	24,03	12,62	8,12
SDV	g/L	11,25	11,09	17,03	9,29	5,90
SDF	g/L	3,135	2,44	7,00	3,33	2,22
Carb. totais	mg/L	nr	4577	44911	2908	2350
Carb. solúveis	mg/L	nr	2705	6212	1323	1745
Prot. totais	mg/L	nr	3416	11234	3086	2077
Prot. solúveis	mg/L	nr	2820	3280	1361	1653
Fluoreto	mg/L	56,7	206,3	199,7	243,2	184,3
Cloreto	mg/L	713,9	518,8	567,1	638,0	394,2
Nitrato	mg/L	29,8	2,1	2,3	nd	nd
Fosfato	mg/L	158,0	143,7	301,6	64,3	47,0
Sulfato	mg/L	651,0	958,0	566,2	1208,0	319,5
Sódio	mg/L	11,7	nr	nr	37,36	70,3
Potássio	mg/L	2148,6 ⁴	3123,8	3021,0	2170,6	1587,4
Magnésio	mg/L	215,6 ³	601,2	678,9	366,3	259,6
Cálcio	mg/L	187,5 ³	584,2	484,6	275,0	165,8

1. Todos os testes de DBO foram feitos sem inoculação, o que pode ter conduzido à subestimação dos resultados. 2. nr: análises que não foram realizadas. 3. nd: parâmetros que não foram detectados nas amostras. 4. análises feitas por cromatografia iônica (Dionex, ICS-1000, coluna ICS 12-A)

A amostra denominada Am3 apresentou elevada concentração de sólidos suspensos e, por conseguinte, valores de DQO_t, DBO_{5t} e turbidez muito acima das demais. Em todo o caso as concentrações de sólidos suspensos apresentaram maior variação em relação aos sólidos dissolvidos entre as amostras.

As concentrações de AGV foram semelhantes entre as amostras analisadas e os valores em torno de 2000 mgHAc/L estão próximos aos reportados por Driessen *et al.* (1994), Bories *et al.* (1998) e Ribas *et al.* (2005) (Tabela 3.1).

Em relação às concentrações de COT, baixas concentrações de NT foram encontradas, sendo a razão C/N acima de 20 para todas as amostras. Conforme Silva *et al.* (1999), pelo fato de o vinhoto apresentar razão C/N de valor médio a elevado, é comum a suplementação com N mineral nas áreas de fertirrigação. No entanto, a concentração de NT foi bem menor em relação aos dados encontrados na literatura para o vinhoto de caldo de cana-de-açúcar apresentados na Tabela 1 – 150 a 1190 mgNT/L – e reportados na revisão de Wilkie *et al.* (2000) – 400 a 1190 mgNT/L. Essa discrepância pode estar relacionada ao pré-tratamento das amostras em que no presente trabalho o NT foi determinado somente na fração solúvel, e a fatores relacionados à variedade de cana, tipo do solo, insumos agrícolas, etc.

Sais e nutrientes estão presentes em abundância, como indicado pela alta condutividade e pela elevada concentração de sólidos dissolvidos fixos e de diversos íons analisados individualmente. Os teores de cloreto e sulfato foram variáveis, mas dentro das faixas usuais encontradas na literatura. Naturalmente as concentrações de potássio foram bastante elevadas, o que é típico do vinhoto de cana-de-açúcar.

5.1.2 Adequabilidade ao tratamento anaeróbio

Segundo van Haandel (2005), algumas características do vinhoto devem ser corrigidas antes da aplicação do tratamento anaeróbio: (1) sólidos sedimentáveis devem ser removidos, para evitar a acumulação no reator anaeróbio, (2) a temperatura deve ser reduzida para um valor abaixo de 37°C em digestores mesofílicos e (3) o pH deve ser aumentado de modo que no digestor o pH seja próximo de 7. Acrescenta-se a importância de avaliar a disponibilidade de nutrientes e possível toxicidade do efluente.

As amostras analisadas, com exceção da Am3, apresentaram baixa concentração de sólidos suspensos em relação à concentração de sólidos totais. No entanto, percebe-se uma relação

entre o teor de sólidos suspensos e a DQO total, sendo que as amostras denominadas Am1 e Am3 apresentaram as maiores concentrações de SST – 5,76 e 19,31 g/L – e as maiores concentrações de DQO – 27,1 e 47,6 g/L – respectivamente. Caso parte dos sólidos suspensos não seja biodegradável, estes podem se acumular no digestor. Para as amostras analisadas, no entanto, a razão DBO_t/DQO_t e DBO_s/DQO_s foram semelhantes, indicando uma biodegradabilidade similar para o efluente bruto e filtrado. Dessa forma, a remoção de sólidos suspensos implicaria na redução da matéria orgânica biodegradável, o que não é interessante quando um dos objetivos do tratamento anaeróbio é a produção de metano.

As relativas altas concentrações de AGV no vinhoto favorecem o tratamento anaeróbio, uma vez que são intermediários da digestão anaeróbia e, portanto, a presença destes no efluente facilita a estabilização a metano. A presença do material orgânico principalmente na forma solúvel, como indicado pela DQO solúvel correspondente a 60-93% da DQO total em 4 das 5 amostras analisadas, também favorece a aplicação do tratamento anaeróbio, em que a hidrólise não é limitante do processo e a acidificação dos compostos orgânicos biodegradáveis de baixo peso molecular deve ocorrer de forma acelerada.

Na Tabela 5.2 encontram-se as concentrações de alguns nutrientes requisitadas pelos microrganismos metanogênicos e presentes nas amostras de vinhoto, que foram calculadas conforme a equação 3.12 (item 3.2.3.3).

Tabela 5.2 – Necessidades mínimas de macronutrientes para os microrganismos metanogênicos e disponíveis nas amostras de vinhoto

Nutrientes	Am1		Am2		Am3		Am4		Am5	
	N.M. ¹	C. ²	N.M.	C.	N.M.	C.	N.M.	C.	N.M.	C.
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
N	80,3	114,6 ³	55,1	-	139,6	-	52,8	105,8 ³	45,9	50,7 ³
P	18,5	145,1	12,7	76,9	32,2	92,0	12,2	126,7	10,6	125,7
K	12,4	2148,3	8,5	3123,8	21,5	3021,0	8,1	2170,6	7,1	1587,4
S	12,4	217,0 ⁴	8,5	319,3 ⁴	21,5	188,7 ⁴	8,1	402,6 ⁴	7,1	106,5 ⁴
Ca	4,9	187,5	3,4	584,2	8,6	484,6	3,2	275,0	2,8	165,8
Mg	3,7	215,6	2,5	601,2	6,4	678,9	2,4	366,3	2,1	259,6

1. N.M.: necessidade mínima de nutrientes calculadas conforme proposto por Lettinga *et al.* (1996) *apud* Chernicharo (2007). Adotou-se $Y = 0,04\text{gSSV/gDQO}$ (MetCalfy & Eddy, 2003). 2. C.: Concentração dos nutrientes presentes nas amostras. 3. Concentração de nitrogênio na fração solúvel, determinada no aparelho TOC-Analyser. 4. Concentração de enxofre como $S\text{-SO}_4$

Todos os macronutrientes analisados, exceto o nitrogênio, encontram-se em valores muito acima dos requisitados pelos microrganismos metanogênicos. As amostras Am2 e Am3

apresentaram concentrações de potássio consideradas como moderadamente inibitórias segundo McCarty (1964) (Tabela 3.4, item 3.2.3.4).

Apesar das altas concentrações de sulfato, este não se encontra em níveis inibitórios para o tratamento anaeróbio conforme Rinzema & Lettinga (1988) *apud* Wilkie *et al.* (2000), que consideram que, em geral, a inibição pelo sulfeto (o sulfato é reduzido a sua forma mais tóxica, o sulfeto, nos reatores anaeróbios) não é encontrada no tratamento anaeróbio quando a relação DQO/SO_4^{2-} no efluente é superior a 10 g/g, enquanto que a inibição é grave quando está abaixo de 0,5g/g.

A remoção de fenóis aparentemente não representa um desafio. Apesar de que só foi determinado em duas amostras, os índices foram inferiores ao valor máximo permitido para o lançamento de efluentes segundo a Resolução Conama 430/2011, que é de 0,5 mg/L C_6H_5OH .

Além da adição de ácidos inorgânicos, no processo de fermentação muitas usinas fazem o uso de antibióticos para combater o crescimento de bactérias indesejáveis. Segundo Junior (2010), um dos principais usos não humanos de antibióticos é no setor de biocombustíveis. Estes antibióticos, então presentes no vinhoto, podem ter efeitos inibitórios no tratamento biológico, além de danos ambientais quando o vinhoto é aplicado no solo. Porém, a usina fornecedora das amostras relatou que não utiliza antibiótico no processo produtivo. Mas atenta-se para a importância da verificação da presença destes medicamentos quando se deseja aplicar um tratamento biológico.

5.2 Biodegradabilidade e DQO inerte

5.2.1 Percentual de biodegradabilidade e DQO inerte

Os resultados de biodegradabilidade e DQO inerte são apresentados na Tabela 5.3. Observa-se que no início dos testes os valores de DQO dos reatores controle, principalmente os aeróbios, foram bastante distintos e, possivelmente, essa diferença ocorreu devido à presença de matéria orgânica solúvel do esgoto no sobrenadante do lodo utilizado como inóculo e a inexactidão da diluição. A maior DQO inicial dos reatores alimentados com o vinhoto filtrado (SI_{VF}) em relação aos reatores alimentados com vinhoto bruto (SI_{VB}) explica-se, em parte, pelo fato de que a diluição foi feita baseando-se na DQO total e as amostras foram filtradas para as análises. Assim, nos reatores alimentados com vinhoto bruto parte da DQO não foi

quantificada, principalmente no início dos testes em que os compostos orgânicos suspensos ainda não haviam sido solubilizados.

Tabela 5.3 – Biodegradabilidade e DQO inerte em condições aeróbias e anaeróbias

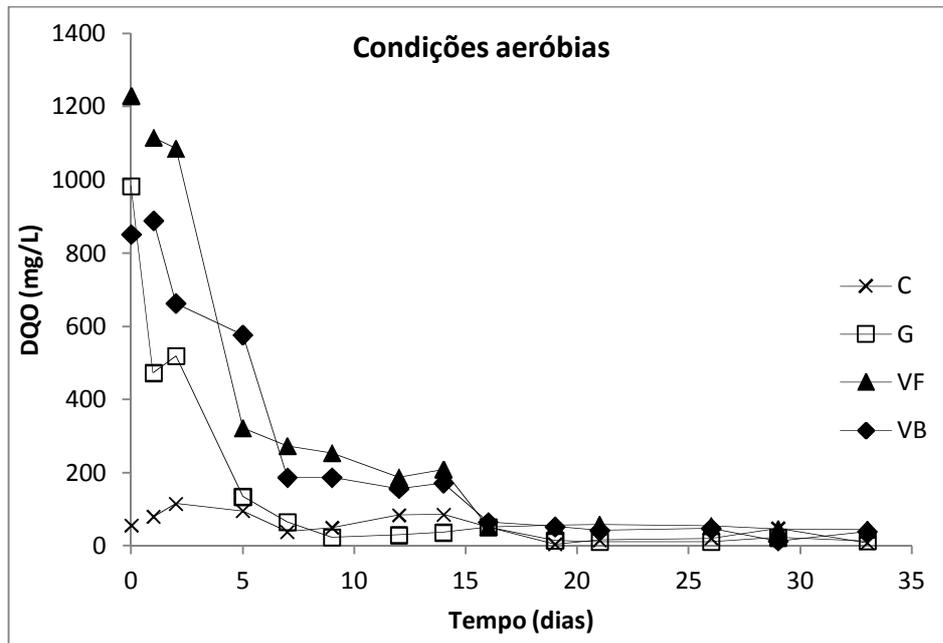
Parâmetros	Teste 1		Teste 2	
	Aeróbio	Anaeróbio	Aeróbio	Anaeróbio
SI _C (mg/L)	16,4	41,5	56,7	37,8
SR _C (mg/L)	21,3	62,7	12,6	30,1
SR _G (mg/L)	21,5	66,0	13,0	35,1
SI _{VB} (mg/L)	599,3	643,2	851,1	699,8
SR _{VB} (mg/L)	33,8	68,1	40,1	51,5
SI _{VF} (mg/L)	981,7	988,7	1229,3	1248,2
SR _{VF} (mg/L)	51,5	75,6	45,1	70,2
Biodegradabilidade VB (%)	97,9	99,1	96,5	96,8
DQO inerte VB (%)	1,27	0,21	3,18	2,31
Biodegradabilidade VF (%)	96,9	98,6	97,2	96,7
DQO inerte VF (%)	3,11	1,01	2,74	2,90

SI_C: DQO inicial controle, SR_C: DQO residual controle, SR_G: DQO residual reator glicose, SI_{VB}: DQO inicial reator vinhoto bruto, SR_{VB}: DQO residual reator vinhoto bruto, SI_{VF}: DQO inicial reator vinhoto filtrado, SR_{VF}: DQO residual reator vinhoto filtrado, VB: vinhoto bruto, VF: vinhoto filtrado.

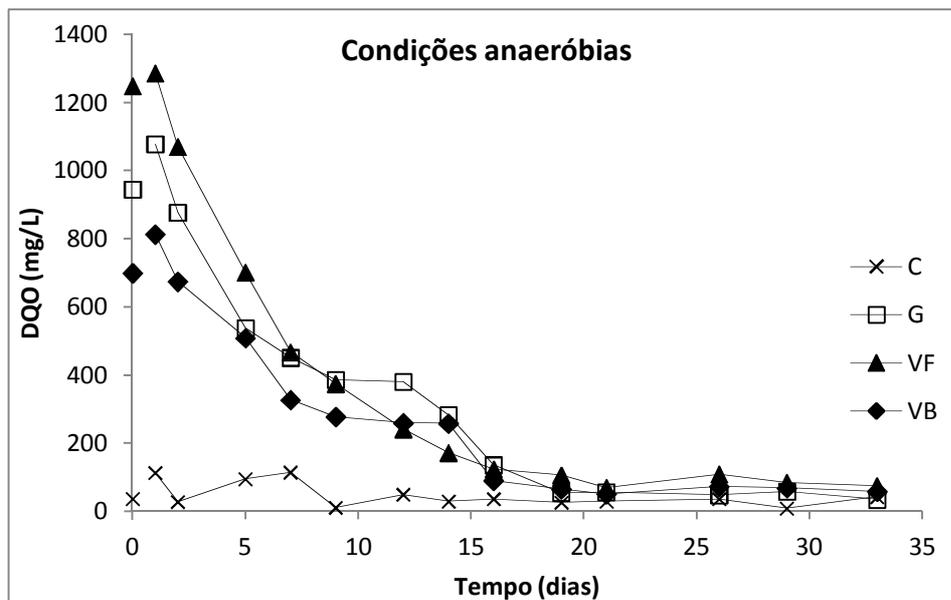
Em ambos os testes, as amostras de vinhoto apresentaram biodegradabilidade superior a 96,5%. Os melhores resultados para o vinhoto bruto em relação ao vinhoto filtrado no Teste 1 talvez sejam apenas aparentes, pois os sólidos em suspensão podem não ter sido completamente hidrolisados e, por isso, não quantificados nas análises de DQO solúvel. Os valores de biodegradabilidade ligeiramente inferiores e DQO inerte superiores da Am2 (Teste 2) em comparação à Am1 (Teste 1) pode ser devido à sua possível concentração aumentada de compostos colorizantes refratários, sugerido por seu elevado teor de cor real (Tabela 5.1). Segundo Gonzalez *et al.* (2000) sistemas convencionais de tratamento aeróbio-anaeróbio são pouco efetivos para a decolorização do vinhoto.

O percentual de DQO inerte apesar de ter sido baixo em ambos os testes, é significativo devido à elevada concentração inicial de DQO do vinhoto. No Teste 2, por exemplo, em que os valores de DQO inerte foram mais elevados, significa que após o tratamento do vinhoto bruto em condições aeróbias e anaeróbias espera-se o efluente irá conter, pelo menos, 574,2 e 417,1

mg/L de DQO residual, respectivamente (3,18% x 18058 e 2,31% 18058). A Figura 5.1 ilustra o perfil de concentração de DQO durante o Teste 2.



(a)



(b)

Figura 5.1 - Concentração de DQO solúvel durante o Teste 2: (a) condições aeróbias e (b) anaeróbias. Reatores (x) C = controle e alimentados com (□) G = glicose, (▲) VF = vinhoto filtrado e (◆) VB = vinhoto bruto.

Observa-se que a partir do vigésimo dia a DQO permaneceu praticamente constante, o que também havia sido observado no Teste 1 (dados não mostrados). Comparando-se a DQO residual dos reatores alimentados com o vinhoto e a DQO residual dos outros reatores, é

evidente que a fração referente aos produtos microbianos é bastante significativa. Estes resultados estão de acordo com Barker e Stuckey (1999) que argumentam que grande parte da matéria orgânica solúvel de efluentes tratados biologicamente são produtos microbianos solúveis (SMP). Os autores definem SMP como o conjunto de compostos orgânicos que são liberados para o meio pelo metabolismo do substrato e decaimento microbiano.

A DQO residual nos reatores alimentados com glicose foi ligeiramente superior à dos reatores controle. Provavelmente isso se deve ao fato de que parte da biomassa é convertida em matéria lentamente degradável. Assim, como o crescimento microbiano é proporcional à quantidade de substrato biodegradável disponível, o crescimento de biomassa leva ao aumento dos níveis de produtos solúveis residuais (GERMIRLI, 1991). Segundo Chudoba (1985), há uma relação quase que linear entre os produtos microbianos residuais e a concentração inicial de substrato e, dependendo das condições de cultivo, a DQO residual pode contabilizar de 1 a 10% do substrato consumido.

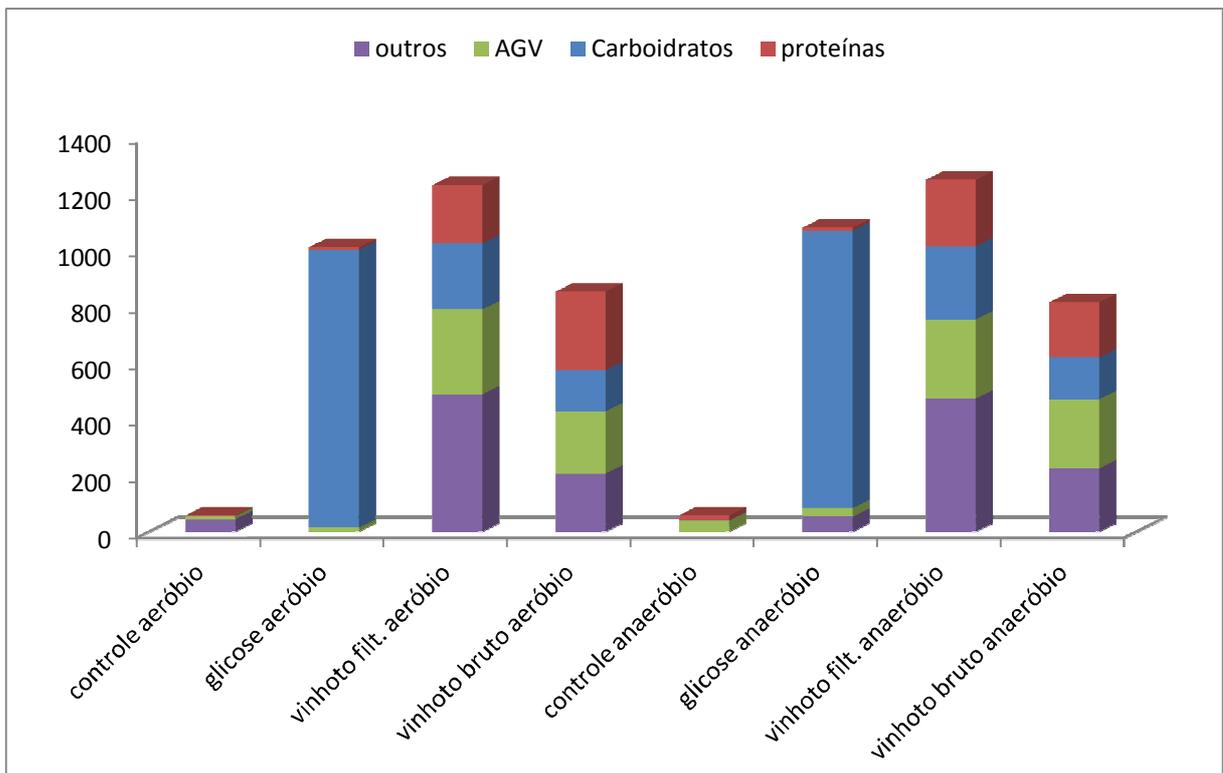
No entanto, durante alguns períodos do experimento, assim como pode ser visualizado na Figura 5.1, o controle apresentou concentrações de DQO solúvel até mesmo superior à dos reatores alimentados com glicose, principalmente em condições aeróbias. A falta de substrato leva a um maior decaimento bacteriano e lise celular e estes mecanismos parecem ser os responsáveis pela maior concentração de DQO solúvel dos controles durante estes períodos. Observa-se uma tendência da estabilização da DQO em valores mais baixos após períodos de oscilação, indicando a utilização dos SMP e EPS como substrato. Patsios & Karabelas (2011) observaram que, com o aumento da idade do lodo, houve a redução de SMP e EPS biodegradáveis devido à utilização destes compostos como fontes alternativas de carbono e energia, uma vez que a quantidade de substrato por unidade de biomassa ativa reduz quando se aumenta a idade do lodo.

Observa-se na Figura 5.1 que, em condições anaeróbias, o perfil de decaimento da DQO nos reatores alimentados com vinhoto foi bem semelhante à do reator que recebeu glicose como substrato. Além disso, a estabilização da DQO do vinhoto ocorreu praticamente simultaneamente nos reatores aeróbios e anaeróbios. Estes resultados corroboram com van Haandel (2000), que afirma que o vinhoto é um ótimo substrato da digestão anaeróbia, por conter quase exclusivamente material orgânico biodegradável, solúvel e altas concentrações de ácidos orgânicos voláteis.

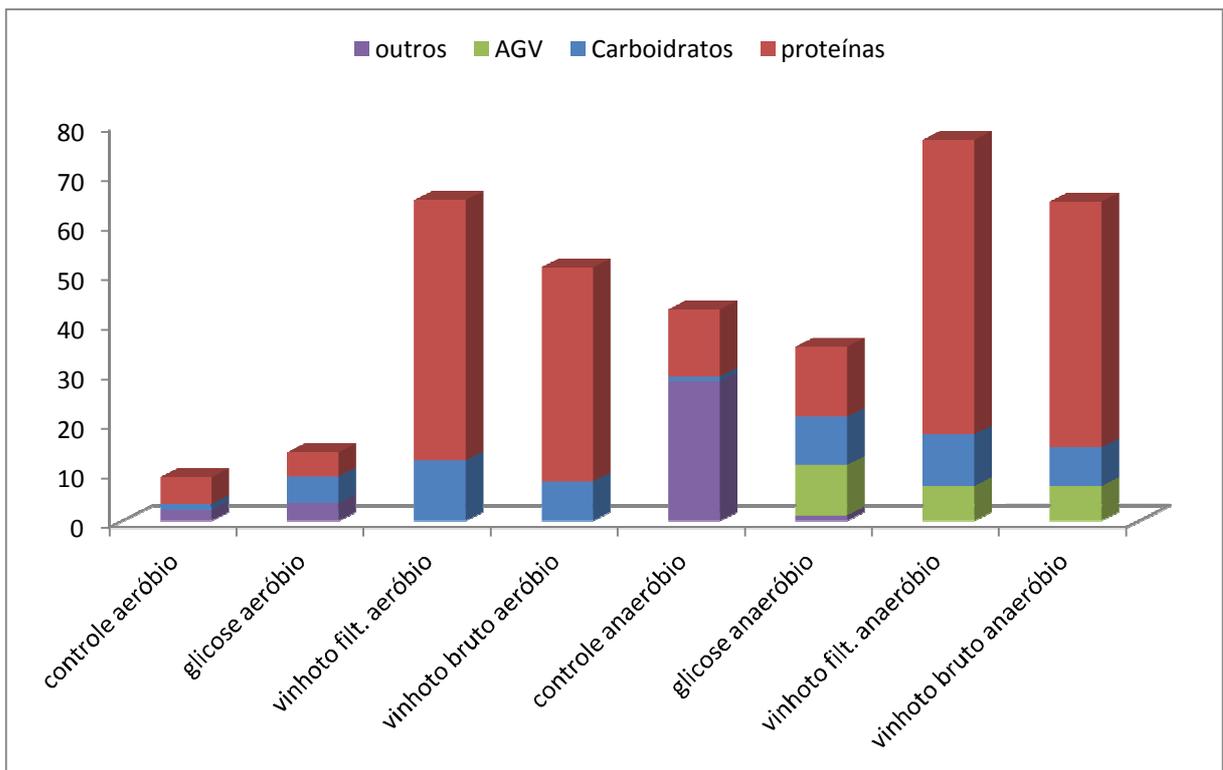
Apesar de que, em ambos os testes, o vinhoto bruto apresentou biodegradabilidade superior e menor percentual de DQO inerte em condições anaeróbias, a DQO residual dos reatores controle e dos reatores alimentados com glicose e vinhoto em condições aeróbias foi inferior. Portanto, pode-se inferir que nos reatores anaeróbios a DQO residual proveniente do metabolismo microbiano foi mais expressiva do que nos reatores aeróbios. Estes resultados corroboram com Martín-García *et al.* (2011) que indicaram maior concentração de produtos microbianos solúveis em condições anaeróbias ao compararem BRM aeróbios e anaeróbios tratando esgoto doméstico em paralelo. Um estudo mais específico dos impactos das condições operacionais sobre a produção de SMP em reatores aeróbios e anaeróbios foi realizado por Mesquita (2009). Ao avaliar a influência do tipo de substrato verificou que, quando alimentados com glicose, a produção normalizada de SMP foi menor no reator aeróbio ($SMP/S_0 = 14,1\%$) do que no reator anaeróbio ($SMP/S_0 = 16,6\%$), ao contrário do que ocorreu quando alimentados com acetato ($SMP/S_0 = 41,9\%$ e $21,9\%$ nos reatores aeróbio e anaeróbio, respectivamente). Ao contrário do que foi observado no presente estudo e relatado por Mesquita (2009), Kuo *et al.* (1996) supõe que a produção de SMP normalizada ($SMP/DQO \text{ afluente} = SMP/S_0$) é menor em reatores anaeróbios do que em reatores aeróbios alimentados com glicose. Tal suposição advém da comparação dos resultados obtidos por estes autores em reatores anaeróbios (0,6-2,5%) aos resultados de Boero *et al.* (1991) *apud* Kuo *et al.* (1996) em reatores aeróbios ($3,1 \pm 0,4\%$). Porém, muitos fatores que afetam a produção de SMP podem ter sido negligenciados, e o confronto de resultados obtidos de trabalhos realizados em momentos e condições diferentes pode levar a conclusões errôneas. Partindo do pressuposto de que os AGV não são considerados SMP, para efeito de comparação, no presente trabalho a produção normalizada de SMP nos reatores alimentados com glicose foi de 1,5% (Teste 1) e 1,3% (Teste 2), em aerobiose, e de 2,7% (Teste 2), em anaerobiose.

5.2.2 Composição bioquímica da matéria orgânica durante os ensaios

O conteúdo de carboidratos, proteínas e AGV, expressos em concentração e percentual de DQO no primeiro e último dia de monitoramento dos testes são apresentados nas Figuras 5.2 e 5.3, respectivamente. As frações intituladas como "outros" referem-se àquelas não identificadas e quantificadas pela diferença entre os valores de DQO e a soma de carboidratos, proteínas e AGV.

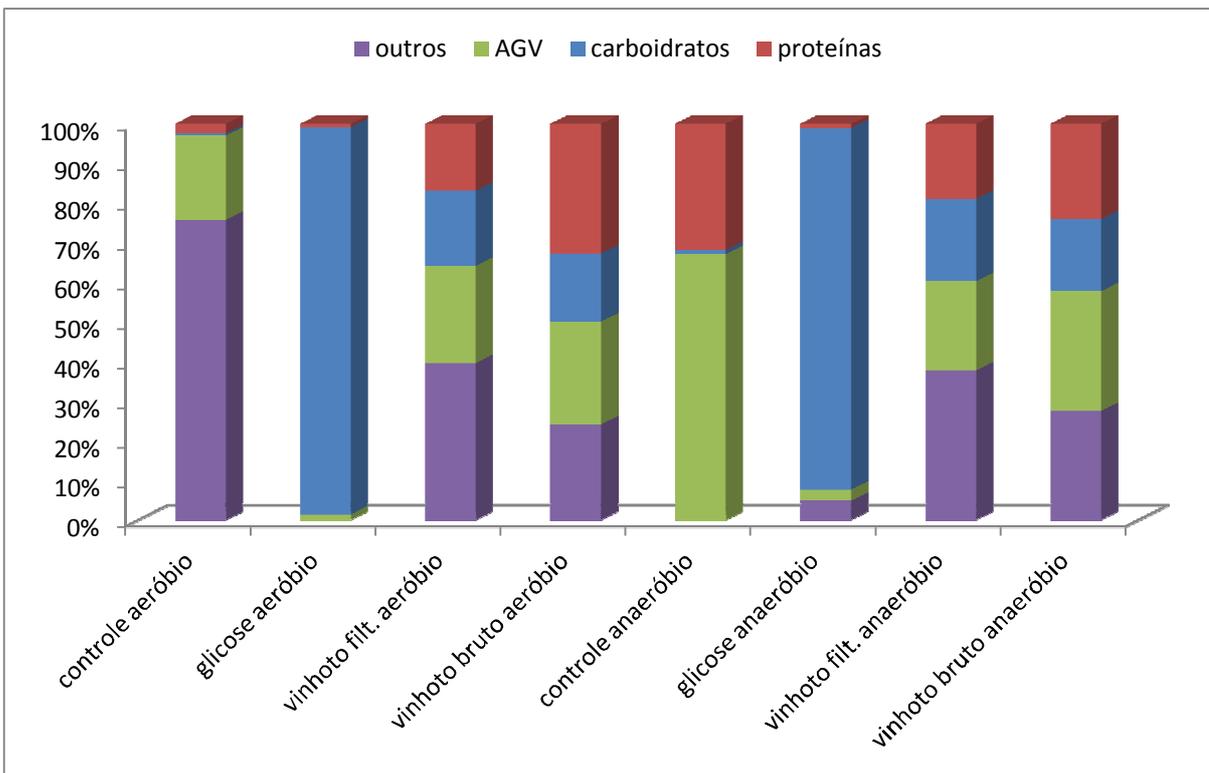


(a)

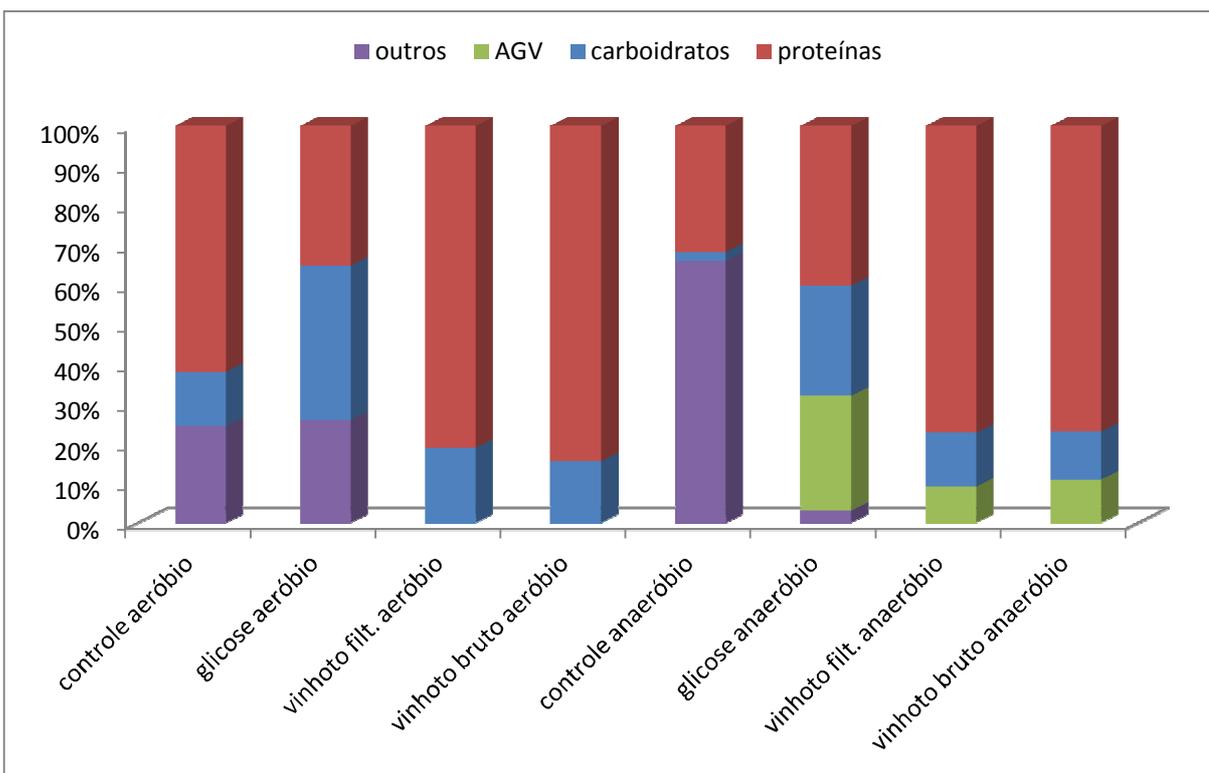


(b)

Figura 5.2 – Concentração de DQO em termos de AGV, carboidratos e proteínas no (a) início e (b) final dos testes.



(a)



(b)

Figura 5.3 – Porcentagem de DQO em termos de AGV, carboidratos e proteínas no (a) início e (b) final dos testes.

Como era de se esperar, ao final da degradação aeróbia não foram detectados AGV, visto que são altamente biodegradáveis. Sob condições anaeróbias, de acordo com Barker *et al.* (1999), em geral, a fração solúvel dos efluentes irá conter substrato afluente degradável e lentamente ou não biodegradável, SMP e produtos intermediários, tais como AGV. Como os reatores foram monitorados por tempo suficiente para permitir que a total degradação de compostos biodegradáveis, a DQO residual é principalmente relativa a compostos recalcitrantes.

No entanto, observa-se nas Figuras 5.2 e 5.3 que no controle anaeróbio os AGV foram completamente degradados, o que não ocorreu nos reatores alimentados com glicose e vinhoto. O propionato foi detectado nos últimos dias com uma concentração média em torno de 6,2 e 4,4 mg/L nos reatores alimentados com glicose e vinhoto, respectivamente (dados não mostrados). Isto indica que outros fatores não relacionados à biodegradabilidade do efluente podem ter afetado a completa estabilização do substrato. A degradação de AGV e, especialmente, de propionato pode ser limitada por inibição termodinâmica devido a concentrações relativamente baixas de hidrogênio dissolvido e de acetato ou limitações relacionadas à transferência de hidrogênio inter-espécies (KIM *et al.* 2002; AQUINO & CHERNICHARO, 2005).

A DQO solúvel referente aos compostos identificados como carboidratos nos reatores controle durante todo o período dos testes foi de apenas $1,88 \pm 1,05$ e $3,09 \pm 1,96$ mgDQO/L sob condições aeróbias e anaeróbias, respectivamente (dados não mostrados), enquanto que nos reatores alimentados com glicose a DQO residual referente aos carboidratos foi de aproximadamente 5,4 e 9,7 mgDQO/L sob condições aeróbias e anaeróbias, respectivamente. No entanto, no décimo nono dia a concentração de carboidratos nos reatores alimentados com glicose atingiu os menores valores registrados $-0,0$ mgDQO/L em aerobiose e 3,2 mgDQO/L em anaerobiose (dados não mostrados). Portanto, pode-se inferir que os carboidratos residuais nos reatores alimentados com glicose são provenientes do próprio metabolismo microbiano e foram detectados em maior concentração do que nos controles no final dos testes devido ao crescimento dos microrganismos.

Nos reatores alimentados com vinhoto bruto e filtrado a concentração de carboidratos residuais foi de 7,9 e 12,2 e 7,8 e 10,4 mgDQO/L sob condições aeróbias e anaeróbias, respectivamente. Estes resultados sugerem que os carboidratos provenientes das amostras de vinhoto foram degradados com maior eficiência em condições anaeróbias, uma vez que nestas

condições as concentrações de carboidratos residuais foram muito similares entre os reatores alimentados com glicose e vinhoto, enquanto que sob condições aeróbias, elas foram relativamente mais elevadas comparando-se ao reator alimentado com glicose, como mostrado na Figura 5.2 e Tabela 5.4.

A menor concentração de carboidratos residuais no reator anaeróbio do vinhoto bruto em relação ao reator anaeróbio de glicose pode ter sido em decorrência da maior DQO inicial do reator alimentado com glicose (Figura 5.1b), levando ao maior crescimento da biomassa e consequentemente maior liberação de SMP.

Tabela 5.4 – Diferença da concentração de carboidratos e proteínas residuais nos reatores alimentados com vinhoto e glicose

	Aeróbio (mgDQO/L)	Anaeróbio (mg/DQO/L)
[Carb. residuais VB] – [Carb. residuais G]	2,5	-1,9
[Carb. residuais VF] – [Carb. residuais G]	6,8	0,7
[Prot. residuais VB] – [Prot. residuais G]	38,3	35,4
[Prot. residuais VF] – [Prot.residuais G]	47,6	45,3

Nota-se que ao final do monitoramento mais de 50% da DQO nos reatores alimentados com vinhoto foi detectada como proteínas pelo método de Lowry (Figura 5.3). Como os SMP compreendem uma vasta gama de compostos tais como ácidos húmicos e fúlvicos, polissacáridos, proteínas, ácidos nucleicos, ácidos orgânicos, aminoácidos e esteróides (Barker e Stuckey, 1999), os carboidratos e proteínas residuais podem ser originários do efluente ou liberados pelo metabolismo microbiano. Mas uma comparação da composição da DQO residual dos reatores alimentados com vinhoto em relação aos demais indica que as substâncias protéicas detectadas pelo método de Lowry são provavelmente provenientes do vinhoto. Porém, como salientado por Zaia *et al.* (1998) o método de Lowry é sujeito a muitos interferentes. Satyawali & Balakrishnan (2008a) ao estudarem o pós-tratamento de vinhoto de melão de cana tratado anaerobicamente por um BRM aeróbio indicam que os compostos recalcitrantes eram melanoidinas. No entanto não foram encontrados dados na literatura que indicassem a interferências dessas substâncias no método de Lowry, sendo isso algo a ser investigado.

É interessante observar que, ao contrário do que foi observado para os compostos identificados como carboidratos, a degradação dos compostos detectados pelo método de Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG 83

Lowry foi bastante similar em condições aeróbias e anaeróbias. A concentração expressa em DQO de proteínas residuais nos reatores alimentados com glicose foi de 4,9 mg/L, em aerobiose, e 14,1 mg/L, em anaerobiose. Enquanto que nos reatores alimentados com vinhoto bruto e filtrado foi de 42,2 e 52,5 mg/L, em aerobiose, e 49,6 e 59,5 mg/L, em anaerobiose, respectivamente. Portanto, os compostos identificados pelo método de Lowry foram degradados com eficácia bastante próxima em condições aeróbias e anaeróbias, como mostrado pela diferença entre as proteínas residuais dos reatores alimentados com vinhoto e glicose (Tabela 5.4).

5.3 Testes preliminares

Durante um período de 40 dias reatores de 2 litros foram monitorados quanto ao pH e DQO solúvel (0,45 μ m). Os reatores denominados RA1 e RA2 eram alimentados com vinhoto bruto no pH original e neutralizado com NaOH 6N, respectivamente. Os reatores denominados RM3 e RM4 recebiam, respectivamente, metade do efluente do RA1 no pH original e neutralizado com NaOH 6N. Os reatores denominados RM5 e RM6 recebiam metade do efluente do RA2 neutralizado com NaOH 6N, sendo que o RM5 foi mantido à 37°C e o RM6 foi mantido sob agitação magnética.

Durante o período de experimento, o efluente do RA1 e do RA2 apresentou valores de pH de $4,44 \pm 0,19$ e $5,25 \pm 0,11$, respectivamente. O aumento do pH no RA1 e abaixamento do pH no RA2 em relação ao afluente explica-se pelo fato de haver uma elevada produção de AGV nos primeiros estágios da degradação anaeróbia. Os ácidos orgânicos intermediários da digestão anaeróbia tipicamente apresentam valores de pKa por volta de 4 e 5, conferindo capacidade de tamponamento nesta faixa de pH. A remoção de DQO foi, respectivamente, equivalente a $34,92 \pm 9,16\%$ e $36,36 \pm 13,11\%$ no RA1 e RA2. A baixa remoção de DQO em ambos os reatores, mesmo sob relativas baixas cargas biológicas, provavelmente é devido às condições ambientais desfavoráveis para os microrganismos anaeróbios metanogênicos, i.e., alta concentração de AGV e baixo pH. As análises estatísticas apontam que não houve diferença significativa na concentração de DQO nos reatores acidogênicos (RA1 e RA2), aplicando-se o teste de *Wilcoxon* para amostras pareadas ($\alpha = 0,05$). Assim, para a carga aplicada, a neutralização do vinhoto bruto aparentemente não teve influência sobre os reatores acidogênicos. No entanto, ressalta-se que o desempenho dos reatores acidogênicos seria

melhor avaliado pela grau de acidificação e análise dos tipos de AGV produzidos do que pela remoção de DQO.

O pH do efluente dos reatores denominados RM3, RM4, RM5 e RM6 foi de $6,76 \pm 0,23$, $7,29 \pm 0,15$, $7,18 \pm 0,13$ e $7,47 \pm 0,14$, respectivamente. A manutenção do pH próximo à neutralidade mesmo no reator em que não foi adicionado NaOH no afluente (RM3) se deve provavelmente à produção de alcalinidade bicarbonato pelos microrganismos envolvidos na etapa metanogênica. A remoção de DQO nos reatores metanogênicos foi de $85,75 \pm 8,42$, $86,15 \pm 8,73$, $36,43 \pm 16,41$ e $85,43 \pm 9,23\%$ no RM3, RM4, RM5 e RM6, respectivamente.

Aplicando-se o teste de *Kruskal-Wallis* de comparações múltiplas ($\alpha = 0,05$) verificou-se que, em termos de remoção de DQO nos reatores metanogênicos, o único sistema que apresentou diferença significativa foi o RM5. Verifica-se que nestes testes, a neutralização do afluente dos reatores metanogênicos não levou a um melhor desempenho dos mesmos em termos de remoção de DQO sob a carga aplicada. Como a carga aplicada foi muito baixa o efeito da neutralização do afluente não pôde ser verificado, pois a produção de alcalinidade pelo próprio sistema foi suficiente para manter o pH do líquido reacional neutro. O mesmo pode-se dizer para a agitação, que foi aplicada somente ao RM6. Acredita-se que a agitação poderia ter um maior efeito em reatores operando com cargas orgânicas mais elevadas, além de que há a ressalva de que agitadores magnéticos podem ter um efeito negativo sobre a qualidade do lodo, podendo contrabalancear os efeitos positivos do maior contato da biomassa com o efluente.

Surpreendentemente o reator que foi mantido a 37°C (RM5) apresentou o pior desempenho em termos de remoção de DQO. Tal fato contradiz os preceitos da digestão anaeróbia, em que o aumento da temperatura para valores entre 30 e 38°C acelera as reações metabólicas e com isso leva ao aumento da eficiência da degradação do substrato em faixas mesofílicas. A principal hipótese para explicar o fato é a forma de aquecimento do reator. Embora o líquido reacional do RM5 permanecia a 37°C , a base metálica do agitador magnético utilizado para fornecer o aquecimento atingia maiores temperaturas, causando ciclos de convecção no interior do reator, o que poderia criar condições de instabilização e induzir o decaimento microbiano.

A remoção global de DQO em função da carga biológica aplicada é mostrada na Figura 5.4.

As elevadas taxas de remoção de DQO nos sistemas RA1+RM3, RA1+RM4 e RA2+RM6 –
Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG

90,85 ± 6,95, 91,12% ± 6,75 e 91,21% ± 7,18, repectivamente – mostram a elevada biodegradabilidade anaeróbia do vinhoto. Observa-se uma tendência de redução do desempenho em termos de remoção de DQO em todos os sistemas analisados, acompanhada pelo aumento da carga biológica. Cabe ressaltar que a carga aplicada foi relativamente baixa, sugerindo a influência de outros fatores para os resultados observados, como o decaimento da biomassa e o acúmulo de matéria orgânica lentamente biodegradável. A baixa remoção de DQO do sistema RA2+RM5 (63,44 ± 13,05%) provavelmente se deve à forma de aquecimento do RM5 como comentado anteriormente.

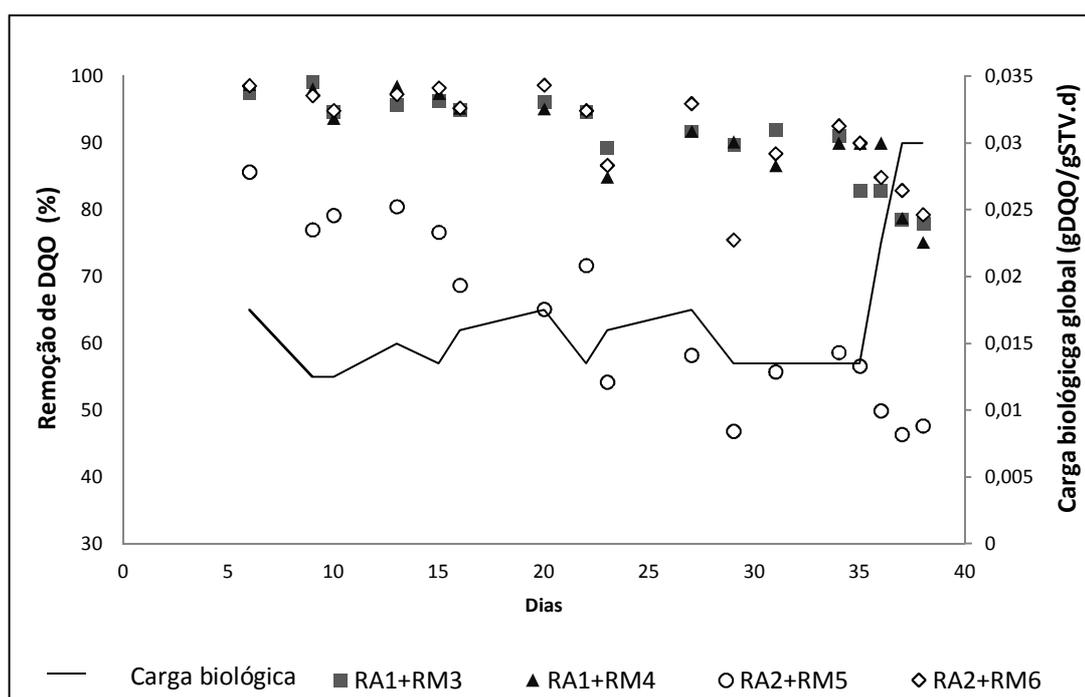


Figura 5.4 – Remoção de DQO nos testes preliminares

Estes testes preliminares mostram que, operando com baixas cargas biológicas, em um curto espaço de tempo é possível observar a predominância das reações acidogênicas no primeiro reator e das reações metanogênicas no segundo, como pôde ser verificado pelos valores de pH e grau de degradação do efluente, além do aspecto visual e odor bastante distintos dos reatores acidogênicos e metanogênicos.

Ao final do experimento foi medida a filtrabilidade do sobrenadante dos reatores RA1 e RM3. A filtrabilidade do sobrenadante do RA foi inferior a 2,5 mL/5min, enquanto que do sobrenadante do RM3 foi igual a 10 mL/5min. Embora este seja um teste simples e com resultados grosseiros, os valores muito discrepantes entre a filtrabilidade do sobrenadante do

RA1 e do RM3 corroboram com Jeison & van Lier (2007b), que demonstram que o crescimento da biomassa acidogênica contribui para a maior reologia do líquido reacional.

5.4 Etapa 1

O BRMan de duplo estágio foi projetado para a uma vazão equivalente a 0,2 L/h e fluxo de 4,4 L/m²h. O volume efetivo inicial era de 10,96 L no reator acidogênico e 20,39 L no reator metanogênico. Ambos os reatores foram inoculados com uma concentração de lodo de 10 gSSV/L. Isso equivale a uma carga orgânica inicial média de 2,7 gDQO/L.d e carga biológica de 0,27 gDQO/gSSV.d. O TDH inicial previsto para os reatores acidogênico e metanogênico era de 2,28 e 4,25 dias, respectivamente.

5.4.1 Condições operacionais

Nas primeiras semanas de operação foram testadas algumas condições operacionais de filtração com o objetivo de manter o fluxo constante. Nos primeiros dias verificou-se que a pressão na linha do concentrado, a qual deve ser praticamente equivalente à pressão transmembrana, não se mantinha constante e tendia a subir com o passar do tempo. Isso afetava negativamente o fluxo, uma vez que altas pressões levam a uma maior incrustação na membrana. Como a pressão era regulada através do fechamento de uma válvula do tipo gaveta e agulha de restrição do retorno de concentrado para o tanque, uma provável explicação para o aumento espontâneo da pressão é o entupimento da válvula devido a alta concentração de sólidos suspensos no líquido reacional. Dessa forma o fluxo não podia ser assegurado em intervalos de dias e foi verificada incrustação severa na membrana.

A partir da segunda semana o sistema foi então operado na maior parte do tempo com a válvula de retorno do concentrado completamente aberta. Nestas condições, a pressão transmembrana dependia da pressão com que o líquido reacional chegava ao módulo. A bomba de alimentação do líquido reacional para o módulo era a ar comprimido e, dessa forma, a sua potência era regulada pela pressão de ar comprimido, através de uma válvula que controlava a vazão de ar na bomba.

Avaliou-se ciclos compreendidos de 6 minutos de filtração seguido por 6 segundos de retrolavagem (6F:6Rt) e 15 minutos de filtração seguido por 6 segundos de retrolavagem (15F:6Rt). Na Figura 5.5 é mostrado o fluxo e a pressão na linha do concentrado em um curto período de tempo, após a limpeza da membrana com água, para essas condições de operação.

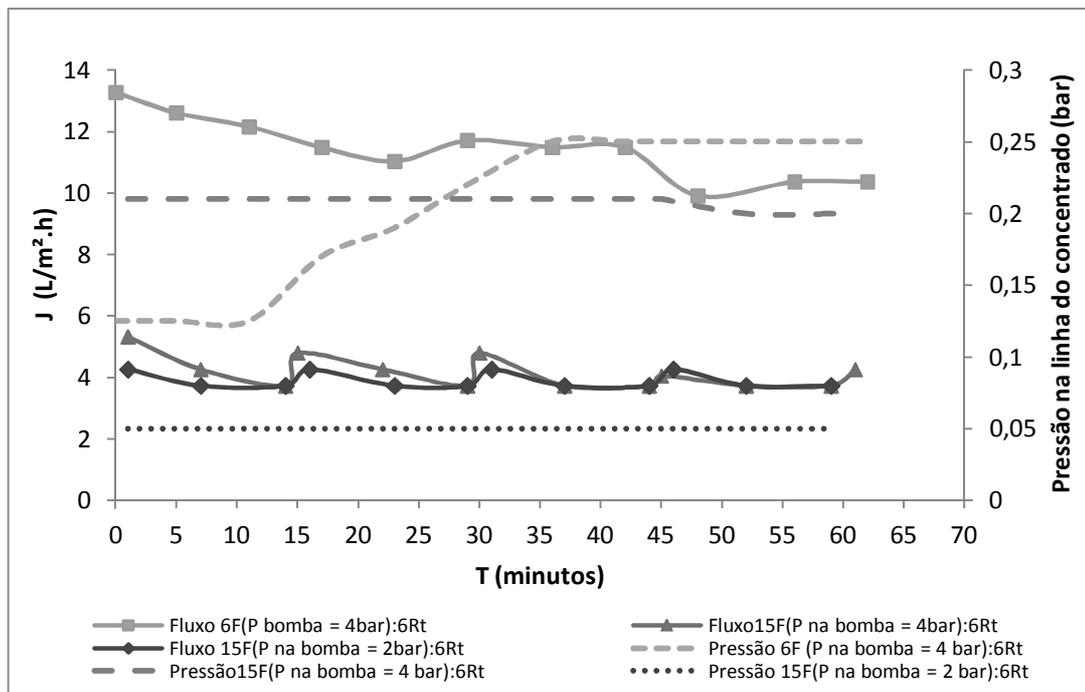


Figura 5.5 – Fluxo de permeado e pressão na linha do concentrado em diferentes condições operacionais

O ciclo 6F:6Rt foi testado com pressão de ar comprimido na bomba de alimentação do módulo igual a 4 bar. Durante o período em que a condição no sistema era 6F:6Rt (P na bomba = 4 bar), verificou-se que o fluxo não se mantinha estável por intervalos maiores de tempo, sendo necessária a limpeza do módulo diariamente. Além disso, apesar do maior fluxo inicial (Figura 5.5), a vazão líquida nestas condições era geralmente inferior a 0,2 L/h devido à redução do fluxo ao longo do tempo e ao volume de permeado gasto na retrolavagem.

Com o objetivo de reduzir o volume de permeado gasto na retrolavagem, o tempo de filtração a cada ciclo foi aumentado de 6 para 15 minutos. Nesta condição o fluxo médio medido em intervalos de algumas horas correspondia ao fluxo previsto de 4,4 L/m²h. No entanto, assim como na condição anterior, observou-se que a operação ao longo dos dias levava a uma rápida incrustação da membrana e não era possível garantir o fluxo em intervalos superiores a 24 horas, sem que houvesse a retirada do módulo e limpeza da membrana.

Por fim, avaliou-se este mesmo modo de operação, porém reduzindo a pressão de ar na bomba de alimentação do módulo de 4 para 2 bar. Com uma menor pressão na linha do concentrado, era possível manter o mesmo fluxo verificado anteriormente (Figura 5.5). Dessa forma, a menor pressão na linha do concentrado no ciclo 15F(P na bomba = 2 bar):6Rt

refletiu na maior permeabilidade em relação ao ciclo 15F(P na bomba = 4 bar):6Rt (Figura 5.6).

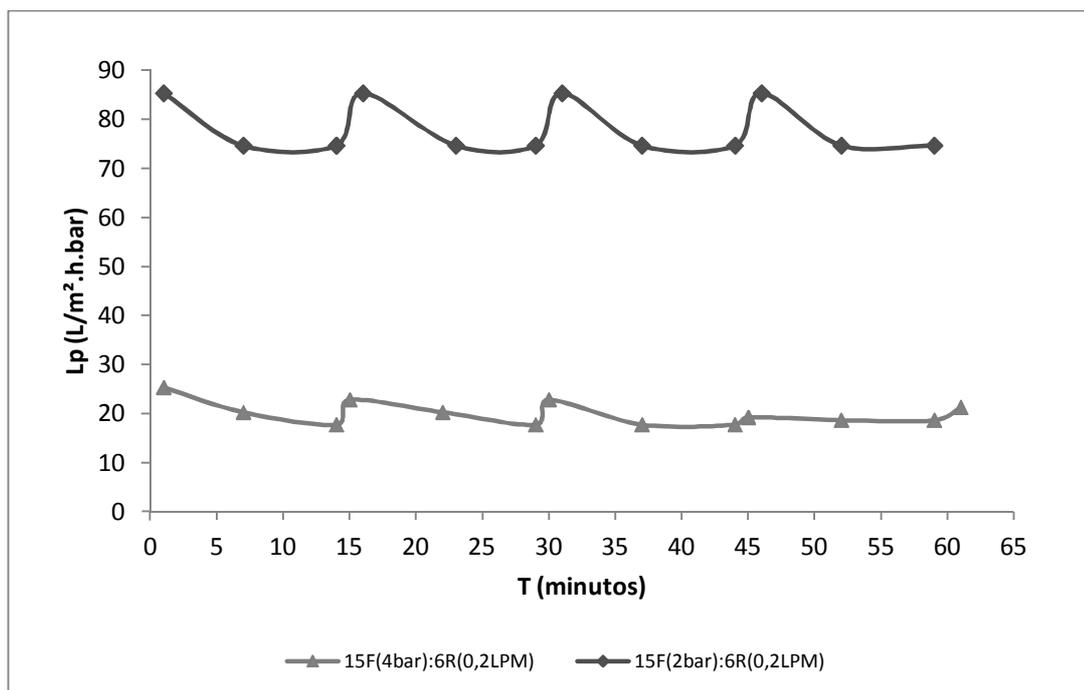


Figura 5.6 – Permeabilidade do módulo pressurizado operado em diferentes pressões

A menor pressão na linha do concentrado (ciclo 15F(2bar):6R(0,2LPM)) possibilitou a operação em vários dias consecutivos sem que houvesse necessidade de limpeza do módulo e sem necessidade de aumentar a pressão. Portanto, a redução da pressão na linha do concentrado foi determinante para a manutenção do fluxo em intervalos de tempo maiores.

Entretanto, após uma semana nesta última condição a operação teve que ser suspensa devido a uma falha na bomba de alimentação do módulo. Juntamente a este imprevisto, constatou-se uma grande dificuldade de controle das condições operacionais e grande instabilidade no que se refere ao tratamento biológico, como será discutido a seguir. Foi então verificada a necessidade de reinoculação dos tanques e o sistema passou a operar com um decantador após o reator metanogênico ao invés do módulo de membranas. As condições iniciais foram mantidas, à exceção do volume efetivo do tanque metanogênico, que passou de 20,39 para 23,95 L, de forma a aumentar o TDH de 4,25 para 4,99 dias. Ressalta-se que a operação nesta condição – sem a conjugação com membranas – foi uma medida de urgência e provisória até que fossem solucionados os problemas relativos ao controle das condições de filtração e à aclimação do lodo.

5.4.2 Desempenho do tratamento

Na Figura 5.7 é mostrado o pH nos reatores acidogênico e metanogênico e do efluente bruto durante a Etapa 1.

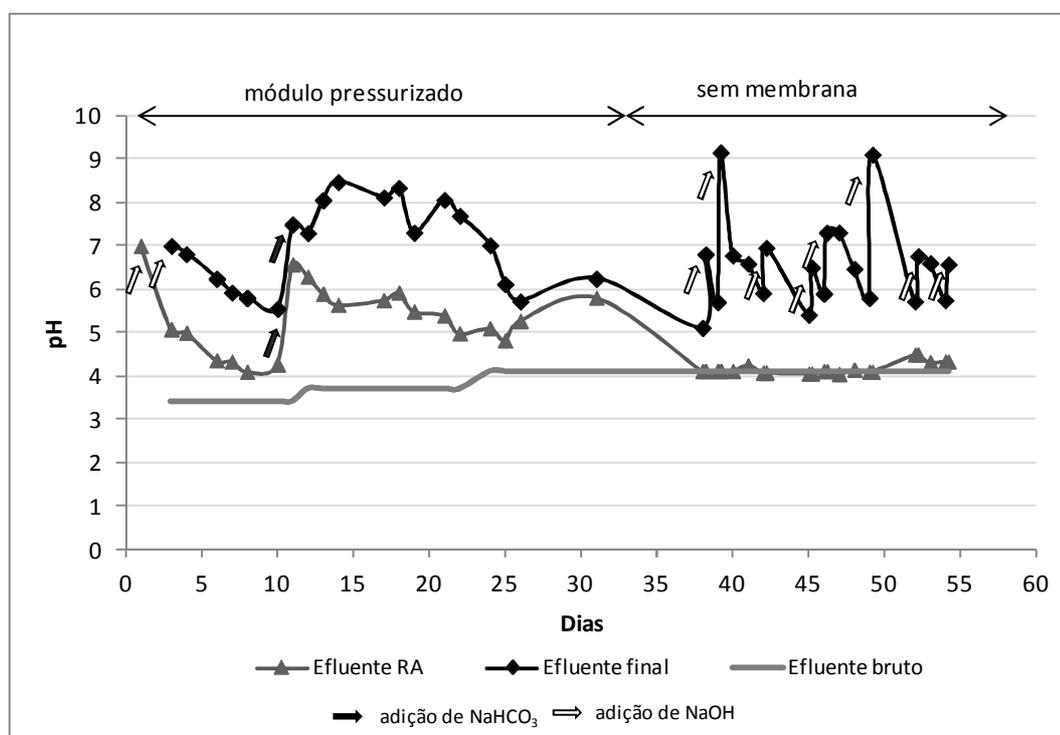


Figura 5.7 – pH no sistema na Etapa 1

Para a manutenção do pH do reator metanogênico próximo à neutralidade foi necessário a adição de agente neutralizante, que no caso foi bicarbonato de sódio ou solução de hidróxido de sódio. Inicialmente os dois reatores foram neutralizados com solução de NaOH 6N. Verifica-se um rápido declínio do pH logo após a neutralização. No reator metanogênico, onde a manutenção do pH próximo à neutralidade é essencial para a manutenção dos microrganismos metanogênicos, no terceiro dia após a neutralização do reator (6º dia de operação) o pH já estava abaixo de 6,0. No 10º dia o líquido reacional dos dois reatores foi neutralizado através da adição de NaHCO₃. Nota-se que no reator metanogênico o pH manteve-se acima de 6,0 até o 25º dia, apesar da elevada concentração de AGV (Figura 5.8). Após a reinoculação somente o pH do reator metanogênico foi ajustado com a adição de NaOH 6N. Observa-se que, ao contrário do bicarbonato de sódio, o efeito do NaOH era bastante efêmero sendo necessária a sua adição em curtos intervalos de tempo. Além disso, houve um aumento acima do desejável no 39º e 49º dia em que o pH chegou a valores acima de 9,0.

Estes resultados indicam que a neutralização com o bicarbonato de sódio propicia maior estabilidade do pH. Conforme McCarty (1964) o bicarbonato de sódio é um dos materiais mais eficazes para o controle do pH no tratamento anaeróbio e apresenta diversas vantagens em relação a outros alcalinizantes, entre elas: não aumento do pH para níveis indesejáveis, é bastante solúvel, pode ser adicionado para fornecer alcalinidade no digestor de 5.000 a 6.000 mg/L, sem produzir efeitos adversos ou tóxicos, é de fácil de manipulação e relativamente poucas quantidades são requeridas. Apesar de apresentar um custo mais elevado que o hidróxido de sódio, a quantidade necessária para garantir capacidade tampão em sistemas anaeróbios é menor. Em um estudo realizado por Torres Lozada *et al.* (2005) *apud* Ribas & Foresti (2010) em que se avaliou a neutralização de efluente de processamento de mandioca em sistemas anaeróbios, o custo total da dosagem de hidróxido de sódio e bicarbonato de sódio foi equivalente (US\$ 0,54/m³) e, por fim, os autores concluíram que considerando a razão custo/benefício o bicarbonato de sódio ofereceu os melhores resultados.

A concentração de AGV foi bastante elevada nos reatores durante todo este período, como pode ser visualizado na Figura 5.8.

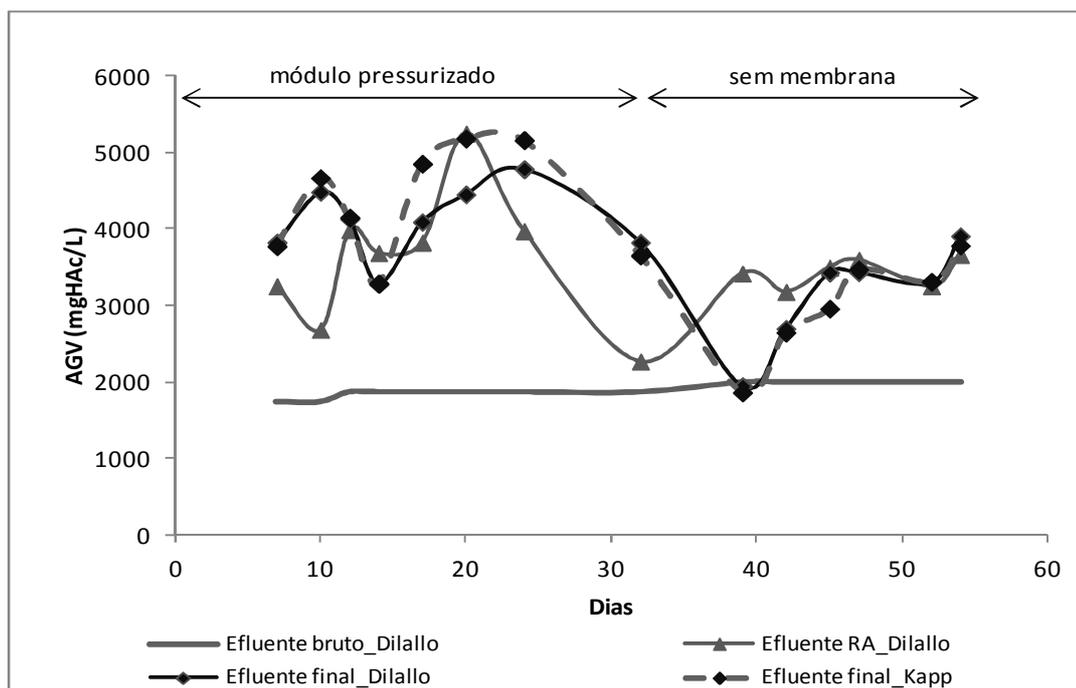


Figura 5.8 – Concentração de AGV no sistema na Etapa 1

Pelas análises de AGV infere-se que os ácidos orgânicos não foram consumidos satisfatoriamente no reator onde deveria predominar a metanogênese, sendo que, em alguns momentos, a concentração de AGV no reator metanogênico foi até mesmo superior à do

reator acidogênico, levando à constatação de que a separação de etapas não ocorreu de forma plena, em que no reator metanogênico o efluente ainda estava em processo de fermentação.

Observa-se que as análises de AGV pelos métodos de Kapp e DiLallo ofereceu resultados bem semelhantes, o que também foi verificado para a determinação da alcalinidade bicarbonato (Figura 5.9).

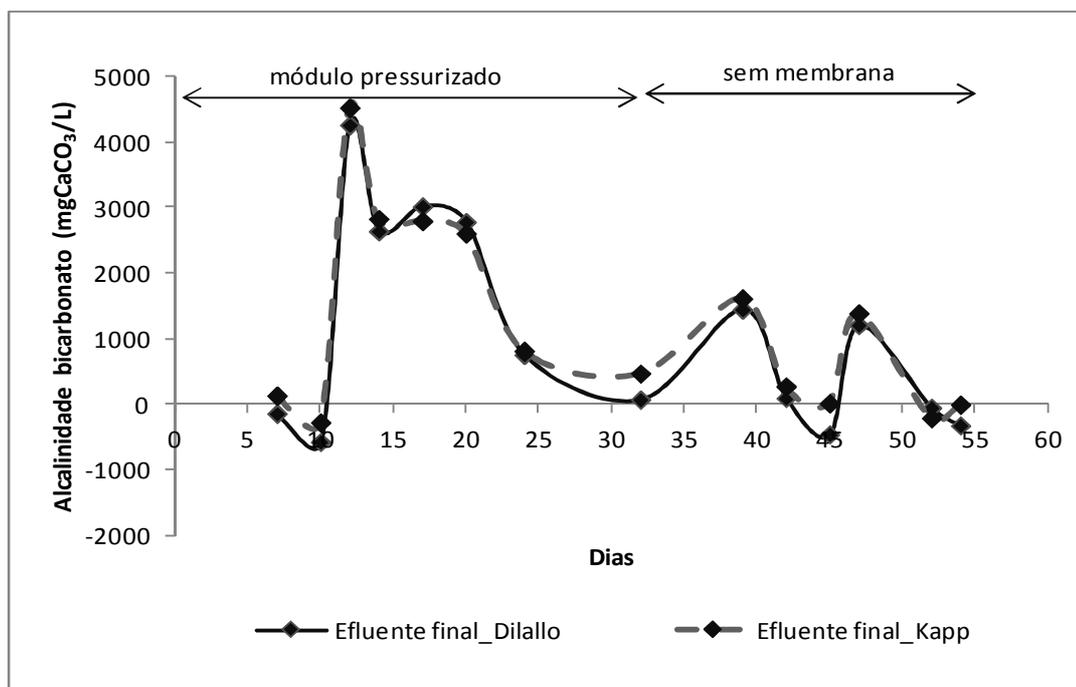


Figura 5.9 – Alcalinidade bicarbonato no reator metanogênico na Etapa 1

Naturalmente, devido principalmente às altas concentrações de AGV no reator metanogênico, a razão AI/AP foi bastante elevada, sendo sempre superior a 0,7 mesmo nos períodos em que a alcalinidade bicarbonato estava acima de 1000 mgCaCO₃/L (Figura 5.10). Dessa forma fica evidente a ocorrência de distúrbios no processo em que o aumento da relação AI/AP reflete o desbalanceamento na produção de ácidos voláteis (RIPLEY *et al.*, 1986).

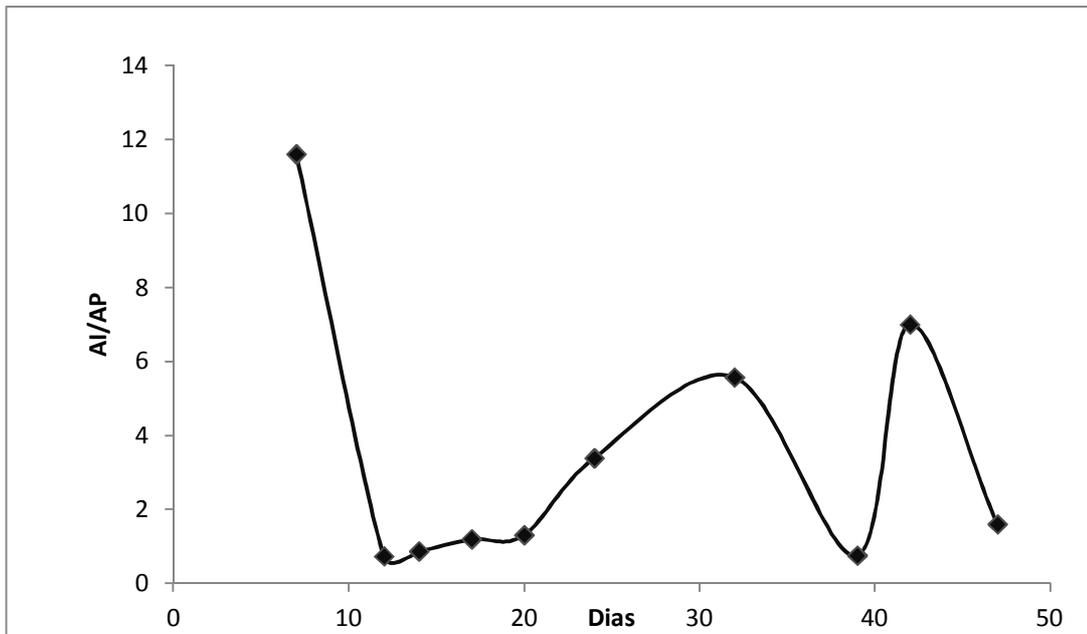


Figura 5.10 – Razão AI/AP no reator metanogênico na Etapa 1

A concentração e a remoção de DQO nos reatores são mostradas na Figura 5.11.

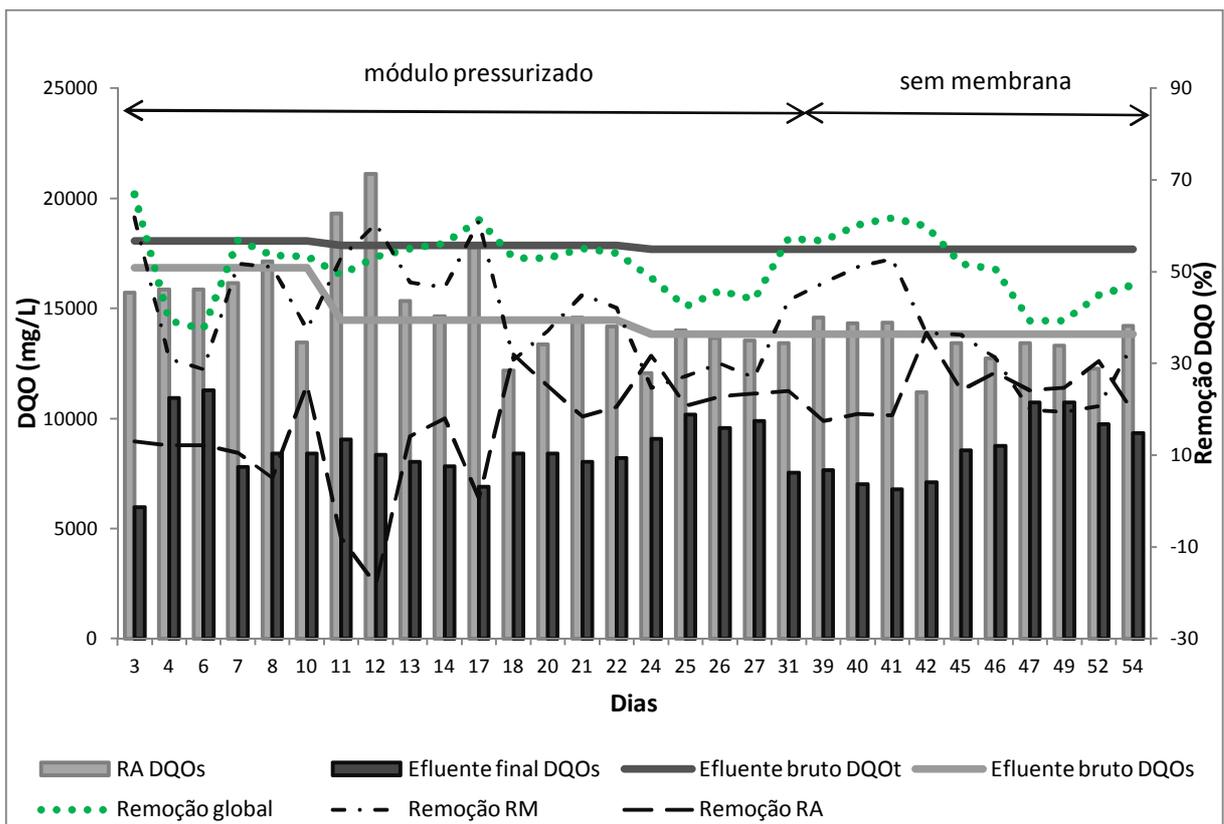


Figura 5.11 – Concentração e remoção de DQO no sistema na Etapa 1

A remoção de DQO no reator acidogênico foi bastante baixa, chegando até mesmo a ser negativa em alguns períodos. Isso talvez possa ser explicado pela solubilização dos

compostos orgânicos particulados provenientes do efluente e um possível acréscimo de matéria orgânica proveniente do decaimento microbiano. A maior remoção de DQO ocorreu no reator metanogênico, que apresentou valor médio de 39%, sendo que a média da remoção global do sistema foi de 51%.

A qualidade do efluente final também foi analisada em termos de cor e turbidez (Figuras 5.12 e 5.13). Em relação à cor, os dados apresentaram alta variabilidade, porém uma boa uniformidade. Esta variabilidade é normal, pois o grau de oxidação dos compostos dissolvidos que é diretamente relacionado ao pH têm grande interferência na cor. A remoção média de cor foi de 52,6%, o que pode ser considerada satisfatória, desde que o tratamento biológico convencional não é eficiente para a decolorização do vinhoto (GONZALEZ *et al*, 2000),

A turbidez do efluente foi bastante reduzida. Porém, considerando que os dados de turbidez se referem ao permeado da membrana ou ao efluente filtrado em filtro AP40 0,45µm, os valores sempre acima de 1 UNT, chegando a valores acima de 100 UNT, são relativamente elevados. Estes resultados sugerem a presença de microcolóides com tamanhos compreendidos entre 0,01 e 0,45 µm, que são capazes de passar pela membrana ou filtro de 0,45 µm, mas contribuem para a turbidez do efluente.

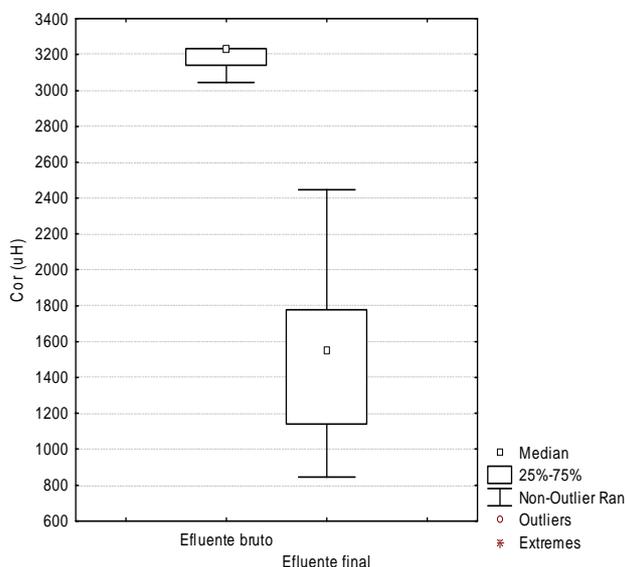


Figura 5.12 – Cor do efluente bruto e tratado (Etapa 1)

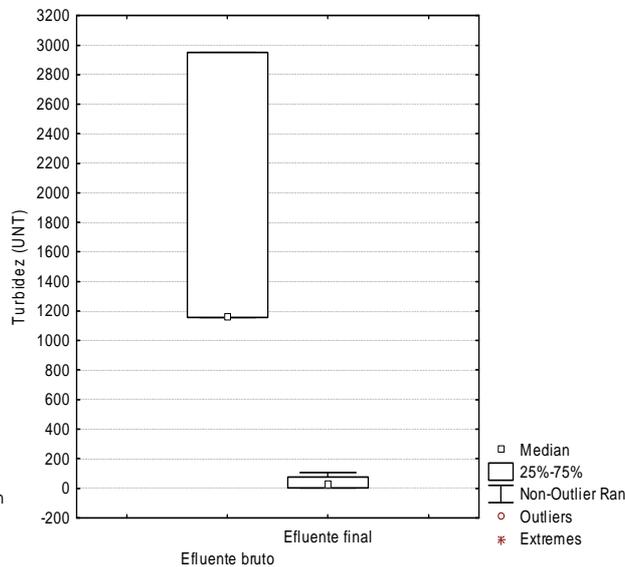


Figura 5.13 – Turbidez do efluente bruto e tratado (Etapa 1)

Juntamente com os resultados de AGV e DQO, a análise de biogás conduz à constatação de que de fato não ocorreu a separação das etapas acidogênica e metanogênica, em que a porcentagem de metano e dióxido de carbono foi semelhante no biogás de ambos os reatores

(Tabela 5.5). O relativo baixo teor de metano também é um indicativo das condições desfavoráveis para o desenvolvimento dos microrganismos metanogênicos.

Tabela 5.5 – Composição do biogás na Etapa 2

Dia	Reator acidogênico		Reator metanogênico	
	%CH ₄	%CO ₂	%CH ₄	%CO ₂
10	11,7	88,3	12,5	87,5
41	36,6	63,4	48,5	51,5

Nota: Valores desconsiderando a produção de outros gases, de forma que a soma de CH₄ e CO₂ fosse igual a 100%

A Figura 5.14 mostra a concentração de SSV do reator metanogênico nas primeiras semanas de operação.

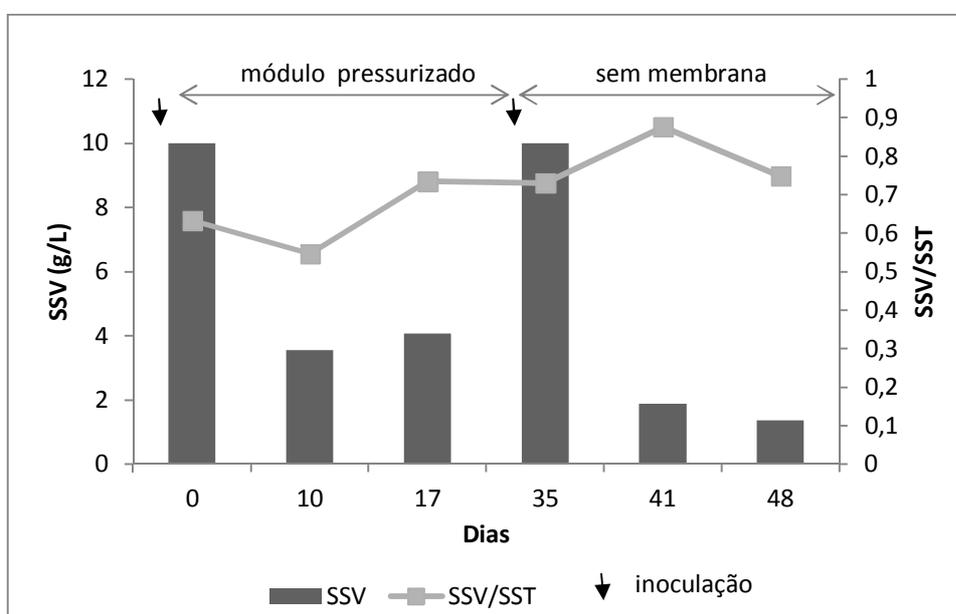


Figura 5.14 – Concentração de SSV no reator metanogênico durante a Etapa 1

Nas duas vezes em que o reator foi inoculado, verifica-se uma drástica redução na concentração de biomassa logo na primeira semana após a inoculação do reator. No entanto, a redução da biomassa foi menor quando o sistema foi conjugado ao módulo de membranas, provavelmente devido à maior eficiência na retenção da biomassa. Portanto, nestas condições a elevada turbulência imposta ao líquido reacional quando o sistema foi conjugado ao módulo pressurizado não foi a causa para a redução da concentração de SSV, diferentemente do que foi relatado por Choo & Lee (1996b), em que também foi avaliado o tratamento de efluente de destilaria em um BRMan pressurizado. Em seus experimentos a concentração de SSV no líquido reacional passou de 3000 mgSSV/L para níveis abaixo de 300 mgSSV/L em menos de

20 dias. Os autores atribuíram este fato à lise celular causada pelo cisalhamento na bomba de recirculação do lodo e à adesão de parte da biomassa na superfície da membrana.

No presente estudo, os principais fatores que podem ter contribuído para a crescente redução da biomassa são: instabilidade do pH, concentração de sódio em níveis tóxicos nos períodos em que foi adicionado continuamente NaOH, níveis de AGV no reator metanogênico acima de 1000 mg/L, limite o qual se torna inibitório para as arqueias metanogênicas (FORESTI, 2002), e a falta de inóculo adaptado.

Na Tabela 5.6 é apresentado o sumário dos parâmetros analisados no efluente bruto, efluente do reator acidogênico, efluente do reator metanogênico e a remoção global do sistema. Uma análise conjunta dos parâmetros de monitoramento conduz à constatação da desestabilidade do processo, indicada pelos altos valores de DQO e de AGV no efluente final e acentuado declínio na população microbiana do reator metanogênico. Conclui-se que a carga aplicada foi demasiadamente elevada para dar partida ao sistema levando a uma produção de AGV superior ao consumo. De fato o desequilíbrio na produção e consumo de AGV é um dos principais fatores que afetam a estabilidade dos sistemas anaeróbios e pode rapidamente resultar em um digestor inoperável, sendo esta uma situação difícil de corrigir (MCCARTY, 1964; FORESTI, 2002).

Tabela 5.6 – Resultados das análises do efluente antes e após o tratamento na Etapa 1

Parâmetro	Vinhoto		Efluente RA		Efluente tratado ¹			Remoção %
	Média(n=3)	Mínimo	Média	Máximo	Mínimo	Média	Máximo	Média (dp) ²
pH	3,9	4,0	4,7	6,6	5,1	6,8	9,2	-
cor (uH)	3183,2 ³	-	-	-	846,3	1509,3	2446,5	52,6 (±15,2)
turbidez (UNT)	2006,8	-	-	-	2,3	39,8	106,8	98,3 (±1,7)
DQOs (mg.L-1)	17811,0	11195,5	14572,0	21100,0	5987,7	8625,0	11288,3	50,6 (±7,3)
AGV (mg.L-1)⁴	1904,1	2271,0	3539,6	5250,0	1950,0	3687,5	4785,0	- 95,2 (±45,5)

1. Até o 34º dia o efluente tratado correspondia ao permeado da membrana. A partir de então o efluente tratado correspondia ao efluente do reator metanogênico filtrado em filtro AP40 0,45µm. 2. dp = desvio padrão. 3. Cor do vinhoto em pH 6,5. 4. Valores referentes à análise de AGV pelo método DiLallo

5.5 Etapa 2: Aclimação

Devido aos problemas de adaptação da biomassa observados na Etapa 1, adotou-se uma nova estratégia para dar partida no sistema. A carga biológica inicial foi reduzida, em que a concentração de biomassa inoculada passou de 10 para 20 gSSV/L. Estabeleceu-se que durante a aclimação a vazão seria regulada pela concentração de AGV no reator metanogênico, sendo que a vazão seria reduzida quando a concentração de AGV atingisse níveis acima de 1000 mgHAc/L. Durante este período a operação prosseguiu sem a conjugação com o módulo de membrana em razão da necessidade de fazer determinadas adaptações no sistema, as quais são discutidas no item 5.7.

5.5.1 Condições operacionais

Na Figura 5.15 é mostrado a variação da vazão ao longo da operação com o objetivo de manter a concentração de AGV abaixo de 1000 mgHAc/L. Inicialmente o volume efetivo dos reatores acidogênico e metanogênico era de 10,96 e 23,95 L, respectivamente.

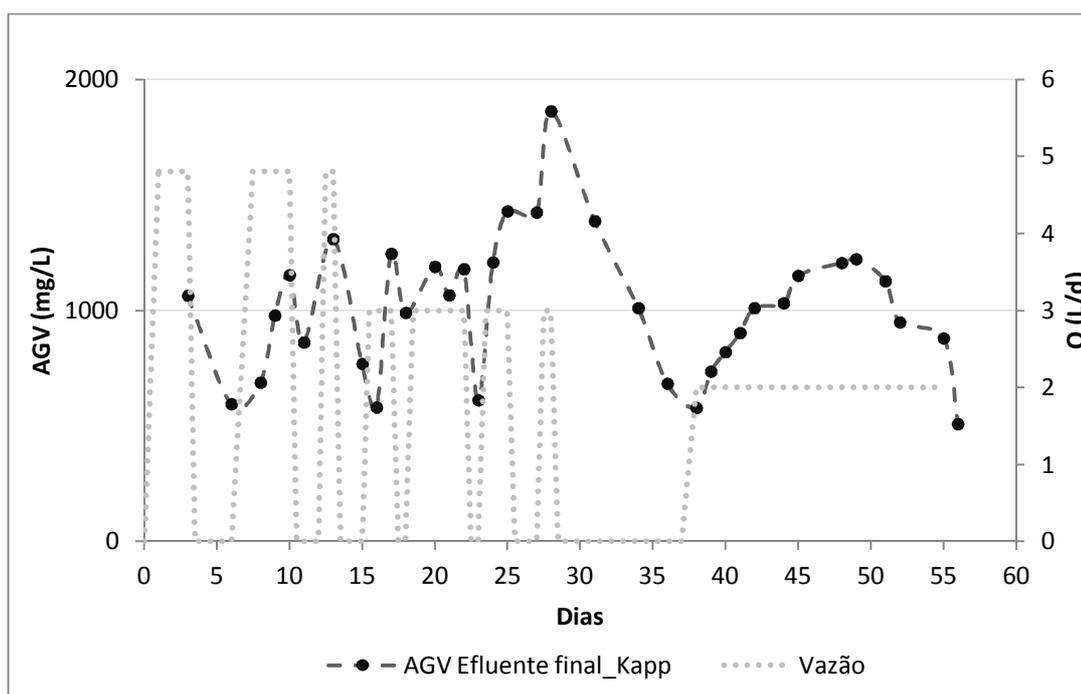


Figura 5.15 – Regulação da vazão pela concentração de AGV no reator metanogênico

Até o 15º dia a vazão aplicada era a mesma que na Etapa 1 (4,8 L/d), mantendo praticamente a mesma carga orgânica volumétrica (2,4 gDQO/L.d), porém a carga biológica foi reduzida de 0,24 para 0,12 gDQO/gSSV.d. Observa-se na Figura 5.15 que os níveis de AGV no reator metanogênico tendiam a aumentar progressivamente, indicando que havia uma sobrecarga.

Dessa forma, a partir de então a vazão foi reduzida para 3 L/d. O volume efetivo do reator acidogênico foi reduzido para 6,67 L de forma que o tempo de detenção neste reator não fosse alterado pela redução da vazão. Apesar do aumento do tempo de detenção no reator metanogênico novamente verificou-se um aumento contínuo dos níveis de AGV. No 28º dia o nível de AGV no RM chegou a 1862 mgHAc/L. Foi necessário cerca de 8 dias sem alimentação do reator para que a concentração de AGV atingisse nível inferior a 1000 mgHAc/L.

No 38º a vazão foi então reduzida para 2 L/d. Nesta condição, apesar de que inicialmente a concentração de AGV sofreu um aumento, esta foi sendo progressivamente reduzida entre o 49º e 55º dia com a alimentação contínua do reator. Portanto, a partir do 49º dia o consumo de AGV no reator metanogênico passou a ser superior à carga recebida, sugerindo que a carga poderia ser aumentada posteriormente. No 55º dia a alimentação teve que ser interrompida para que fossem feitas as alterações no sistema para permitir a operação com um módulo de membrana submerso. Observa-se que entre o 55º e 56º dia houve uma drástica redução na concentração de AGV, passando de 880 para 504 mgHAc/L.

A alcalinidade bicarbonato foi outro parâmetro cuidadosamente monitorado de forma que fosse mantida acima de 1000 mgCaCO₃/L e, preferencialmente em torno 2000 mgCaCO₃/L, através da adição de bicarbonato de sódio (Figura 5.16).

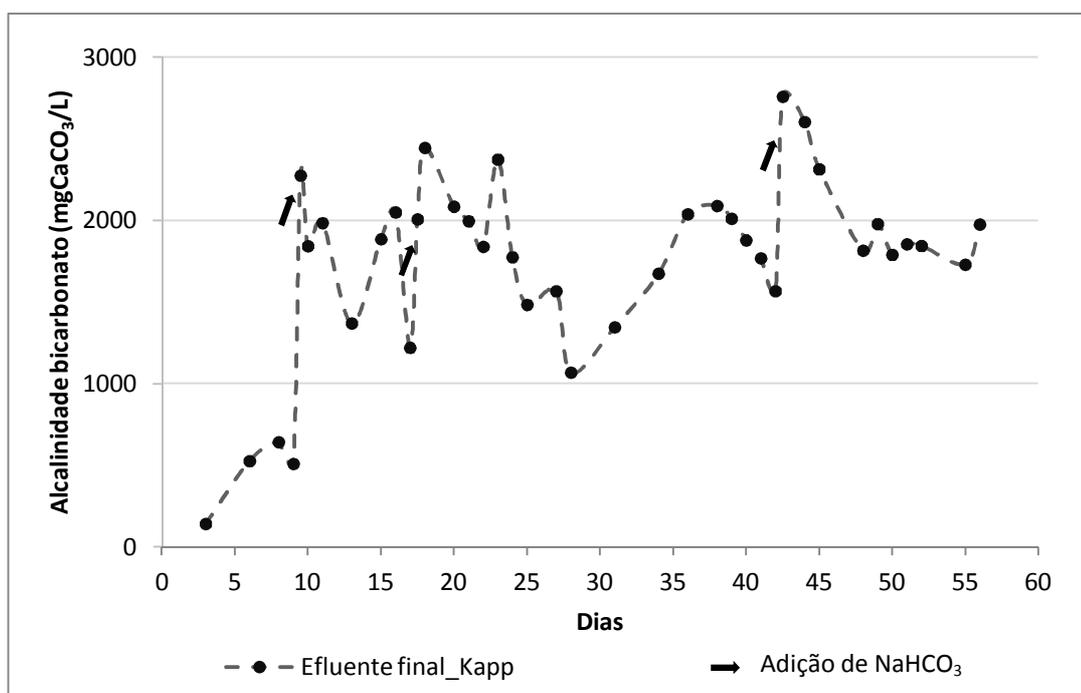


Figura 5.16 – Alcalinidade bicarbonato no reator metanogênico na Etapa 2

No 9º adicionou-se alcalinidade bicarbonato em uma dosagem equivalente a 2000 mgCaCO₃/L (= 3360 mgNaHCO₃/L) e no, 17º e 42º dia dosagem equivalente a 1000 mgCaCO₃/L (= 1680 mgNaHCO₃/L).

5.5.2 Desempenho do tratamento

A concentração de AGV em todo o sistema – efluente bruto, efluente do reator acidogênico e efluente do reator metanogênico – é apresentada na Figura 5.16. Observa-se que a concentração de AGV foi maior no efluente do RA em relação ao efluente bruto, devido à produção destes ácidos como intermediários metabólicos, enquanto que no efluente do reator metanogênico as concentrações de AGV foram bem menores. Assim como verificado na Etapa 1, os valores obtidos para as análises de AGV e alcalinidade bicarbonato pelos métodos DiLallo e Kapp foram muito semelhantes (Figuras 5.16 e 5.17).

Embora ainda relativamente elevada, a razão AI/AP foi bem inferior à verificada na Etapa 1 e manteve-se na maior parte do tempo abaixo de 1,0 (Figura 5.18).

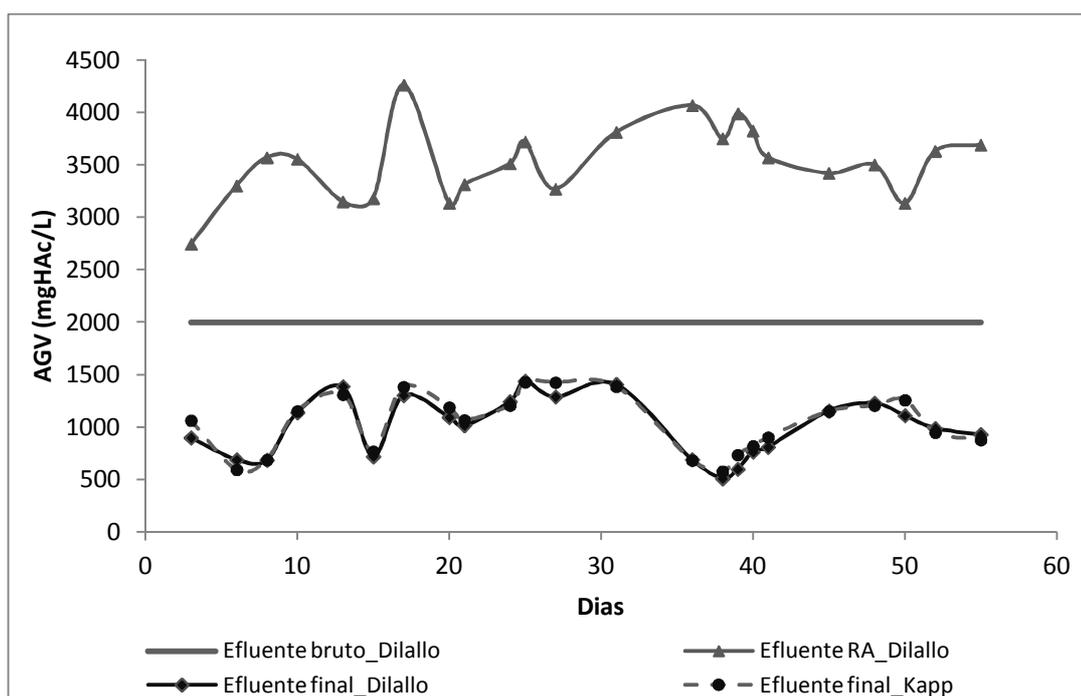


Figura 5.17 – Concentração de AGV no sistema na Etapa 2

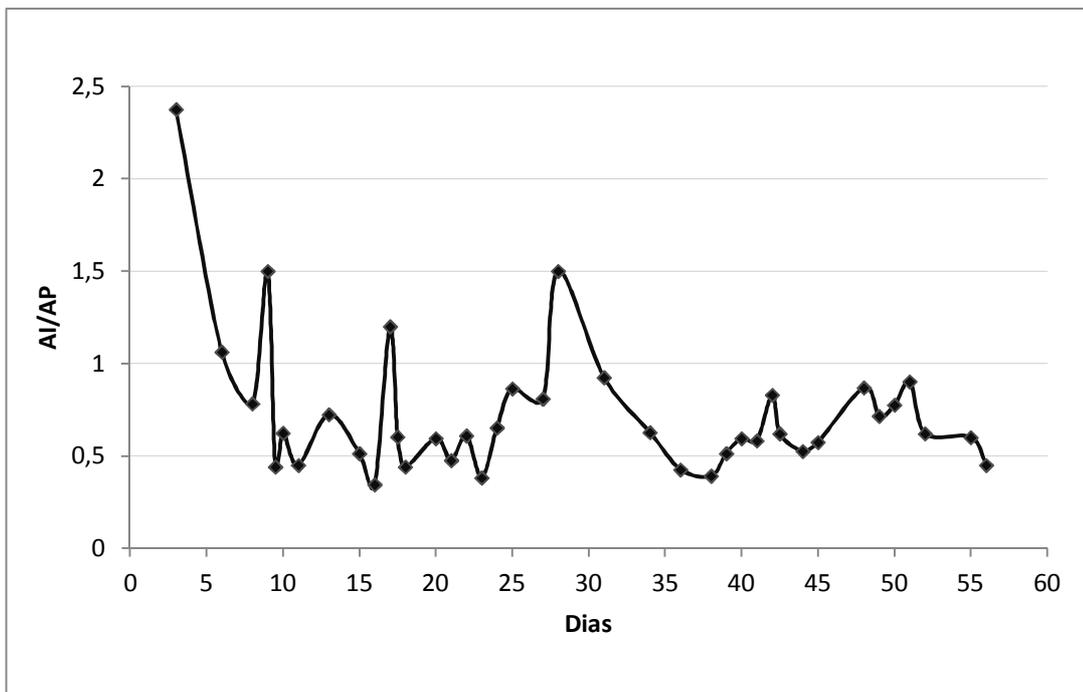


Figura 5.18 – Razão AI/AP no reator metanogênico na Etapa 2

Na Figura 5.19 é mostrado o pH nos reatores acidogênico e metanogênico e do efluente bruto. O pH do reator acidogênico não foi corrigido e os seus valores entre 4 e 5 se deve principalmente à presença de ácidos orgânicos, o qual conferem capacidade de tamponamento nesta faixa de pH. A opção pelo não controle do pH no reator acidogênico explica-se pela maior facilidade operacional, favorecimento da separação de etapas, uma vez que o baixo pH inibe o crescimento dos microrganismos metanogênicos no reator acidogênico, além de que a elevada produção de ácidos orgânicos reduz inevitavelmente os valores de pH.

O pH do reator metanogênico manteve-se sempre neutro, sendo que em 56 dias de operação, somente três vezes foi necessária a adição de bicarbonato de sódio (Figura 5.17). É nítido que a estabilidade do pH no reator metanogênico foi muito maior em relação à Etapa 1, o que pode ser atribuído ao controle da concentração de AGV e da alcalinidade bicarbonato.

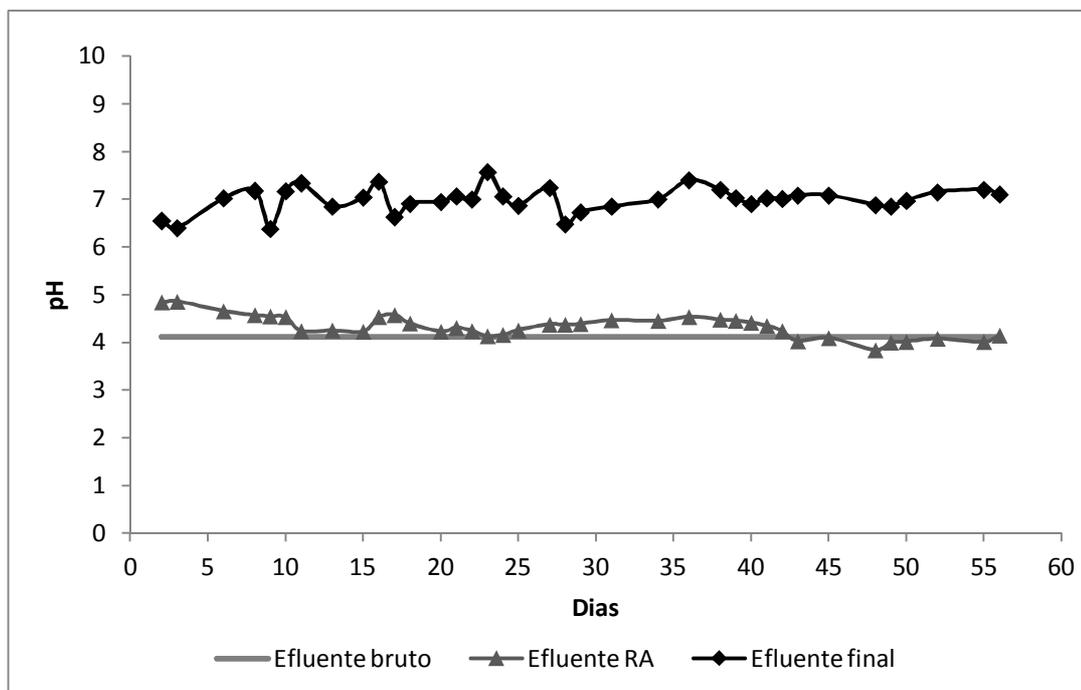


Figura 5.19 – pH no sistema na Etapa 2

A concentração e a remoção de DQO e COT nos reatores são mostradas nas Figuras 5.20 e 5.21. Ressalta-se que os valores de DQO e COT referem-se às amostras filtradas, com exceção da DQO total do efluente bruto. Dessa forma, observa-se que no reator acidogênico houve uma pequena redução de DQO solúvel e COT em relação ao efluente bruto.

A interrupção da vazão entre o 28º e 37º não afetou o reator acidogênico tanto em termos de concentração de DQO e COT (Figuras 5.20 e 5.21) quanto de AGV (Figura 5.17), indicando uma atividade metanogênica praticamente nula neste reator. Isso provavelmente se deve às altas concentrações de AGV e o baixo pH, que tornam as condições ambientais desfavoráveis para o crescimento dos microrganismos metanogênicos.

Ao contrário, no reator metanogênico, observou-se neste período o decréscimo na concentração de AGV (Figura 5.15), que foi acompanhado pela menor concentração de matéria orgânica, chegando a atingir remoção de DQO e COT acima de 85%. Fica claro que a remoção global é estritamente dependente da remoção no reator metanogênico, sendo que as variações de remoção no reator acidogênico não tiveram grande influência na remoção global. Analisando os resultados mostrados nas Figuras 5.15, 5.20 e 5.21 percebe-se que ao final da Etapa 2 o desempenho do sistema em relação à remoção de AGV, DQO e COT foi sendo progressivamente melhorado com a alimentação contínua do reator.

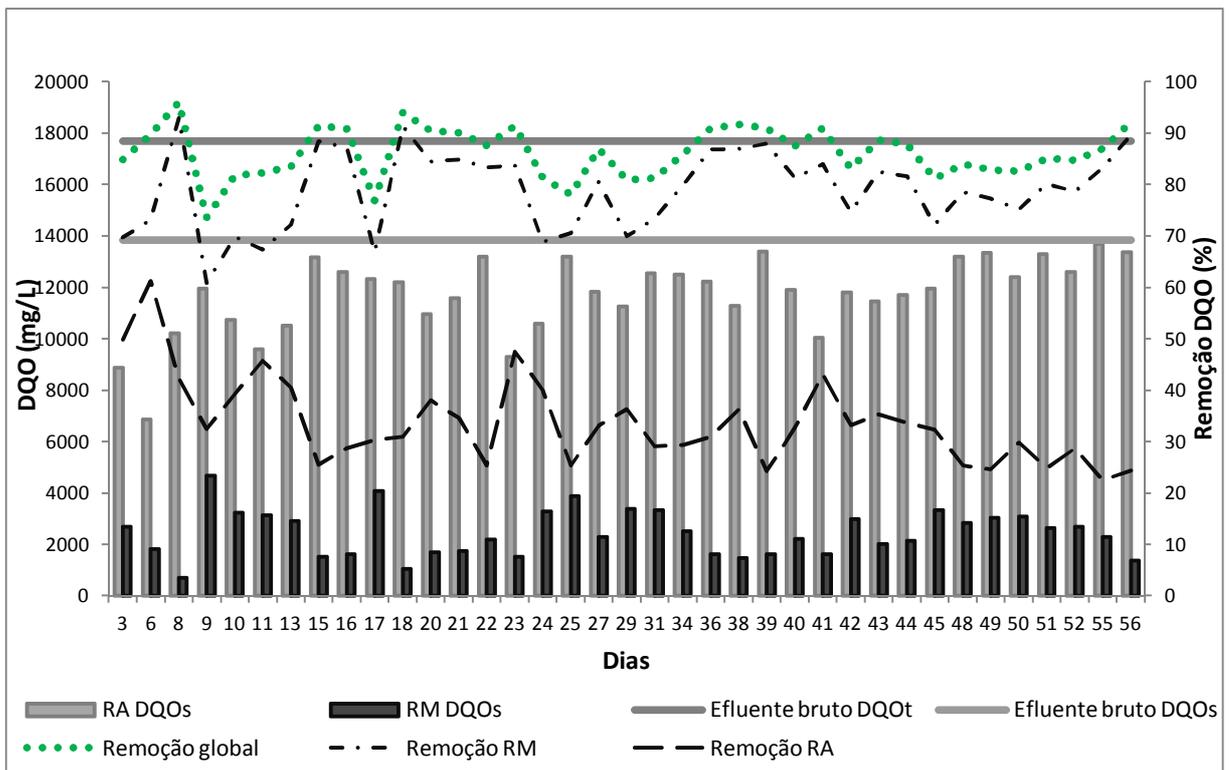


Figura 5.20 – Concentração e remoção de DQO no sistema na Etapa 2

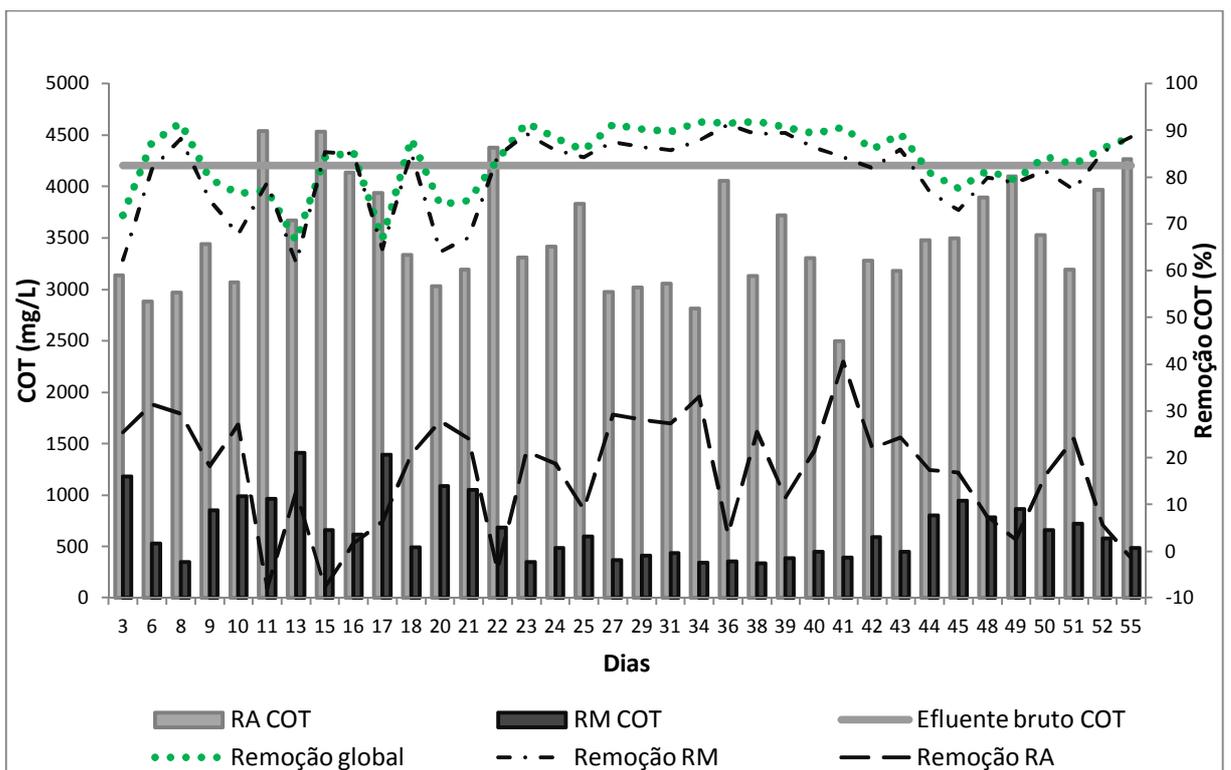


Figura 5.21 – Concentração e remoção de COT no sistema na Etapa 2

Na Figura 5.22 é mostrado a concentração de nitrogênio total no efluente bruto, no efluente do reator acidogênico e no efluente final.

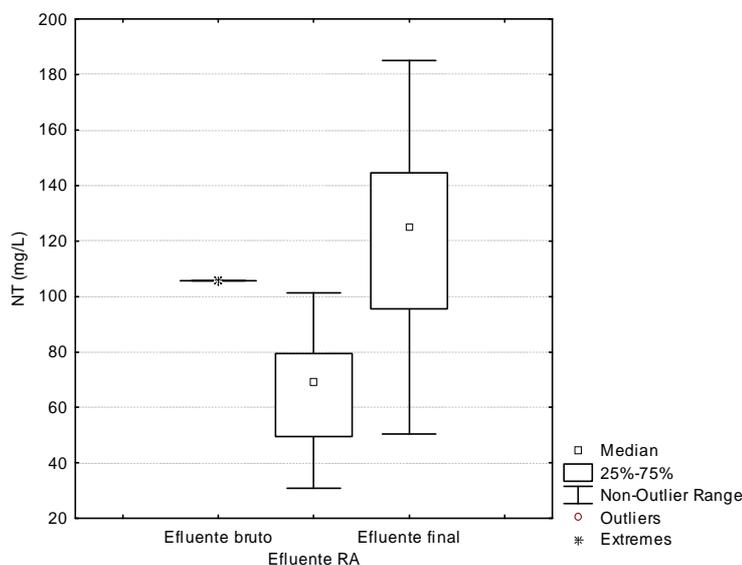


Figura 5.22 – Nitrogênio total no sistema durante a Etapa 2

Surpreendentemente a concentração de NT no efluente final foi superior à concentração no efluente do RA e até mesmo no efluente bruto. Como as amostras devem ser filtradas para esta análise uma hipótese para explicar esse fato é a solubilização de determinados compostos nitrogenados particulados no reator metanogênico que teriam sido retidos pelo filtro para o preparo das amostras do efluente bruto e efluente do RA. O decaimento microbiano (Figura 5.25) e lise celular no reator metanogênico também podem ter contribuído para o aumento na concentração de NT.

A cor e turbidez do vinhoto bruto e do efluente final são apresentadas nas Figuras 5.23 e 5.24. As amostras do efluente foram filtradas (0,45 μ m) para possibilitar a comparação dos resultados em todas as etapas de operação, em que o RM operou sem (final da Etapa 1 e Etapa 2) e com a conjugação com o módulo de membranas (início da Etapa 1 e Etapa 3).

Assim como verificado na Etapa 1, a dispersão dos dados de cor foi bastante uniforme embora os valores se encontrem em uma faixa ampla. A turbidez, naturalmente, foi bastante reduzida, mas, no entanto chegou a atingir valores superiores a 100 UNT. Assim como observado para a elevada turbidez do efluente na Etapa 1, estes resultados sugerem a presença de partículas coloidais com tamanhos entre 0,01 e 0,45 μ m. Estes microcolóides podem ser provenientes do metabolismo microbiano ou do próprio afluente, sendo que a turbidez do vinhoto filtrado

(0,45µm) das amostras de vinhoto denominadas Am4 e Am5 era equivalente a 115 e 130 UNT, respectivamente.

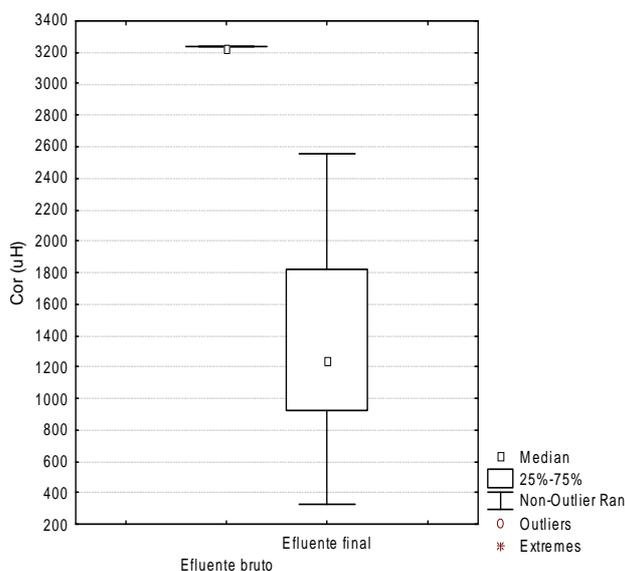


Figura 5.23 – Cor do efluente bruto e tratado (Etapa 2)

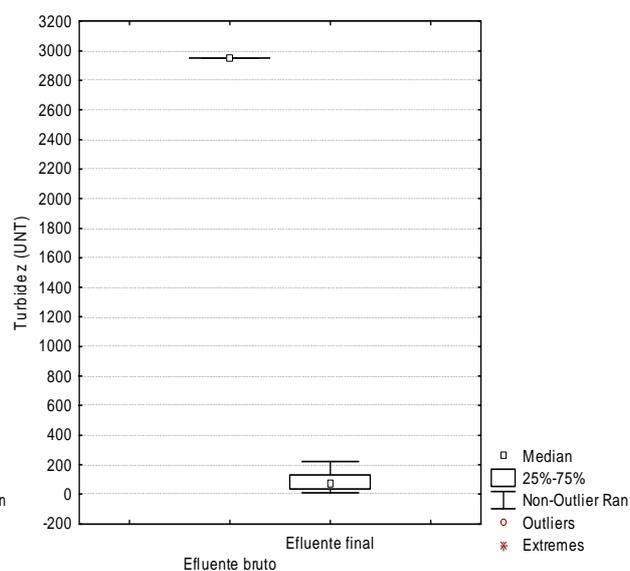


Figura 5.24 – Turbidez do efluente bruto e tratado (Etapa 2)

A separação das etapas nos reatores acidogênico e metanogênico no sistema ao longo do tempo pode ser verificada pelas análises de biogás (Tabela 5.7). No início foi detectada a presença de metano no biogás do reator acidogênico, mas ao final do período a sua presença foi negligível. Ao mesmo tempo verificou-se um aumento na concentração de metano e redução na concentração de dióxido de carbono no reator metanogênico.

Tabela 5.7 – Composição do biogás na Etapa 2

Dia	Reator acidogênico		Reator metanogênico	
	%CH ₄	%CO ₂	%CH ₄	%CO ₂
10	13,2	86,8	53,8	46,2
56	0,61	99,4	65,2	34,8

Nota: Valores desconsiderando a produção de outros gases, de forma que a soma de CH₄ e CO₂ fosse igual a 100%

A concentração de SSV no reator metanogênico se manteve relativamente estável durante este período de 56 dias (Figura 5.25). Até o 29º dia observa-se uma ligeira redução nas primeiras semanas, que pode ter ocorrido devido à seleção de microrganismos metanogênicos acompanhada pelo declínio na população de acidogênicos e pela perda de sólidos no efluente.

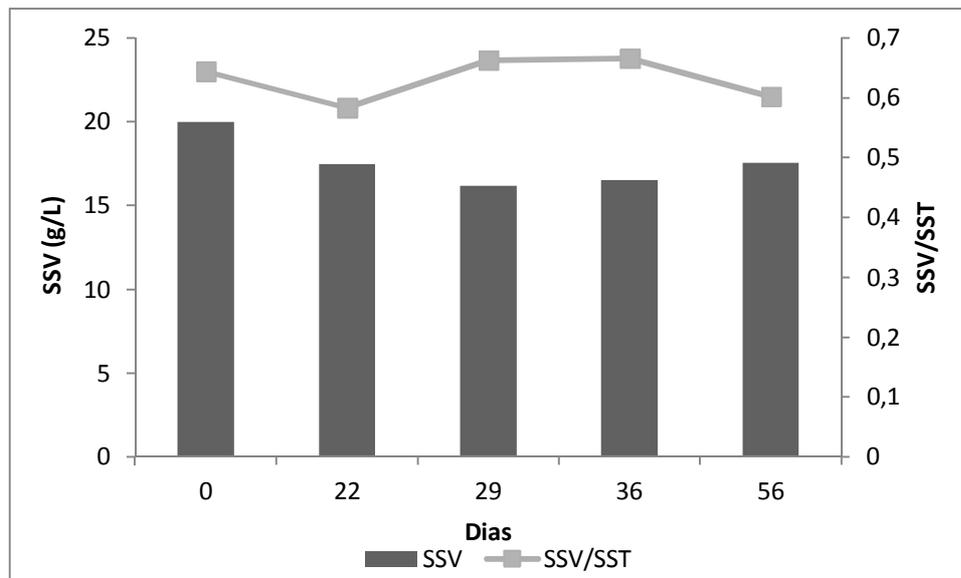


Figura 5.25 – Concentração de SSV no reator metanogênico na Etapa 2

O sumário das análises de pH, DQO, COT e AGV, cor, turbidez e remoção global do sistema, é apresentado na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Resultados das análises do efluente antes a após o tratamento na Etapa 2

Parâmetro	Vinhoto		Efluente RA		Efluente tratado			Remoção%
	Média(n=1)	Mínimo	Média	Máximo	Mínimo	Média	Máximo	Média (dp) ¹
pH	4,1	3,8	4,3	4,9	6,4	7,0	7,6	-
cor (uH)	3234,8 ²	-	-	-	329,0	1369,5	2560,0	57,9 (±20,1)
turbidez (UNT)	2950,0	-	-	-	10,4	88,0	220,0	97,0 (±2,4)
DQOs (mg.L ⁻¹)	17678,0	6849,8	11716,7	13694,1	717,9	2444,3	4678,5	86,2 (±5,1)
COT (mg.L ⁻¹)	4205,0	2496,3	3493,6	4539,7	337,3	668,9	1410,9	84,1 (±7,1)
AGV (mg.L ⁻¹) ³	1995,0	2744,3	3525,8	4260,0	510,0	1005,0	1440,0	49,6 (±14,1)
NT (mg.L ⁻¹)	105,8	30,9	66,6	101,4	50,3	121,7	185,0	-15,1(±33,2)

1. dp = desvio padrão. 2. Cor do vinhoto em pH 6,5. 3. Valores referentes à análise de AGV pelo método DiLallo

Em síntese, constata-se que a estratégia de aclimação da biomassa através da redução da vazão e controle de AGV e alcalinidade bicarbonato foi uma estratégia eficiente para a manutenção da biomassa no reator e com isso foi verificado um melhor desempenho do sistema de tratamento como um todo.

5.6 Etapa 3

Nesta última etapa foi conjugado ao reator metanogênico um módulo de membranas submerso. A opção pela alteração do sistema que inicialmente havia sido projetado para um módulo pressurizado se deve principalmente pelas dificuldades operacionais relatadas no 5.4. O fato de não ser possível ter um controle efetivo sobre a pressão transmembrana implicava em menor flexibilidade do sistema. Apesar de que nos últimos dias de operação com o módulo pressurizado o sistema se manteve relativamente estável, a concentração de lodo era de apenas cerca de 5 gSSV/L. Dessa forma acredita-se que sob maiores concentrações de sólidos as dificuldades operacionais seriam maiores. Diante dos problemas ocorridos seriam necessárias alterações no sistema e a troca da bomba de alimentação do módulo. Dessa forma, optou-se pela substituição da configuração com módulo pressurizado pela configuração com módulo submerso. A maior simplicidade operacional, demanda energética inferior e menor possibilidade de interferência sobre a qualidade do lodo também foram fatores determinantes para a escolha da nova configuração do BRMan.

Nesta etapa a vazão de projeto foi aumentada de 2 para 4,8 L/d, uma vez que o lodo já estava aclimatado (Etapa 2). O volume efetivo foi mantido em 6,67 L no reator acidogênico e 23,95 L no reator metanogênico.

5.6.1 Condições operacionais

Com o objetivo de manter o fluxo constante, algumas condições operacionais foram testadas: 15 minutos de filtração seguido por 15 segundos de retrolavagem (15F:15Rt), 8 minutos de filtração seguido por 40 segundos de relaxamento (8F:40RI), 6 minutos de filtração seguido por 60 segundos de relaxamento (6F:60RI) e 15 minutos de filtração seguido por 6 segundos de retrolavagem (15F:6Rt). Em todas as condições testadas o fluxo instantâneo aplicado foi de 4,7 L/m²h. O fluxo ligeiramente superior ao correspondente à vazão de projeto, que seria equivalente a 4,4 L/m²h, foi adotado com objetivo de compensar parcialmente a perda de produtividade pela retrolavagem e relaxamento. Apesar de que diferentes ciclos de retrolavagem e relaxamento implicam em perdas de produtividade líquida distintas, o mesmo valor de fluxo foi mantido em todas as condições testadas a fim de reduzir variáveis operacionais e permitir uma melhor comparação entre as condições testadas. Na Figura 5.26 é mostrada a permeabilidade operacional durante todo o período experimental.

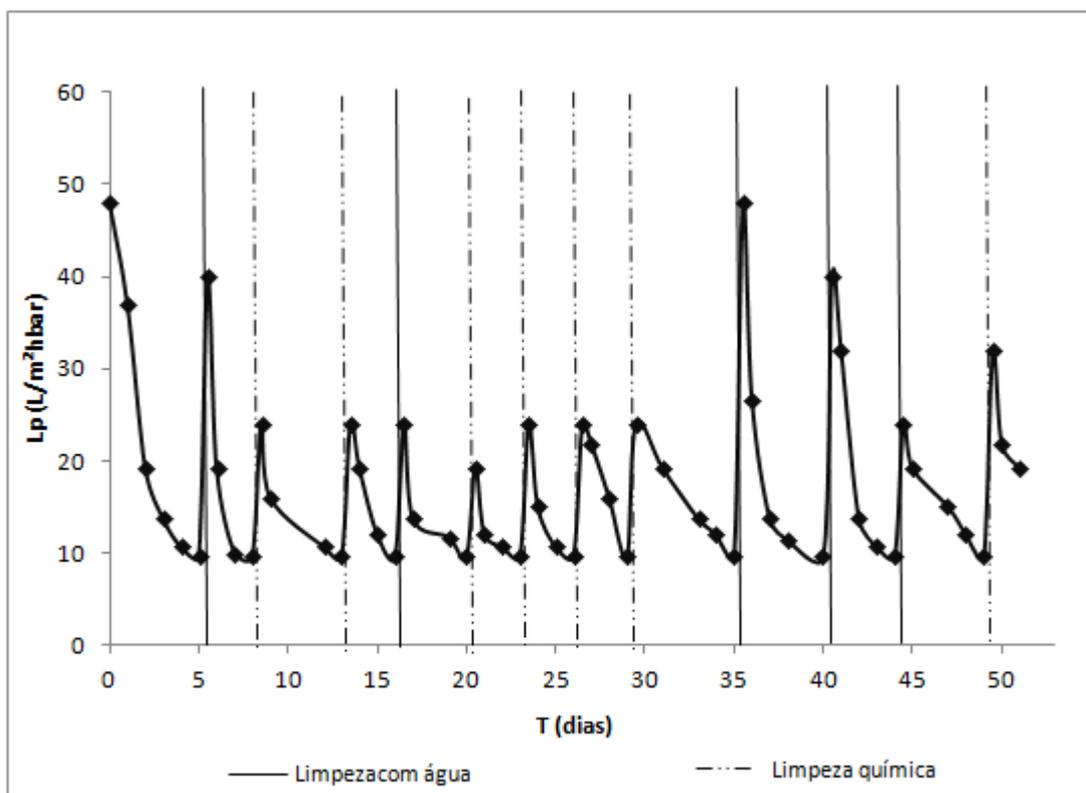


Figura 5.26 – Permeabilidade operacional no BRMan submerso

Na primeira semana de operação o ciclo foi de 15 minutos de filtração seguido por 15 segundos de retrolavagem (15F:15Rt), com vazão de retrolavagem de 0,1 L/minuto. No entanto foram observados que após alguns dias de armazenamento do permeado formavam-se alguns precipitados. Considerando que os precipitados formados poderiam eventualmente causar a incrustação na superfície interna da membrana, avaliou-se o relaxamento como medida para controlar a incrustação. A partir da segunda semana procedeu-se a operação com o ciclo de 8 minutos de filtração seguido por 40 segundos de relaxamento (8F:40RI). Devido ao relativo baixo desempenho neste período, em que houve necessidade frequente de limpeza da membrana, a partir do 30º dia de operação o tempo de filtração foi reduzido para 6 minutos e o de relaxamento aumentado para 60 segundos (6F:60RI). Este modo teve um desempenho superior ao anterior, mas não pôde ser considerado satisfatório em razão da acentuada redução da permeabilidade ao longo dos dias. Por fim, a partir do 49º dia foi empregado o ciclo de 15 minutos de filtração seguido por 6 segundos de retrolavagem (15F:6Rt), em que a vazão de retrolavagem foi aumentada para 0,2 L/min. Uma tela foi colocada no tanque de permeado a fim de impedir a passagem de precipitados durante a retrolavagem. Aparentemente este ciclo proporcionou uma melhoria na filtração em relação aos demais. No entanto para uma avaliação adequada da influência dos modos de operação sobre a permeabilidade seria

necessário um tempo experimental maior. Além disso, as características do lodo, que sofrem mudanças com o passar do tempo, também influenciam sobremaneira o desempenho da filtração e, portanto, os resultados apresentados podem apontar para uma tendência, mas não são conclusivos.

5.6.2 Investigação da incrustação

É interessante observar que aparentemente a limpeza química com NaOCl e ácido cítrico não proporcionou melhor desempenho da permeabilidade operacional em relação à limpeza física somente, a qual foi feita apenas pela lavagem da membrana com água corrente para a remoção da torta (Figura 5.26). Uma possível explicação é que a incrustação por partículas maiores que os poros da membrana, ou seja, pela formação de torta, foi a grande responsável pela redução da permeabilidade, como será comentado adiante. Dessa forma, a limpeza química, após a limpeza física, para a remoção da incrustação causada por partículas de menores dimensões que os poros (adsorção e bloqueio de poros), aparentemente não resultou em um melhor desempenho da filtração em relação à limpeza física somente, levando à constatação de que a incrustação interna não foi determinante do fluxo, mas sim a formação de torta. Além disso, como se trata de uma membrana de microfiltração com poros relativamente grandes, a remoção da incrustação por adsorção pela limpeza química pode expor a superfície da membrana e favorecer o bloqueio de poros por partículas de maiores dimensões, como macrocolóides e células, durante a filtração.

No entanto, a limpeza química contribuiu para a recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana, como pode ser visto na Figura 5.27. Verifica-se que a limpeza com ácido cítrico após a limpeza com hipoclorito de sódio, na maioria das vezes, proporcionou aumento da recuperação da permeabilidade, sugerindo a ocorrência de incrustação por substâncias inorgânicas (Lee *et al.* 2001). Observa-se que a recuperação da permeabilidade após a limpeza química foi sendo progressivamente reduzida, fato que pode ser atribuído à ocorrência de incrustação interna irreversível.

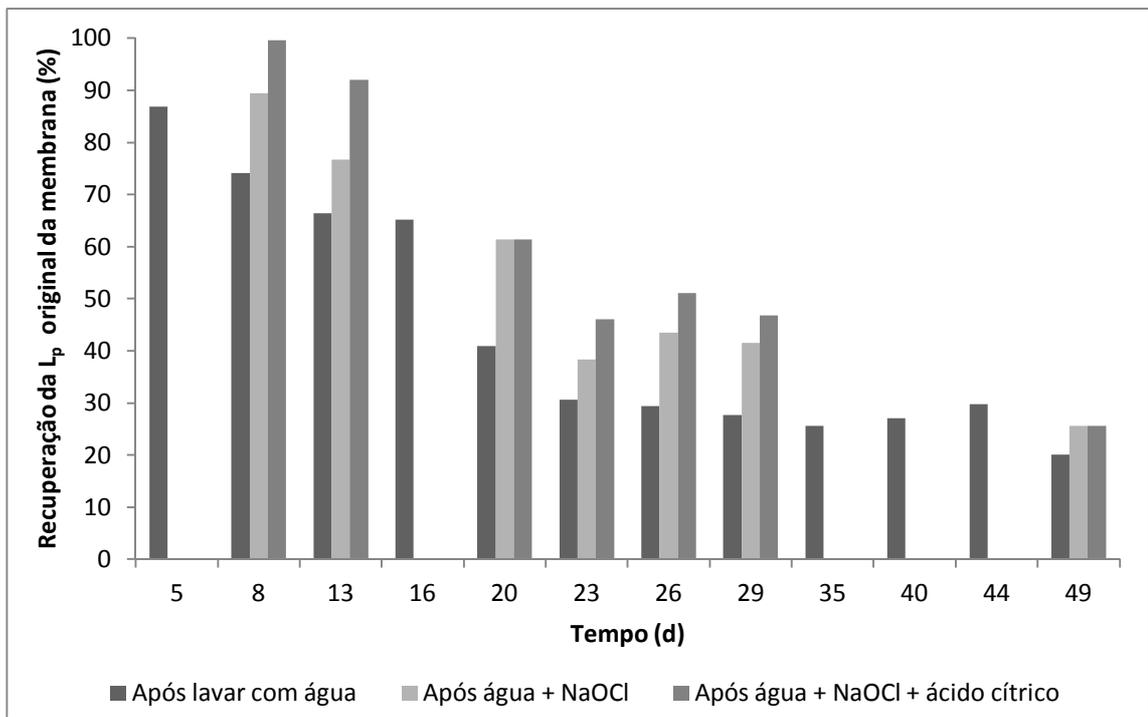


Figura 5.27 – Recuperação da permeabilidade após os procedimentos de limpeza

Na Figura 5.28 é apresentada a evolução da resistência interna, diferenciando a resistência interna irremovível e reversível, i.e aquela que é removida pela limpeza química, da resistência interna irremovível e irreversível, i.e aquela que não é removida pela limpeza química. Nos dias em que foi feita a limpeza somente com água não foi possível distinguir entre a resistência interna reversível e irreversível.

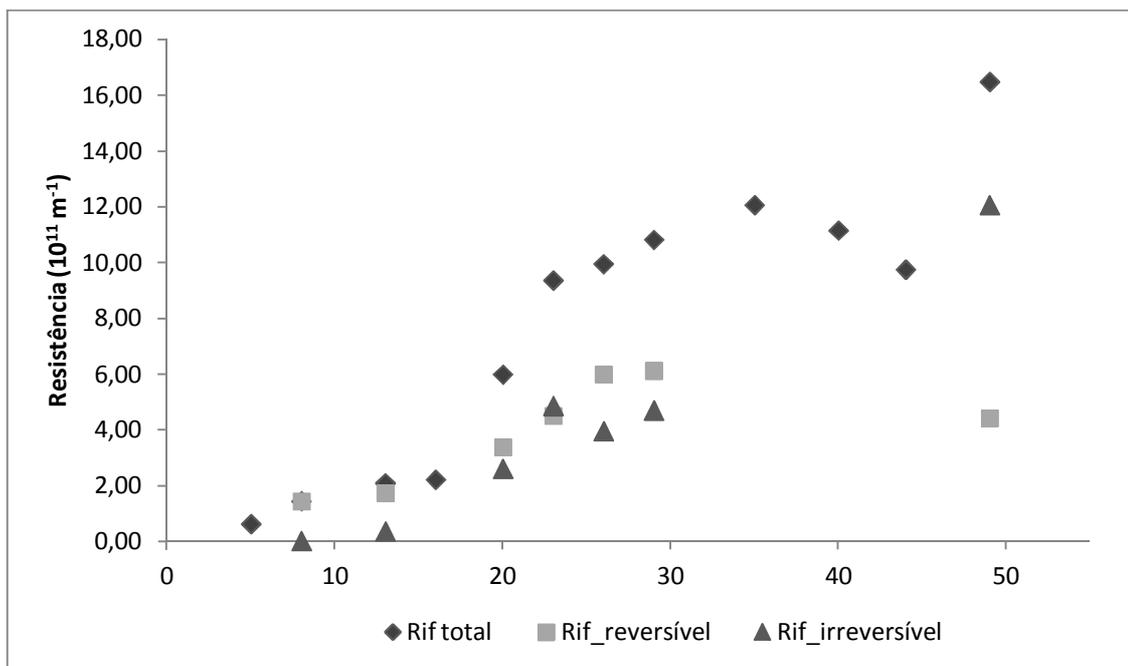


Figura 5.28 – Evolução dos tipos de resistência interna

Nos dias 35, 40 e 44 foi medida a permeabilidade com água da membrana incrustada e após o procedimento de limpeza. A determinação da resistência aparente antes e após a limpeza da membrana permite calcular a eficiência da limpeza, conforme a equação 4.8 (item 4.7.5).

Tabela 5.9 – Eficiência dos procedimentos de limpeza sobre a resistência total aparente

Dia	$R_{\text{antes}} \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$R_{\text{depois}} \text{ (m}^{-1}\text{)}$	Eficiência da limpeza ¹	$R_{\text{depois}}/R_{\text{nova}}^2$
35	$2,91.10^{13}$	$1,62.10^{12}$	95,8%	3,9
40	$2,86.10^{13}$	$1,53.10^{12}$	96,0%	3,7
44	$3,38.10^{13}$	$1,39.10^{12}$	97,1%	3,3

1. Em todos os casos o tipo de limpeza foi física, pela simples lavagem da membrana com água. 2. Resistência da membrana nova: $4,14.10^{11} \text{ m}^{-1}$

Como pode ser visualizado na Tabela 5.9, a limpeza física foi bastante eficiente e, dessa maneira, não se deu continuidade ao procedimento com limpeza química. Conforme Jeison (2007), a elevada eficiência de limpeza física mostra que o aumento na resistência à filtração é principalmente o resultado da formação de torta e não devido à incrustação interna, uma vez que este procedimento de limpeza é superficial, e só remove o material acumulado sobre a superfície da membrana. Se por um lado a limpeza física com lavagem da membrana em água corrente proporciona um efeito pronunciado para a redução da resistência, esse procedimento não é viável para a manutenção do fluxo em plantas em escala piloto ou real. Nestes casos a limpeza de manutenção geralmente é feita *in situ* através da retrolavagem com solução de limpeza menos concentrada.

Considerando que a resistência medida antes da limpeza representa a soma das resistências interna, da membrana e da torta ($R_{\text{antes}} = R_{\text{ta}} = R_{\text{m}} + R_{\text{i}} + R_{\text{c}}$), e que a resistência medida após a lavagem com água para remoção da torta representa a soma da resistência interna e da membrana ($R_{\text{depois}} = R_{\text{m}} + R_{\text{i}}$), foi possível calcular os valores e a contribuição percentual de cada tipo de resistência para a resistência total aparente (Tabela 5.10).

Tabela 5.10 – Determinação dos tipos de resistência

Dia	Valor da resistência m^{-1} (% R_{ta})			
	R_{c}	R_{if}	R_{m}	R_{ta}
35	$2,75.10^{13}$ (94,43)	$1,21.10^{12}$ (4,15)	$4,14.10^{11}$ (1,42)	$2,91.10^{13}$ (100)
40	$2,71.10^{13}$ (94,66)	$1,11.10^{12}$ (3,90)	$4,14.10^{11}$ (1,45)	$2,86.10^{13}$ (100)
44	$3,24.10^{13}$ (95,89)	$9,75.10^{11}$ (2,89)	$4,14.10^{11}$ (1,23)	$3,38.10^{13}$ (100)

Por estes resultados fica evidente que, apesar da tendência de aumento da resistência interna mostrado na Figura 5.28, a resistência causada pela torta foi o principal determinante da permeabilidade operacional. Portanto, como a maior parcela da incrustação observada pode ser classificada como removível e reversível (MENG *et al.*, 2009), a otimização dos procedimentos de limpeza física e a adoção de outras medidas que minimizem o quanto possível a formação de uma camada de torta são essenciais para garantir a operação com fluxos sustentáveis.

Observa que no 49º dia houve um grande aumento na resistência interna, porém não foi possível calcular a resistência devido à formação de torta neste dia. Isso porque houve uma rachadura no módulo e, para impedir a perda de sólidos do líquido reacional, o aparelho ficou desligado por algumas horas e antes da determinação da permeabilidade com água foi necessário limpar o módulo para colar a rachadura. O desprendimento da torta enquanto o aparelho ficou desligado provavelmente favoreceu a ocorrência da incrustação interna pela maior exposição da superfície da membrana ao líquido reacional.

A filtrabilidade do lodo é mostrada na Figura 5.29. Os valores de filtrabilidade sempre abaixo de 3 mL/5min caracterizam o lodo como péssimo quanto à filtrabilidade, conforme classificação apresentada no item 4.7.1, o que pode ter contribuído para a baixa permeabilidade operacional.

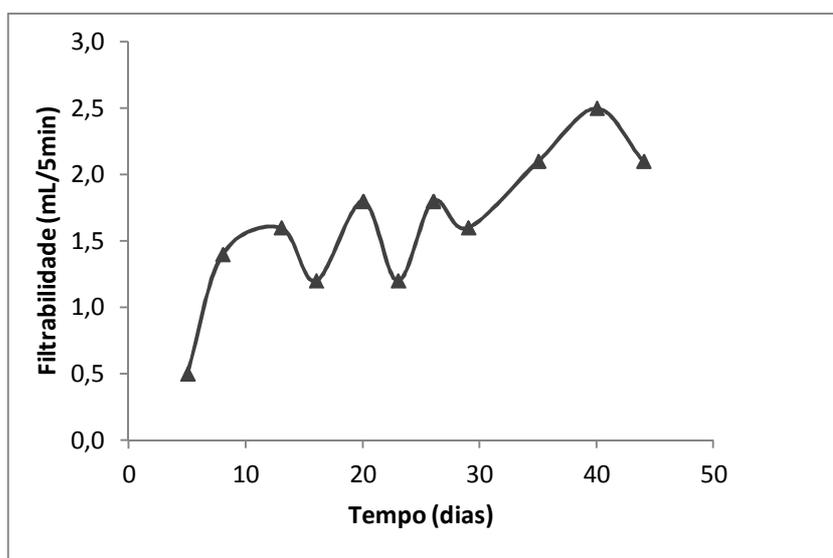


Figura 5.29 – Evolução da filtrabilidade

A filtrabilidade do lodo do RM foi muito inferior à filtrabilidade do sobrenadante do reator metanogênico avaliado quanto à filtrabilidade dos testes preliminares (RM3), o qual Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG

apresentou filtrabilidade equivalente a 10 mL/5min (item 5.3), caracterizando-se como bom quanto à filtrabilidade. Cabe ressaltar que as concentrações iniciais de lodo inicial foram próximas e, portanto, vários outros fatores podem ter interferido para o fenômeno, tais como a carga biológica, o tempo de detenção, o modo de operação (contínuo vs. batelada) e a agitação, a qual foi não foi fornecida para o RM3.

Nas Figuras 5.30, 5.31 e 5.32 são mostradas as concentrações de DQO, proteínas e carboidratos nas frações de SMP, EPS e no permeado ao longo do tempo de operação.

Não é possível estabelecer uma relação direta entre a incrustação e a concentração de SMP e EPS. Entretanto, no 44º dia em que foi verificado um aumento da resistência da torta em relação aos dias 35 e 40, houve um aumento na concentração de proteínas nos SMP e EPS solúveis (Figura 5.31). Com relação à incrustação interna observou-se que a partir do 29º dia, esta apresentou uma relação inversamente proporcional à concentração de EPS total e solúvel em termos de proteínas (Figura 5.33). Acredita-se que isso possa ter ocorrido pelo fato de os EPS contribuírem para a agregação da biomassa e sorção de compostos, podendo levar à redução da incrustação por partículas de menores dimensões.

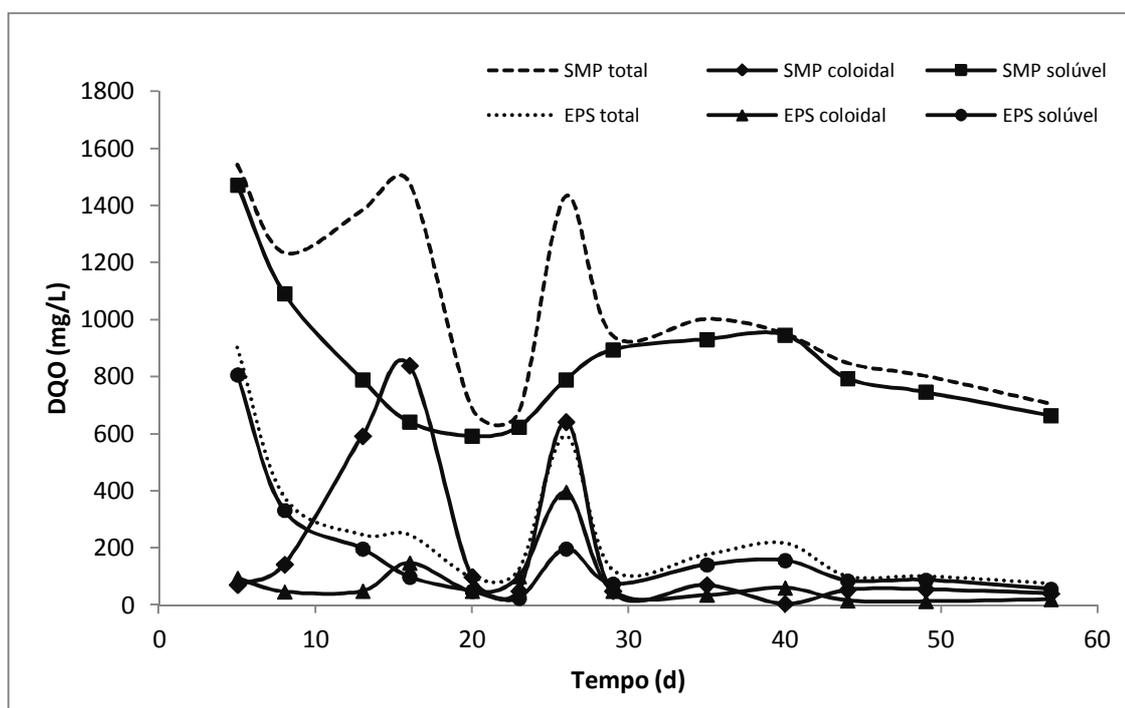


Figura 5.30 – Concentração de SMP e EPS no líquido reacional em termos de DQO

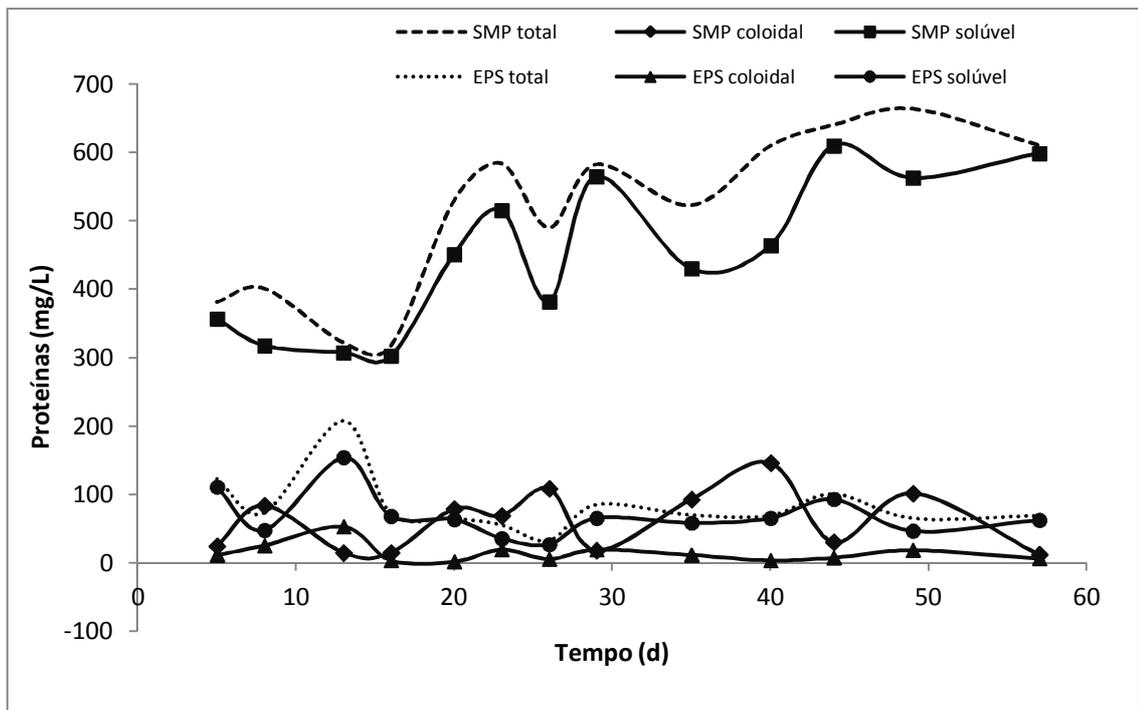


Figura 5.31 – Concentração de SMP e EPS no líquido reacional em termos de proteínas

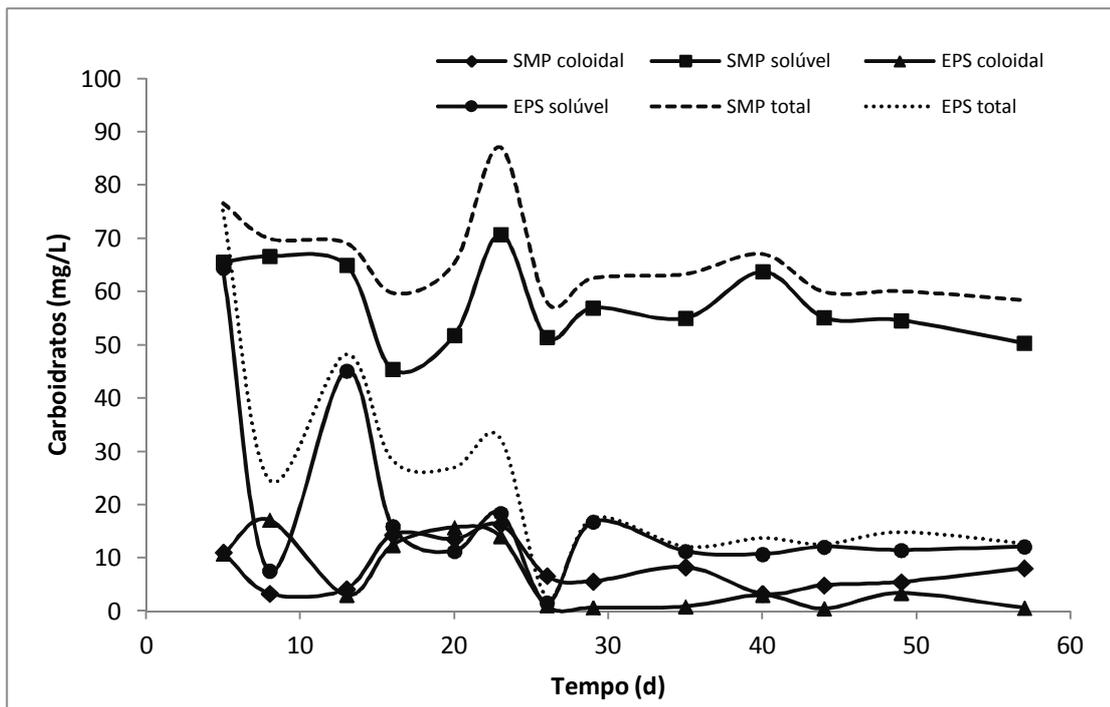


Figura 5.32 – Concentração de SMP e EPS no líquido reacional em termos de carboidratos

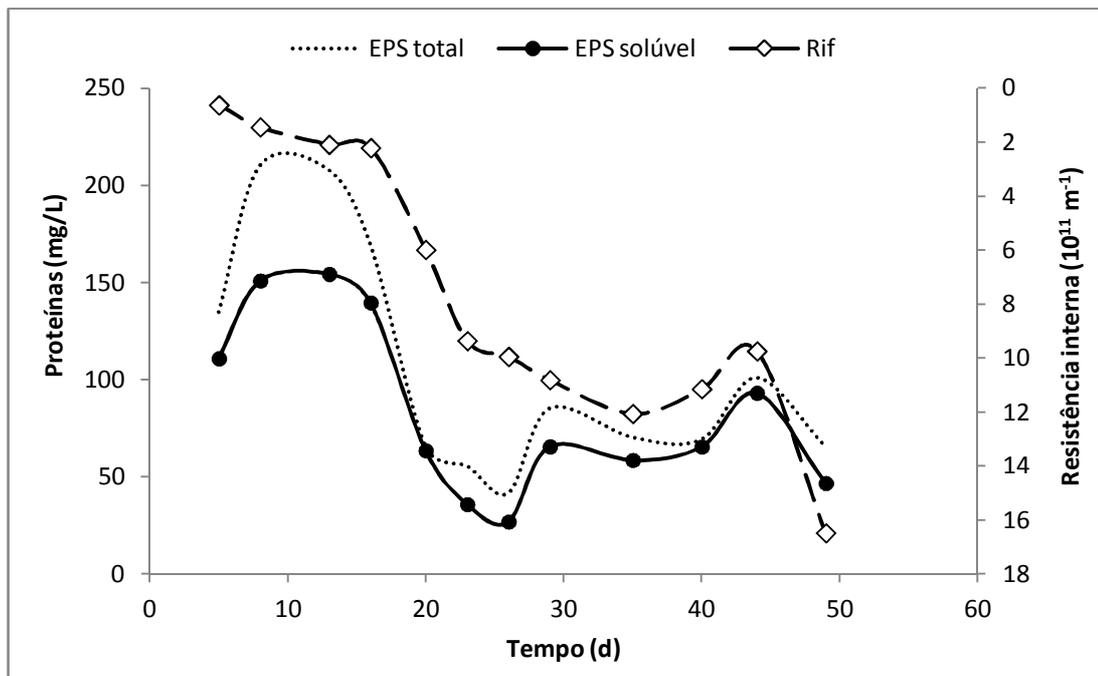


Figura 5.33 – Concentração de EPS total e solúvel em termos de proteínas contraposta à resistência interna. Observar que o eixo relativo a R_i está em ordem inversa.

Para efeito de comparação, nas Figuras 5.34, 5.35 e 5.36 são mostrados gráficos de Box-plot compreendendo todas estas análises e incluindo as concentrações no vinhoto bruto e filtrado e no efluente filtrado do reator acidogênico. Nestes gráficos só foram considerados os valores de DQO do efluente do reator acidogênico e do permeado dos dias em que foram feitas as análises de SMP e EPS. Devido à grande diferença entre as amostras, os valores estão em escala logarítmica.

Nota-se que as concentrações de DQO, bem como as de proteínas e carboidratos, no permeado é sempre inferior às presentes no SMP solúvel. Considerando que o tamanho dos poros da membrana é equivalente ao tamanho de poros do filtro utilizado para separação da fração solúvel do líquido reacional ($0,45\mu\text{m}$), provavelmente ocorre uma maior retenção/remoção destes compostos na camada de torta. Essa hipótese é também verificada para as análises de AGV. Embora a concentração de AGV tenha sido analisada em apenas quatro amostras do líquido reacional, em todas elas a concentração foi bem superior à encontrada no permeado (Tabela 5.11). Choo & Lee (1996a) e Baêta *et al.* (2011) também reportam menores concentrações de AGV no permeado em relação ao líquido reacional e, como os AGV são bastante solúveis e de baixo peso molecular, atribuem o fato à maior degradação na camada de torta.

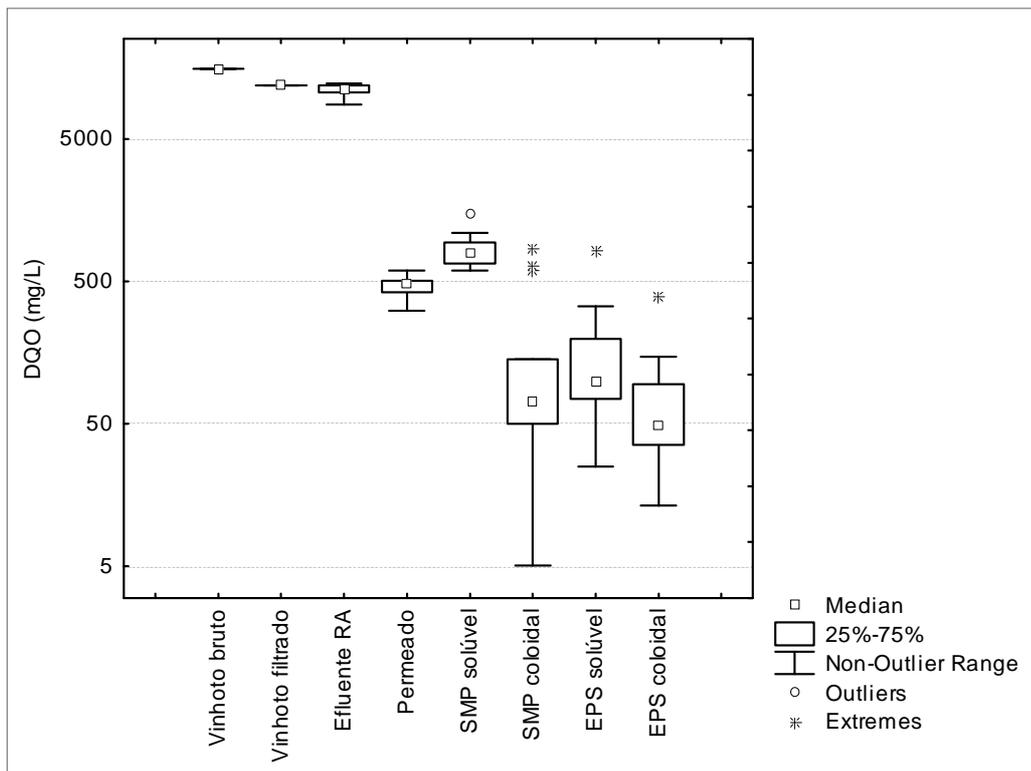


Figura 5.34 – DQO no vinhoto, efluente do RA, permeado, SMP e EPS

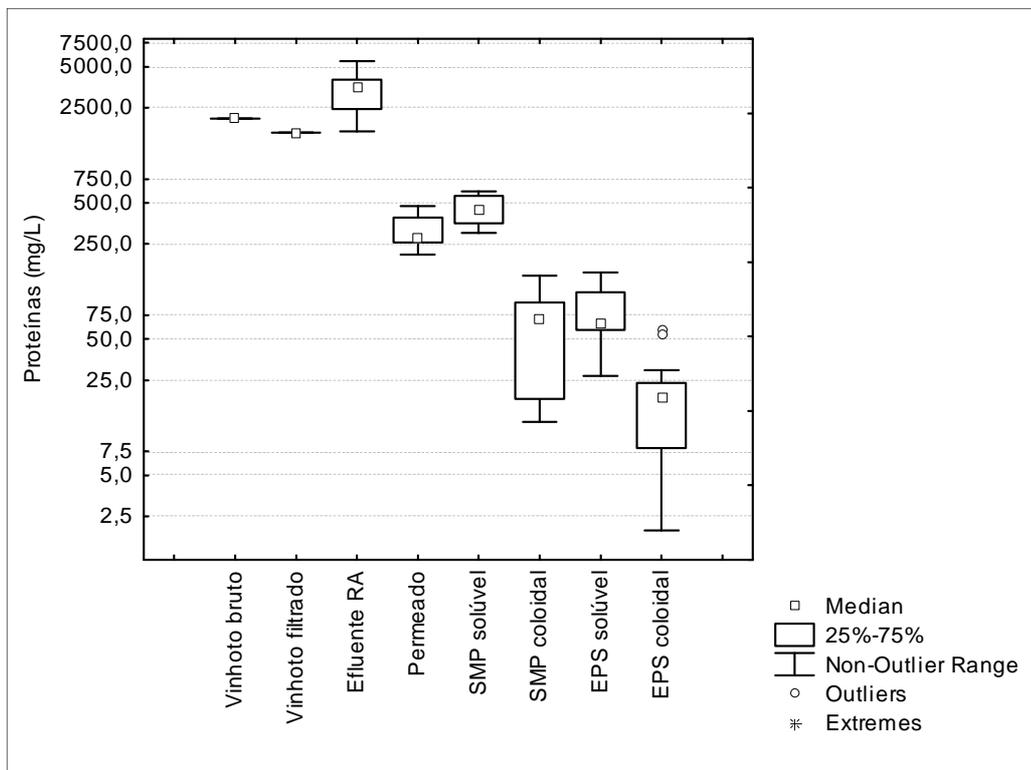


Figura 5.35 – Proteínas no vinhoto, efluente do RA, permeado, SMP e EPS

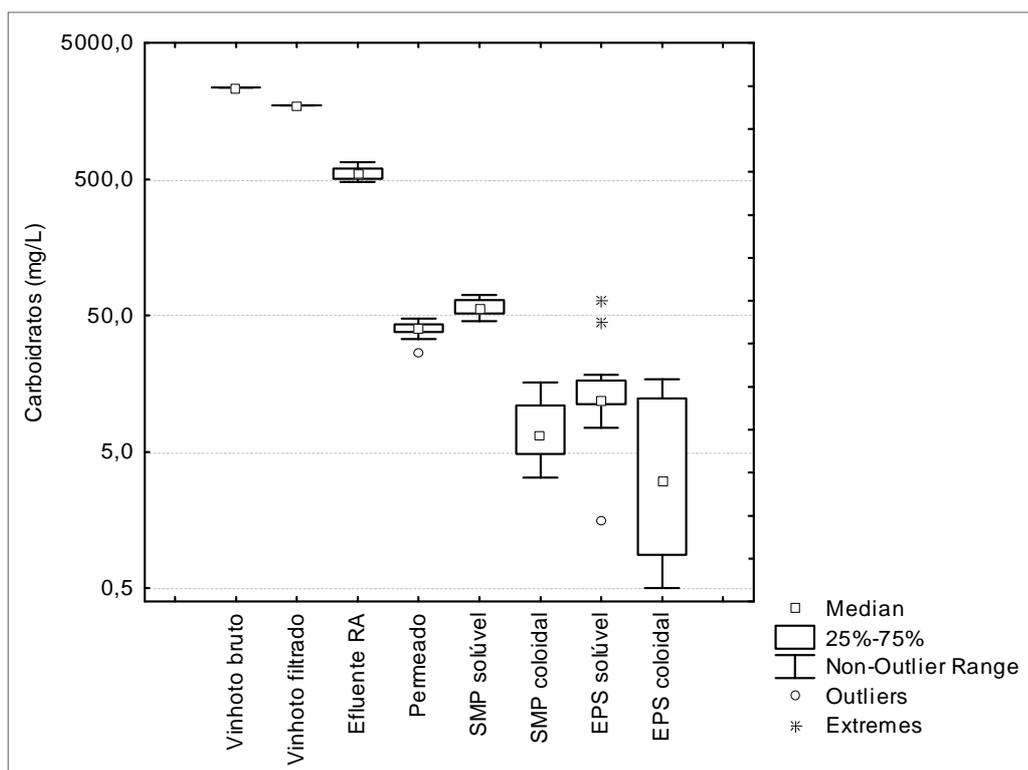


Figura 5.36 – Carboidratos no vinhoto, efluente do RA, permeado, SMP e EPS

É possível observar que no efluente do reator acidogênico a concentração de proteínas é superior à do efluente bruto, sugerindo que pelo menos uma fração das proteínas é proveniente do metabolismo microbiano. Para as demais análises do efluente do RA e amostras de permeado, SMP e EPS, não é possível distinguir a fração dos compostos provenientes do metabolismo microbiano e do vinhoto. No entanto, quando se compara os valores de carboidratos e proteínas presentes no permeado e SMP solúvel aos valores encontrados no teste de biodegradabilidade (item 5.2), infere-se que a maior parte destes compostos são recalcitrantes. Essa constatação advém do fato de que os reatores de biodegradabilidade anaeróbios alimentados com vinhoto bruto eram diluídos 18 vezes, sendo a concentração inicial de lodo de apenas 100 mgSSV/L, e apresentaram ao final do período de monitoramento concentração de proteínas e carboidratos equivalente a 41,3 e 7,3 mg/L, respectivamente. Logo, as concentrações médias de proteínas e carboidratos de 316,0 e 450,7 mg/L e 39,4 e 57,9 mg/L no permeado e SMP solúvel, respectivamente, estão aquém do esperado. Talvez isso esteja relacionado às características das amostras de vinhoto, à maior degradação de compostos recalcitrantes devido à aclimação da biomassa, ou à maior liberação de SMP nos reatores dos testes de biodegradabilidade.

A concentração de SMP solúvel em termos de carboidratos equivalente a $58 \pm 8,0$ mg/L foi relativamente próxima à verificada por Martin-García *et al.* (2011) em um BRMan de lodo floculento ($SS = 7,7$ g/L) tratando esgoto doméstico, que foi de 47 ± 14 mg/L. No entanto em termos de proteínas a concentração média de 451 ± 112 mg/L foi bem superior à reportada por estes autores, que foi de 108 ± 27 mg/L, destacando a recalcitrância dos compostos detectados pelo método de Lowry no efluente.

Neste mesmo estudo, Martin-García *et al.* (2011) verificaram que a concentração de SMP em um BRMan de lodo granular alimentado com o mesmo efluente foi bastante inferior (18 ± 12 mg/L e 50 ± 21 mg/L de carboidratos e proteínas, respectivamente). O BRMan de lodo granular também apresentou um desempenho da filtração muito superior em relação ao BRMan de lodo floculento, atingindo um fluxo similar ao BRM aeróbio que também foi monitorado em paralelo. SHEN (2011) também verificou que em reatores anaeróbios produtores de hidrogênio a granulação da biomassa leva à redução da concentração de colóides comparando-se àquele com biomassa suspensa, e esta parece ser uma boa estratégia para controlar a incrustação irreversível. Dessa maneira, uma possível estratégia para controlar a incrustação pode ser a mudança de configuração do BRMan para favorecer a granulação da biomassa.

Tabela 5.11 – Concentração de AGV no permeado e no líquido reacional

Dia	Concentração de AGV*	
	Permeado	Líquido reacional
29	44,1	114,1
35	40,9	144,7
40	64,5	121,9
49	39,9	96,0

*Determinada pelo método de Kapp

5.5.2 Desempenho do tratamento

Finalmente são apresentados os resultados referentes ao desempenho do tratamento no BRMan submerso. Na Figura 5.37 são apresentados os valores de pH no sistema. Observa-se que o pH manteve-se bastante estável, sendo que durante todo o período de operação não foi necessário adicionar nenhum agente alcalinizante. Entretanto os valores de pH no permeado foram relativamente elevados, o que não foi observado no líquido reacional, em que os

valores situam-se entre 7 e 7,5 (dados não mostrados). Portanto supõe-se que o pH aumentado do permeado se deve a reações de oxidação no próprio tanque de armazenamento.

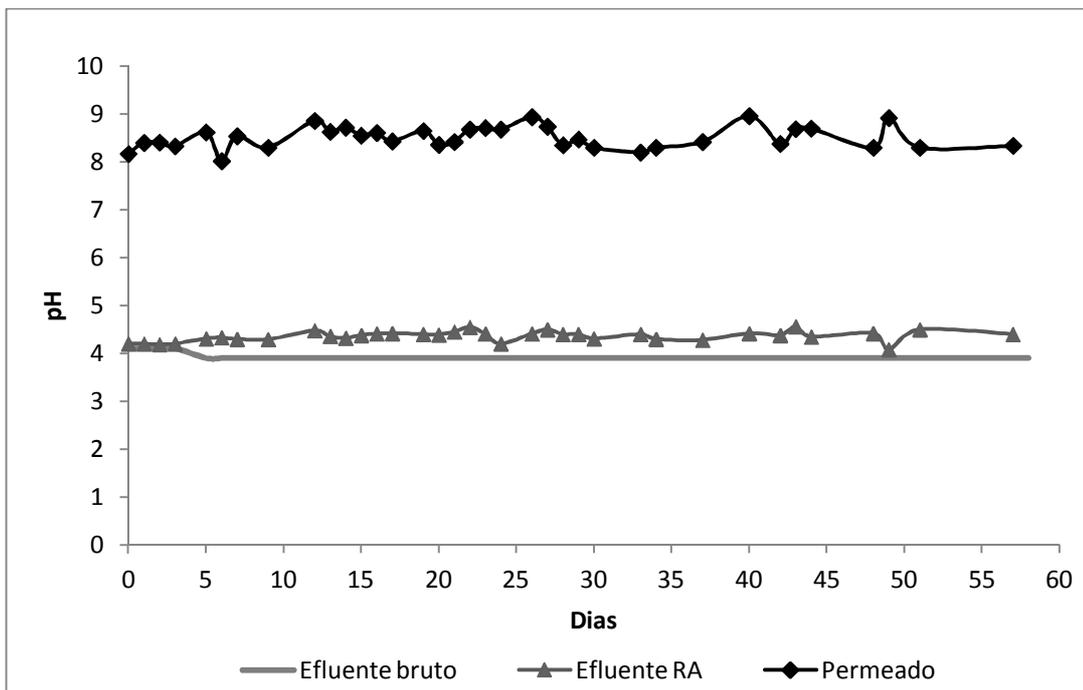


Figura 5.37 – pH no sistema na Etapa 3

As concentrações de AGV no efluente do RA e no permeado são mostradas na Figura 5.38.

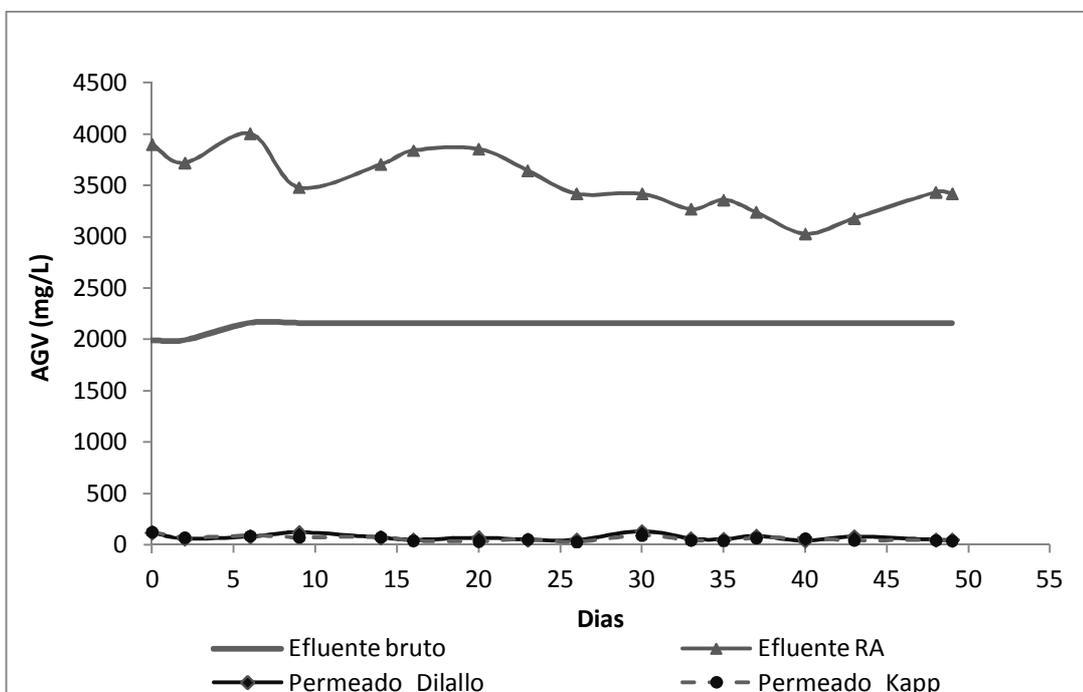


Figura 5.38 – Concentração de AGV no sistema na Etapa 3

Interessantemente a concentração de AGV no efluente do RA foi muito semelhante em todas as etapas de operação, cujos valores médios foram 3539,6, 3525,8 e 3525,0 mgHAc/L nas Etapas 1, 2 e 3, respectivamente. Por outro lado, no permeado as concentrações de AGV mantiveram-se em níveis muito inferiores ao verificado nas Etapas anteriores, mostrando que o consumo adequado de AGV na metanogênese depende da manutenção de condições favoráveis e da aclimação da biomassa. Estes resultados reforçam que a metanogênese é a etapa limitante do processo e deve ser avaliada a possibilidade de operar com maiores razões do TDH_{RM}/TDH_{RA} .

Apesar de a alcalinidade bicarbonato ter sido reduzida para níveis abaixo de 1000 mgCaCO₃/L (Figura 5.39) não foi adicionado bicarbonato de sódio uma vez que a razão AI/AP permaneceu abaixo de 0,3 em quase todo o período experimental (Figura 5.40). Assim como verificado nas análises de AGV e alcalinidade bicarbonato durante as Etapas 1 e 2 os métodos de Kapp e DiLallo ofereceram resultados aparentemente muito similares.

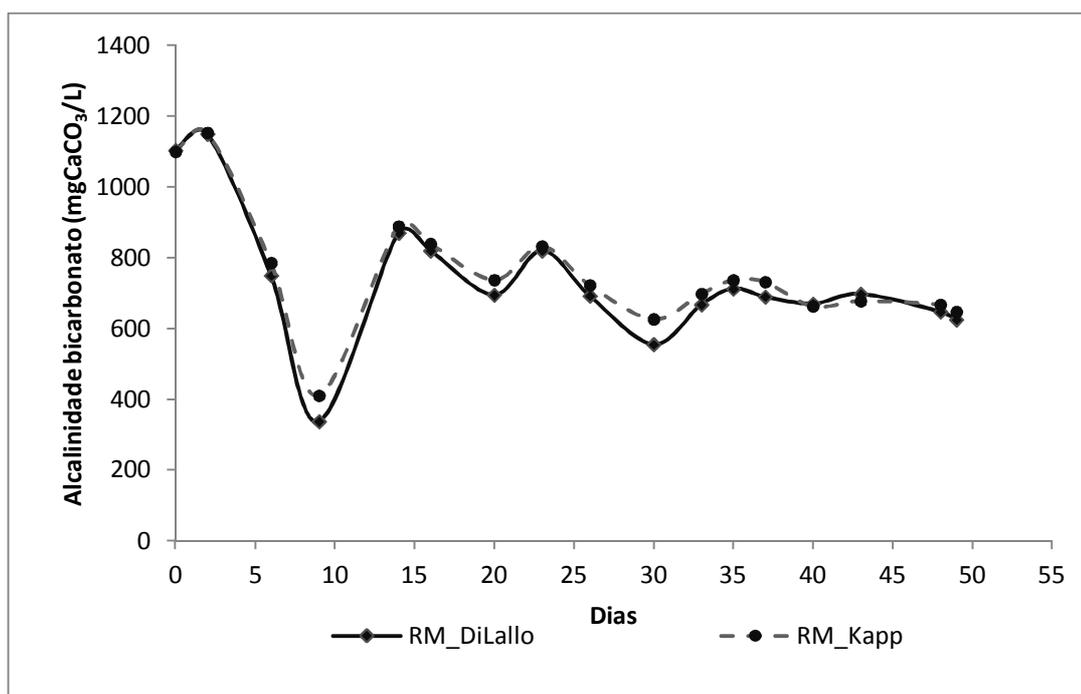


Figura 5.39 – Alcalinidade bicarbonato no reator metanogênico na Etapa 3

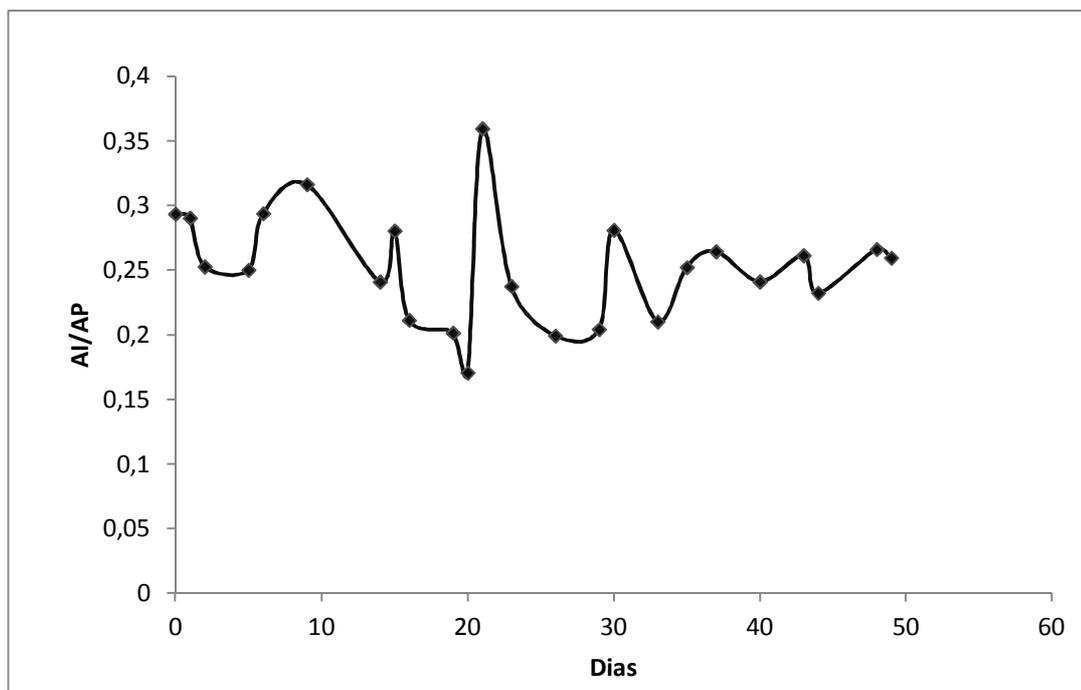


Figura 5.40 – Razão AI/AP no reator metanogênico na Etapa 3

Para verificar a adequação dos métodos DiLallo e Kapp para as análises de AGV e alcalinidade bicarbonato aplicou-se o teste estatístico de *Wilcoxon* para amostras pareadas, em que foram consideradas todas as análises feitas através de ambos os métodos nas três etapas de operação. O teste indicou que os resultados das análises de AGV pelos métodos DiLallo e Kapp foram estatisticamente iguais ($p = 0,67$). Estes resultados são muito interessantes, haja vista que Cavalcanti & van Haandel (2000) e Ribas *et al.* (2007), ao compararem os métodos de Kapp e DiLallo para análise de AGV, apontaram que o método DiLallo levaria a uma subestimação dos valores de AGV, o que seria uma consequência da perda de AGV pela fervura por três minutos.

No presente estudo, a adequação dos métodos DiLallo e Kapp para as análises de AGV foi testada anteriormente com soluções padrões. Inicialmente os resultados corroboraram com os trabalhos mencionados, em que os valores encontrados pelo método DiLallo eram inferiores aos valores teóricos e encontrados pelo método de Kapp. Porém, após a adoção de uma simples medida prática, que consistiu em basicamente tampar as amostras durante o aquecimento com papel alumínio e só destampar no momento da fervura, reverteu a situação. Adotando este procedimento, os resultados das análises de AGV para nove soluções padrões, contendo diferentes concentrações de AGV e de bicarbonato de sódio, foram muito semelhantes entre os métodos DiLallo e Kapp. Além disso, os dois métodos não foram sensíveis à interferência da concentração de bicarbonato de sódio para a determinação de Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG 120

AGV, ao contrário do que foi verificado para o método DiLallo com utilização de ultrassom ao invés da fervura, proposto por Ribas *et al.* (2007), em que o aumento da concentração de bicarbonato resultou na superestimação dos valores de AGV.

Já para os resultados de alcalinidade bicarbonato o teste apontou diferenças significativas ao nível de significância de 5%. Entretanto vale ressaltar que o método DiLallo, ao contrário do método de Kapp, não tem por objetivo determinar a alcalinidade bicarbonato, tendo sido desenvolvido especificamente para a análise de AGV (DILALLO & ALBERTSON, 1961).

Nas Figuras 5.41 e 5.42 são apresentados os valores de concentração e remoção de DQO e COT, respectivamente. Observa-se que os valores mantiveram-se relativamente estáveis. A remoção global está estritamente correlacionada somente à remoção no reator metanogênico, em que as variações de DQO e COT no efluente do reator acidogênico não tiveram impacto sobre a qualidade do permeado.

No reator acidogênico, assim como verificado para as análises de AGV, as concentrações de DQO não sofreram grande variação entre as etapas de operação. Os valores de remoção foram comparáveis aos reportados por Ince (1998), que obteve remoção de DQO no reator acidogênico entre 10-40% tratando efluente de laticínios. No entanto, Ince (2008) relata a presença de 5-15% de metano no biogás do reator acidogênico, o que está bem acima do encontrado no presente estudo (Tabela 5.14). Assim, considerando o baixo percentual de metano no biogás do reator acidogênico apresentado na Tabela 5.14, acredita-se que outros mecanismos foram responsáveis pela remoção de DQO no reator acidogênico, tais como algumas reações bioquímicas da fermentação e sulfetogênese, incorporação na biomassa e retenção pelo filtro.

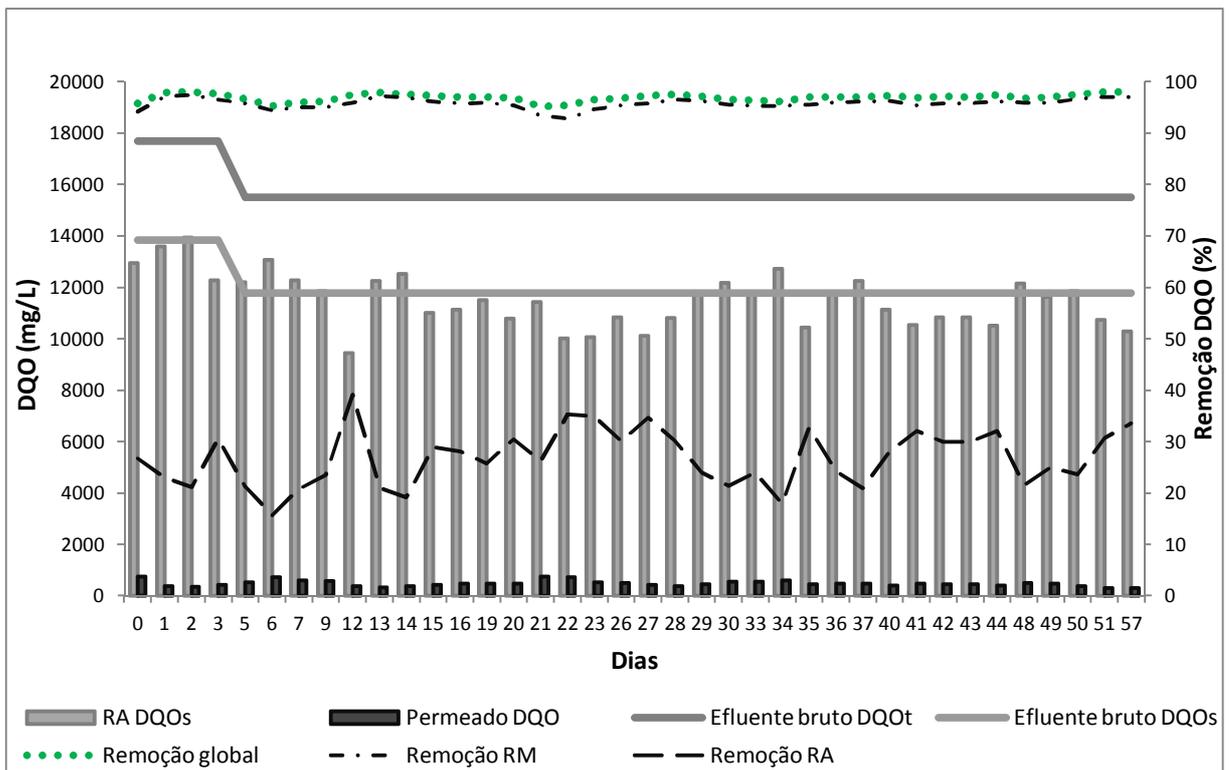


Figura 5.41 – Concentração e remoção de DQO no sistema na Etapa 3

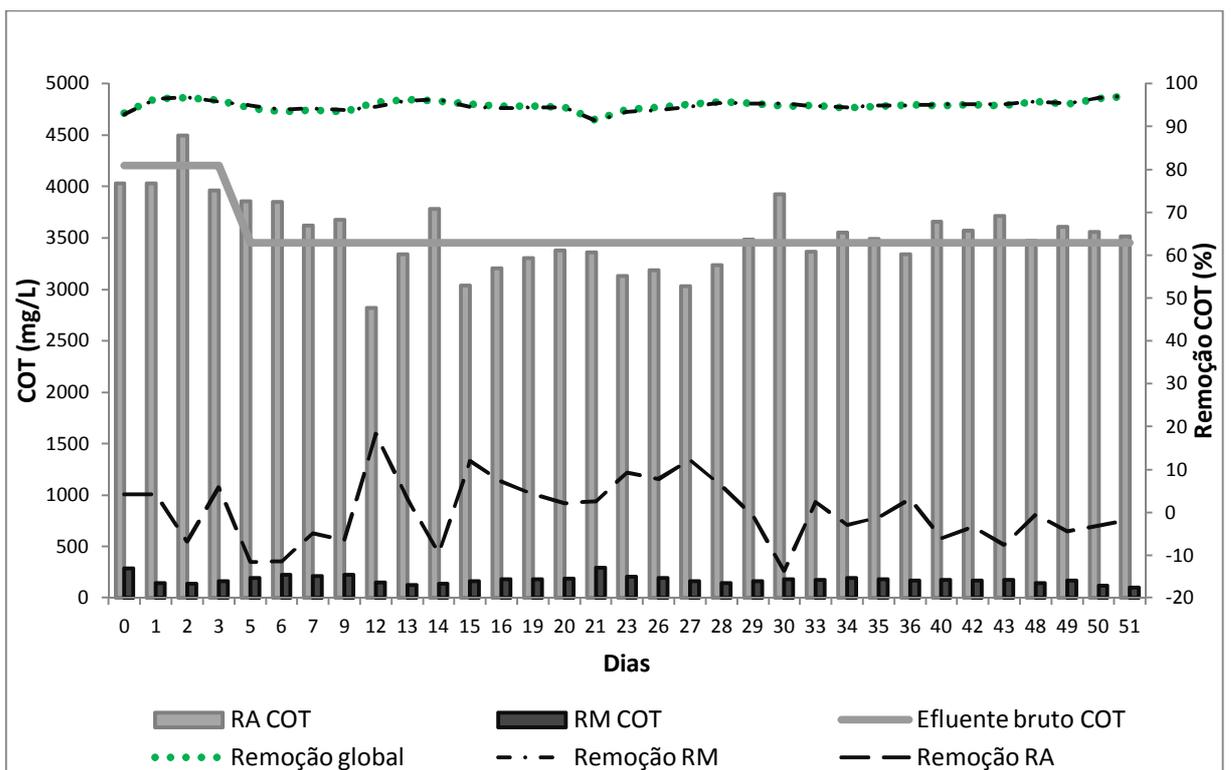


Figura 5.42 – Concentração e remoção de COT no sistema na Etapa 3

A remoção global de DQO e COT foi bastante satisfatória, apresentando um valor médio de 96,9% e 95%, respectivamente. Consta-se que o sistema já atingiu o máximo de eficiência e

os microrganismos estão bem aclimatados. A DQO residual provavelmente se deve à presença de compostos recalcitrantes no vinhoto e aos produtos de lenta degradação liberados pelo metabolismo microbiano. Logo, constata-se que a carga pode e deve ser aumentada progressivamente.

Fica claro que a conjugação com o módulo de membranas proporciona uma melhoria na qualidade do efluente. Segundo Gander *et al.* (2000), em BRM as membranas contribuem para a remoção de aproximadamente 30% da matéria orgânica, esta sendo praticamente equivalente à fração insolúvel, sendo a fração solúvel removida principalmente pela biomassa.

A concentração de NT seguiu a mesma tendência verificada na Etapa 2, em que os maiores níveis foram encontrados no permeado (Figura 5.43).

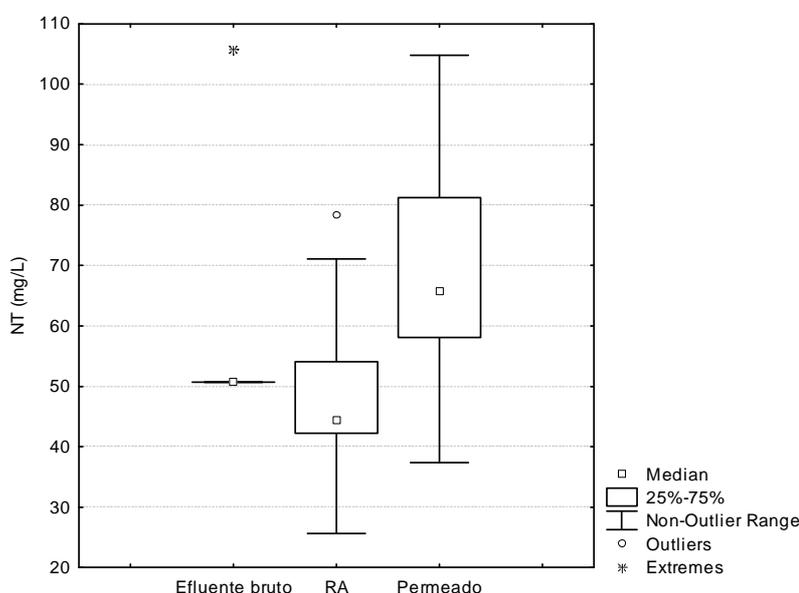


Figura 5.43 – Nitrogênio total no sistema durante a Etapa 3

A concentração de NT no efluente do RA foi na maior parte das vezes inferior à concentração no efluente bruto, ao contrário do que foi observado para a concentração de proteínas (Figura 5.35), sugerindo que outros compostos nitrogenados foram degradados no RA. As maiores concentrações de NT no permeado podem estar relacionadas à solubilização de compostos nitrogenados, que foram retidos no filtro durante o preparo das amostras do efluente bruto e do RA, e à lise celular. Neste caso também se observou a não correspondência entre a concentração de NT e proteínas, uma vez que o permeado apresentou as menores concentrações de proteínas (Figura 5.35). Portanto, estes resultados sugerem a presença de

outros compostos nitrogenados ou a interferência de compostos não nitrogenados no método de Lowry, que poderiam levar à superestimação de proteínas no efluente do RA.

Os valores de cor e turbidez no efluente bruto e no permeado são mostrados nas Figuras 5.44 e 5.45.

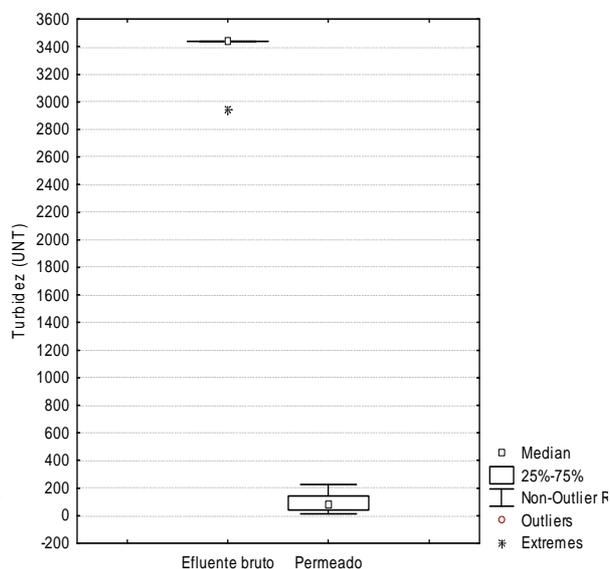
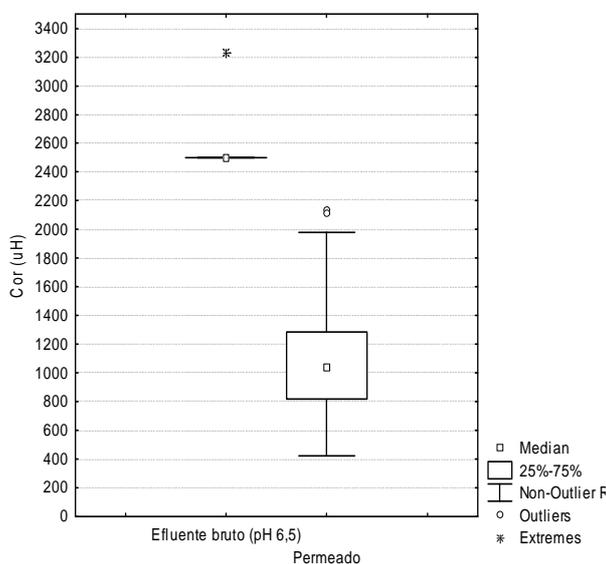


Figura 5.44 – Cor do efluente bruto e tratado (Etapa 3)

Figura 5.45 – Turbidez do efluente bruto e tratado (Etapa 3)

Em termos de remoção de cor, os valores foram muito próximos em todas as etapas de operação – 52,6, 57,7 e 57,4 % nas Etapas 1, 2 e 3 respectivamente –, indicando que a remoção de cor do vinhoto não pode ser relacionada à remoção de matéria orgânica, visto que na na Etapa 1 a remoção de matéria orgânica foi bastante inferior em relação à Etapa 2 e, principalmente, em relação à Etapa 3. Dessa forma, os resultados corroboram com dados da literatura que indicam a recalcitrância dos compostos colorizantes presentes no vinhoto (GONZALEZ *et al.*, 2000; WILKIE *et al.*, 2000; PANT & ADHOLEYA, 2007; SATYAWALI & BALAKRISHNAN, 2008b). Após a constatação da distribuição normal dos dados aplicou-se o teste estatístico ANOVA para comparações múltiplas de amostras independentes, o qual apontou que a eficiência de remoção de cor não foi significativamente diferente nas três etapas de operação ($\alpha = 0,05$).

Da mesma forma que para a cor, os valores de turbidez do efluente final (nos períodos em que o sistema operou sem a conjugação com o módulo de membranas, a turbidez refere-se ao efluente filtradas em filtro de 0,45 μ m) foram semelhantes em todas as Etapas. Novamente

verificaram-se altos valores de turbidez em se tratando do permeado da membrana de microfiltração, sugerindo a presença de microcolóides com tamanhos entre 0,01 a 0,45 μm . Dessa forma é provável que estes microcolóides associados à turbidez sejam de natureza recalcitrante, uma vez que o aumento da eficiência do sistema em termos de remoção de matéria orgânica alcançada na Etapa 3 não levou à maior remoção de turbidez comparando-se às Etapas anteriores. Conforme o teste de Kruskal-Wallis, a remoção de turbidez nas três etapas de operação foi estatisticamente igual ($\alpha = 0,05$). Como o mesmo foi verificado para a remoção de cor, atenta-se para a possível interferência destas partículas coloidais nos dados de cor.

Apesar dos dados similares de cor e turbidez, observou-se durante a Etapa 3 um melhor aspecto visual do permeado em relação ao efluente filtrado da Etapa 2. Na Figura 5.46 é mostrado uma foto do efluente bruto, efluente filtrado da Etapa 2 e do permeado da Etapa 3. Ressalta-se que as amostras são da mesma semana. O melhor aspecto do efluente bruto em relação ao efluente final da Etapa 2 pode ser apenas aparente, pois o efluente bruto está no pH original enquanto o efluente final está em pH neutro, o que interfere diretamente na cor; embora Pant & Adholeya (2007) afirmam que, devido à repolimerização de compostos, a cor pode até mesmo ser aumentada durante o tratamento anaeróbio. Quanto ao permeado foi observado também que, na medida em que a membrana era incrustada, melhor era o seu aspecto visual, provavelmente devido à formação de torta, que atua como uma membrana secundária dinâmica, aumentando a retenção dos compostos.

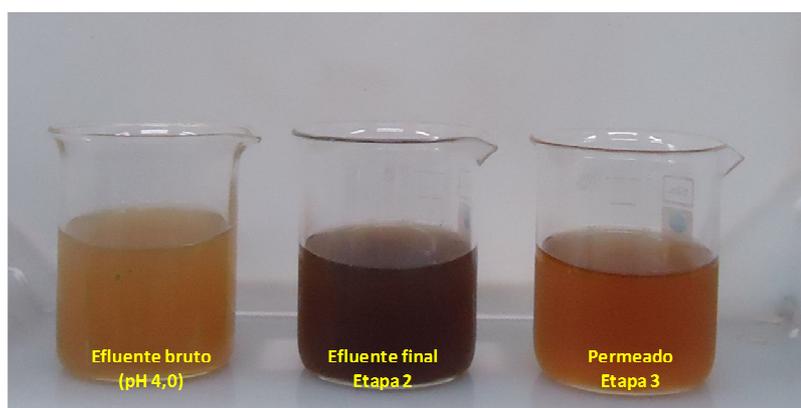


Figura 5.46 – Fotos do efluente antes e após o tratamento

Em relação ao biogás, a sua composição manteve-se aproximadamente constante desde o final da aclimatação (Tabela 5.7), sofrendo poucas alterações durante todo este período (Tabela 5.12). Por estes resultados infere-se que eventuais mudanças operacionais não terão um grande impacto na composição do biogás, desde que o sistema mantenha a estabilidade.

Tabela 5.12 – Composição do biogás na Etapa 3

Dia	Reator acidogênico		Reator metanogênico	
	% CH ₄	% CO ₂	% CH ₄	% CO ₂
9	2,88	97,12	70,13	29,87
16	4,62	95,38	67,71	32,29
20	0,37	99,63	65,95	34,05
26	0,35	99,65	64,65	35,35
29	0,25	99,75	63,55	36,45
35	0,25	99,75	60,14	39,86
44	0,08	99,92	60,55	39,45
49	0,43	99,57	65,77	34,23
57	0,53	99,47	60,91	39,09

Duas amostras de biogás de cada reator foram analisadas quanto à presença de hidrogênio, o qual não foi detectado em nenhuma delas. Possivelmente há presença de H₂S no biogás, porém como a razão DQO/SO₄²⁻ no vinhoto bruto é bastante elevada, a concentração deste gás possivelmente é muito baixa em relação ao CO₂ e CH₄.

As composições do biogás bem como as concentrações de ácidos voláteis nos reatores indicam que a separação das etapas acidogênica e metanogênica foi praticamente completa, em que no reator acidogênico a produção de metano foi cessada e houve elevada produção de AGV, enquanto no reator metanogênico o biogás produzido apresentou um teor relativamente alto de metano e o efluente uma baixíssima concentração de AGV.

Na Figura 5.47 é apresentada a concentração de SSV no reator metanogênico. Verifica-se que logo nos primeiros dias houve uma redução na concentração de 17,5 para 14,1 gSSV/L. Isso provavelmente ocorreu devido à interrupção da alimentação do sistema por dois dias para que fossem feitas as alterações no BRM para operação com o módulo submerso e devido ao

tempo necessário para o ajuste das condições operacionais para manter o fluxo, que sofria redução devido à incrustação da membrana e, conseqüentemente, era necessária a interrupção periódica do sistema para a limpeza da membrana, resultando em uma vazão líquida por vezes inferior a 4,8 L/d.

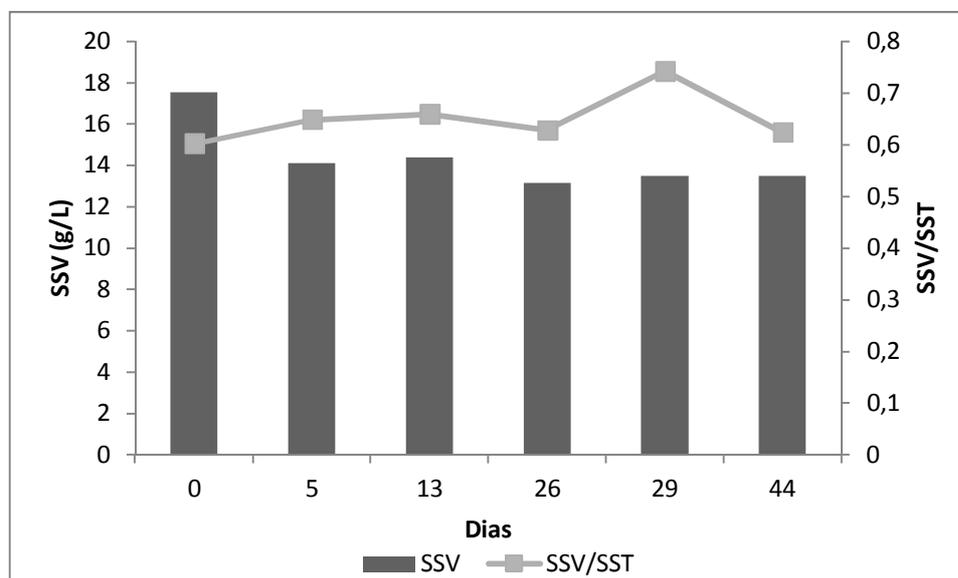


Figura 5.47 – Concentração de SSV no reator metanogênico na Etapa 3

Considerando que o sistema atingiu a estabilidade, o reduzido crescimento da biomassa no reator metanogênico provavelmente ocorreu em razão da relativa baixa carga aplicada e da predominância de microrganismos metanogênicos de lento crescimento. Dessa forma, acredita-se que o alto nível de eficiência atingido em termos de remoção de matéria orgânica poderá ser mantido no sistema aplicando-se cargas mais elevadas de forma controlada e progressiva.

Por fim, apresenta-se sumário dos resultados obtidos para o tratamento na Etapa 3 (Tabela 5.13). Nesta Etapa também foram analisadas a remoção de sólidos totais e alguns nutrientes (Tabela 5.14). Pelas análises dos sólidos do efluente antes e após o tratamento constata-se que os sólidos voláteis foram removidos em quase sua totalidade enquanto que os sólidos fixos mantiveram-se praticamente inalterados. De fato o objetivo maior do tratamento anaeróbio em termos de remoção de poluentes é a estabilização da matéria orgânica, pois devido ao crescimento lento da biomassa anaeróbia a remoção de nutrientes pela incorporação na biomassa é pouco expressiva.

A ineficiência para a remoção dos nutrientes inorgânicos é corroborada com os dados das análises de alguns íons analisados individualmente. Somente o fluoreto, fosfato e sulfato foram removidos. O sulfato é utilizado como aceptor de elétrons pelas bactérias sulfetogênicas, em que sofre redução a H₂S, o qual escapa para a atmosfera. O grande aumento na concentração de sódio no efluente final é decorrente da adição de bicarbonato de sódio no reator metanogênico.

Tabela 5.13 – Resultados das análises do efluente antes e após o tratamento na Etapa 3

Parâmetro	Vinhoto		Efluente RA		Efluente tratado			Remoção%
	Média n=2	Mínimo	Média	Máximo	Mínimo	Média	Máximo	Média (dp) ¹
pH	3,9	4,2	4,4	4,6	8,0	8,5	8,9	-
cor (uH) ²	2562,5	-	-	-	422,5	1115,6	2138,3	57,4 (±15,4)
turbidez (UNT)	3396,6	-	-	-	12,6	94,4	226,0	97,2 (±2,0)
DQOs (mg.L ⁻¹)	15726,6	9432,1	11511,8	13929,4	311,8	487,6	761,2	96,9 (±0,7)
AGV (mg.L ⁻¹) ³	2140,6	3030,0	3525,0	4005,0	40,0	71,8	130,0	96,6 (±1,3)
COT (mg.L ⁻¹)	3543,7	2817,5	3533,2	4493,3	101,2	178,1	292,8	95,0 (±1,1)
NT (mg.L ⁻¹)	58,5	25,6	47,9	78,4	37,4	68,7	104,8	-25,8(±40)

1. dp = desvio padrão. 2. Cor do vinhoto em pH 6,5. 3. Valores referentes à análise de AGV pelo método DiLallo

Tabela 5.14 – Concentração de sólidos totais e íons no efluente bruto e no permeado

	Vinhoto	Efluente tratado		% Remoção	
	Média	Mínimo	Média	Máximo	Média (dp)
ST (g/L)	12,83	2,09	3,18	3,88	74,8 (± 6,2)
STF (g/L)	2,68	1,58	2,48	2,97	5,1 (± 26,5)
STV (g/L)	10,15	0,51	0,70	0,91	93,0 (± 2,0)
STV/STF	0,79	0,18	0,22	0,26	-
F ⁻ (mg/L)	207,85	0,09	25,62	38,77	86,7 ± 8,8
Cl ⁻ (mg/L)	491,71	275,23	458,51	593,11	-0,13 ± 39,1
NO ₃ ⁻ (mg/L)	0,00	0,00	0,00	0,00	-
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	53,90	1,45	7,38	12,48	85,9 ± 8,4
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	674,91	25,14	55,78	72,12	86,6 ± 19,5
Na ⁺ (mg/L)	62,07	306,12	648,54	891,41	-1102,0 ± 837,1
K ⁺ (mg/L)	1733,20	521,86	2041,79	3226,90	-19,6 ± 72,2
Mg ²⁺ (mg/L)	286,28	340,39	403,73	546,88	-45,6 ± 47,7
Ca ²⁺ (mg/L)	193,10	151,99	360,56	472,21	-108,4 ± 103,9

6 CONCLUSÕES

Os resultados de caracterização do vinhoto demonstraram que a composição do vinhoto é bastante variável, mesmo este sendo proveniente de uma única matéria-prima (caldo de cana-de-açúcar) e de uma mesma usina. Dentre os parâmetros que mais diferiram entre as amostras destacam-se: DQO e DBO total, sólidos suspensos, turbidez, sulfato, nitrogênio total e amoniacal. No entanto, outros parâmetros tais como DQO e DBO solúvel, COT, AGV, cor, fósforo total, potássio e cloreto sofreram menor variação.

As amostras de vinhoto submetidas aos testes de biodegradabilidade apresentaram elevada biodegradabilidade tanto em condições aeróbias quanto anaeróbias. Apesar do baixo percentual de DQO inerte, esta fração ganha significado prático devido à alta DQO inicial do vinhoto. A presença de AGV ao final da degradação anaeróbia indica limitações ambientais para a completa conversão destes intermediários metabólicos a metano. Os carboidratos foram degradados satisfatoriamente em ambas as condições e, pela comparação com os reatores alimentados com glicose, foram degradados com maior eficiência nos reatores anaeróbios. Os compostos detectados pelo método de Lowry representaram a principal classe de compostos residuais identificados nos efluentes. O monitoramento de reatores que não receberam substrato e de reatores alimentados com glicose paralelamente aos reatores alimentados com efluente foi essencial para a estimação da matéria orgânica residual proveniente do efluente e do metabolismo microbiano.

A partida do sistema de tratamento mostrou ser uma etapa bastante decisiva, em que a alimentação com uma carga acima da suportada pelos microrganismos inevitavelmente leva ao acúmulo de AGV no reator metanogênico, completa instabilidade do sistema e de fato não ocorre a separação dos estágios, sendo a produção dos ácidos orgânicos predominante sobre o consumo dos mesmos.

A mudança de estratégia para dar partida ao sistema através do controle dos níveis de AGV e de alcalinidade bicarbonato pela regulação da vazão e adição de bicarbonato de sódio foi essencial para a aclimação da biomassa e melhoria da eficiência do tratamento. Verificou-se que a separação da acidogênese e metanogênese foi alcançada relativamente em um curto intervalo de tempo, verificada pelo grau de acidificação (níveis de AGV), degradação do efluente (concentrações de DQO e COT) e composição do biogás (CH_4 e CO_2). As altas concentrações de AGV e o baixo pH do reator acidogênico possivelmente contribuíram para a

inibição da atividade metanogênica no reator acidogênico. Além disso, a não necessidade de controle do pH no reator acidogênico traz vantagens econômicas e práticas.

A adição de bicarbonato de sódio para o fornecimento de alcalinidade foi bastante satisfatório para a manutenção do pH em níveis desejáveis e mais eficaz em relação ao hidróxido de sódio.

A conjugação do sistema biológico ao módulo de membranas possibilitou uma melhoria substancial na qualidade do efluente, que se manteve praticamente constante durante todo o período experimental do BRMan submerso.

Com relação ao desempenho da filtração foram encontradas grandes dificuldades para manter o fluxo constante, sendo necessária uma rotina de limpeza periódica da membrana. Em relação aos mecanismos causadores da incrustação, verificou-se um aumento gradual da incrustação interna, entretanto, a formação de torta foi o fator determinante do fluxo. Isso foi corroborado pela elevada eficiência da limpeza física com a simples lavagem da membrana com água.

As análises de DQO, carboidratos, proteínas e AGV indicaram maior flutuação e maior concentração destes compostos na fração solúvel ($0,45\mu\text{m}$) do líquido reacional (SMP solúvel) em relação ao permeado, indicando uma maior retenção / remoção destes na camada de torta formada sobre a superfície das membranas e reforçando o importante papel da conjugação com as membranas para a garantia da constância e melhor qualidade do efluente.

A determinação de AGV pelos métodos DiLallo e Kapp forneceram resultados estatisticamente iguais, validando os valores obtidos para estas análises. O método de Kapp é preferencial em razão da maior simplicidade e indicação para a determinação simultânea de alcalinidade bicarbonato.

A comparação dos resultados de cor e turbidez nas três etapas de operação conduziu à constatação de que a remoção destes parâmetros é independente do nível de estabilidade e eficiência de remoção de matéria orgânica. Os valores de turbidez do permeado em torno de 90 UNT são bastante elevados e indicam a presença de microcolóides que passam pelos poros da membrana e contribuem para a turbidez do efluente.

Por fim o sistema atingiu uma elevada eficiência de remoção de DQO e COT. A matéria orgânica residual provavelmente é constituída de compostos recalcitrantes proveniente do vinhoto e liberada pelo metabolismo microbiano. Dessa forma, a carga poderá vir a ser progressivamente aumentada, o que é muito importante para avaliar a viabilidade da aplicação em escala real do sistema proposto.

Naturalmente, os nutrientes inorgânicos permaneceram, em sua maior parte, praticamente inalterados durante o processo. Dessa forma, o vinhoto digerido pode ser utilizado na fertirrigação para o aproveitamento dos nutrientes, mas com uma qualidade superior em relação ao vinhoto bruto, pois o pH encontra-se próximo da neutralidade e o efluente não está sujeito a problemas relacionados à putrefação. No entanto, é claro, a capacidade de assimilação destes sais pelas culturas agrícolas deve ser levada em conta para a devida utilização do vinhoto na fertirrigação. Já para a adequação do efluente ao lançamento em corpos de água faz-se necessário um pós-tratamento físico ou químico, que inclusive pode ter por finalidade a recuperação destes nutrientes.

7 RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados obtidos e em hipóteses surgidas a partir deles sugere-se a realização de trabalhos futuros contemplando os seguintes pontos:

- Investigação da adequação do método de Lowry para a determinação de proteínas em amostras de vinhoto bruto e tratado;
- Caracterização por meio de técnicas moleculares dos compostos recalcitrantes da digestão anaeróbia do vinhoto;
- Aumento progressivo da carga aplicada para estimar o potencial de produção de biogás e verificação da robustez do sistema, visando uma avaliação da viabilidade técnica e econômica do tratamento do vinhoto por meio do BRMan;
- Avaliação do emprego de membranas de ultrafiltração ao invés de microfiltração visando reduzir a turbidez, incrustação interna por macrocolóides e melhor adequação do efluente para um pós-tratamento com nanofiltração ou osmose inversa;
- Aplicação de um pós-tratamento com nanofiltração ou osmose inversa visando à recuperação de nutrientes e adequação do efluente para fins diversos;
- Desenvolvimento de um BRMan metanogênico que propicie a granulação do lodo e comparação do desempenho da filtração em relação ao BRMan metanogênico de mistura completa;
- Comparação do desempenho do tratamento e da filtração do sistema estudado em relação a um BRMan de estágio único;
- Verificação do desempenho do sistema em condições termofílicas.

REFERÊNCIAS

- 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, n. 11, p. 4621–4626, 2008.
- 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) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- ANA. *Manual de Conservação e Reúso de Água na Agroindústria Sucroenergética* / Agência Nacional de Águas; Federação das Indústrias do Estado de São Paulo; União da Indústria da Cana-deAçúcar; Centro de Tecnologia Canavieira.—Brasília : ANA, 2009. 288p.
- APHA; AWWA; WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21. ed.. Washington: APHA, 2005.
- AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 10, n. 2, p. 152-161, 2005.
- ASTM. Standard guide for evaluation of fuel ethanol manufacturing facilities-E1344-90. In: 1997 Annual Book of ASTM Standards, vol 11.05: *Biological Effects and Environmental Fate; Biotechnology; Pesticides*. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials, 1997. p. 667-90.
- BACCHIN, P., AIMARA, P., FIELD, R.W. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. *Journal of Membrane Science*, v. 15, p. 42-69, 2006.
- BAÊTA, B. E. L.; AQUINO, S. F.; RAMOS, R. L.; BICALHO, A. S. Use of submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) containing powdered activated carbon (PAC) for the treatment of textile effluent. In: X LATIN AMERICAN WORKSHOP AND SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION (X DAAL), 2011, Ouro Preto, *Anais do congresso*, Ouro Preto: IWA, 2011.
- BAL, A. S.; DHAGAT, N. N. Upflow anaerobic sludge blanket reactor - a review. *Indian Journal of Environmental Health*, v. 43, n. 2, p. 1-82, 2001.
- BARKER, D. J., MANNUCCHI, G. A.; SALVI, S. M. L.; STUCKEY, D. C. Characterization of soluble residual chemical oxygen demand (COD) in anaerobic wastewater treatment effluents. *Water Research*, v. 33, n. 11, p. 2499-2510, 1999.
- BARKER, D. J.; STUCKEY, D. C. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. *Water Research*, v. 33, n. 14, p. 3063-3082, 1999.
- BCC RESEARCH. Membrane Bioreactors: Global Markets. *Business Communications Company Inc.* report MST047C, 2011.
- BECCARI, M.; BONEMAZZI, F.; MAJONE, M.; RICCARDI, C. Interaction between acidogenesis and methanogenesis in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents. *Water Research*, v. 30, n. 1, p. 183-189, 1996.
- BELTRAN, F. J.; GARCIA-ARAYA, J. F., ALVAREZ, P. M. Wine distillery wastewater degradation 2. Improvement of aerobic biodegradation by means of an integrated chemical (ozone)-biological treatment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 47, p. 3919–3924, 1999.

- BENKE, M. B.; MERMUT, A. R.; CHATSON, B. Carbon-13 CP/MAS NMR and DR-FTIR spectroscopic studies of sugarcane distillery waste. *Canadian Journal of Soil Science*, v. 78, p. 227–236, 1998.
- 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.
- BOERO, V. J.; ECKENFELDER, W. W.; BOWERS, A. R. Soluble microbial product formation in biological systems. *Water Science and Technology*, v. 23, p. 1067–1076, 1991.
- BORIES, A.; RAYNAL, J.; BAZILE, F. Anaerobic Digestion of High-Strength Distillery Wastewater (Cane Molasses Stillage) in a Fixed-Film Reactor. *Biological Wastes*, v. 23, p. 251-267, 1988.
- BROCKMANN, M.; SEYFRIED, C.F. Sludge activity under the conditions of crossflow microfiltration. *Water Science and Technology*, v. 35, n. 10, p. 173-181, 1997.
- BUCHAUER, K. A comparison of two simple titration procedures to determine volatile fatty acids in effluents to wastewater and sludge treatment processes. *Water SA*, v. 1, n. 24, p. 49-56, 1998.
- CABELLO, P. E.; SCOGNAMIGLIO, F. P.; TERÁN, F. J. C. Tratamento de vinhaça em reator anaeróbico de leito fluidizado. *Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal*, v. 6, n. 1, p. 321-338, 2009.
- CAIL, R. G.; BARFORD, J. P. A comparison of an upflow floc (tower) digester and UASB system treating cane juice stillage. *Agricultural Wastes*, v. 14, n.4, p. 291-299, 1985.
- CALLANDER, I. J.; BARFORD, J. P. Anaerobic Digestion of High Sulphate Cane Juice Stillage in a Tower Fermenter, *Biotechnology Letters*, v. 5, n.11, p. 755-760, 1983.
- CAVALCANTI, P. F. F.; VAN HAANDEL, A. Comparação entre os métodos titrimétricos Kapp e DiLallo para determinação da alcalinidade e AGV. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 5, n. 1, p. 47-52, 2000.
- CETESB. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. *Utilização de restilo como fertilizante em solos cultiváveis com cana-de-açúcar*: relatório final; São Paulo, SP, 1982.
- CHANDRA, R.; BHARAGAVA, R. N.; RAI, V. Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 11, p. 4648-4660, 2008.
- CHANG, I. S.; LE-CLECH, P.; JEFFERSON, B.; JUDD, S. Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering*, v. 128, n. 11, p. 1018-1029, 2002.
- CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 4044-4064, 2008.
- CHERNICHARO, C. A. L. *Princípio do tratamento biológico de águas residuárias – Reatores anaeróbios*. Departamento de engenharia sanitária e ambiental – DESA/UFMG, Belo Horizonte, v. 5, 2ª edição, 380 p., 2007.
- CHO, Y. K. Performance of a two-stage methane digester for alcohol stillage derived from sugarcane molasses. *Biotechnology Letters*, v. 5, n. 8, p.555-60, 1983.

- CHOI, H.; ZHANG, K.; DIONYSIOU, D. D.; OERTHER, D. B.; SORIAL, G. A. Influence of cross-flow velocity on membrane performance during filtration of biological suspension. *Journal of Membrane Science*, v. 248, p. 189–199, 2005.
- CHOO, K. H.; KANG, I. J.; YOON, S. H.; PARK, H.; KIM, J. H.; ADLYA, S.; LEE, C. H. Approaches to Membrane Fouling Control in Anaerobic Membrane Bioreactors. *Water Science and Technology*, v. 41, n. 10–11, p. 363, 2000.
- CHOO, K. H.; LEE, C. H. Effect of Anaerobic Digestion Broth Composition on Membrane Permeability. *Water Science and Technology*, v. 34, n. 9, p. 173, 1996a.
- CHOO, K.H. LEE, C.H. Membrane fouling mechanisms in the membrane-coupled anaerobic bioreactor. *Water Research*, v. 30, n. 8, p. 1771-1780, 1996b.
- CHOO, K.H. LEE, C.H. Hydrodynamic behavior of anaerobic biosolids during crossflow filtration in the membrane anaerobic bioreactor. *Water Research*, v. 32, n. 11, p. 3387-3397, 1998.
- CHRISTIAN, S.; GRANT, S. Energy Production from Waste Using the Anaerobic Membrane Bioreactor Process. In: WATER TECHNOLOGIES SYMPOSIUM, April 21-23, Fairmont Banff Springs23, Springs. Pg 12, 2010.
- CHUDOBA, J. Quantitative estimation in COD units of refractory organic compounds produced by activated sludge microorganisms. *Water Research*, v. 19, n. 1, p. 37-43, 1985.
- COHEN, A.; BREURE, A. M.; VAN ANDEL, J. G.; VAN DEURSEN, A. Influence of phase separation on the anaerobic digestion of glucose, 1. Maximum COD turnover rate during continuous operation, *Water Research*, v. 14, p.1439–1448, 1980.
- COHEN, A.; BREURE, A. M.; VAN ANDEL, J. G.; VAN DEURSEN, A. Influence of phase separation on the anaerobic digestion of glucose, 2. Stability and kinetic responses to shock loadings, *Water Research*, v. 16, p. 449–455, 1982.
- CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. *Acompanhamento de safra brasileira : cana-de-açúcar*, terceiro levantamento, janeiro/2011 - Companhia Nacional de Abastecimento. – Brasília : Conab 2011.
- CORAZZA, R. I. Impactos Ambientais Da Vinhaça: Controvérsias Científicas E Lock-In Na Fertirrigação? In: XLIV ENCONTRO NACIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA E SOCIOLOGIA RURAL, *Anais do congresso*, Fortaleza, Ceará, 2006.
- CORTEZ, L. MAGALHAES, P.; HAPPI, J. Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização. *Revista Brasileira de Energia*, v. 2, n. 2, p. 111-146, 1992.
- CORTEZ, L.; PÉREZ, B. Experiences On Vinasse Disposal: Part Iii: Combustion Of Vinasse-# 6 Fuel Oil Emulsions. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 14, n. 1, 1997.
- COULTER, J. B.; SONEDA, S.; ETTINGER, M. B. Anaerobic Contact Process for Sewage Disposal. *Sewage and Industrial Wastes*, v. 29, n. 4, p. 468-477, 1957.
- CRUZ, J. I.; PORTUGAL, R. S.; LUNCENDO, M. C. H.; ELIS, V. R.; FACHIN, S. J. S.; USTRA, A. T.; BORGES, W. R. Detecção de contaminação de solo por vinhaça através de análise de dados de eletrorresistividade. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 26, n. 4, 2008.
- DE BAZUA, C. D.; CABRERO, M. A.; POGGI, H. M. Vinasses biological treatment by anaerobic and aerobic processes: Laboratory and pilot-plant tests. *Bioresource Technology*, v. 35, p. 87-93, 1991.

- DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile Acids by Direct Tritation. *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 33, p. 356-365, 1961.
- DOELSH, E.; MASION, A.; CAZEVIEILLE, P.; CONDOM, N. Spectroscopic characterization of organic matter of a soil and vinasse mixture during aerobic or anaerobic incubation. *Waste Management*, v. 29, p. 1929-1935, 2009.
- DOWD, M. K.; JOHANSEN, S. L.; CANTARELLA, L.; REILLY, J. P. Low Molecular Weight Organic Composition of Ethanol Stillage from Sugarcane Molasses, Citrus Waste, and Sweet Whey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 42, p. 283-288, 1994.
- DRIESSEN W. J. B. M.; TIELBAARD, M. H.; VEREIJKEN, T. L. F. M. Experience on anaerobic treatment of distillery effluent with the UASB process. *Water Science and Technology*, v. 30, n. 12, p. 193-201, 1994.
- DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, P. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.
- DUNAEV, T. I.; URBAN, D. R.; JORDAN, J.A.; EWING, J.; ROSENBERGER, G.T. Performance Evaluation of Pilot Scale Anaerobic Membrane Bioreactor (AnMBR) Treating Ethanol Thin Stillage. In: PROCEEDINGS OF THE WATER ENVIRONMENT FEDERATION, WEFTEC 2010: Session 51 through Session 60, p. 4056-4063(8), 2010.
- EGG, R.P.; SWEETEN, J. M.; COBLE, C. G. Grain sorghum stillage recycling: Effect on ethanol yield and stillage quality. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 27, n. 12., p. 1735-8, 1985.
- EIT. *Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011* / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Produção e Agroenergia. 2. ed. rev. - Brasília, DF : Embrapa Informação Tecnológica, 2006. 110 p.
- ELIA NETO, A; NAKAHODO, T. *Caracterização físico-química da vinhaça* - Projeto nº 9500278. Relatório Técnico da Seção de Tecnologia de Tratamento de Águas do Centro de Tecnologia Copersucar, Piracicaba, 1995. 26p.
- ELIA NETO, A; ZOTELLI, L. C. *Caracterização das águas residuárias para reuso agrícola*. Piracicaba, SP: Centro de Tecnologia Canavieira (CTC), 2008. 31p.
- EMATER - MG. *Vinhoto - A solução para um grande problema*. (1999). Disponível em <<http://www.emater.mg.gov.br>>. Acesso em 03 de fevereiro de 2011.
- EPE (2010). *Balanço Energético Nacional 2010: Ano base 2009* / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro. 276 p.
- ESPINOSA A, ROSAS L, ILANGOVAN K, NOYOLA A. Effect of trace metals on the anaerobic degradation of volatile fatty acids in molasses stillage. *Water Science and Technology*, v. 32, n.12, p. 121-9, 1995.
- EWING, J. D. Biothane Anaerobic Membrane Bioreactor (AnMBR). DAYTON WATER CONFERENCE. Disponível em <<http://www.daytonwaterconference.org>>. Acesso em 14 de dezembro de 2011.
- FERREIRA, L. F.; AGUIAR, M.; POMPEU, G.; MESSIAS, T. M.; MONTEIRO, R. R. Selection of vinasse degrading microorganisms. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 26, n. 9, p. 1613-1621, 2010.
- FIELD, R. W.; WU, D.; HOWELL, J. A.; GUPTA, B.B. Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science*, v. 100, p. 259-272, 1995.

- FITZGIBBON, F.; SINGH, D.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R. The effect of phenolics acids and molasses spent wash concentration on distillery wastewater remediation by fungi. *Process Biochemistry*, v. 33, p. 799–803, 1998.
- FORESTI, E. Fundamentos do processo de digestão anaeróbia. In: ANAIS III TALLER Y SEMINARIO LATINOAMERICANO: TRATAMIENTO ANAERÓBIO DE AGUAS RESIDUALES. Montevideo, Uruguay, 97-110., 1994.
- FORESTI, E. Anaerobic treatment of domestic sewage: established technologies and perspectives *Water Science and Technology*, v. 45, n. 10, p.181–186, 2002.
- FULLEN, W . J . Anaerobic Digestion of Packing Plant Wastes. *Sewage and Industrial Wastes*, v. 25, n. 1, p. 577-585, 1953.
- GANDER, M.; JEFFERSON, B.; JUDD, S. Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations. *Separation and Purification Technology*, v. 18, n. 2, p. 119-130, 2000.
- GARCIA, Juan Carlos Claros. *Emissão de Gases de Efeito Estufa na Obtenção do Etanol de Cana-de-Açúcar: Uma Avaliação Considerando Diferentes Cenários Tecnológicos em Minas Gerais*. 2011. Tese (Doutorado em Saneamento Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- GERARDI, M. H. *Wastewater Bacteria*. John Wiley and Sons, Inc.; Hoboken, NJ, 2006.
- GERMIRLI, E.; ORHON, D.; ARTAN, N. Assessment of the initial inert soluble COD in industrial wasterwaters. *Water Science and Technology*, v. 23, p. 1077-1086, 1991.
- GÉSAN-GUIZIOU, G.; BOYAVAL, E.; DAUFIN, G. Critical stability conditions in cross-flow microfiltration of skimmed milk: transition to irreversible deposition. *Journal of Membrane Science*, v. 158, p. 211-222, 1999.
- GHOSH, S.; OMBREGT, J. P.; PIPYN, P. Methane production from industrial wastes by two-phase anaerobic digestion. *Water Research*. v. 19, n. 9, p. 1083-1088, 1985.
- GIACHINI, C. F.; FERRAZ, M. V. Benefícios da utilização de vinhaça em terras de plantio de cana-de-açúcar - revisão de literatura. *Revista Científica Eletrônica de Agronomia*, v. VII, n. 15, 2009.
- GIMENEZ, J. B.; ROBLES, A.; CARRETERO, L.; DURAN, F.; RUANO, M. V.; GATTI, M. N.; RIBES, J.; FERRER, J.; SECO, A. Experimental study of the anaerobic urban wastewater treatment in a submerged hollow-fiber membrane bioreactor at pilot scale. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 8799-8806, 2011.
- GODSHALL, M. A.; VERCELLOTTI, J. R.; TRICHE, R. Comparison of cane and beet sugar macromolecules in processing. *International Sugar Journal*, v. 104, p. 228–233, 2002.
- GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; GUARDABASSI, P. The sustainability of ethanol production from sugarcane. *Energy Policy*, v. 36, n. 6, p. 2086-2097, 2008.
- GONZALEZ, T.; TERRON, M.C.; YAGUE, S.; ZAPICO, E.; GALLETTI, G.C.; GONZALEZ, A.E. Pyrolysis/gas chromatography/ mass spectrometry monitoring of fungal-biotreated distillery wastewater using *Trametes* sp. I-62 (CECT 20197). *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 14, n. 15, p. 1417–1424, 2000.
- GRANATO, E. F.; SILVA, C. L. Geração de energia elétrica a partir do resísuo vinhaça. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 2002, Campinas.

GRANT, S.; CHRISTIAN, S. Anaerobic Membrane Bioreactor (AnMBR) Pilot-scale Treatment of Stillage from Tequila Production. PROCEEDINGS OF THE WATER ENVIRONMENT FEDERATION, WEFTEC 2010: Session 31 through Session 40, p. 2203-2208(6), 2010.

GUIMARAES, C.; BENTO, L. S. M.; MOTA, M. Assessment of the decolourization ability of *Phanerochaete chrysosporium* towards different sugar colourants. In: PROCEEDINGS OF THE 6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOTECHNOLOGY IN PULP AND PAPER INDUSTRY: Advances in Applied and Fundamental Research. Vienna: Facultas-Universitätsverlag, 1996. ISBN 3-85076-405-2. p. 259-262, 1996.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., *Escola Piloto em Engenharia Química: Processos de Separação com Membranas*. Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

HALLSWORTH, M. Pioneering Work to Advance Wastewater Treatment Wins Royal Society Innovation Award. Black & Veatch. News Release. March, 2008. Disponível em <www.bv.com> Acesso em 14 de dezembro de 2011.

HARADA, H.; UEMURA, SHIGEKI; CHEN, A. C.; JAYADEVAN, J. Anaerobic treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor. *Bioresource Technology*, v. 55, p. 215-221, 1996.

HATANO, K.; KIKUCHI, S.; MIYAKAWA, T.; TANOKURA, M.; KUBOTA, K. Separation and characterization of the colored material from sugarcane molasses. *Chemosphere*, v. 71, p. 1730-1737, 2008.

HENZE, M.; HARREMOES, P.; JANSEN, J. L. C.; ARVIN, E. *Wastewater Treatment*, 3 ed. Springer, Berlin, 2002.

INCE, O. Performance of a two-phase anaerobic digestion system when treating dairy wastewater. *Water Research*, v. 32, n. 9, p. 2707-2713, 1998.

JEISON, D. Anaerobic membrane bioreactors for wastewater treatment: Feasibility and potential applications. 2007. PhD thesis (Educational Program of SENSE) - Netherlands Research School for the Socio-Economic and Natural Sciences of the Environment, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2007.

JEISON, D.; KREMER, B.; VAN LIER, J. B. Application of membrane enhanced biomass retention to the anaerobic treatment of acidified wastewaters under extreme saline conditions. *Separation and Purification Technology*, v. 64, n. 2, p. 198-205, 2008.

JEISON, D.; PLUGGE, C. M.; PEREIRA, A.; VAN LIER, J. B. Effects of the acidogenic biomass on the performance of an anaerobic membrane bioreactor for wastewater treatment. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 6, p. 1951-1956, 2009a.

JEISON, D.; TELKAMP, P.; VAN LIER, J. B. Thermophilic sidestream anaerobic membrane bioreactors: the shear rate dilemma. *Water Environmental Research*, v. 81, n. 11, p. 2372-80, 2009b.

JEISON, D.; VAN LIER, J. B. Cake layer formation in anaerobic submerged membrane bioreactors (AnSMBR) for wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, v. 284, n. 1-2, p. 227-236, 2006.

JEISON, D.; VAN LIER, J. B. Cake formation and consolidation: main factors governing the applicable flux in anaerobic submerged membrane bioreactors treating acidified wastewaters. *Separation and Purification Technology*, v. 56, n. 1, p. 71-78, 2007a.

JEISON, D.; VAN LIER, J. B. Thermophilic treatment of acidified and partially acidified wastewater using an anaerobic submerged MBR: Factors affecting long term operational flux. *Water Research*, v. 41, n. 17, p. 3868-3879, 2007b.

JUANG, C.; TSENG, D. H.; LIN, H. Y. Membrane processes for water reuse from the effluent of industrial park wastewater treatment plant: a study on flux and fouling of membrane, *Desalination*, v. 202, p. 302–309, 2010.

JUDD, S. *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*. 1 ed. Oxford: Elsevier Ltd., 2006, 342 p.

JUDD, S. The status of membrane bioreactor technology. *Trends in Biotechnology*, v. 26, n. 2, p. 109–116, 2008.

JUNIOR, Jonas Nolasco. Eficiência de processo térmico para mostos à base de caldo de cana e melão na produção de bioetanol. 2010. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, 2010.

KANAI, M.; FERRE, V.; WAKAHARA, S.; YAMAMOTO, T.; MORO, M. A novel combination of methane fermentation and MBR — Kubota Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor process. *Desalination*, v. 250, p. 964–967, 2010.

KANG, I. J.; YOON, S. H.; LEE, C.H. Comparison of the filtration characteristics of organic and inorganic membranes in a membrane-coupled anaerobic bioreactor. *Water Research*, v. 36, n. 7, p. 1803-1813, 2002.

KAPP, H. Schlammfäulung mit hohem Feststoffgehalt. *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, Band 86, Oldenbourg Verlag, München, 300 pp., 1984.

KE, S.; SHI, Z.; FANG, H. H. P. Applications of two-phase anaerobic degradation in industrial wastewater treatment. *International Journal of Environment and Pollution*, v. 23, p. 65–80, 2005.

KIM, M.; AHN, Y. H.; SPEECE, R. E. Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs thermophilic. *Water Research*, v. 36, n. 17, p. 4369–4385, 2002.

KORT, M. J. Colour in the sugar industry. In: DE BIRCH, G. G.; PARKER, K. J. (Eds.), *Science and Technology*. Applied Science, London, pp. 97–130 1979.

KUO, W. C.; SNEVE, M. A.; PARKIN, G. F. Formation of soluble microbial products during anaerobic treatment. *Water Environmental Research*, v. 68, p. 279–285, 1996.

LAUTENSCHLAGER, S. R.; FERREIRA F., PEREIRA, S. S. P.; Osni. Modelação matemática e otimização operacional de processos de membrana de ultrafiltração. *Engenharia Sanitária e Ambiental* [online], v. 14, n. 2, 2009.

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

LE GOUELLEC, Y. A.; CORNWELL, D.; CHENG, R. C.; TSENG, T. J.; VUONG, D. X. A. *Novel Approach to Seawater Desalination Using Dual-Staged Nanofiltration*. American Water Works Association, 2006

LEE, S. M.; JUNG, J. Y.; CHUNG, Y. C. Novel method for enhancing permeate flux of submerged membrane system in two-phase anaerobic reactor. *Water Research*, v. 35, n. 2, p. 471-477, 2001.

- LEITÃO, R. C.; VAN HAANDEL, A. C.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: A review. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 1105–1118, 2006.
- LETTINGA, G.; HULSHOF, P. L. W.; ZEEMAN G. *Biological Wastewater Treatment. Part I: Anaerobic wastewater treatment*. Lecture Notes. Wageningen Agricultural University, ed. January 1996.
- LETTINGA, G.; VANVELSEN, A. F. M.; HOBMA, S. W.; DEZEEUW, W.; KLAPWIJK, A. Use of the Upflow Sludge Blanket (Ufb) Reactor Concept for Biological Wastewater Treatment, Especially for Anaerobic Treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 22, n. 4, p. 699-734, 1980.
- LIAO, B. Q.; KRAEMER, J. T.; BAGLEY, D. M. Anaerobic membrane bioreactors: Applications and research directions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 6, p. 489-530, 2006.
- LOWRY, O. H.; ROSENBROUGH, N. J.; FARR, R. L.; RANDALL, R. J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, v. 193, p. 265–275, 1951.
- LUN, S. Y.; WU, J.; CHEN, J. Anaerobic waste treatment: efficient separation of the acid and methane forming phases using two UASB reactors. *Process Biochemistry*, v. 30, n. 6, p. 523-529, 1995.
- MAHIMARAJA, S.; BOLAN, N. S. Problems and prospects of agricultural use of distillery spentwash in India. In: SUPERSOIL 2004. 3RD AUSTRALIAN NEW ZEALAND SOILS CONFERENCE. 5-9 December 2004. University of Sydney, Australia. 2004.
- MAPA, *Estatísticas*, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Brasília. Disponível em: <www.agricultura.gov.br> Acesso em 19/02/2012. (2012b)
- MAPA, *Notícias*, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Brasília. Disponível em: <www.agricultura.gov.br> Acesso em 19/02/2012. (2012a)
- MAPA, *Saiba Mais*, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Brasília. Disponível em: <www.agricultura.gov.br> Acesso em 28/01/2011. (2011)
- MARTIN-GARCIA, I.; MONSALVO, V.; PIDOU, M., LE-CLECH, P., JUDD, S. J., MCADAMA, E. J.; JEFFERSON, B. Impact of membrane configuration on fouling in anaerobic membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, v. 382, p. 41–49, 2011.
- MASSON, José. Parâmetros físico-químicos e cromatográficos em aguardentes de cana queimada e não queimada. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005. 69 p.
- MCCARTY, P. L. *Anaerobic waste treatment fundamentals*, Public Works – Parts 1, 2, 3 and 4. 1964.
- MELIN, T.; JEFFERSON, B.; BIXIO, D.; THOEYE, C.; DE WILDE, W.; DE KONING, J.; VAN DER GRAAF, J.; WINTGENS, T. Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. *Desalination*, v. 187, n. 1-3, p. 271-282, 2006.
- 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, n. 6, p. 1489-1512, 2009.
- MESQUITA, Patrícia Luz. Caracterização de Produtos Microbianos Solúveis (SMPs) em Reatores Aeróbio e Anaeróbio de Bancada em Diferentes Condições Operacionais. 2009.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

METCALF & EDDY. *Wastewater engineering: treatment, and reuse*. New York: Metcalf & Eddy, Inc., 4 th. ed., 2003, 1819 p.

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.

MOSEY, F. E. Mathematical modelling of the anaerobic digestion: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. *Water Science and Technology*, v. 15, p. 209-232, 1983.

ODA, F. H.; ARANTES, C. A. Surto populacional da mosca dos estábulos *Stomoxys calcitrans* Linnaeus, 1758 (Diptera: Muscidae) no município de Planalto, SP. *Revista em Agronegócios e Meio Ambiente*, v. 3, n. 1, p. 145-159, 2010.

OECD 302 B. Zahn-Wellens/EMPA test. Detailed review paper on biodegradability testing environment monograph, n. 98, 1995. *OECD Guideline for the Testing of Chemicals*. 1992.

PANT, D.; ADHOLEYA, A. Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 12, p. 2321-2334, 2007.

PARNAUDEAU, V.; CONDOM, N.; OLIVER, R.; CAZEVIEILLE, P.; RECOUS, S. Vinasse organic matter quality and mineralization potential, as influenced by raw material, fermentation and concentration processes. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 6, p. 1553-1562, 2008.

PATHADE, G. R. A review of current technologies for distillery wastewater treatment. In: GOEL, P. K. (Ed.), *Advances in Industrial Wastewater Treatment*. Technoscience Publications, Rajasthan, India, p. 180–239, 1999.

PATSIOS, S. I.; KARABELAS, A. J. An investigation of the long-term filtration performance of a membrane bioreactor (MBR): The role of specific organic fractions. *Journal of Membrane Science*. v. 372, n. 1-2, p. 102-115, 2011.

PATURAU, J. M. *By-Products of the Cane Sugar Industry: an Introduction to their Industrial Utilization*. Amsterdam: Elsevier, 1969.

POHLAND, F. G.; GHOSH, S. Developments in anaerobic stabilization of organic wastes - the two-phase concept. *Environmental Letters*, v. 1, n. 4, p. 255-66, 1971.

POLACK, J. A.; DAY, D. F.; CHO, Y. K. *Gasohol from Sugar Cane - Stillage Disposition*, Report to Louisiana Department of Natural Resources, DNR Interagency No. 21400-80-33, 1981.

QUARMBY, J.; FORSTER, C. F. A. Comparative Study of the Structure of Thermophilic and Mesophilic Anaerobic Granules. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 17, n. 6, p. 493-498, 1995.

RIBAS, M. M., FORESTI, E. Efeito do bicarbonato de sódio no tratamento de vinhaça em AnSBBR operado a 55 e 35°C. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 15, n. 3, p. 275-282, 2010.

RIBAS, M. M.; VIANA, A. B.; FORESTI, E. Thermophilic anaerobic digestion of cane alcohol distillery wastewater by an anaerobic sequencing batch biofilm reactor. In: VIII TALLER Y SIMPOSIO LATINOAMERICANO SOBRE DIGESTIÓN ANAEROBIA, IWA, 2005.

RIBAS, M. M.; MORAES, E. M.; FORESTI, E. Avaliação da acurácia de diversos métodos para determinação de ácidos graxos voláteis e alcalinidade a bicarbonato para monitoramento de reatores anaeróbios. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.12, n. 3, p. 240-246, 2007.

RINZEMA, A.; LETTINGA, G. *Anaerobic treatment of sulfate-containing waste water*, D.L Wise, Editor, Biotreatment Systems, vol. III CRC Press, Boca Raton, FL, 1988.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal of Water pollution Control Federation*, v. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.

ROBLES, A.; DURÁN, F.; RUANO, M. V.; RIBES, J.; FERRER, J. Influence of total solids concentration on membrane permeability in a submerged hollow-fiber anaerobic membrane bioreactor. IWA CONFERENCE AACHEN, 4.-7.10, 2011.

SADDOUD, A.; HASSAÏRI, I.; SAYADI, S.; Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey. *Bioresource Technology*, v. 98; p. 2102-2108, 2007.

SADDOUD, A.; SAYADI, S. Application of acidogenic fixed-bed reactor prior to anaerobic membrane bioreactor for sustainable slaughterhouse wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 149, p. 700-706, 2007.

SATYAWALI, Y.; BALAKRISHNAN, M. Treatment of distillery effluent in a membrane bioreactor (MBR) equipped with mesh filter. *Separation and Purification Technology*, v. 63, n. 2, p. 278-286, 2008a.

SATYAWALI, Y.; BALAKRISHNAN, M. Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 86, n. 3, p. 481-497, 2008b.

SEABRA, Joaquim Eugênio Abel. Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil, Tese (Doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008. 274p.

SHEEHAN, G. J.; GREENFIELD, P. F. Utilisation, treatment and disposal of distillery wastewater. *Water Research*, v. 14, n. 3, p. 257-277, 1980.

SHEN, L. H. Hydrogen (H₂) production and membrane fouling in fermentative H₂-producing membrane bioreactors. 2011. PhD thesis (Doctor of Philosophy) - University of Toronto. 2011

SILVA, V. M.; TRIVELIN, P. C.; COLAÇO, W.; ENCARNAÇÃO, F. A.; CABEZAS, W. A. Mineralização e volatilização do nitrogênio da vinhaça-15N na presença ou não de uréia e de palha de cana- de-açúcar. *Scientia Agricola*, v. 56, n. 1, 1999.

SIQUEIRA, Laura Maria. Influência da taxa de carregamento orgânico na degradação anaeróbia da vinhaça em reator de leito fluidizado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, 2008. 130f

SMEETS, E.; JUNGINGER, M.; FAAIJ, A.; WALTER, A. C.; DOLZAN, P. *Sustainability of Brazilian bio-ethanol*. Report NWS-E-2006-110, Universiteit Utrecht Copernicus Institute, Department of Science, Technology and Society and University of Campinas, Brazil, 2006.

SOUZA, C. L., SILVA, S. Q., AQUINO, S. F., CHERNICHARO, C. A. L. Determinação da biodegradabilidade anaeróbia e aeróbia da espuma produzida em reatores UASB tratando esgotos domésticos. In: ANAIS DO XV SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOPROCESSOS, Recife, PE, Brasil, 2005.

- SOUZA, M. E.; FUZARO, G.; POLEGATO, A. R. Thermophilic anaerobic digestion of vinasse in pilot plant UASB reactor. *Water Science and Technology*, v. 25, n. 7, p. 213-22, 1992.
- SOUZA, M. E.; GARCIA, A. D. J. Utilização de digestores anaeróbios de fluxo ascendente para o tratamento de vinhoto. *Revista DAE*, v. 46, p. 200-201, 1986.
- STEPHENSON, T.; JUDD, S.; JEFFERSON, B. *Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*. 1 ed., Reino Unido, IWA Publishing, 2000.
- TONELLO, A. P.; RIBAS, M. M. F. Desempenho de Reatores Anaeróbios Horizontais de Leito Fixo e Fases Separadas Tratando Vinhaça. *Olam: Ciência & Tecnologia* (Rio Claro. Online), v. 9, p. 344-344, 2009.
- TORRES LOZADA, P.; VIDAL, A. P.; CERON, A. C.; OTERO, A. M.; GONZALEZ, M. Evaluación de diferentes alcalinizantes en el tratamiento anaerobio de aguas residuales fácilmente acidificables. Caso: agua residual del proceso de extracción de almidón de yuca. In: TALLER Y SIMPOSIO LATINOAMERICANO SOBRE DIGESTION ANAEROBIA, 8, 2005, Punta del Este: Uruguay. Anais, Punta del Este, IWA. p. 571-575, 2005.
- VAN HAANDEL, A. C.; CATUNDA, P. F. C. Profitability increase of alcohol distilleries by the rational use of byproducts. *Water Science and Technology*, v. 29, n. 8, p. 117-24, 1994.
- VAN HAANDEL, A. C. Aproveitamento dos subprodutos de destilarias de alcool para proteger o meio ambiente e aumentar a rentabilidade. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, 27, Porto Alegre, 3-8 dic., 2000.
- VAN HAANDEL, A. C. Integrated energy production and reduction of the environmental impact at alcohol distillery plants. *Water Science and Technology*, v. 52, n. 1-2, 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. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento)– Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2006, 102p.
- VON SPERLING, M. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*, volume 1; 3. ed.; Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG; 2005, 452 p.
- WEN, C.; HUANG, X.; QIAN, Y. Domestic wastewater treatment using an anaerobic bioreactor coupled with membrane filtration. *Process Biochemistry*, v. 35, p. 335–340, 1999.
- WEVER, H.; BRANNOCK, M. *Implementation of submerged module inside or outside of reactor*. Project, AMEDEUS. 15.03.2008
- 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, n. 2, p. 63-102, 2000.
- WISNIEWSKI, C. Membrane bioreactor for water reuse. *Desalination*, v. 203, n. 1-3, p. 15-19, 2007.
- WU, J.; LE-CLECH, P.; STUETZ, R. M.; FANE, A. G.; CHEN, V. Effects of relaxation and backwashing conditions on fouling in membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, v. 324, n. 1–2, p. 26-3231, 2008.
- YEOH, B. G. Two-phase anaerobic treatment of cane-molasses alcohol stillage. Anaerobic Digestion VIII. *Water Science and Technology*, v. 36, n. 6-7, p. 441-448, 1997.

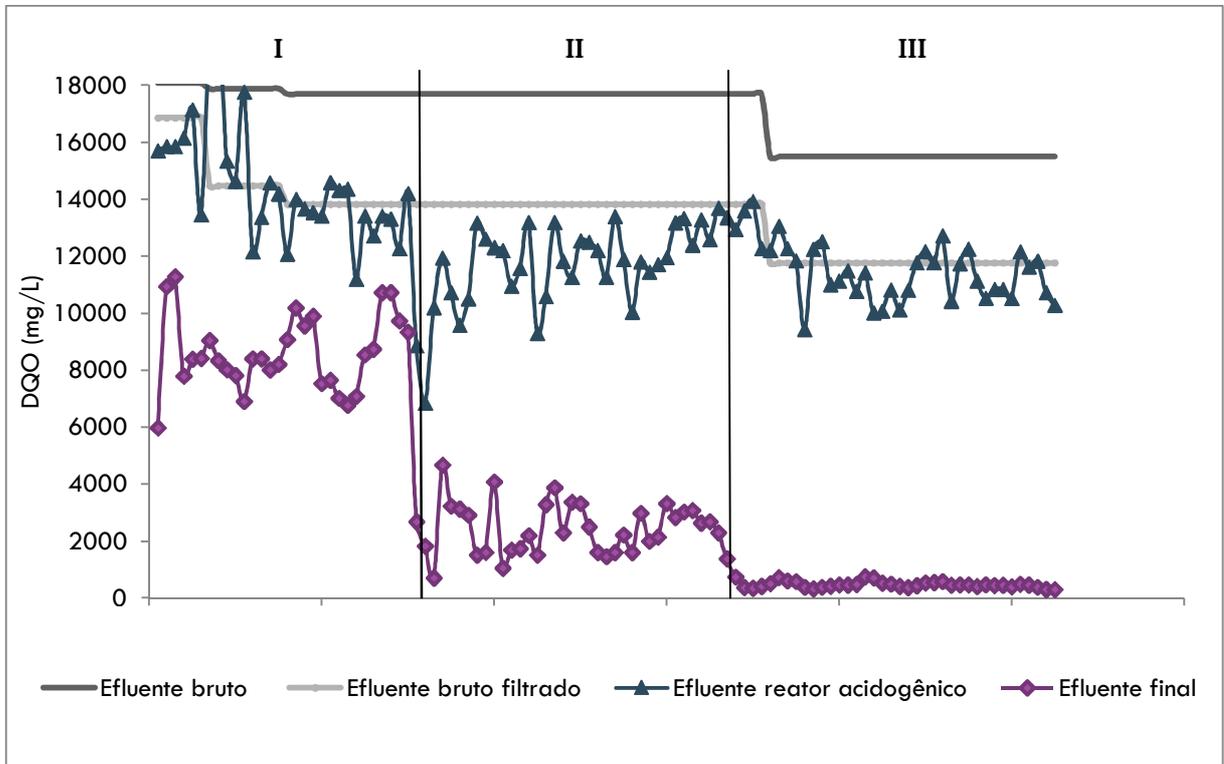
YOUNG, J. C.; MCCARTY, P. L. *The Anaerobic Filter for Waste Treatment*, Stanford University Technical Report, No . 87, Stanford, CA, 1969.

ZAIA, D. A. M.; ZAIA, C. T. B. V.; LICHTIG, J. Determinação de proteínas totais via espectrofotometria: vantagens e desvantagens dos métodos existentes. *Química Nova*, v. 21, n. 6, 1998.

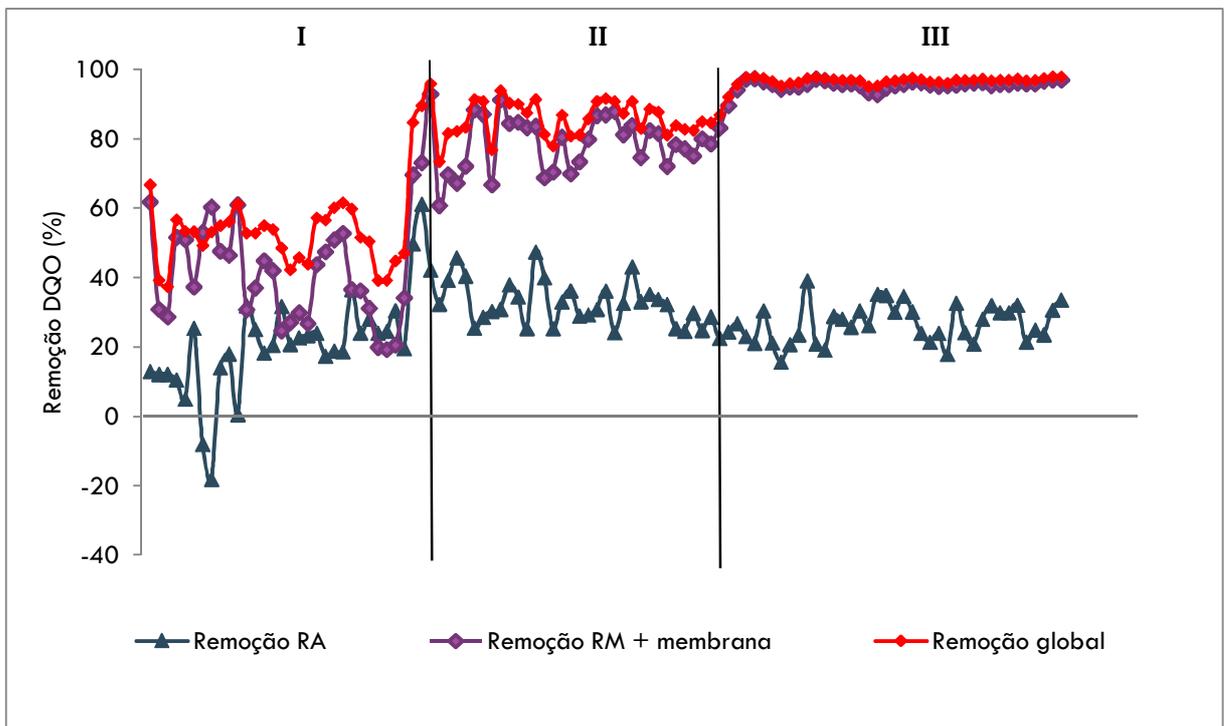
ZHANG, J.; PADMASIRI, S.; FITCH, M.; RASKIN, L.; MORGENROTH, E. Membrane Fouling in Anaerobic Membrane Bioreactor (AMBR) Treating Swine Manure. In: PROCEEDINGS OF THE 77TH WATER ENVIRONMENT FEDERATION TECHNICAL EXPOSITION AND CONFERENCE [CD-ROM]; New Orleans, Louisiana, Oct. 2–6; Water Environment Federation: Alexandria, Virginia, 2004.

APÊNDICE

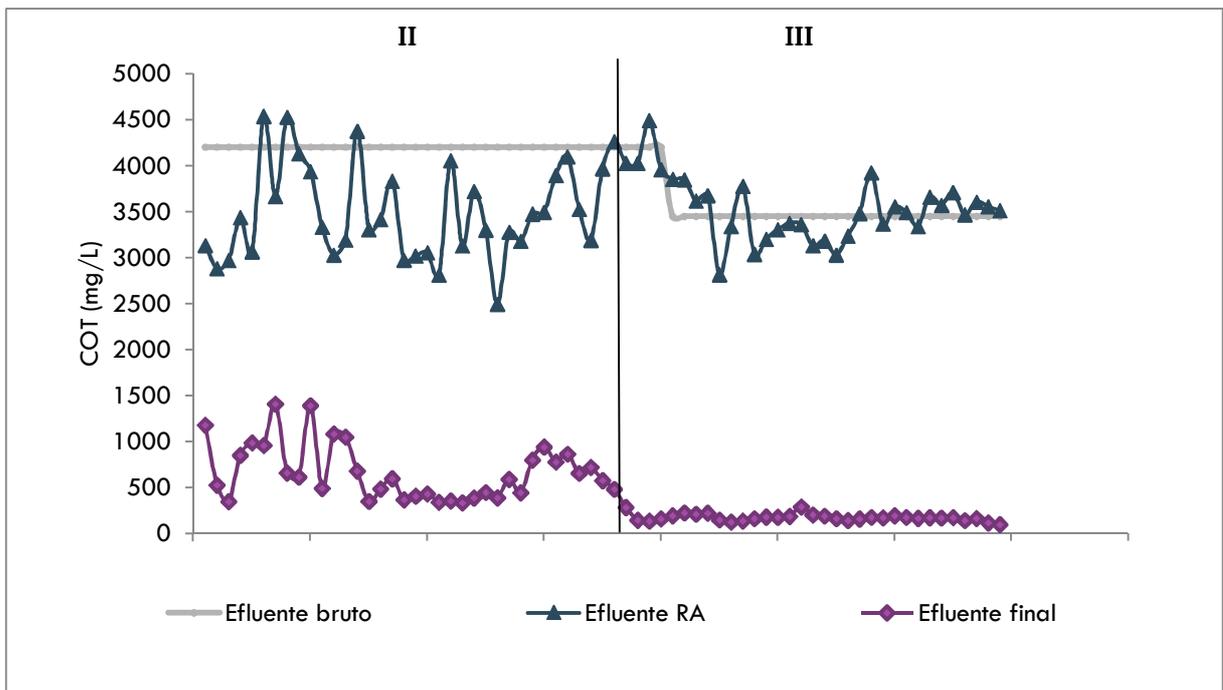
Síntese dos resultados das três etapas de operação em relação aos níveis de DQO, COT e AGV, e à remoção de DQO, COT, NT, cor e turbidez.



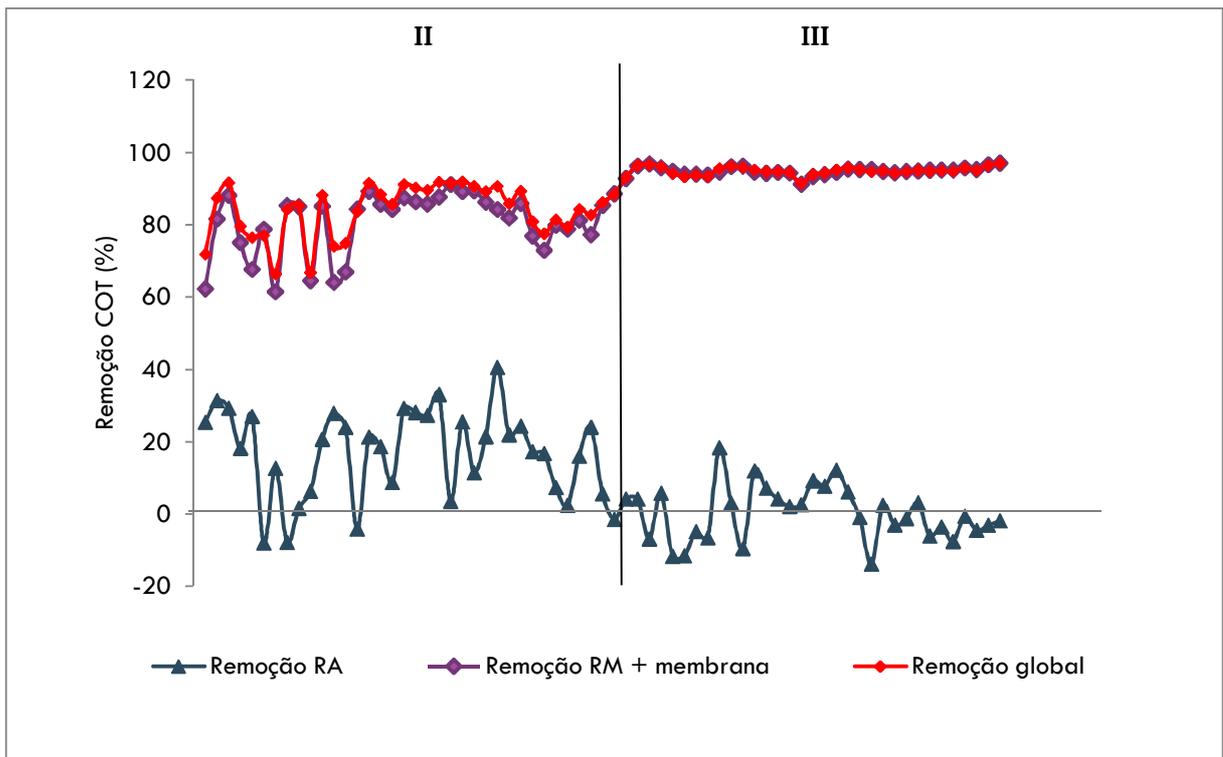
Concentração de DQO no sistema nas Etapas 1 (I), 2 (II) e 3 (III)



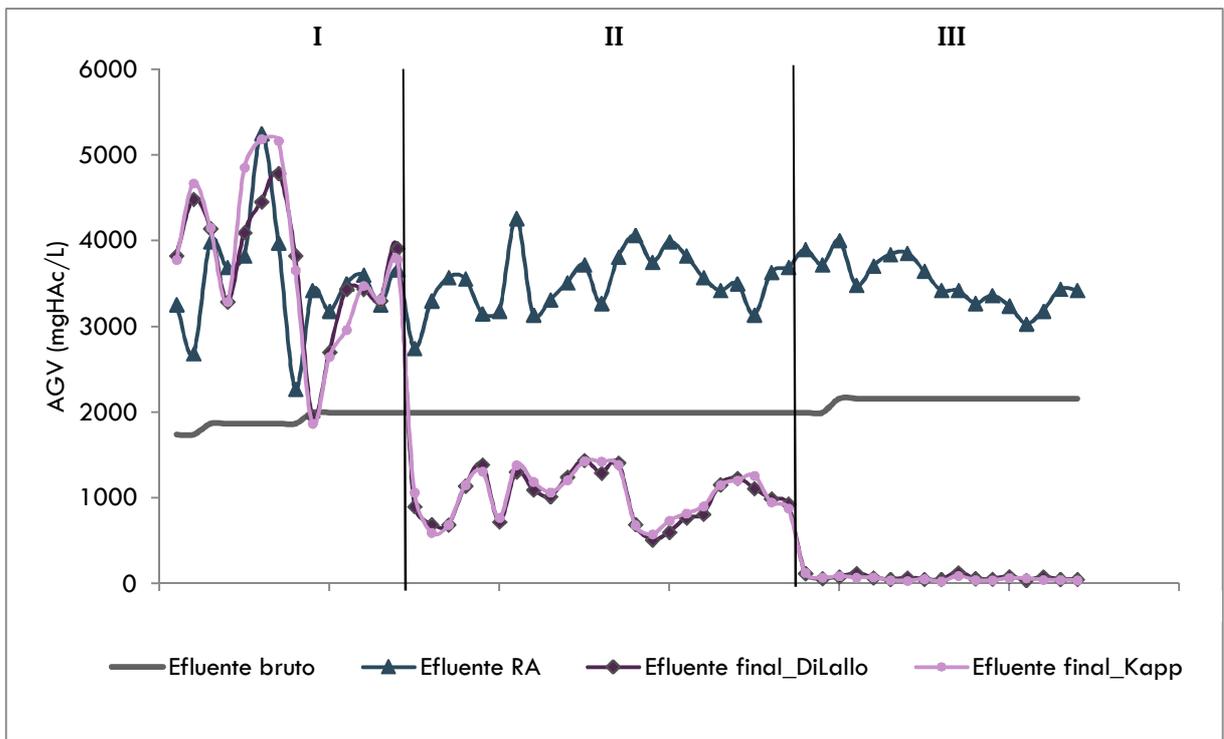
Remoção de DQO no sistema nas Etapas 1 (I), 2 (II) e 3 (III)



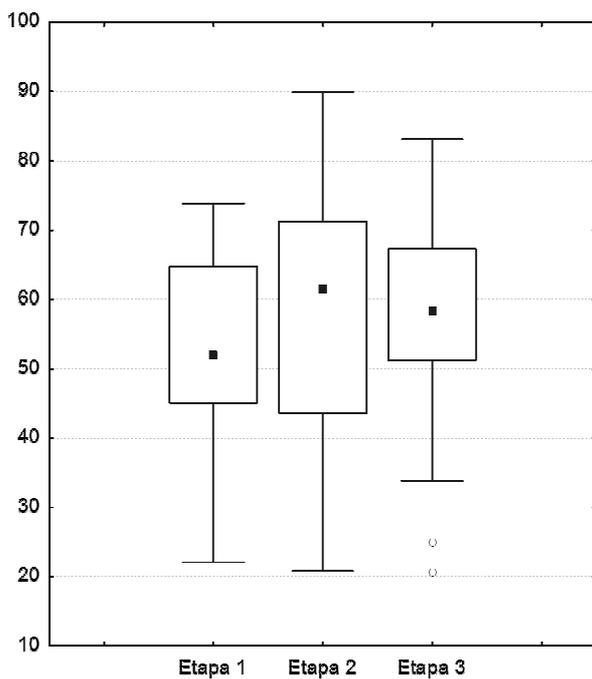
Concentração de COT no sistema nas Etapas 2 (II) e 3 (III)



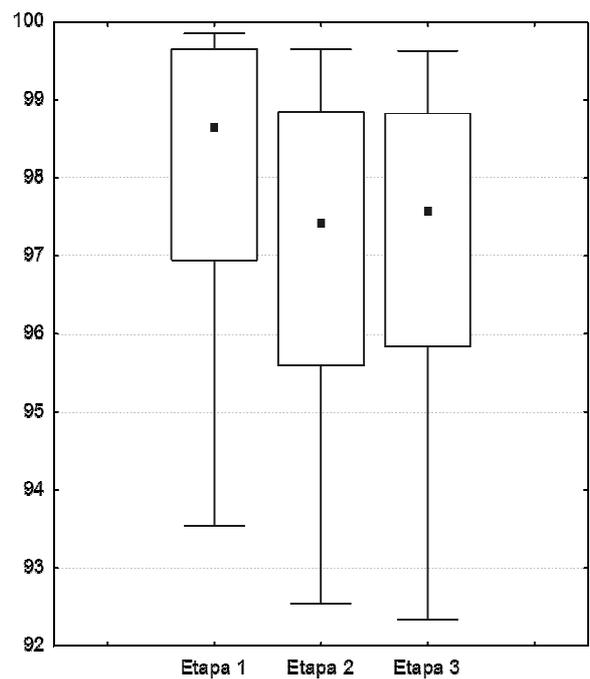
Remoção de COT no sistema nas Etapas 2 (II) e 3 (III)



Concentração de AGV no sistema nas Etapas 1 (I), 2 (II) e 3 (III)



Remoção de Cor



Remoção de Turbidez