

ANA PAULA SANTANA LOURES

**TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTES DE MÁQUINA DE PAPEL POR
BIORREATOR CONVENCIONAL E BIORREATOR DE MEMBRANAS**

**Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Programa de Pós-
Graduação em Ciência Florestal, para
obtenção do título de *Doctor Scientiae*.**

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2007**

ANA PAULA SANTANA LOURES

**TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTES DE MÁQUINA DE PAPEL POR
BIORREATOR CONVENCIONAL E BIORREATOR DE MEMBRANAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 8 de outubro de 2007.

**Profa. Ann Honor Munteer
(Co-Orientadora)**

**Prof. Carlos Augusto de
Lemos Chernicharo
(Co-Orientador)**

Prof. Hilário Cuquetto Mantovani

Prof. João Carlos Teixeira Dias

**Prof. Cláudio Mudado Silva
(Orientador)**

A meus pais,
Livia e Emílio,
meus irmãos,
Dany e Emílio,
minha cunhada,
Luciana,
e meus sobrinhos,
Cecília e Gabriel

Ofereço.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Departamento de Engenharia Florestal (DEF), pela oportunidade de realizar o Curso de Doutorado, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo financiamento desta pesquisa e pela concessão das bolsas de doutorado e de iniciação científica.

À Zenon Environmental Inc. (Canadá), pelo módulo de membrana de ultrafiltração, à Suzano Papel e Celulose e à Klabin S.A., pelo fornecimento da água branca.

Ao professor Cláudio Mudado Silva, pela orientação, ensinamentos, incentivo em diversos momentos apreensivos durante estes quatro anos, confiança, contribuições e sugestões oportunas e, acima de tudo, pela amizade.

Aos professores Ann Honor Mounteer e Carlos Augusto de Lemos Chernicharo, pelo apoio durante a realização deste trabalho, contribuições e sugestões oportunas.

Aos professores Hilário Cuquetto Mantovani e João Carlos Teixeira Dias, pelo apoio durante a realização deste trabalho, sugestões e amizade.

Aos professores José Lívio Gomide, Jorge Luiz Colodette e Rubens Chaves de Oliveira, pelos ensinamentos e pela franca disposição com que sempre me receberam.

Aos meus estagiários, Matheus e Ismarley, pela competência na realização das análises laboratoriais, paciência durante a operação de manutenção dos biorreatores, imprescindível ajuda em buscar água branca na câmara fria, constante bom-humor e amizade.

À Ana Augusta, Mônica e Sandra, pelos momentos de descontração e amizade.

À Valéria, pela dedicação ao laboratório, conversas bem-humoradas e amizade.

A todos no Laboratório de Meio Ambiente, pelo intenso intercâmbio de informações e risadas compartilhadas.

Aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, Bittencourt, Cirinho e Edinho, companheiros fiéis nas madrugadas no laboratório, apoio durante a realização deste trabalho e simpatia com que sempre me receberam.

Aos demais funcionários do LCP e colegas do programa de pós-graduação, sem os quais o laboratório não seria minha segunda casa e pela amizade sem a qual nada valeria a pena.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos amigos e familiares distantes que souberam compreender meus momentos de exílio no curso das disciplinas, no laboratório e em frente ao computador.

A Deus, pelo zelo com o qual sempre cuidou de mim e por trazer para a minha vida todas essas pessoas maravilhosas.

BIOGRAFIA

ANA PAULA SANTANA LOURES, filha de Livia Helena Rebouças Santana Loures e Emilio Gomide Loures, nasceu na cidade de Belo Horizonte, Estado de Minas Gerais, em 17 de setembro de 1968.

Em janeiro de 1997, graduou-se em Engenharia Civil pela Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), em Belo Horizonte, MG.

Em agosto de 2002, obteve o título de "Magister Scientiae" em Engenharia Agrícola na Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, MG, tendo concentrado seus estudos na Área de Recursos Hídricos e Ambientais e sendo o título da tese "Modelos de remoção de parâmetros qualitativos em sistema para tratamento de esgoto doméstico por escoamento superficial utilizando o capim-coastcross (*Cynodon dactylon* (L.) Pers.)".

Em abril de 2003, iniciou o Programa de Pós-Graduação, em nível de Doutorado, em Ciência Florestal na Universidade Federal de Viçosa, tendo concentrado seus estudos na Área de Tecnologia de Celulose e Papel, realizando pesquisa direcionada ao tratamento de efluente da máquina de papel por biorreator anaeróbio com acoplamento de membranas de ultrafiltração e submetendo-se à defesa de tese em outubro de 2007.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xvi
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xx
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. FABRICAÇÃO DE PAPEL.....	3
2.2. REATORES ANAERÓBIOS.....	6
2.2.1. Fundamentos da digestão anaeróbia.....	7
2.2.1.1. Hidrólise.....	8
2.2.1.2. Acidogênese.....	9
2.2.1.3. Acetogênese.....	9
2.2.1.4. Metanogênese.....	11
2.2.2. Condições de operação dos reatores anaeróbios.....	13
2.3. MEMBRANAS.....	18
2.3.1. Fundamentos da tecnologia de membrana.....	18
2.3.2. Características das membranas.....	20
2.4. BIORREATORES ANAERÓBIOS DE MEMBRANAS.....	21
2.5. EFEITOS DA TEMPERATURA.....	24
3. OBJETIVOS.....	29
4. BIORREATOR ANAERÓBIO CONVENCIONAL (BRAC) E BIORREATOR ANAERÓBIO DE MEMBRANAS (BRAM), TRATANDO A ÁGUA BRANCA DA MÁQUINA DE PAPEL PRODUZINDO PAPEL KRAFT BRANQUEADO (ETAPA 1).....	30
4.1. MATERIAL E MÉTODOS.....	31
4.1.1. Sistema de tratamento.....	31
4.1.2. Alimentação.....	33
4.1.3. Lodo.....	33
4.1.4. Condições operacionais.....	34
4.1.5. Análises físico-químicas.....	34
4.1.6. Equações utilizadas.....	35
4.1.6.1. Tempo de detenção hidráulica (TDH).....	35

	Página
4.1.6.2. Carga hidráulica volumétrica (CHV) e carga orgânica volumétrica (COV)..	36
4.1.6.3. Taxa alimento/microrganismo (A/M) e taxa de utilização do substrato (U)..	36
4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.2.1. Condições operacionais.....	38
4.2.2. Monitoramento da estabilidade.....	38
4.2.3. Monitoramento da eficiência.....	41
4.2.4. Monitoramento do lodo.....	51
4.2.5. Reutilização do efluente tratado.....	53
4.3. CONCLUSÃO DA ETAPA 1.....	54
5. BIORREATOR ANAERÓBIO CONVENCIONAL (BRAC) E BIORREATOR ANAERÓBIO DE MEMBRANAS (BRAM), TRATANDO A ÁGUA BRANCA DA MÁQUINA DE PAPEL PRODUZINDO PAPEL RECICLADO (ETAPA 2)	55
5.1. MATERIAL E MÉTODOS.....	56
5.1.1. Sistema de tratamento.....	56
5.1.2. Alimentação.....	58
5.1.3. Lodo.....	58
5.1.4. Condições operacionais.....	59
5.1.5. Análises físico-químicas.....	59
5.1.6. Equações utilizadas.....	60
5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.2.1. Condições operacionais.....	61
5.2.2. Monitoramento da estabilidade.....	62
5.2.3. Monitoramento da eficiência.....	67
5.2.4. Monitoramento do lodo.....	76
5.3. CONCLUSÃO DA ETAPA 2.....	78
6. BIORREATOR ANAERÓBIO DE MEMBRANAS MESOFÍLICO (BRAM 35°C) E BIORREATOR ANAERÓBIO DE MEMBRANAS TERMOFÍLICO (BRAM 55°C), TRATANDO A ÁGUA BRANCA DA MÁQUINA DE PAPEL PRODUZINDO PAPEL KRAFT BRANQUEADO (ETAPA 3)	79
6.1. MATERIAL E MÉTODOS.....	80
6.1.1. Sistema de tratamento.....	80
6.1.2. Alimentação.....	82
6.1.3. Lodo.....	82
6.1.4. Condições operacionais.....	83
6.1.5. Análises físico-químicas.....	83
6.1.6. Equações utilizadas.....	84
6.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
6.2.1. Condições operacionais.....	85
6.2.2. Monitoramento da estabilidade.....	85
6.2.3. Monitoramento da eficiência.....	89
6.2.4. Monitoramento do lodo.....	95
6.2.5. Reutilização do efluente tratado.....	97

	Página
6.3. CONCLUSÃO DA ETAPA 3.....	98
7. CONCLUSÕES GERAIS.....	99
8. RECOMENDAÇÕES.....	100
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

LISTA DE FIGURAS

	Página
2.1. Principais etapas na fabricação de papel.....	4
2.2. Sistema de água branca.....	5
2.3. Seqüências metabólicas envolvidas na digestão anaeróbia.....	8
2.4. As três vias para a metanogênese: via hidrogenotrófica, via metilotrófica e via acetoclástica.....	11
2.5. Via hidrogenotrófica.....	12
2.6. Esquema básico de uma membrana.....	18
2.7. Esquemas dos sistemas de biorreator de membranas com (a) recirculação externa e (b) submerso.....	19
2.8. Operações em (a) pressão transmembrana (PTM) e (b) fluxo constantes.....	19
2.9. Tempo relativo de digestão de lodo de sedimentação plena digerido às temperaturas de 10°C a 70°C.....	25
2.10. Efeito da temperatura em Archaea metanogênicas.....	25
2.11. Eficiência de remoção de DQO no efluente em (a) reator I e (b) reator II.....	27
2.12. Parâmetros de desempenho do reator durante o experimento: (□) pH e (●) ácidos orgânicos voláteis totais.....	27
4.1. Sistema de tratamento biológico.....	31
4.2. Sistema de aquecimento da entrada.....	32
4.3. Módulo de membrana de ultrafiltração.....	33
4.4. pH, durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1)..	39
4.5. Ácidos orgânicos voláteis (AOV), durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....	40
4.6. Alcalinidade total (AT), durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....	41
4.7. Alcalinidade bicarbonato (AB), durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....	41

	Página
4.8. Demanda química de oxigênio (DQO), bruta e solúvel, e eficiência de remoção, durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....	43
4.9. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO ₅), bruta e solúvel, e eficiência de remoção, durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1)..	43
4.10. Sólidos suspensos totais (SST) e eficiência de remoção, durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....	45
4.11. Turbidez e eficiência de remoção, durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....	46
4.12. Dureza total (DT) e eficiência de remoção, durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....	49
4.13. Dureza cálcio (DCa) e eficiência de remoção, durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....	50
4.14. Condutividade elétrica (C.E.), durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....	51
4.15. Sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) no lodo anaeróbio, durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, para o biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....	52
5.1. Sistema de tratamento biológico.....	56
5.2. Detalhe dos aquecedores de aquário utilizados no sistema de aquecimento dos biorreatores.....	57
5.3. Módulo de membrana de ultrafiltração.....	58
5.4. pH, durante as Fases 2 e 3, na entrada, no biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e no biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	63
5.5. pH, durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	64
5.6. Ácidos orgânicos voláteis (AOV), durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2)	65
5.7. Alcalinidade total (AT), durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	66
5.8. Alcalinidade bicarbonato (AB), durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2)	66

	Página
5.9. Demanda química de oxigênio bruta (DQO _{bruta}) e eficiência de remoção, durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	68
5.10. Demanda química de oxigênio solúvel (DQO _{solúvel}) e eficiência de remoção, durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	68
5.11. Sólidos suspensos totais (SST) e eficiência de remoção, durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	69
5.12. Turbidez, durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	71
5.13. Turbidez e cor aparente, durante a Fase 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	71
5.14. Dureza total (DT) e eficiência de remoção, durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	73
5.15. Dureza cálcio (DCa) e eficiência de remoção, durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	74
5.16. Condutividade elétrica (C.E.), durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2)...	75
5.17. Cor real, durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	76
5.18. Sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) no lodo anaeróbio, durante as Fases 1, 2 e 3, para o biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	77
6.1. Sistema de tratamento biológico.....	80
6.2. Detalhe dos aquecedores de aquário utilizados no sistema de aquecimento dos biorreatores.....	81
6.3. Módulo de membrana de ultrafiltração.....	82
6.4. pH para o biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e para o biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).....	86
6.5. pH, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).....	87
6.6. Ácidos orgânicos voláteis (AOV), na entrada e na saída do biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).....	87

	Página
6.7. Alcalinidade total (AT), na entrada e na saída do biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).....	88
6.8. Alcalinidade bicarbonato (AB), na entrada e na saída do biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).....	89
6.9. Demanda química de oxigênio (DQO) e eficiência de remoção, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).....	90
6.10. Sólidos suspensos totais (SST) e eficiência de remoção, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).....	91
6.11. Turbidez e eficiência de remoção, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).....	92
6.12. Dureza total (DT) e eficiência de remoção, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).....	93
6.13. Condutividade elétrica (C.E.), na entrada e na saída do biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).....	94
6.14. Cor real, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).....	95
6.15. Sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF) e sólidos totais voláteis (STV) no lodo anaeróbio, para o biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e para o biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).....	96

LISTA DE TABELAS

	Página
2.1. Exemplos de grupos bacterianos envolvidos na digestão anaeróbia, segundo diferentes autores.....	9
2.2. Valores da energia livre padrão de algumas reações catabólicas da digestão anaeróbia, segundo diferentes autores.....	10
2.3. Variação de temperatura para quatro grupos de microrganismos, segundo diferentes autores.....	15
2.4. Condições ótimas de operação de reatores anaeróbios para os parâmetros pH, temperatura, alcalinidade e ácidos voláteis, segundo diferentes autores.....	15
2.5. Remoção de espécies de acordo com a membrana.....	20
2.6. Características das membranas utilizadas para o tratamento de água residuária.....	20
2.7. Resumo de alguns parâmetros operacionais e de projeto de sistemas de tratamento de efluentes, reportados na literatura.....	22
4.1. Período, temperatura, vazão, tempo de detenção hidráulica (TDH), carga hidráulica volumétrica (CHV) e carga orgânica volumétrica (COV) do sistema de tratamento durante as Fases 1 e 2, para o biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....	34
4.2. Análises físico-químicas da entrada, da saída e do lodo.....	35
4.3. pH, ácidos orgânicos voláteis (AOV), alcalinidade total (AT) e alcalinidade bicarbonato (AB), durante as Fases 1 e 2, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....	39
4.4. Demanda química de oxigênio (DQO), bruta e solúvel, demanda bioquímica de oxigênio (DBO ₅), bruta e solúvel, sólidos suspensos totais (SST) e turbidez, durante as Fases 1 e 2, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....	42
4.5. Eficiências médias de remoção de demanda química de oxigênio (DQO), para o biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), sob diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....	44
4.6. Eficiências médias de remoção de demanda química de oxigênio (DQO), para diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, sob as configurações de sistema biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1)..	45
4.7. Eficiências médias de remoção de sólidos suspensos totais (SST), sob diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, tratando água branca da máquina de papel	46

produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....

	Página
4.8. Eficiências médias de remoção de sólidos suspensos totais (SST), sob as configurações de sistema biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....	47
4.9. Eficiências médias de remoção de turbidez, para o biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), sob diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....	47
4.10. Eficiências médias de remoção de turbidez, para os diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, sob as configurações de sistema biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....	47
4.11. Dureza total (DT), dureza cálcio (DCa) e condutividade elétrica (C.E.), durante as Fases 1 e 2, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....	48
4.12. Eficiências médias de remoção de dureza total (DT), sob diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....	49
4.13. Eficiências médias de remoção de dureza total (DT), sob as configurações de sistema biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e biorreator anaeróbio a membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1)..	49
4.14. Sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos suspensos voláteis (SSV), relação alimento/microrganismo (A/M) e taxa de utilização do substrato (U), durante as Fases 1 e 2, para o biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).....	51
5.1. Período, temperatura, vazão, tempo de detenção hidráulica (TDH), carga hidráulica volumétrica (CHV) e carga orgânica volumétrica (COV) do sistema de tratamento, durante as Fases 1, 2 e 3, para o biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	59
5.2. Análises físico-químicas da entrada e da saída.....	60
5.3. pH, ácidos orgânicos voláteis (AOV), alcalinidade total (AT) e alcalinidade bicarbonato (AB), durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	64
5.4. Demanda química de oxigênio (DQO), bruta e solúvel, sólidos suspensos totais (SST) e turbidez, durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	67
5.5. Eficiências médias de remoção de demanda química de oxigênio (DQO), sob diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	69
5.6. Eficiências médias de remoção de demanda química de oxigênio (DQO), sob as configurações de sistema biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	69
5.7. Eficiências médias de remoção de sólidos suspensos totais (SST), no biorreator	70

anaeróbio convencional (BRAC) e no biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), sob diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....

	Página
5.8. Eficiências médias de remoção de sólidos suspensos totais (SST), nos diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, sob as configurações de sistema biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e no biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	70
5.9. Eficiências médias de remoção de turbidez, sob diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	72
5.10. Eficiências médias de remoção de turbidez, sob as configurações de sistema biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	72
5.11. Dureza total (DT), dureza cálcio (DCa), condutividade elétrica (C.E.) e cor real, durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	73
5.12. Eficiências médias de remoção de dureza total (DT), sob diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	74
5.13. Eficiências médias de remoção de dureza total (DT), sob as configurações de sistema biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	74
5.14. Sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos suspensos voláteis (SSV), relação alimento/microrganismo (A/M) e taxa de utilização do substrato (U), durante as Fases 1, 2 e 3, para o biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).....	77
6.1. Período, temperatura, vazão, tempo de detenção hidráulica (TDH), carga hidráulica volumétrica (CHV) e carga orgânica volumétrica (COV) do sistema de tratamento para o biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e para o biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).....	83
6.2. pH, ácidos orgânicos voláteis (AOV), alcalinidade total (AT) e alcalinidade bicarbonato (AB) na entrada e na saída do biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).....	86
6.3. Demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos totais (SST) e turbidez, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).....	89
6.4. Eficiências médias de remoção de demanda química de oxigênio (DQO), sob diferentes temperaturas, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).....	90
6.5. Eficiências médias de remoção de sólidos suspensos totais (SST), sob diferentes temperaturas, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).....	91
6.6. Eficiências médias de remoção de turbidez, sob diferentes temperaturas, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).....	92

6.7.	Dureza total (DT), condutividade elétrica (C.E.) e cor real, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).....	93
6.8.	Eficiências médias de remoção de dureza total (DT), sob diferentes temperaturas, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3)..	93
		Página
6.9.	Sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), relação alimento/microrganismo (A/M) e taxa de utilização do substrato (U), para o biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e para o biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).....	95

LISTA DE ABREVIATURAS

AB:	Alcalinidade bicarbonato, mg CaCO ₃ l ⁻¹
Al:	Alumínio
A/M:	Taxa alimento/microrganismo, kg DBO kg SSV ⁻¹ d ⁻¹ ou kg DQO kg SSV ⁻¹ d ⁻¹
AOV:	Ácidos orgânicos voláteis, mg HAc l ⁻¹
AT:	Alcalinidade total, mg CaCO ₃ l ⁻¹
BRAC:	Biorreator anaeróbio convencional
BRAM:	Biorreator anaeróbio de membranas
CE:	Condutividade elétrica, μS cm ⁻¹
CHV:	Carga hidráulica volumétrica, m ³ m ⁻³ d ⁻¹
COT:	Carbono orgânico total, mg l ⁻¹ ou kg m ⁻³
COV:	Carga orgânica volumétrica, kg DBO m ⁻³ d ⁻¹ ou kg DQO m ⁻³ d ⁻¹
Cu:	Cobre
DBO:	Demanda bioquímica de oxigênio, mg l ⁻¹ ou kg m ⁻³
DCa:	Dureza cálcio, mg CaCO ₃ l ⁻¹
DQO:	Demanda química de oxigênio, mg l ⁻¹ ou kg m ⁻³
DT:	Dureza total, mg CaCO ₃ l ⁻¹
Fe:	Ferro
K:	Potássio
MAP:	Mono-amônio fosfato
Mn:	Manganês
N:	Nitrogênio
Na:	Sódio
P:	Fósforo
PVC:	Policloreto de vinila
Q:	Vazão, ml min ⁻¹ ou m ³ d ⁻¹
SSF:	Sólidos suspensos fixos, mg l ⁻¹
SST:	Sólidos suspensos totais, mg l ⁻¹
SSV:	Sólidos suspensos voláteis, mg l ⁻¹
ST:	Sólidos totais, mg l ⁻¹
STF:	Sólidos totais fixos, mg l ⁻¹
STV:	Sólidos totais voláteis, mg l ⁻¹
TDH:	Tempo de detenção hidráulica, h ou d

TRS Tempo de retenção dos sólidos, h ou d
tsa: Tonelada seca ao ar
U: Taxa de utilização de substrato, kg DBO kg SSV⁻¹ d⁻¹ ou kg DQO kg SSV⁻¹ d⁻¹
UASB Upflow anaerobic sludge blanket
UC: Unidade de cor
UNT: Unidade nefelométrica de turbidez
V_r: Volume útil do biorreator, m³
X_r: Concentração de microrganismos no biorreator, kg m⁻³

RESUMO

LOURES, Ana Paula Santana, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2007. **Tratamento anaeróbio de efluentes de máquina de papel por biorreator convencional e biorreator de membranas.** Orientador: Cláudio Mudado Silva. Co-Orientadores: Ann Honor Mounteer e Carlos Augusto de Lemos Chernicharo.

O consumo de água fresca em fábricas de papel varia de acordo com o tipo de papel produzido, podendo atingir 100 m³ por tonelada de papel. Assim, a recuperação da água branca torna-se uma opção atrativa para reduzir o consumo de água fresca nas fábricas. Entretanto, nem sempre é possível recuperar completamente a água branca em um circuito fechado devido à sua qualidade inadequada e aos possíveis problemas causados pelo acúmulo de contaminantes. Uma forma de superar estes problemas é a remoção destes contaminantes antes do reciclo da água. Na Etapa 1, este trabalho comparou a eficiência de tratamento e a exequibilidade do reúso da água branca de um biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e de um biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), sendo utilizada a água branca coletada em uma fábrica de papel para imprimir e escrever. Na Fase 1, o sistema convencional operou com um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 27 h e uma carga orgânica volumétrica (COV) de 0,24 kg DQO m⁻³ d⁻¹; e, na Fase 2, com um TDH de 9 h e uma COV de 1,36 kg DQO m⁻³ d⁻¹. Já o BRAM operou, na Fase 1, com um TDH de 26 h e uma COV de 0,33 kg DQO m⁻³ d⁻¹, e, na Fase 2, com um TDH de 9 h e uma COV de 0,85 kg DQO m⁻³ d⁻¹. O BRAC alcançou eficiências de remoção de 66% e 74% para demanda química de oxigênio (DQO), de 97% e 83% para sólidos suspensos totais (SST) e 99% e 49% para turbidez, nas Fases 1 e 2, respectivamente. O BRAM alcançou eficiências de remoção de 92% e 79% para DQO, de 99% e 90% para SST e 100% e 92% para turbidez, nas Fases 1 e 2, respectivamente. Ambas as configurações apresentaram boa remoção de dureza total. Um ligeiro aumento no pH e na condutividade elétrica foi observado. Estes resultados indicam que o BRAM tem vantagens sobre o tratamento anaeróbio convencional na recuperação da água branca tratada, especialmente devido à alta remoção dos sólidos suspensos e ao conteúdo orgânico muito baixo presente no efluente tratado. Entretanto, os altos valores de dureza total e condutividade elétrica no efluente, não removidas pelo processo biológico, podem tornar-se um empecilho para um circuito de água branca completamente fechado. Na Etapa 2, esta pesquisa comparou a eficiência de tratamento da água branca por um BRAC e por um BRAM, sendo utilizada a água branca coletada em uma fábrica de papel reciclado. Na Fase 1, o sistema convencional operou com um TDH de 7 h e COV de 14,8 kg DQO m⁻³ d⁻¹; na Fase 2, com um TDH de 14 h e uma COV de 8,1 kg DQO m⁻³ d⁻¹; e, na Fase 3, com um TDH de 24 h e uma COV de 4,7 kg DQO m⁻³ d⁻¹. Já o BRAM operou, na Fase 1, com um TDH de 8 h e uma COV de 13,4 kg DQO m⁻³ d⁻¹; na Fase 2, com um TDH de 15 h e uma COV de 8,0 kg DQO m⁻³ d⁻¹; e, na Fase 3, com um TDH de 23 h e uma COV de 4,8 kg

DQO $\text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$. O tratamento anaeróbio da água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado apresentou altas concentrações de ácidos orgânicos voláteis, refletindo em baixa eficiência de remoção da DQO, turbidez e dureza total. Para SST, observou-se que o BRAM apresentou desempenho superior ao BRAC. Na Etapa 3, este trabalho comparou a eficiência de tratamento e a exequibilidade do reúso da água branca de um biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e de um biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), sendo utilizada a água branca coletada em uma fábrica de papel para imprimir e escrever. O BRAM 35°C alcançou eficiências de remoção de 70% para DQO, 95% para SST e 68% para turbidez, operando com um TDH de 10,1 h e uma COV de 1,41 kg DQO $\text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$. Já o BRAM 55°C alcançou eficiências de remoção de 55% para DQO, 97% para SST e 77% para turbidez, operando com um TDH de 9,8 h e uma COV de 1,46 kg DQO $\text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$. Ambas as configurações apresentaram ligeira remoção de dureza total e aumento na condutividade elétrica e na cor real. Embora o BRAM 55°C tenha alcançado uma menor eficiência de remoção da DQO, ele tem vantagens sobre o tratamento anaeróbio mesofílico, principalmente, por não necessitar do resfriamento da água branca. Com os recentes desenvolvimentos nos materiais para membrana, pode ser possível utilizar membranas poliméricas a uma temperatura de operação de 55°C. A maior desvantagem associada ao uso de membranas de fibras poliméricas ocas submersas é que sua utilização, a longo prazo, em temperaturas elevadas não está bem documentada.

ABSTRACT

LOURES, Ana Paula Santana, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October of 2007. **Anaerobic treatment of paper machine effluents by conventional bioreactor and membrane bioreactor.**
Adviser: Cláudio Mudado Silva. Co-Advisers: Ann Honor Munteer and Carlos Augusto de Lemos Chernicharo.

Fresh water use in paper mills varies according to the type of paper produced, but it can be as high as 100 m³ per ton of paper. In order to reduce water use in paper mills, the reclamation of whitewater is an attractive option. However, it is not always possible to completely recover the whitewater in a closed-cycle manner due to the poor quality of this stream and the possible problems caused by the accumulation of contaminants in the mill. One way to overcome this problem is to remove these contaminants prior to water recycling. The first part of this work compared the efficiency of treatment and the feasibility of whitewater reuse of an anaerobic conventional bioreactor (ACBR) and an anaerobic membrane bioreactor (AMBR), using the whitewater collected from a writing and printing paper mill. In Phase 1, the conventional system operated with a hydraulic retention time (HRT) of 27 h and a chemical oxygen demand (COD) load of 0.24 kg COD m⁻³ d⁻¹; and in Phase 2, with a HRT of 9 h and a COD load of 1.36 kg COD m⁻³ d⁻¹. In Phase 1, the AMBR operated with a HRT of 26 h and a COD load of 0.33 kg COD m⁻³ d⁻¹; and in Phase 2, with a HRT of 9 h and a COD load of 0.85 kg COD m⁻³ d⁻¹. In the ACBR configuration the removal efficiencies were 66% and 74% for COD, 97% and 83% for total suspended solids (TSS) and 99% and 49% for turbidity, in Phases 1 and 2, respectively. In the AMBR configuration the removal efficiencies were 92% and 79% for COD, 99% and 90% for TSS and 100% and 92% for turbidity, in Phases 1 and 2, respectively. Both configurations showed good removal of total hardness. A slight increase in pH and in electric conductivity was observed. These results indicated that the AMBR has advantages over the conventional anaerobic treatment for reclaiming the treated whitewater, especially due to the high removal of suspended solids and the very low organic content present in the AMBR effluent. However, high values of hardness and electric conductivity in the effluent, not removed by the biological process, might become a drawback for a fully closed whitewater circuit. The second part of this research compared the efficiency of treatment of an ACBR and an AMBR, using the whitewater collected from a recycling paper mill (Old Corrugated Cardboard). The conventional system operated, in Phase 1, with HRT of 7 h and a COD load of 14.8 kg COD m⁻³ d⁻¹; in Phase 2, with a HRT of 14 h and a COD load of 8.1 kg COD m⁻³ d⁻¹; and in Phase 3, with a HRT of 24 h and a COD load of 4.7 kg COD m⁻³ d⁻¹. The AMBR operated, in Phase 1, with a HRT of 8 h and a COD load of 13.4 kg COD m⁻³ d⁻¹; in Phase 2, with a HRT of 15 h and a COD load of 8.0 kg COD m⁻³ d⁻¹; and in Phase 3, with a HRT of 23 h and a COD load of 4.8 kg COD m⁻³ d⁻¹. The anaerobic treatment of the whitewater from OCC paper machine showed high concentrations of volatile organic acids, reflecting in bad removal for COD, turbidity and total

hardness. For TSS, the AMBR showed a better performance than the ACBR. The third part of this work compared the efficiency of treatment and the feasibility of whitewater reuse of a mesophilic anaerobic membrane bioreactor (35°C AMBR) and a thermophilic anaerobic membrane bioreactor (55°C AMBR), using the whitewater collected from a writing and printing paper mill. In the 35°C AMBR configuration, the removal efficiencies were 70% for COD, 95% for TSS and 68% for turbidity, operating with a HRT of 10.1 h and a COD load of 1.41 kg COD m⁻³ d⁻¹. In the 55°C AMBR configuration, the removal efficiencies were 55% for COD, 97% for TSS and 77% for turbidity, operating with a HRT of 9.8 h and a COD load of 1.46 kg COD m⁻³ d⁻¹. Both configurations showed slight removal of total hardness and an increase in electric conductivity and real colour. Although COD removal at 55°C was lower than at 35°C, the 55°C AMBR has advantages over the mesophilic anaerobic treatment mainly because it does not need the whitewater cooling. With recent developments in membrane materials, it may be possible to use polymeric membranes at an operating temperature of 55°C. The major disadvantage associated with using polymeric submerged hollow fiber membranes is that their long-term use at elevated temperatures has not been well documented.

1. INTRODUÇÃO GERAL

As fábricas de papel utilizam grandes quantidades de água fresca em comparação a outros tipos de processos industriais. A água é utilizada em vários setores da fábrica, como meio de transporte de fibras, formação da folha de papel e a preparação de aditivos e também nos processos auxiliares, como resfriamento, selagem de equipamentos, limpeza, lubrificação, dentre outros.

Os despejos líquidos da fabricação de papel originam-se, principalmente, na máquina de papel, nos refinadores, nas caixas de regulação de consistência e na mistura de massa nas peneiras depuradoras, sendo chamada de água branca. As cargas poluidoras dependem, fundamentalmente, do tipo de papel fabricado e da prática ou não da recirculação da água branca. De modo geral, este efluente contém fibras celulósicas, finos e outros aditivos químicos específicos como amido, cola, anti-espumantes e caulim.

Diversos são os motivos que tornam a recirculação de água branca vantajosa. A reciclagem de água dentro da fábrica permite a recuperação de matéria prima e reagentes químicos (DEXTER, 1996; THOMPSON et al., 2001), além de reduzir os custos no descarte do resíduo sólido. A maior parte destes sólidos é constituída por fibras que representam 5% do total de fibras para papéis pesados (CPRH, 1998). Portanto, sem recuperação, uma fábrica que produz 200 t d^{-1} de papel perde diariamente 10 t d^{-1} de material fibroso. Para papéis finos, tal perda pode chegar a 50%.

A recuperação do efluente é economicamente mais atrativa já que o consumo de água na indústria é alto, bem como os investimentos das instalações e dos equipamentos das estações de tratamento de água fresca. O consumo de água varia com o tipo de papel sendo produzido e pode ser tão alto quanto 60 m^3 por tonelada de papel produzido, mesmo com as técnicas operacionais mais modernas e eficientes. Na Alemanha, o volume de efluente gerado pela indústria de papel varia de 5 a $22 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$ de papel, com exceção das indústrias que produzem papéis especiais, cujo consumo pode ser acima de $100 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$ de papel (HAMM e SCHABEL, 2006). No Brasil, as fábricas modernas já possuem consumo de água em torno de $30 \text{ m}^3 \text{ tsa}^{-1}$, enquanto as fábricas mais antigas podem consumir até $100 \text{ m}^3 \text{ tsa}^{-1}$. A média atual de consumo de água está na faixa de $50 \text{ m}^3 \text{ tsa}^{-1}$.

O custo do tratamento para toda a água residuária na indústria é elevado devido aos custos de instalação e de operação das estações de tratamento de efluentes. No Brasil, onde existem muitas empresas operando com máquinas de papel usadas e/ou adquiridas de fabricantes maiores, a vazão dos despejos é extremamente variável, por exemplo, na fabricação de papéis para impressão e/ou escrita com colagem alcalina, a vazão é de $15 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$; para impressão e/ou escrita com colagem ácida, de $23 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$; para jornal, de $11 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$; e para cartão duplex, de $18 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$ (CPRH, 1998).

No caso de projetos de expansão de fábricas, a capacidade limitada da estação de tratamento de água fresca e de efluente, bem como as crescentes exigências impostas pela legislação em relação à vazão de água bruta passível de ser captada pela indústria e à qualidade do efluente a ser lançado no corpo d'água receptor, podem constituir um obstáculo. Assim, a reciclagem do efluente da máquina de papel pode ser uma alternativa e/ou solução viáveis. Isto implica em trabalhar com um circuito mais fechado de água branca, ou seja, buscar operar com uma geração mínima de efluente.

Entretanto, também existem custos na redução de consumo da água fresca pela substituição da

água branca reciclada. Em algumas situações, estes custos podem sobrepor as economias citadas anteriormente, especialmente onde se realiza um sistema com alto grau de fechamento de circuito de água branca. Mesmo não havendo uma vantagem econômica, o reúso da água oferece uma vantagem de marketing a longo prazo, simplesmente porque a água fresca será o objeto de utilidade mais precioso no mundo inteiro. Assim, um alto consumo de água será considerado uma agressão ao meio ambiente.

A remoção da matéria orgânica biodegradável com processos anaeróbios une o tratamento de despejo com a produção de energia, oferecendo uma rara oportunidade de um retorno potencialmente positivo do capital investido no tratamento, assim como de minimização dos custos operacionais. Ambas as características e a quantidade de compostos orgânicos biodegradáveis nos efluentes da indústria de papel tornam o tratamento anaeróbio uma alternativa economicamente atrativa em relação aos processos de tratamento aeróbios tradicionalmente empregados (LEE, 1993).

O sucesso dos reatores anaeróbios de alta taxa é atribuído à sua capacidade de retenção de biomassa através de uma separação efetiva do tempo de retenção dos sólidos (TRS) do tempo de detenção hidráulica (TDH), permitindo altas cargas e baixos TDH. O consórcio bacteriano anaeróbio é essencial, sendo imobilizado dentro dos grânulos. A diversidade e a distribuição das bactérias são determinadas por diversos fatores físico-químicos e biológicos (LEPISTÖ e RINTALA, 1999).

Membranas de micro ou ultrafiltração podem ser convenientemente acopladas a um reator biológico para permitir o aumento do TRS e melhorar a eficiência do tratamento. Em particular, as Archaea metanogênicas têm velocidades de crescimento mais lentas que os microrganismos aeróbios e, assim, produzem menores quantidades de lodo residual, porém, requerem um espaço de tempo relativamente longo através de um reator de mistura completa clássico para evitar sua remoção não intencional do mesmo. Além disso, a emissão de gás residual e a conseqüente flotação de sólidos tornam a separação completa impraticável no clarificador final. Assim, reatores anaeróbios, incorporando micro ou ultrafiltração como etapa de separação, têm sido aplicados para reter os sólidos completamente e melhorar o efluente (CHOO e LEE, 1996; ELMALEH e ABDELMOUMNI, 1998).

Os efluentes da máquina de papel podem possuir temperaturas superiores a 40°C, ou seja, fora da faixa ideal para o tratamento mesofílico. Atualmente, algumas fábricas que possuem um nível alto de reúso de água necessitam de resfriamento, o qual é realizado em torres de resfriamento e/ou trocadores de calor. O tratamento biológico em temperatura termofílica vem sendo estudado por não necessitar do prévio resfriamento do afluente, economizando energia.

Verificando a lacuna existente em relação à operacionalidade e viabilidade de um sistema de tratamento anaeróbio, especificamente para o efluente da máquina de papel, principalmente, em condições típicas e reais de operação de uma fábrica nacional, buscou-se, com o presente trabalho, comparar os desempenhos de um biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e de um biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), sob diferentes cargas de aplicação e tempos de detenção hidráulica. Estudou-se, igualmente, os tratamentos anaeróbios mesofílico e termofílico, procurando adequar-se às condições de temperatura do citado efluente. Além disso, cabe ressaltar que este experimento foi conduzido paralelamente ao experimento do sistema de tratamento aeróbio, com o objetivo de se avaliar, posteriormente, ambas as formas de tratamento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. FABRICAÇÃO DE PAPEL

Desde os primórdios da história e ao longo das civilizações que se sucederam ou conviveram no nosso planeta, pode ser observada uma preocupação ininterrupta visando conseguir um registro das idéias, dos pensamentos e das experiências de vida que configuraram alguns fatos históricos relevantes, dignos de serem preservados para o benefício de futuras gerações. O homem começou a registrar sua história por volta de 6.000 a.C., e a escrita surgiu independentemente no Egito, na Mesopotâmia e na China. Pedra, madeira, placas de barro, papiro, pergaminho, cânhamo, capim, palha, trapos velhos, todos foram materiais para escrita usados pela humanidade durante séculos (ARACRUZ, 2007).

Oficialmente, o papel foi fabricado pela primeira vez na China, no ano de 105 d.C., por Ts'AI Lun que fragmentou, em uma tina com água, cascas de amoreira, pedaços de bambu, rami, redes de pesca, roupas usadas e cal para ajudar no desfibramento. Na pasta formada, submergiu uma forma de madeira revestida por um fino tecido de seda - a forma manual - como seria conhecida. Esta forma coberta de pasta era retirada da tina e, com a água escorrendo, deixava sobre a tela uma fina folha que era removida e estendida sobre uma mesa. Esta operação era repetida e as novas folhas eram colocadas sobre as anteriores, separadas por algum material. As folhas, então, eram prensadas para perder mais água e, posteriormente, colocadas uma a uma, em muros aquecidos para a secagem (BRACELPA, 2007).

A idéia de Ts'AI Lun, "*a desintegração de fibras vegetais por fracionamento, a formação da folha retirando a pasta da tina por meio de forma manual, procedendo-se ao deságüe e posterior aquecimento para secagem*", continua válida até hoje (BRACELPA, 2007).

O crescimento do uso do papel conduziu a uma procura por matérias primas novas. Em 1840, um alemão chamado Keller teve a idéia de moer a madeira em um moinho para extrair a fibra. Isto produziu a primeira polpa de madeira. A tecnologia de fabricação de papel fez grandes avanços desde então, sendo as principais fases deste processo representadas na Figura 2.1 (CELULOSEONLINE, 2007).

A madeira é a matéria prima na fabricação de papel, sendo o eucalipto a principal árvore usada neste processo no Brasil. Devido às condições climáticas favoráveis no país, após sete anos em média, as árvores estão prontas para serem cortadas. Após o corte, as toras são descascadas e picadas para serem transformadas em cavacos, os quais são separados pelo tamanho na peneira (Figura 2.1). As cascas são separadas e usadas como combustível em caldeira de biomassa para produzir vapor e eletricidade.

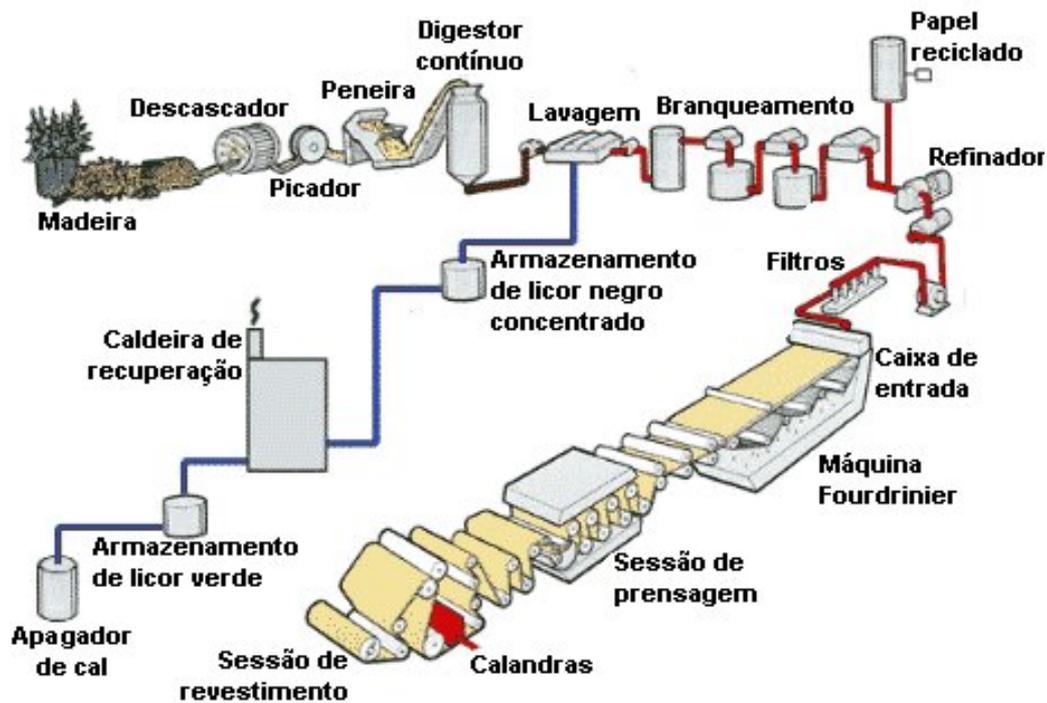


Figura 2.1. Principais etapas na fabricação de papel (PAPER MACHINE, 2007).

A madeira é composta, principalmente, de fibras celulósicas aderidas umas às outras com uma "cola" chamada lignina. Para converter madeira em polpa, deve-se separar estas fibras, ou seja, remover a lignina. A polpação ou separação das fibras é realizada por meios químicos ou mecânicos ou por uma combinação de ambos. A polpação química tem como objetivo a remoção seletiva da lignina, retirando-a em diferentes intensidades e procurando-se preservar ao máximo a celulose e as hemiceluloses (GOMIDE, 1979).

No Brasil, o processo mais comumente empregado é a polpação química pelo processo "kraft" que, em alemão, quer dizer "forte". No processo kraft, a celulose e a lignina são separadas no digestor (Figura 2.1) com o auxílio dos reagentes químicos hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), a temperaturas entre 160 e 180°C, sendo a lignina despolimerizada e dissolvida. O processo de polpação termina quando a polpa ainda contém entre 5 e 10% de lignina, pois uma deslignificação mais extensa pode danificar a fibra e prejudicar a qualidade da polpa (NOLASCO et al., 2000, 2001; SOUZA, 2001).

O licor resultante, contendo os reagentes químicos e os subprodutos gerados na decomposição dos constituintes da madeira (NaOH + Na₂S + lignina + H₂O), é chamado licor negro fraco. Este licor possui muita água na sua composição (15% de sólidos), assim sendo, após o digestor, o mesmo é concentrado através do processo de evaporação, depois do qual, passa a ser denominado licor negro forte (> 70% de sólidos) (CASSIM, 2004). Em uma etapa posterior, este licor é incinerado na caldeira de recuperação (Figura 2.1) com o objetivo de gerar vapor e energia e recuperar compostos inorgânicos para reutilização no processo industrial. Desta forma, é também eliminada uma fonte potencial de poluição da água e o processo torna-se mais econômico (NOLASCO et al., 2000, 2001; SOUZA, 2001).

Para a fabricação de certos tipos de papel, a celulose resultante deve ser branqueada (Figura 2.1). Para tanto, são utilizados produtos químicos (dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, ozônio) para

dissolver ou eliminar a lignina restante. A polpa final não só é mais branca, como também tem uma tendência menor de amarelar com o passar do tempo, ou seja, de sofrer reversão de alvura.

Quando a polpa chega à caixa de entrada da máquina de papel (Figura 2.1), seu conteúdo de água excede 99%. A mistura é lançada sob a forma de um jato fino e uniforme sobre uma tela móvel denominada tela formadora. A ação filtrante desta tela formadora, combinada com um sistema de vácuo, extrai a maior parte da água contida na polpa formando, assim, a folha de papel. A folha é prensada entre rolos para remover mais água e, então, atravessa a seção de secagem, onde entra em contato com cilindros geralmente aquecidos com vapor, extraindo a maior parte da água restante através da evaporação. No final da máquina, o papel é enrolado em rolo jumbo, os quais são rebobinados e segmentados em rolos menores, seguindo para a seção de conversão ou de acabamento.

Quando a massa é lançada na tela da máquina, a água de drenagem (água branca) é, geralmente, colhida em bandejas colocadas abaixo da tela (Figura 2.2). ROMERO (2001) caracterizou a água branca como a água do desaguamento da máquina de papel, com teores de fibras entre 700 e 4.000 mg l⁻¹, com temperatura de 40 a 50°C e com alta concentração de produtos químicos (cola, carga mineral, alumínio, alvejante óptico). Após a coleta, a água passa por equipamentos de recuperação de fibras, sendo usada para a diluição da massa. A água proveniente das caixas de sucção é coletada em recipiente diferente da água da tela e utilizada, em geral, para a lavagem desta. Uma maior proporção de água branca volta a ser permanentemente usada, o que diminui a poluição hídrica e possibilita a economia de matéria fibrosa e de produtos químicos. As cargas poluidoras dos despejos líquidos da fabricação de papel dependem fundamentalmente do tipo de papel fabricado e da prática ou não da recirculação do efluente gerado na máquina de papel pela formação e prensagem da folha.

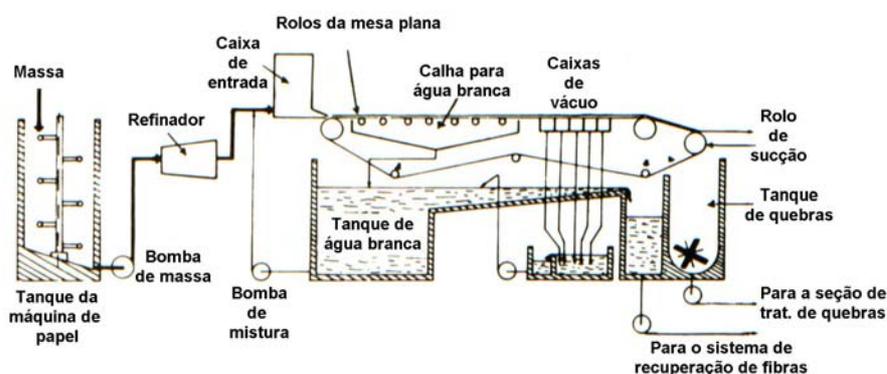


Figura 2.2. Sistema de água branca (D'ALMEIDA, 1988).

Tradicionalmente, os programas de controle dos efluentes hídricos enfocam apenas as estações de tratamento. No entanto, as fábricas mais modernas têm adotado o controle na própria fonte de geração (CINQUE et al., 1995).

2.2. REATORES ANAERÓBIOS

Há anos, a digestão anaeróbia tem sido utilizada para a estabilização de lodos de águas residuárias. Em anos mais recentes, entretanto, tem sido empregada com sucesso para o tratamento de efluentes doméstico e industrial. Isto se tornou possível através de uma melhor compreensão da microbiologia do processo e do aperfeiçoamento do projeto dos reatores. O processo anaeróbio apresenta diversas vantagens em relação ao processo aeróbio (RINTALA e PUHAKKA, 1994; CHERNICHARO, 1997; BITTON, 1999; FORESTI et al., 1999; BERNI e BAJAY, 2001; THOMPSON et al., 2001):

1. A digestão anaeróbia usa o dióxido de carbono (CO_2) prontamente disponível como acceptor de elétrons, não requerendo oxigênio elementar (O_2), cujo suprimento aumenta substancialmente os custos do tratamento do efluente.
2. A digestão anaeróbia produz menores quantidades de lodo estabilizado (3 a 20 vezes menos que nos processos aeróbios), pois o rendimento energético dos microrganismos anaeróbios é relativamente baixo. A maioria da energia derivada da quebra do substrato é encontrada no produto final, o metano (CH_4). Em relação ao crescimento celular, 50% do carbono orgânico é convertido em biomassa sob condições aeróbias enquanto apenas 5% é convertido em biomassa sob condições anaeróbias.
3. A digestão anaeróbia produz um gás combustível, o metano, que contém cerca de 90% de energia, tem um teor calorífico de aproximadamente $9.000 \text{ kcal m}^{-3}$ e pode ser queimado para fornecer aquecimento aos digestores ou para gerar eletricidade. Uma pequena quantidade de energia (3 a 5%) é perdida na forma de calor. A produção de metano contribui na redução da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) no lodo digerido.
4. A energia requerida para o tratamento de efluente é menor que nos processos aeróbios.
5. A digestão anaeróbia é adequada para efluentes industriais com alta carga orgânica.
6. Há a possibilidade de aplicação de altas taxas de carregamento no digestor.
7. A atividade dos microrganismos anaeróbios é preservada, mesmo que o digestor não receba alimentação por longos períodos de tempo.
8. A demanda de área para a instalação do sistema de tratamento é baixa.
9. O consumo de nutrientes é baixo.

Algumas desvantagens da digestão anaeróbia são:

1. É um processo mais lento que a digestão aeróbia.
2. É sensível à inibição por diversos compostos tóxicos.
3. A partida do processo requer longos períodos, embora a utilização de inóculo de alta qualidade (por exemplo, lodo granular) possa aumentar a velocidade do processo.
4. Há a possibilidade de geração de maus odores.
5. Há a possibilidade de geração de efluente com aspecto desagradável.

2.2.1. Fundamentos da digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo biológico no qual um consórcio de diferentes tipos de microrganismos, na ausência de oxigênio (O_2), promove a transformação de compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas e lipídeos) em produtos mais simples como metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) (FORESTI et al., 1999).

Em um digestor anaeróbio, as duas principais vias envolvidas na formação de CH_4 são (1) a conversão do hidrogênio (H_2) e do dióxido de carbono (CO_2) a CH_4 e água (H_2O) e (2) a conversão do acetato (CH_3COO^-) a CH_4 e CO_2 (TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991). A formação de CH_4 não ocorre em ambientes onde O_2 , nitrato (NO_3^-) ou sulfato (SO_4^{2-}) encontram-se prontamente disponíveis como aceptores inorgânicos de elétrons (CHERNICHARO, 1997).

CHERNICHARO (1997) relata que a digestão anaeróbia de compostos orgânicos complexos é normalmente considerada um processo de dois estágios. No primeiro estágio, um grupo de bactérias facultativas e anaeróbias, denominadas formadoras de ácidos ou fermentativas, converte os orgânicos complexos em outros compostos. Compostos orgânicos complexos como carboidratos, proteínas e lipídeos são biologicamente convertidos em materiais orgânicos mais simples, principalmente ácidos voláteis. No segundo estágio, ocorre a conversão dos ácidos orgânicos, CO_2 e H_2 em produtos finais gasosos, o CH_4 e o CO_2 . Esta conversão é efetuada por um grupo especial de bactérias, denominadas formadoras de metano, as quais são estritamente anaeróbias.

TCHOBANOGLIOUS e BURTON (1991) citam que as Archaea metanogênicas são capazes de utilizar o hidrogênio produzido pelas acidogênicas devido à sua eficiente hidrogenase. Como as metanogênicas são capazes de manter uma pressão parcial de H_2 extremamente baixa, o equilíbrio das reações de fermentação é deslocado para a formação de mais produtos finais oxidados (por exemplo, formato e acetato).

As Archaea metanogênicas dependem do substrato fornecido pelas acidogênicas, e estas, por sua vez, dependem das primeiras para a remoção dos compostos que poderiam inibir o seu crescimento, configurando, portanto, uma interação sintrófica (mutuamente benéfica) (TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991; CHERNICHARO, 1997).

Uma vez que as Archaea metanogênicas são responsáveis pela etapa final da degradação do resíduo, a sua baixa taxa de crescimento e de utilização dos ácidos orgânicos, normalmente, representa o fator limitante no processo de digestão como um todo (TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991; CHERNICHARO, 1997). A degradação sintrófica de butirato, propionato ou ácidos graxos de cadeia ramificada acontece sob condições que deixam somente a quantidade mínima de energia para o organismo parceiro e isto pode explicar porque estes têm o crescimento lento, executando todas as suas reações biossintéticas na dependência da energia fornecida por estes incrementos mínimos de energia (SCHINK, 2002).

FORESTI et al. (1999) relatam que, nos reatores anaeróbios, a formação de CH_4 é altamente desejável, uma vez que a matéria orgânica, geralmente medida como demanda química de oxigênio (DQO), é efetivamente removida da fase líquida, pois o CH_4 apresenta baixa solubilidade em água (TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991). Assim, a conversão dos compostos orgânicos em CH_4 é eficaz na remoção do material orgânico, apesar de não promover a sua oxidação completa, a exemplo de sistemas bioquímicos aeróbios.

Os diferentes grupos de bactérias e Archaea que transformam o material orgânico afluyente têm todos atividade catabólica e anabólica. Deste modo, paralelo à liberação dos diferentes produtos de fermentação, há a formação de novas células, dando origem a quatro populações bacterianas no digestor anaeróbio. Para conveniência, muitas vezes os três primeiros processos juntos são chamados de fermentação ácida, que deve ser completada com a metanogênese (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994).

Uma representação esquemática das fases da digestão anaeróbia é apresentada na Figura 2.3.

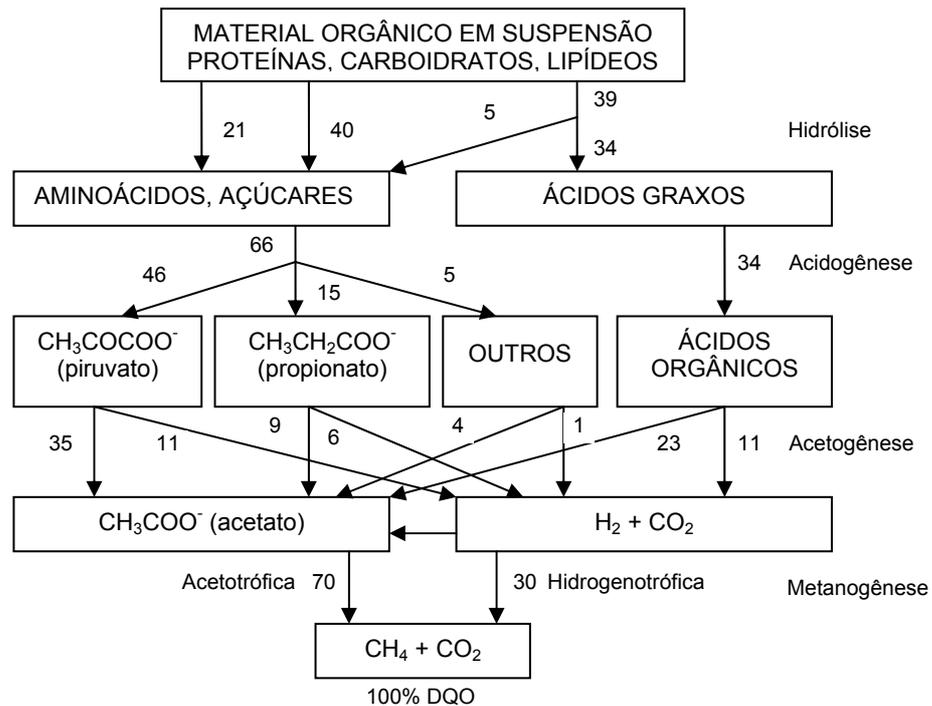


Figura 2.3. Seqüências metabólicas envolvidas na digestão anaeróbia (os números referem-se a percentagens da DQO) (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; FORESTI et al., 1999).

2.2.1.1. Hidrólise

Diversos autores (TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991; LEE, 1993; VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997; FORESTI et al., 1999) registram que, nesta etapa, o material orgânico particulado é convertido em compostos dissolvidos de menor peso molecular (Figura 2.3). O processo requer a interferência das chamadas exoenzimas – enzimas proteolíticas, lipolíticas, ureolíticas ou celulolíticas – que são excretadas pelas bactérias fermentativas. As proteínas são degradadas em polipeptídeos para formarem aminoácidos; os carboidratos, transformados em açúcares solúveis (mono e dissacarídeos); e os lipídeos, convertidos a ácidos graxos de cadeia longa (C_{13} a C_{27}) e glicerina, os quais podem atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas. Na prática de tratamento de efluente, a velocidade de hidrólise pode ser a etapa limitante para todo o processo da digestão anaeróbia.

2.2.1.2. Acidogênese

Segundo diferentes autores (TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991; LEE, 1993; VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997; FORESTI et al., 1999), os compostos dissolvidos, gerados no processo de hidrólise ou liquefação, são absorvidos nas células das bactérias fermentativas e, após a acidogênese (Figura 2.3), excretados como substâncias orgânicas simples como ácidos orgânicos voláteis de cadeia curta (AOV) – tais como ácidos acético, butírico, láctico, propiônico etc. –, álcoois – tais como etanol, butanol, metanol – e compostos minerais como amônia (NH₃), sulfeto de hidrogênio (H₂S). A acidogênese é realizada por um grupo diversificado de bactérias (Tabela 2.1), das quais a maioria é estritamente anaeróbia. Entretanto, algumas espécies são facultativas e podem metabolizar o material orgânico por via oxidativa. Isto é importante nos sistemas de tratamento anaeróbio de efluentes porque o oxigênio dissolvido, eventualmente presente, poderia se tornar uma substância tóxica para as Archaea metanogênicas se não fosse removido pelas bactérias acidogênicas facultativas.

Tabela 2.1. Exemplos de grupos bacterianos envolvidos na digestão anaeróbia, segundo diferentes autores (TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991; LEE, 1993; CHERNICHARO, 1997; MADIGAN et al., 2004)

Bactérias	Fase	Exemplos	Substrato
Fermentativas	Acidogênese	<i>Actinomyces</i> <i>Bacteroids</i> <i>Bifidobacterium spp</i> <i>Clostridium spp</i> <i>Desulphovibrio spp</i> <i>Escherichia coli</i> <i>Lactobacillus</i> <i>Peptococcus anaerobus</i> <i>Staphylococcus</i>	
Acetogênicas	Acetogênese	<i>Acetobacterium spp</i> <i>Clostridium spp</i>	
Metanogênicas acetotróficas	Metanogênese	<i>Methanosarcina</i> <i>Methanosaeta</i>	H ₂ + CO ₂ , metanol, metilaminas, acetato Acetato
Metanogênicas hidrogenotróficas	Metanogênese	<i>Methanobacterium</i> <i>Methanobrevibacter</i> <i>Methanococcus</i> <i>Methanospirillum</i>	H ₂ + CO ₂ , formato H ₂ + CO ₂ , formato H ₂ + CO ₂ , piruvato + CO ₂ , formato H ₂ + CO ₂ , formato

2.2.1.3. Acetogênese

De acordo com diversos autores (TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991; LEE, 1993; VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997; FORESTI et al., 1999), as bactérias acetogênicas são responsáveis pela oxidação dos produtos gerados na fase acidogênica em substrato apropriado para as Archaea metanogênicas, ou seja, os ácidos orgânicos mais elaborados – tais como ácidos propiônico e butírico – são, subseqüentemente, transformados a hidrogênio, dióxido de carbono e acetato pelas bactérias acetogênicas (Figura 2.3). Dessa forma, as bactérias acetogênicas fazem parte de um grupo metabólico intermediário, que produz substrato para as metanogênicas.

A acetogênese, etapa essencial na conversão de compostos intermediários em acetato, é termodinamicamente desfavorável (Tabela 2.2), isto é, não ocorre espontaneamente no sentido da

formação de acetato e H₂, a menos que essas espécies químicas sejam removidas do meio (por exemplo, por metanogênese), deslocando, assim, o equilíbrio da reação no sentido da formação desses produtos (FORESTI et al., 1999).

FORESTI et al. (1999) relatam que os cálculos associados às reações acetogênicas permitem determinar que essas reações são termodinamicamente favoráveis (isto é, ocorrem no sentido da formação de acetato) somente quando a pressão parcial de H₂ no meio é muito baixa (10⁻⁴ atm para a conversão de propionato e 10⁻³ para butirato). Portanto, uma vez formados os ácidos propiônico e butírico como produtos intermediários, a conversão em acetato só será possível mediante a existência de populações capazes de remover, de forma rápida e eficiente, o H₂ formado nas reações acetogênicas. Isso é conseguido graças à ação das bactérias que removem H₂ do meio, ou seja, das Archaea metanogênicas hidrogenotróficas.

CHERNICHARO (1997) cita que, em um digestor metanogênico operando de forma apropriada, a pressão parcial de H₂ não excede a 10⁻⁴ atm, sendo usualmente próxima a 10⁻⁶ atm.

Tabela 2.2. Valores da energia livre padrão de algumas reações catabólicas da digestão anaeróbia, segundo diferentes autores (CHERNICHARO, 1997; FORESTI et al., 1999; MADIGAN et al., 2004)

Tipo de reação	Reações de oxidação (doadoras de elétrons)	ΔG_0 (kJ/mol)
Fermentação de propionato a acetato e H ₂	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2$	+ 76,1
Fermentação de butirato a acetato e H ₂	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+ 48,1
Fermentação de benzoato a acetato, CO ₂ e H ₂	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}^+ + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	+ 47,0
Fermentação de etanol a acetato e H ₂	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+ 9,6
Fermentação de lactato a acetato e H ₂	$\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2$	- 4,2
Fermentação de glicose a butirato e H ₂	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}^+ + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2$	- 135,0
Fermentação de glicose a acetato e H ₂	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}^+ + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2$	- 207,0
Reações de redução (aceptoras de elétrons)		
Metanogênese a partir de acetato	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{CH}_4$	- 31,0
Acetogênese a partir de bicarbonato e H ₂	$2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-104,6

2.2.1.4. Metanogênese

Segundo diferentes autores (TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991; VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997; FORESTI et al., 1999), o último passo (Figura 2.3) envolve a conversão bacteriana dos compostos intermediários em produtos finais mais simples, principalmente CH₄ e CO₂.

A metanogênese é uma forma de respiração anaeróbia que utiliza uma variedade de compostos de um carbono (C₁) ou ácido acético como aceptor final de elétrons. Três vias convergem na redução de metil-CoM a metano. Muitas metanogênicas podem reduzir CO₂ a metano usando elétrons derivados da oxidação de H₂ (via hidrogenotrófica, Figura 2.4, setas vermelhas). Outras podem utilizar compostos C₁, tais como metanol ou metilaminas, com uma molécula do composto C₁ sendo oxidada para fornecer elétrons para a redução de três moléculas adicionais a metano (via metilotrófica, Figura 2.4, setas verdes). E outras metanogênicas ainda dividem a molécula de acetato em um grupo metil e uma enzima ligada a CO, sendo o CO subseqüentemente oxidado para fornecer elétrons para a redução do grupo metil a metano (via acetoclástica, Figura 2.4, setas azuis). Em todos os casos, um gradiente eletroquímico é gerado para uso na síntese de ATP. A maioria das metanogênicas possui apenas uma das três vias da metanogênese. A espécie *Methanosarcina* possui todas as três vias. A Figura 2.5 mostra a via hidrogenotrófica mais detalhadamente, com as enzimas e co-enzimas participantes.

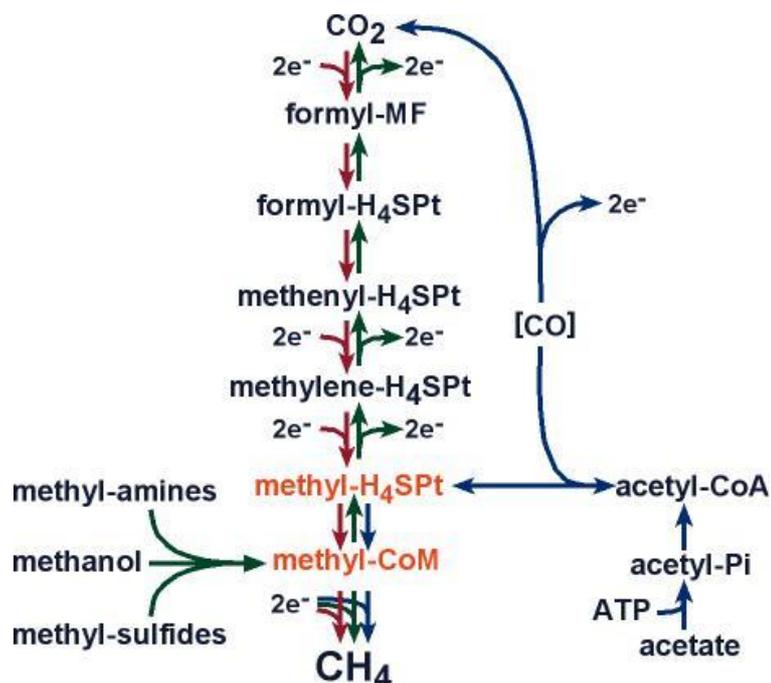


Figura 2.4. As três vias para a metanogênese: via hidrogenotrófica (setas vermelhas), via metilotrófica (setas verdes) e via acetoclástica (setas azuis). CoM, coenzima M; H₄SPT, tetrahydrosarcinapterina; MF, metanofurano (METHANO 1, 2007).

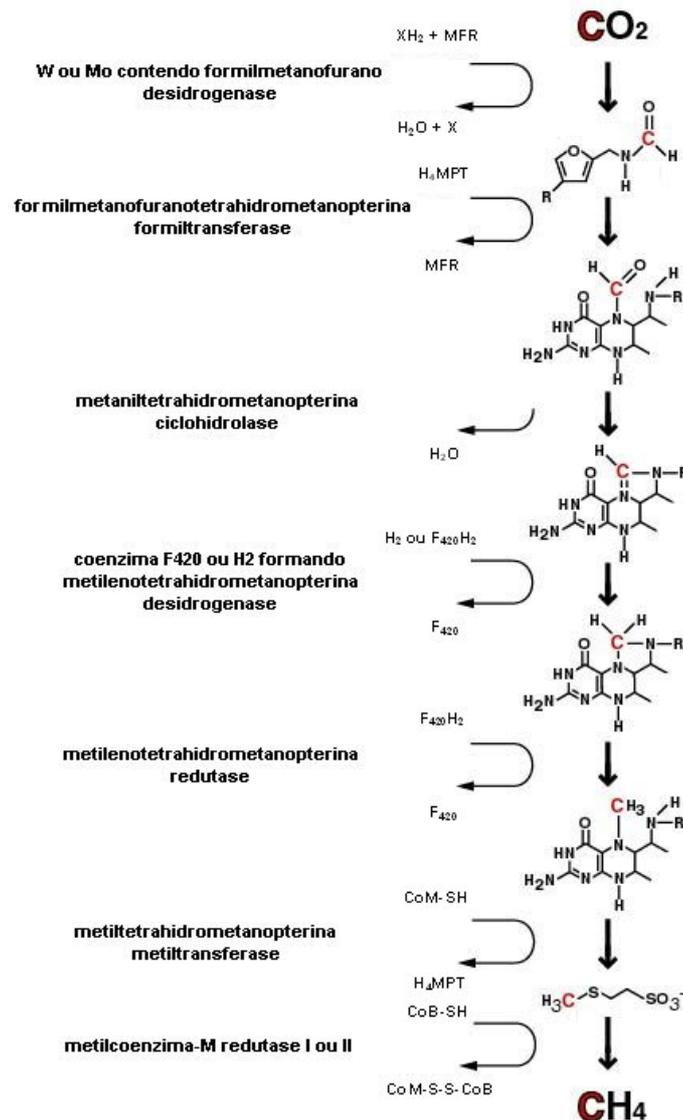


Figura 2.5. Via hidrogenotrófica. CoB, coenzima B; CoM, coenzima M; F₄₂₀, coenzima F₄₂₀; H₄MPT, tetrahydrometanopterina; MFR, metanofurano (METHANOGENESIS, 2007).

Os microrganismos responsáveis por esta conversão são anaeróbios estritos e são chamados Archaea metanogênicos. Em função de sua afinidade por substrato e magnitude da produção de metano, as metanogênicas são divididas em dois grupos principais: um que forma CH₄ a partir de ácido acético ou metanol (metanogênicas acetotróficas ou acetoclásticas), e o segundo que produz CH₄ a partir de H₂ e CO₂ (metanogênicas hidrogenotróficas).

Os microrganismos que produzem metano a partir de hidrogênio crescem mais rapidamente que aqueles que usam ácido acético, de modo que as metanogênicas acetotróficas geralmente limitam a velocidade de transformação do material orgânico complexo presente no efluente para biogás (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; FORESTI et al., 1999). Além disso, somente alguns poucos metanogênicos são acetotróficos (MADIGAN et al., 2004).

Medições experimentais da formação de metano em habitats metanogênicos, como lodos de esgotos, revelaram que cerca de dois terços do metano produzido são originados de acetato e um terço

de $H_2 + CO_2$; assim, embora carecendo de informações sobre a sua diversidade, os metanogênicos acetotróficos exibem grande importância ecológica na natureza (MADIGAN et al., 2004).

2.2.2. Condições de operação dos reatores anaeróbios

VAN HAANDEL e LETTINGA (1994) registram que o processo de tratamento anaeróbio leva à produção de menos lodo e produz metano, que pode ser utilizado como combustível. Basicamente, há dois fatores importantes: (1) a eficiência de remoção deve ser alta, de modo que haja uma concentração baixa de material orgânico residual no efluente do sistema de tratamento; e (2) a taxa de remoção deve ser alta, de maneira que possa ser efetivada em reator com curto tempo de permanência, isto é, reator com volume pequeno. Ambos os fatores estão ligados à cinética da remoção de material orgânico (que descreve a velocidade do metabolismo microbiano) e às condições operacionais e ambientais no sistema de tratamento de efluente.

De acordo com os mesmos autores, um sistema de tratamento anaeróbio tenderá a desenvolver uma população bacteriana compatível com a natureza do material orgânico e das cargas orgânica e hidráulica. Em um sistema de tratamento "maduro", são importantes, para a eficiência da remoção, os seguintes fatores:

1. a natureza do material orgânico a ser digerido;
2. a existência de fatores ambientais adequados para a digestão anaeróbia;
3. a densidade celular (eficiência de retenção de lodo no sistema);
4. a intensidade de contato entre o material orgânico afluente e os microrganismos;
5. o tempo de permanência da água residuária no sistema de tratamento.

Na verdade, o quinto fator é uma variável dependente, no sentido de que os quatro primeiros fatores determinam as condições ambientais e operacionais no digestor e, portanto, o tempo de permanência necessário para qualquer eficiência desejada de remoção de material orgânico. Os fatores 1 e 2 são determinados, basicamente, pelas características do afluente, enquanto os fatores 3 e 4 dependem do projeto e da operação do sistema de tratamento.

FORESTI et al. (1999) citam que, nos sistemas de tratamento anaeróbio, procura-se acelerar o processo da digestão, criando-se condições favoráveis. Essas condições se referem tanto ao próprio projeto do sistema de tratamento como às condições operacionais nele existentes. Em relação ao projeto de sistemas de tratamento, têm-se duas prerrogativas básicas: (a) o sistema de tratamento deve manter grande massa de bactérias ativas que atue no processo da digestão anaeróbia; e (b) é necessário que haja contato intenso entre o material orgânico presente no afluente e a massa microbiana no sistema. Quanto às condições operacionais, os fatores que mais influem são a temperatura, o pH, a presença de nutrientes e a ausência de materiais tóxicos no afluente.

A operação estável do digestor requer que os grupos de microrganismos (bactérias fermentativas, acetogênicas e Archaea metanogênicas) estejam em equilíbrio dinâmico mas harmonioso. As mudanças nas condições ambientais, tais como variações de temperatura ou pH (SÁNCHEZ et al., 2000) ou cargas de choque do substrato, podem afetar este equilíbrio e resultar em acúmulo de intermediários, tais como ácidos orgânicos de cadeia longa e hidrogênio, os quais inibem o

processo. Se tais transtornos não forem corrigidos, o desempenho do digestor diminuirá e, por último, pode ocorrer o colapso do mesmo (GUNNERSON e STUCKEY, 1986; VAN LIER et al., 1990).

TCHOBANOGLIOUS e BURTON (1991) relatam que o pH do meio é um fator chave no crescimento dos microrganismos, sendo que a maioria das bactérias não tolera valores de pH abaixo de 4,0 ou acima de 9,5. Geralmente, o pH ótimo para o crescimento bacteriano encontra-se entre 6,5 e 7,5.

Segundo VAN HAANDEL e LETTINGA (1994), uma taxa elevada de metanogênese só pode ser obtida quando o pH se mantém numa faixa estreita, perto da neutralidade. Se o valor de pH for inferior a 6,3 ou superior a 7,8, a atividade de metanogênese diminui rapidamente. Em pH baixo, a fermentação ácida pode prevalecer sobre a metanogênese, tendo como resultado o azedamento do conteúdo do reator.

CHERNICHARO (1997) registra que as Archaea produtoras de metano têm crescimento ótimo na faixa de pH entre 6,6 e 7,4, embora seja possível conseguir estabilidade na formação de metano numa faixa mais ampla de pH, entre 6,0 e 8,0. Valores de pH abaixo de 6,0 e acima de 8,3 devem ser evitados, uma vez que estes podem inibir por completo os microrganismos formadores de metano.

De acordo com GUNNERSON e STUCKEY (1986), o acetato e os ácidos orgânicos produzidos durante a digestão tendem a baixar o pH no digestor. Entretanto, o equilíbrio entre o íon bicarbonato e o dióxido de carbono exerce resistência substancial à mudança de pH. Esta resistência, conhecida como capacidade ou intensidade tampão, é quantificada pela quantidade de ácido forte (ou base) adicionada à solução com a finalidade de efetuar uma mudança no pH. Assim, a presença de bicarbonato ajuda a prevenir os efeitos adversos sobre os microrganismos (Archaea metanogênicas), resultantes do baixo pH causado pela produção excessiva de ácidos orgânicos durante a digestão. Quanto mais alta a concentração de bicarbonato na solução, maior a capacidade de tamponamento e a resistência a mudanças no pH.

CHERNICHARO e CAMPOS (1992) citam que os ácidos voláteis gerados durante a degradação dos compostos orgânicos destroem a alcalinidade bicarbonato (AB) para produzir a alcalinidade dos ácidos voláteis (AAV). Entretanto, a capacidade de tamponamento da AAV está na faixa de pH entre 3,75 e 5,75, portanto, sendo de pouca importância na digestão anaeróbia. Os autores sugerem a suplementação da AB perdida na reação com os ácidos voláteis.

GUNNERSON e STUCKEY (1986) relatam que existem duas estratégias operacionais principais para corrigir uma condição de pH desbalanceado, baixo em um digestor. A primeira abordagem é cessar a alimentação e dar tempo à população metanogênica para reduzir as concentrações de ácidos orgânicos, aumentando, assim, o pH a um nível aceitável de, pelo menos, 6,8. A interrupção da alimentação também desacelera a atividade das bactérias fermentativas, reduzindo a produção de ácido. Uma vez que o pH retorne ao normal, a alimentação pode ser reiniciada a níveis reduzidos, aumentando-se gradualmente para impedir nova queda no pH. O segundo método envolve a adição de produtos químicos para elevar a alcalinidade, proporcionando capacidade tampão adicional. A redução na taxa de alimentação, em conjunto com a adição de produtos químicos, pode ser necessária em alguns casos. Uma vantagem da adição de produtos químicos é que o pH pode ser estabilizado imediatamente, permitindo às populações desbalanceadas corrigirem-se mais rapidamente. Segundo CHERNICHARO (1997), vários produtos podem ser utilizados para controlar o pH, podendo ser diferenciados em dois grupos: os que fornecem alcalinidade bicarbonato diretamente, como hidróxido de sódio (NaOH), bicarbonato de sódio (NaHCO₃) e bicarbonato de amônia (NH₄HCO₃); e os que reagem

com o dióxido de carbono para formar a alcalinidade bicarbonato, como óxido de cálcio (CaO), hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e amônia (NH₃).

MONTEGGIA (1997) afirma que o principal fator para uma eficiente digestão anaeróbia consiste no desenvolvimento e manutenção de uma população elevada, estável e viável de microrganismos formadores de metano (Parkin e Owen, 1986, citados pelo autor). Em complementação, a disponibilidade de parâmetros de controle que possam antecipar as condições de desbalanceamento do processo é essencial para aumentar a confiabilidade dos processos anaeróbios (Kirsop, 1984, citado pelo autor).

AHRING et al. (1995) registram que algumas características importantes de um bom indicador de processo são sua habilidade em detectar, ainda no estágio inicial, desbalanceamentos do mesmo e sua habilidade em refletir diretamente o estado metabólico do sistema. É também importante que a mudança relativa do parâmetro, após uma perturbação, seja significativa quando comparada às variações de fundo e incertezas das análises.

BABUNA et al. (1998) citam que os processos anaeróbios requerem um parâmetro de controle adicional para estabelecer e manter o balanço entre as bactérias formadoras de ácido e as Archaea metanogênicas. A determinação dos ácidos orgânicos voláteis (AOV) é largamente empregada com este propósito. Os AOV estão intimamente correlacionados a outros parâmetros ambientais: a alcalinidade e o pH, que são igualmente importantes para o controle e sucesso operacional dos processos anaeróbios. Se a atividade das Archaea metanogênicas diminuir devido a condições ambientais desfavoráveis, elas não utilizarão os AOV na mesma proporção em que estes são produzidos pelas bactérias formadoras de ácido. Isto resultará no aumento de AOV livres e na destruição do potencial de tamponamento do sistema com uma subsequente diminuição do pH. Na faixa de pH de 6,0 - 7,5, a capacidade de tamponamento de um sistema anaeróbio é quase completamente dependente dos bicarbonatos.

Na Tabela 2.3, são apresentadas as quatro faixas de temperatura que podem ser associadas ao crescimento microbiano na maioria dos processos biológicos e, na Tabela 2.4, alguns dados operacionais encontrados na literatura.

Tabela 2.3. Variação de temperatura para quatro grupos de microrganismos, segundo diferentes autores

Autores	Ano	Temperatura (°C)							
		Psicrófilos		Mesófilos		Termófilos		Hipertermófilos	
		Faixa	Ótimo	Faixa	Ótimo	Faixa	Ótimo	Faixa	Ótimo
BAILEY e OLLIS	1986	-5 a 22	16,5	10 a 47	37,5	40 a 80	65		
NEIDHARDT et al.	1990	< 5		≈ 37		> 50			
TCHOBANOGLOUS e BURTON	1991	-10 a 30	15	20 a 50	32,5	35 a 75	60		
LETTINGA et al. ¹	1996	0 a 20		20 a 45		45 a 70			
PELCZAR JR et al.	1996	15 a 20		25 a 40		40 a 85			
VAN LIER et al.	1996			25 a 40		> 45			
DIAS	2003	-5 a 20		13 a 45		42 a 69		66 a 110	
MADIGAN et al.	2004	-5 a 12	4	8 a 47	39	41 a 68	60	65 a 97	88

¹ citado por CHERNICHARO (1997)

Tabela 2.4. Condições ótimas de operação de reatores anaeróbios para os parâmetros pH, temperatura, alcalinidade e ácidos voláteis, segundo diferentes autores

Autores	Ano	pH	Temperatura (°C)		Alcalinidade (mg CaCO ₃ l ⁻¹)	Ácidos voláteis (mg l ⁻¹)
			Mesofílica	Termofílica		
TCHOBANOGLOUS e BURTON	1991	6,6 a 7,6	30 a 38	49 a 57	1.000 a 5.000	< 250
LEE	1993	7,0 a 7,5	32 a 36	55 a 60	1.000 a 1.500	< 2.000
VAN HAANDEL e LETTINGA	1994	6,5 a 7,5	30 a 35			

SPEECE ¹	1996	6,5 a 8,2		
CHERNICHARO	1997	6,6 a 7,4	30 a 35	50 a 55

¹citado por FORESTI et al. (1999)

Bajpai (2000), citado por POKHREL e VIRARAGHAVAN (2004), em dados sobre o desempenho do processo anaeróbio utilizando reatores UASB (“upflow anaerobic sludge blanket”), relata uma carga orgânica volumétrica (COV) de 3 kg DQO m⁻³ d⁻¹ para papel tissue, de 9 kg DQO m⁻³ d⁻¹ para papel de revestimento e de 35 kg DQO m⁻³ d⁻¹ para papelão; no entanto, as maiores COV corresponderam às maiores concentrações de DQO afluente, sendo de 1.200 mg l⁻¹ para papel tissue, de 2.880 mg l⁻¹ para papel de revestimento e de 3.000 mg l⁻¹ para papelão.

De acordo com CHERNICHARO et al. (1999b), a operação com êxito de qualquer reator anaeróbio depende da sistematização e implementação de procedimentos operacionais adequados, tanto durante a fase de partida quanto ao longo da operação. Distinguem-se três tipos de monitoramento do digestor anaeróbio:

- monitoramento da estabilidade;
- monitoramento da eficiência; e
- monitoramento da quantidade e qualidade do lodo.

Monitoramento da estabilidade

O monitoramento da estabilidade operacional do sistema de tratamento visa avaliar se existem sinais de que a fermentação ácida possa passar a prevalecer sobre a metanogênese com o conseqüente azedamento do biorreator. Nesse sentido, torna-se importante determinar o pH, a alcalinidade e a concentração de ácidos orgânicos voláteis na saída e compará-los com os da entrada, porém, sem o intuito de calcular a eficiência de remoção destes parâmetros.

Segundo CAVALCANTI e VAN HAANDEL (2001), a determinação dos parâmetros pH, alcalinidade devido a bicarbonato (AB) e ácidos orgânicos voláteis (AOV) deve fazer parte da rotina de acompanhamento do desempenho de digestores anaeróbios. Exceto o pH, que pode ser determinado com um potenciômetro, a determinação de AB e de AOV pode se constituir em dificuldade para laboratórios de controle de estações de tratamento de águas residuárias. Estas dificuldades estão relacionadas ao grau de precisão das respostas obtidas pelos diversos métodos propostos, à disponibilidade de equipamentos sofisticados, normalmente não encontrados em laboratórios de controle de processos, ao tempo consumido para obtenção de respostas e à interferência de outros sistemas ácidos/base (amônia, fosfato e sulfeto).

De acordo com MONTEGGIA (1997), a capacidade de conversão de AOV nos produtos finais da digestão anaeróbia, gás metano e gás carbônico, consiste em informação de vital importância para o controle operacional de reatores anaeróbios modernos de alta taxa. AHRING et al. (1995) registram que mudanças no nível de AOV são um bom parâmetro para indicar a instabilidade do processo.

Monitoramento da eficiência

O monitoramento da eficiência do biorreator anaeróbio procura estabelecer o andamento do processo biológico propriamente dito, em termos da eficiência de remoção de constituintes indesejáveis, a partir da determinação de suas concentrações na entrada e na saída do biorreator.

Segundo CHERNICHARO et al. (1999b), por meio do monitoramento do digestor anaeróbio, procura-se estabelecer o comportamento histórico da unidade e se o seu desempenho está de acordo

com as especificações do projeto. Primeiramente, procura-se estabelecer o andamento do processo biológico propriamente dito, em termos da eficiência de remoção de constituintes indesejáveis, a partir da determinação de suas concentrações no afluente e no efluente do reator biológico. Os principais constituintes indesejáveis são os seguintes:

- *Sólidos em suspensão*: a concentração dos sólidos em suspensão é determinada por meio de testes gravimétricos dos sólidos em suspensão totais (SST) e dos sólidos em suspensão voláteis (SSV).
- *Material orgânico*: a eficiência da remoção do material orgânico é avaliada por meio do teste da demanda química de oxigênio (DQO) e, eventualmente, da demanda bioquímica de oxigênio (DBO).

Dados típicos para a remoção de DQO para tratamento de águas residuárias de indústria de papel, utilizando processos anaeróbios, apresentam uma eficiência de remoção de até 80% (THOMPSON et al., 2001).

Bajpai (2000), citado por POKHREL e VIRARAGHAVAN (2004), em dados sobre o desempenho do processo anaeróbio utilizando reatores UASB, cita eficiências de remoção de 60%, 72,2% e 75% de DQO e 75%, 83,3% e 90% de DBO₅, para papel tissue, para papelão e para papel de revestimento, respectivamente.

Monitoramento da quantidade e qualidade do lodo

A avaliação do lodo biológico acumulado nos reatores, em termos de engenharia, está baseada na concentração de SSV, considerando-se que valores crescentes de SSV correspondem a concentrações mais elevadas de microrganismos ativos (Kotze et al., 1969, citado por MONTEGGIA, 1997). Entretanto, o uso do parâmetro SSV para estimar a biomassa ativa em reatores anaeróbios sofre sérias limitações pois não diferencia a massa de microrganismos responsáveis pelos estágios iniciais da biodegradação (hidrólise, acidificação) e os finais, principalmente, acetogênese e metanogênese (MONTEGGIA, 1997). Nesse sentido, a determinação da atividade metanogênica específica (AME) da biomassa, a qual reflete a capacidade de o lodo produzir metano a partir de um substrato de acetato sob condições otimizadas, constitui-se em importante parâmetro para se avaliar a qualidade do lodo, já que possibilita, juntamente com a massa de SSV, estimar o potencial biometanogênico do lodo.

Conforme Dolfing e Bloemen (1985), citados por MONTEGGIA (1997), a aceitação do teste de atividade metanogênica como um método confiável para avaliação da capacidade máxima de geração de metano, requer que a taxa de produção de metano deve ser dependente da quantidade de lodo biológico em ampla faixa de valores de SSV, ou seja, sem a limitação de alimento ou nutrientes, a taxa de produção de metano deve ser linearmente proporcional ao número de organismos responsáveis pela conversão de acetato ou H₂ + CO₂ a metano. Os autores concluíram que a produção de metano é uma medida adequada para expressar a capacidade de conversão de substratos metanogênicos, e que a determinação de quantidades crescentes de metano é mais fácil e acurada que a medida da concentração decrescente de substrato.

2.3. MEMBRANAS

2.3.1. Fundamentos da tecnologia de membrana

SCHNEIDER e TSUTIYA (2001) definem a membrana como um filme fino sólido que separa duas soluções e que atua como barreira seletiva para o transporte de componentes destas soluções, quando aplicado algum tipo de força externa (Figura 2.6). As forças externas que impulsionam a filtração em membranas são: pressão ou potencial elétrico. Após a passagem pela membrana, o líquido se transforma em permeado. É importante ressaltar que as membranas são sistemas de separação de materiais, ou seja, não ocorre transformação química ou biológica de componentes durante o processo de filtração. A seletividade de membranas é variada por meio da modificação do tamanho dos poros ou pela alteração das propriedades físico-químicas dos polímeros componentes da membrana, principalmente, dos polímeros localizados na superfície.

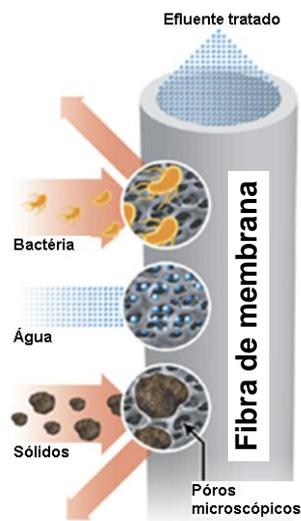
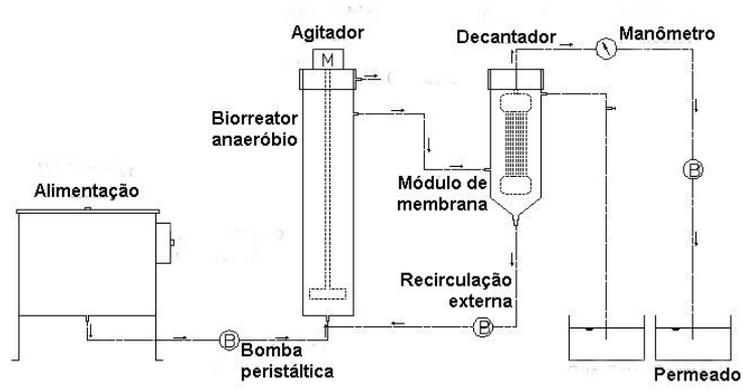
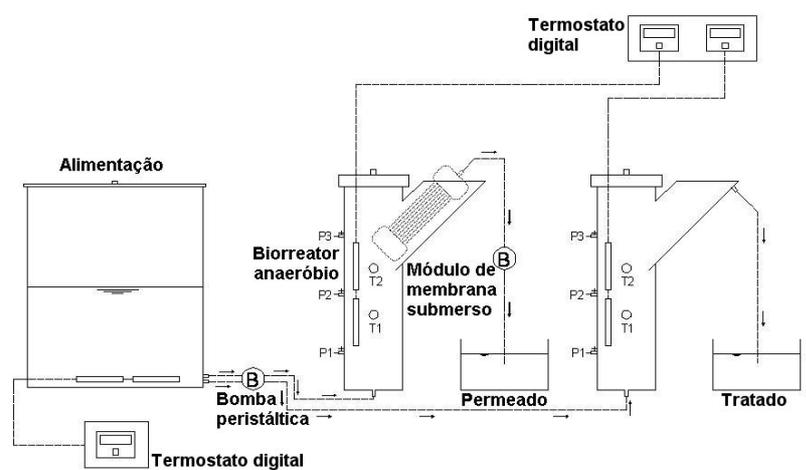


Figura 2.6. Esquema básico de uma membrana (MEMBRANE DIAGRAM, 2007).

CHANG e FANE (2002) citam que as membranas, como estágio de separação sólidos/líquido, podem ser incorporadas ao projeto de biorreatores de água residuária de duas maneiras: como circuito externo ou integradas como membranas submersas (Figura 2.7). Em ambos os casos, a limpeza superficial e/ou a retrolavagem é aplicada para controlar a formação da torta e o entupimento. No projeto de circuito externo, a alimentação é circulada através do módulo de membrana e a pressão transmembrana (PTM) é gerada pela bomba. No sistema submerso, as membranas estão localizadas no tanque de mistura de líquido ou no decantador secundário, onde o borbulhamento (ar comprimido, em biorreatores aeróbios, e nitrogênio gasoso, em biorreatores anaeróbios) é aplicado para produzir uma limpeza superficial e o permeado é removido por sucção.



(a) Recirculação externa

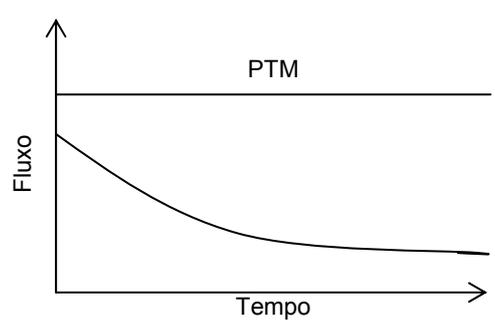


P1. Ponto de coleta do lodo
 P2 e P3. Pontos de coleta de amostra
 T1 e T2. Termômetros digitais

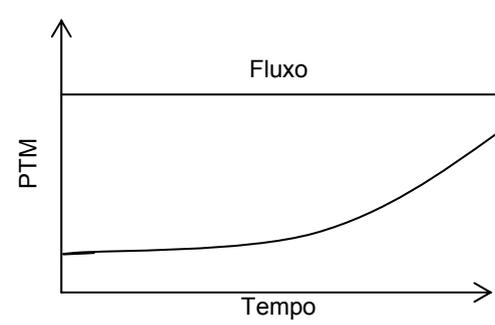
(b) Submerso

Figura 2.7. Esquemas dos sistemas de biorreator de membranas com (a) recirculação externa e (b) submerso.

De acordo com os mesmos autores, existem também dois modos de operação: PTM constante ou fluxo constante (Figura 2.8). Na operação por PTM constante, a deposição e o entupimento causam um declínio no fluxo, inicialmente rápido, tornando-se mais gradual. Para o fluxo constante, o efeito de deposição e entupimento aumenta a PTM, inicialmente de forma gradual, porém, aceleradamente antes da limpeza. À medida que os sólidos se acumulam na superfície da membrana, o fluxo é mantido pelo aumento da força motriz (PTM) durante o período de produção. O fluxo constante é o modo preferido de operação para biorreatores de membranas porque assegura uma produção estável.



(a)



(b)

Figura 2.8. Operações em (a) pressão transmembrana (PTM) e (b) fluxo constantes (CHANG e FANE, 2002).

2.3.2. Características das membranas

CHANG e FANE (2002) relatam que o papel primário da membrana em um biorreator de membranas (BRM) é fornecer uma barreira contra os sólidos suspensos. A remoção total ou parcial de outras espécies é possível mas é dependente da escolha da membrana (Tabela 2.5).

Tabela 2.5. Remoção de espécies de acordo com a membrana (CHANG e FANE, 2002)

	Microfiltração	Ultrafiltração	Nanofiltração
Sólidos suspensos	T	T	T
Colóides	P	T	T
Macrossolutos	P	P	T
Vírus	P	T	T
Microssolutos	SR	SR	P

T = total; P = parcial; SR = sem remoção

As características de remoção ou rejeição de uma membrana são usualmente calculadas tendo por base o diâmetro nominal do poro ou ponto de corte por peso molecular da membrana (Tabela 2.6). As pressões impelidas nos processos por membrana são usualmente classificadas pelo tamanho do contaminante que a membrana efetivamente removerá. Esta é apenas uma indicação aproximada da habilidade da membrana em remover uma dada substância porque o formato e a polaridade da molécula também podem afetar a rejeição (FAKHRU'L-RAZI, 1994).

Tabela 2.6. Características das membranas utilizadas para o tratamento de água residuária (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001; JUDD e JEFFERSON, 2005)

Membrana	Diâmetro dos poros (μm) ^a	Peso molecular (kg)	Pressão (kPa)	Rendimento (%)	Material retido
Microfiltração (MF)	0,1 – 1,0 ^b 0,1 – 10 ^c	$> 1,66 \times 10^{-22b}$	$< 200^b$ 70 – 350 ^c	90 – 100 ^b	Sólidos suspensos, incluindo microrganismos (protozoários, bactérias, maioria dos vírus)
Ultrafiltração (UF)	0,001 – 0,1 ^b 0,002 – 0,1 ^c	$1,66 \times 10^{-24}$ – $1,66 \times 10^{-22b}$	200 – 1.000 ^b 170 – 850 ^c	90 ^b	Moléculas dissolvidas e partículas coloidais suspensas + totalidade de vírus
Nanofiltração (NF)	0,001 – 0,01 ^b	$3,32 \times 10^{-25}$ – $1,66 \times 10^{-24b}$ $8,30 \times 10^{-25}$ – $3,32 \times 10^{-23c}$	500 – 4.000 ^b 500 – 1.500 ^c	80 – 90 ^b	Íons multivalentes (divalentes e trivalentes) e certas cargas ou moléculas polares
Osmose reversa (OR)	0,001 ^b	$< 3,32 \times 10^{-25b}$ $< 8,30 \times 10^{-25c}$	800 – 20.000 ^b 3.500 – 5.000 ^c	Dessalinização de água do mar: 25 - 50 ^b Água de reúso de efluente secundário: 65 - 85 ^b	Íons inorgânicos, praticamente toda a matéria orgânica

^a $\mu\text{m} = 1 \times 10^{-6}$ m

^b SCHNEIDER e TSUTIYA (2001)

^c SILVA (1999)

CHANG e FANE (2002) registram que as membranas de microfiltração (MF) fornecem altas remoções de sólidos suspensos, incluindo a maioria das bactérias, bem como a remoção parcial de vírus e macrossolutos. O principal macrossoluto no licor é a substância polimérica extracelular (SPE), produzida pela bactéria, e esta é removida por adsorção e retenção gradual à medida que as membranas entopem. Assim, as membranas de MF fornecem remoção parcial da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), isto é, dos sólidos suspensos primariamente, que são retidos no biorreator. As membranas de ultrafiltração (UF) podem fornecer altas remoções de vírus e remoções razoáveis de SPE. Como resultado, elas ajudam a diminuir a DBO, que é mantida no biorreator. As membranas de nanofiltração (NF) têm poros que retêm a maioria das espécies, exceto certos íons monovalentes e partículas orgânicas de baixo peso molecular. Elas raramente são aplicadas em BRM devido à sua alta resistência hidráulica, mas podem ser de interesse em aplicações específicas.

2.4. BIORRETORES ANAERÓBIOS DE MEMBRANAS

FAKHURU'L-RAZI (1994) cita que a grande dificuldade no processo de tratamento anaeróbio de água residuária é a retenção de quantidade suficiente de biomassa ativa no reator. Em sistemas anaeróbios, os microrganismos têm velocidade de crescimento líquido mais lenta que aqueles em sistemas aeróbios, fazendo com que sistemas anaeróbios requeiram um tempo de retenção de sólidos (TRS) mínimo mais longo. A operação abaixo deste TRS mínimo resultaria em microrganismos sendo removidos não intencionalmente do sistema mais rápido que sua velocidade de crescimento, conduzindo ao insucesso do sistema. As taxas de carregamento em um sistema de tratamento anaeróbio de água residuária são ditadas, principalmente, pela retenção de biomassa no reator. A alta retenção de biomassa proporcionará bom desempenho ao mesmo, levando à maior produção de gás e à melhor qualidade do efluente. Por outro lado, a capacidade de retenção mais baixa ocasionará tempo de detenção hidráulica (TDH) mais longo, exigindo, assim, reatores de volumes maiores, conseqüentemente, resultando em custos mais altos. Estes problemas poderiam ser superados se a biomassa no reator pudesse ser retida por mais tempo que a água residuária, aumentando, assim, as concentrações das populações microbianas no mesmo. Desta forma, é possível atingir altas concentrações de microrganismos levando a altas taxas de digestão a despeito de velocidades de crescimento muito baixas.

HARADA et al. (1994) relatam que o biorreator de membranas (BRM) possibilita que o material particulado não seja expelido do sistema. Como conseqüência, a matéria orgânica particulada retida no reator pode ser eventualmente liquefeita e decomposta devido ao longo TRS. Além disso, os microrganismos anaeróbios são capazes de proliferar sem serem carreados para fora do sistema.

Na Tabela 2.7, é apresentado um resumo de alguns parâmetros operacionais e de projeto reportados na literatura.

Tabela 2.7. Resumo de alguns parâmetros operacionais e de projeto de sistemas de tratamento de efluentes, reportados na literatura

Reator anaeróbio							Unidade de filtração por membranas								Referência
Tipo	Volume (l)	Tipo de água residuária	Carga orgânica volumétrica COV (kg DQO/m ³ d)	Tempo de detenção hidráulica TDH (h)	Tempe- ratura (°C)	pH	Posição	Material	Tipo	Diâmetro do póro (mm)	Limite de exclusão por peso molecular (kg)	Área super- ficial (cm ²)	Velocidade do fluido (m/s)	Pressão trans- membrana PTM (kPa)	
	120	Cervejaria	12-20	87-95	35	6,8-7,4	Circuito externo		UF		1,66 x 10 ⁻²³			100-200	FAKHRU'L-RAZI (1994)
Mistura completa	10	Substrato sintético (leite desnatado e celulose)	1 1,5 2	120 80 48	35		Circuito externo	Polissul- fona	UF		4,98 x 10 ⁻²¹	200	0,8	49	HARADA et al. (1994)
Tanque agitador	1.800	Esgoto doméstico		14-26			Circuito externo	Tecido	MF				2,0	200	PILLAY et al. (1994)
Agitador mecânico	4	Destilaria de álcool			53-55		Circuito externo	Fluoro- polímero	UF		3,32 x 10 ⁻²³	336			CHOO e LEE (1996)
UASB	120	Lodo primário de ETE (80% efl. doméstico e 20% efl. industrial)		480	35		Circuito externo	Polieter- sulfona Cerâmica	UF MF		9,96 x 10 ⁻²³	3.000 500		50-400	GHYOOT e VERSTRAETE (1997)
Agitador mecânico	4	Destilaria de álcool	1,5		53-55	7,8-8,0	Circuito externo	Fluoro- polímero	UF		3,32 x 10 ⁻²³	168	0,5-1,25	50-300	CHOO e LEE (1998)
	10	Substrato sintético (ácido acético)	20*		35		Circuito externo	Zircônio sobre suporte carbono	UF MF	0,05 0,08 0,14 0,20					ELMALEH e ABDELMOUMNI (1998)
	17,7	Esgoto doméstico	0,39-10,4 0,74-11,1	6 4	14-25 18,5-22,5	7,0-7,3 7,0-7,6	Submersa	Polieti- leno		0,03		3.000		< 101	WEN et al. (1999)
Tanque agitador	7	Artificial Salmoura de chucrute Matadouro de frangos	20 8 6-8		30		Circuito externo	Al ₂ O ₃		0,2		1.260			FUCHS et al. (2003)

*kg COT/m³ d

FAKHRU'L-RAZI (1994) testou um sistema de membranas em conjunto com um reator anaeróbio para tratamento de efluente de cervejaria. Seis estados de equilíbrio foram obtidos em uma faixa de sólidos suspensos variando de 31.000 - 38.000 mg l⁻¹. A taxa máxima de carregamento orgânico aplicada foi 19,7 kg DQO m⁻³ d⁻¹, sendo as percentagens de remoção de DQO atingidas acima de 96%.

HARADA et al. (1994) testaram o uso de membranas para o tratamento de água residuária sintética com concentração total de 5.000 mg DQO l⁻¹, consistindo de DQO solúvel (leite desnatado) e particulada (celulose) na razão de 1:1. Mais de 98% de remoção de DQO foi alcançada ao longo da duração do experimento e o sistema, provavelmente, acomodaria uma carga muito mais alta. Embora a DQO do permeado estivesse sempre abaixo de 80 mg DQO l⁻¹, a DQO solúvel da suspensão do reator acumulou mais de 1.200 mg DQO l⁻¹. A concentração de biomassa tornou-se saturada em cerca de 15.000 mg SSV l⁻¹. Não houve tendência ao acúmulo de celulose no reator durante todo o período, constituindo somente 1 - 2% do total de sólidos retidos no mesmo. As substâncias protéicas compreenderam a metade da DQO solúvel acumulada, a qual se supôs derivada da autólise celular e exibiram alta resistência à biodegradação. A atividade metanogênica do lodo aumentou 3,4 vezes para H₂/CO₂ e 10 vezes para o acetato depois de 40 dias de operação. Posteriormente, entretanto, um cultivo adicional causou o declínio de 50% dos respectivos valores de pico para ambos os substratos devido à baixa carga de lodo. A atividade metanogênica, usando a celulose como substrato teste, também exibiu uma tendência semelhante. O fluxo do permeado deteriorou-se significativamente com o tempo de cultivo, devido à mudança das propriedades da mistura do reator que foram causadas não apenas pelo incremento do SS mas também pelo acúmulo de matéria orgânica solúvel de alto peso molecular. A deterioração das atividades foi atribuída à operação com longo TRS do reator de membrana sob uma baixa taxa de carregamento de lodo (aproximadamente 0,2 kg DQO kg SSV⁻¹ d⁻¹).

PILLAY et al. (1994) testaram a aplicação de membranas para otimizar o desempenho de digestores anaeróbios no tratamento de esgoto doméstico. A produção volumétrica quase dobrou, passando de 70 para 130 l d⁻¹, enquanto o TRS foi mantido em 26 dias. A avaliação econômica indicou que o processo de acoplamento de membranas é economicamente favorável quando comparado aos sistemas convencionais de digestores.

CHOO e LEE (1996) testaram um biorreator anaeróbio com um módulo de membranas para o tratamento de água residuária de destilaria de álcool, sendo o inóculo obtido de uma planta de fermentação de álcool na Coreia. O aumento da remoção de DQO foi alcançado com a completa retenção da biomassa tanto dentro do reator anaeróbio quanto na superfície da membrana.

GHYOTT e VERSTRAETE (1997) testaram uma membrana polimérica para a filtração do lodo digerido, efluente de digestor anaeróbio alimentado por lodo primário proveniente de uma estação de tratamento de água residuária composta por 80% de esgoto doméstico e 20% de esgoto industrial, e obtiveram uma remoção de 63% para demanda química de oxigênio (DQO_{solúvel}). Contudo, a qualidade do permeado foi muito melhor que a qualidade do sobrenadante de um digestor convencional de lodo.

ELMALEH e ABDELMOUMNI (1998) testaram membranas inorgânicas onde a camada ativa de zircônio foi depositada em suporte de carbono, acopladas a um reator anaeróbio inicialmente preenchido com o sobrenadante do digestor de lodo da estação de tratamento de água residuária de Montpellier, França. Neste estudo, as diferentes fases de oxidação anaeróbia foram separadas e o trabalho foi focalizado na filtração de uma suspensão anaeróbia alimentada com ácido acético como única fonte de carbono a 2 g COT l⁻¹. A remoção de COT foi acima de 95% e permaneceu estável, sendo

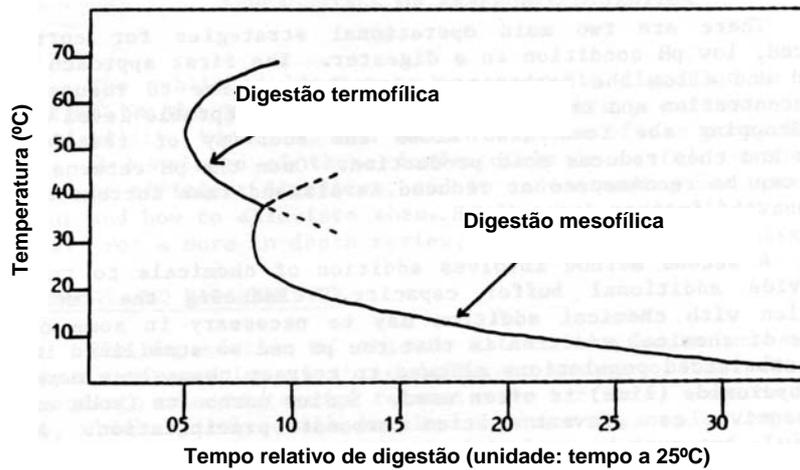
a qualidade do efluente excelente, sem produção de lodo a despeito de uma grande variação da fase líquida no espaço de tempo.

WEN et al. (1999) testaram o desempenho de um biorreator anaeróbio combinado com um sistema de filtração por membranas submersas, feitas em polietileno, para o tratamento de esgoto doméstico, em escala de laboratório, cujo inóculo inicial foi o lodo digerido coletado na estação municipal de tratamento de água residuária de Beijing. O sistema foi capaz de alcançar mais de 97% de remoção para DQO_{total}, chegando a concentração de DQO do efluente a menos de 20 mg l⁻¹ em média. Adicionalmente, o efluente mostrou-se livre de sólidos suspensos. O processo combinado teve uma grande habilidade para tolerar cargas orgânicas variando de 0,5 a 12,5 kg DQO m⁻³ d⁻¹, e flutuações de temperatura variando de 12 a 27°C. Devido à efetiva retenção de biomassa dentro do biorreator pela membrana, a concentração de lodo no biorreator anaeróbio pôde ser mantida a altos valores, entre 16.000 e 22.500 mg l⁻¹. A análise do balanço de massa para DQO mostrou que aproximadamente metade da DQO afluente foi convertida em gás metano.

FUCHS et al. (2003) testaram um biorreator anaeróbio acoplado a uma unidade de filtração por membrana cerâmica em óxido de alumínio no tratamento de três diferentes tipos de substratos: água residuária artificial; água residuária de uma indústria de processamento de vegetais - salmoura de chucrute; e água residuária de matadouro de frangos. Em condições estáveis, as taxas de remoção de DQO, em todos os três tipos de água residuária, foram maiores que 90%. Os autores concluíram que a completa retenção de biomassa e sólidos suspensos é uma característica única deste processo de tratamento que combina uma alta capacidade de carregamento e, ao mesmo tempo, altas taxas de remoção de DQO mesmo para águas residuárias complexas, contendo altas concentrações de matéria particulada.

2.5. EFEITOS DA TEMPERATURA

Segundo GUNNERSON e STUCKEY (1986), duas regiões distintas de temperaturas para digestão do lodo de esgoto foram relatadas. A digestão ótima ocorre à cerca de 30°C (faixa mesofílica) e 53°C (faixa termofílica), com diminuição de atividade a aproximadamente 38°C (Figura 2.9). Esta resposta à temperatura pode ser devida aos efeitos sobre as Archaea metanogênicas, pois estas parecem exibir regiões ótimas similares (Figura 2.10).



O tempo de digestão refere-se ao tempo requerido a 25°C.

Figura 2.9. Tempo relativo de digestão de lodo de sedimentação plena digerido às temperaturas de 10°C a 70°C (GUNNERSON e STUCKEY, 1986).

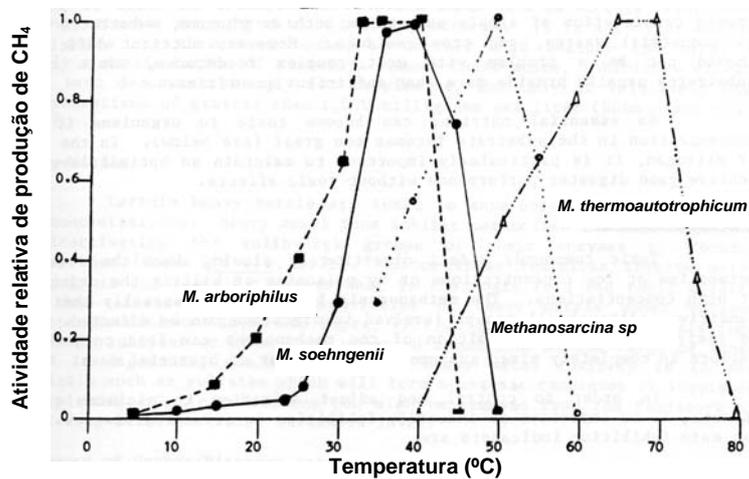


Figura 2.10. Efeito da temperatura em Archaea metanogênicas (GUNNERSON e STUCKEY, 1986).

As vias metabólicas são idênticas para ambas as condições mesofílica e termofílica. Entretanto, a degradação dos carboidratos sob as condições termofílicas produz menos produtos de fermentação (AHRING et al., 2001).

As taxas metabólicas e de velocidade das reações químicas e bioquímicas tendem a aumentar com a temperatura, dentro da faixa de tolerância à mesma pelos microrganismos (GUNNERSON e STUCKEY, 1986; LAPARA e ALLEMAN, 1999). As temperaturas muito altas, entretanto, causam o declínio das taxas metabólicas devido à desnaturação das enzimas, que são críticas à vida da célula. Os microrganismos exibem ótimos de crescimento e taxas metabólicas dentro de uma faixa bem definida de temperatura, a qual é específica para cada espécie, particularmente, em relação ao limite superior, dependente da termoestabilidade das moléculas de proteína sintetizadas por cada tipo particular de organismo (GUNNERSON e STUCKEY, 1986).

Em relação à sensibilidade à temperatura dos reatores mesofílicos e termofílicos, entretanto, existe certa controvérsia entre os autores. ZINDER et al. (1984) relatam que, em comparação aos sistemas mesofílicos, os reatores termofílicos parecem ser menos estáveis, por exemplo, registrou-se

que são mais susceptíveis a mudanças nas condições ambientais como flutuações de temperatura. Já LAU e FANG (1997) relatam que os microrganismos termofílicos parecem ser mais resistentes ao aumento de temperatura que os microrganismos mesofílicos. Isto está em acordo com o artigo de VAN LIER et al. (1996), em que biogrânulos termofílicos tiveram uma maior termoestabilidade a 45 – 60°C em um reator de manta de lodo de fluxo ascendente contínuo e em reatores de batelada.

As Archaea metanogênicas são mais sensíveis a mudanças na temperatura que os outros organismos presentes nos digestores. Isto é devido à maior velocidade de crescimento dos outros grupos, tais como as bactérias fermentativas, que podem realizar o catabolismo mesmo a baixas temperaturas (Schmid e Lipper, 1969, citados por GUNNERSON e STUCKEY, 1986). Mesmo assim, resultados de testes da atividade metanogênica específica mostraram que as metanogênicas acetotróficas não foram tão sensíveis ao choque de temperatura quanto outras bactérias (LAU e FANG, 1997).

Shelef et al. (1980), citados por GUNNERSON e STUCKEY (1986), registram que os digestores termofílicos podem aceitar cargas orgânicas mais altas que os sistemas mesofílicos, para o mesmo tempo de detenção.

De acordo com GUNNERSON e STUCKEY (1986), uma vantagem da digestão termofílica é que a taxa de produção de metano é aproximadamente duas vezes maior que a da digestão mesofílica, assim, os reatores podem ter metade do volume dos digestores mesofílicos e ainda manter as mesmas eficiências gerais de remoção do processo. Os efluentes industriais concentrados, quentes e ricos em matéria orgânica solúvel apresentam produção de grandes volumes de gás, chegando a oito volumes de gás por volume de digestor por dia em alguns projetos. Com efluentes quentes (> 55°C), isto tem vantagens óbvias. Entretanto, com efluentes à temperatura ambiente, uma considerável energia é necessária para elevar a temperatura do mesmo a 55°C.

LAU e FANG (1997), em estudo sobre o efeito do choque de temperatura no desempenho de reatores termofílicos anaeróbios, testaram dois reatores UASB inicialmente a 55°C, em que um teve sua temperatura de operação elevada para 65°C, enquanto o outro, diminuída para 37°C, retornando ambos à temperatura inicial.

A Figura 2.11a ilustra que, antes do aumento da temperatura, o reator I removeu 85% da DQO a 55°C. Após o aumento da temperatura para 65°C, no 30º dia, a eficiência na remoção de DQO caiu para 60%, no 38º dia. Depois de a temperatura retornar aos 55°C, no 39º dia, a eficiência na remoção de DQO permaneceu em 60% por 5 dias, antes de a recuperação ter início. A eficiência alcançou 86%, no 47º dia, porém, permaneceu instável nas duas semanas seguintes, sendo, eventualmente, elevada a 91%. Estes resultados indicam que os microrganismos termofílicos no reator I perderam severamente sua atividade metanogênica após a exposição a um aumento de 10°C na temperatura. Entretanto, foram capazes de recuperar completamente esta atividade 8 dias depois de a temperatura retornar ao normal.

A Figura 2.11b ilustra que o reator II removeu 90% da DQO do efluente a 55°C, antes de a temperatura diminuir. Imediatamente após a diminuição da temperatura para 37°C, no 30º dia, a eficiência na remoção de DQO caiu abaixo de 40%, no 35º dia. Depois disso, esta eficiência aumentou gradualmente, mesmo quando a temperatura do reator permaneceu em 37°C, alcançando 70%, no 45º dia. Após a temperatura retornar aos 55°C, no 46º dia, a eficiência melhorou ainda mais, finalmente sendo elevada a 95%. Aparentemente, os grânulos termofílicos no reator UASB, depois de poucos dias de aclimação ao choque de temperatura, foram capazes de adaptar-se à menor temperatura. O

choque do aumento de temperatura teve um efeito mais severo nos grânulos termofílicos que a diminuição de temperatura.

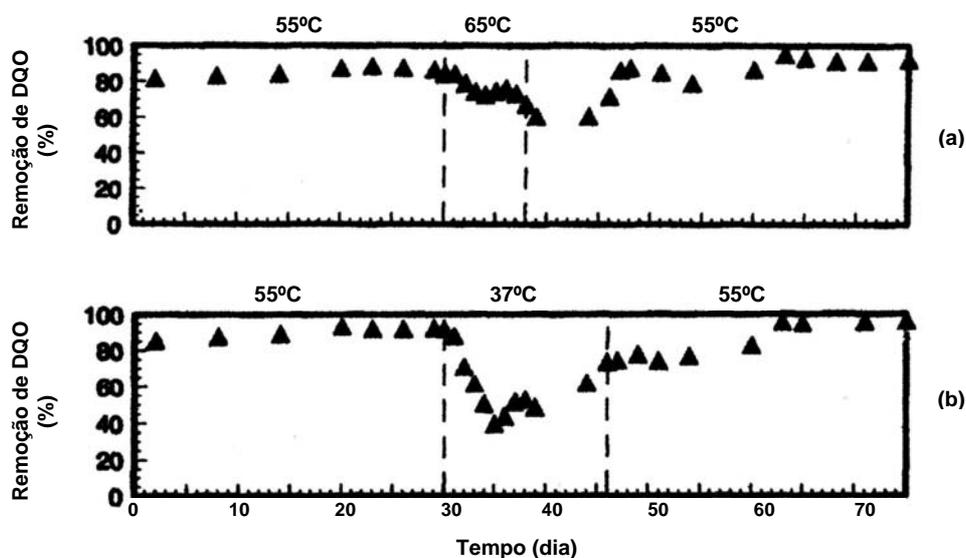


Figura 2.11. Eficiência de remoção de DQO no efluente em (a) reator I e (b) reator II (LAU e FANG, 1997).

AHRING et al. (2001) investigaram o efeito do aumento da temperatura no desempenho e na dinâmica da população microbiana de um reator anaeróbico. A Figura 2.12 mostra o desempenho do reator testado, incluindo o período de partida e a operação a 55 e 65°C. A concentração de AOV totais foi mantida a um nível baixo, correspondendo a 100 - 300 mg de acetato l^{-1} . O pH no reator esteve no intervalo de 7,8 - 8,1. A remoção de sólidos voláteis (SV) foi cerca de 28%. Um aumento da temperatura no reator para 65°C causou aumento na concentração de AOV totais para 7,8 g acetato l^{-1} e uma queda no pH para 7,4. Após o período transitório de 3 semanas sob alimentação contínua, a remoção de matéria orgânica, medida como SV foi de 22%. A concentração dos AOV totais estabilizou a um nível de 1.800 - 2.400 mg acetato l^{-1} e foi, então, significativamente maior que durante a operação a 55°C. Os ácidos acumulados não tiveram nenhum efeito sob o pH no reator, o qual se manteve estável em 7,8.

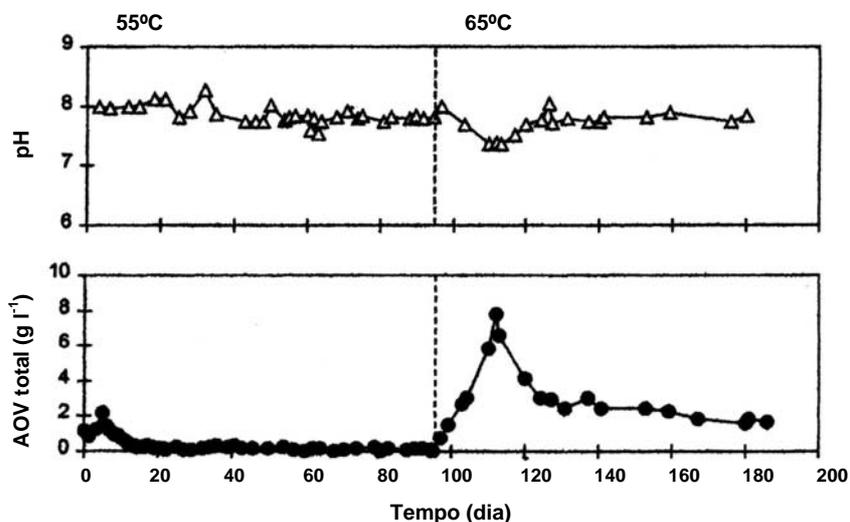


Figura 2.12. Parâmetros de desempenho do reator durante o experimento: (□) pH e (●) ácidos orgânicos voláteis totais (AHRING et al., 2001).

Uma das conclusões dos autores foi que a consequência da mudança de temperatura de 55°C para 65°C causou aumento da concentração de AOV no efluente. A hidrólise e a fermentação a 65°C não foram significativamente afetadas mas pareceram ser conduzidas por populações de termófilos extremos. A atividade e a quantidade de metanogênicos, com exceção dos metanogênicos hidrogenotróficos, foram significativamente reduzidas a 65°C e o estabelecimento de uma nova população ativa a 65°C foi indicado. As bactérias representaram a maioria da comunidade microbiana no reator em ambas as temperaturas, 55°C e 65°C, enquanto as Archaea representaram a minoria. Entretanto, as Archaea pareceram desempenhar um papel mais significativo a 65°C, à medida que quantidades de seu RNA ribossomal aumentaram significativamente após o aumento de temperatura.

Os autores relataram ainda que o aumento da temperatura teve efeito negativo no desempenho do digestor e na atividade microbiológica, causando mudanças na estrutura da comunidade microbiana do reator. Este aumento conduziu a um distúrbio imediato do equilíbrio entre os microrganismos fermentativos, produtores de ácido e os microrganismos consumidores de ácido envolvidos na metanogênese. A acumulação inicial e persistente, o nível mais alto de AOV, simultaneamente com a menor produção de metano, indicaram que a degradação dos AOV e o consórcio metanogênico foram severamente afetados pelo aumento na temperatura e que estas populações foram incapazes de equilibrar a atividade das populações fermentativas. Por outro lado, a temperatura operacional mais elevada não reduziu significativamente a eficiência da hidrólise e da fermentação microbiana.

O fato de a capacidade de acidificação das populações hidrolíticas e fermentativas não ter sido significativamente afetada, provavelmente, pode ser explicado pela maior taxa metabólica das populações termofílicas e termofílicas extremas das bactérias hidrolíticas e fermentativas com temperaturas mais elevadas (AHRING et al., 2001).

3. OBJETIVOS

Os principais objetivos deste projeto foram verificar a tratabilidade de compostos orgânicos e contaminantes inorgânicos presentes no efluente da máquina de papel (água branca) por biorreatores anaeróbios.

Os objetivos específicos foram:

- a) Etapa 1: avaliar o desempenho dos biorreatores anaeróbios convencional (BRAC) e de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado, sob diferentes cargas de aplicação, e as possibilidades de reuso do efluente tratado na indústria;
- b) Etapa 2: avaliar o desempenho dos biorreatores anaeróbios convencional (BRAC) e de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado, sob diferentes cargas de aplicação;
- c) Etapa 3: avaliar as condições de operação dos biorreatores anaeróbios de membranas a temperaturas mesofílicas (BRAM 35°C) e termofílicas (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado, e as possibilidades de reuso do efluente tratado na indústria.

Tais objetivos foram elaborados considerando-se o exposto na revisão bibliográfica e verificando-se a lacuna existente em relação à operacionalidade e viabilidade de um sistema de tratamento anaeróbio, especificamente para o efluente da máquina de papel, principalmente, em condições típicas e reais de operação de uma fábrica nacional.

4. BIORREATOR ANAERÓBIO CONVENCIONAL (BRAC) E BIORREATOR ANAERÓBIO DE MEMBRANAS (BRAM), TRATANDO A ÁGUA BRANCA DA MÁQUINA DE PAPEL PRODUZINDO PAPEL KRAFT BRANQUEADO (ETAPA 1)

Resumo. O consumo de água fresca em fábricas de papel varia de acordo com o tipo de papel produzido, podendo atingir 100 m³ por tonelada de papel. Assim, a recuperação da água branca torna-se uma opção atrativa para reduzir o consumo de água fresca nas fábricas. Entretanto, nem sempre é possível recuperar completamente a água branca em um circuito fechado devido à sua qualidade inadequada e aos possíveis problemas causados pelo acúmulo de contaminantes. Uma forma de superar estes problemas é a remoção destes contaminantes antes do reciclo da água. Este trabalho comparou a eficiência de tratamento e a exequibilidade do reúso da água branca de um biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e de um biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), utilizando a água branca coletada em uma fábrica de papel para imprimir e escrever. Na Fase 1, o sistema convencional operou com um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 27 h e uma carga orgânica volumétrica (COV) de 0,24 kg DQO m⁻³ d⁻¹; e, na Fase 2, com um TDH de 9 h e uma COV de 1,36 kg DQO m⁻³ d⁻¹. Já o BRAM operou, na Fase 1, com um TDH de 26 h e uma COV de 0,33 kg DQO m⁻³ d⁻¹, e, na Fase 2, com um TDH de 9 h e uma COV de 0,85 kg DQO m⁻³ d⁻¹. O BRAC alcançou eficiências de remoção de 66% e 74% para demanda química de oxigênio (DQO), de 97% e 83% para sólidos suspensos totais (SST) e 99% e 49% para turbidez, nas Fases 1 e 2, respectivamente. O BRAM alcançou eficiências de remoção de 92% e 79% para DQO, de 99% e 90% para SST e 100% e 92% para turbidez, nas Fases 1 e 2, respectivamente. Ambas as configurações apresentaram boa remoção de dureza total. Um ligeiro aumento no pH e na condutividade elétrica foi observado. Estes resultados indicam que o BRAM tem vantagens sobre o tratamento anaeróbico convencional na recuperação da água branca tratada, especialmente devido à alta remoção dos sólidos suspensos e ao conteúdo orgânico muito baixo presente no efluente tratado. Entretanto, os altos valores de dureza total e condutividade elétrica no efluente, não removidas pelo processo biológico, podem tornar-se um empecilho para um circuito de água branca completamente fechado.

Palavras-chave: *água branca, máquina de papel, papel kraft, tratamento anaeróbico, membrana de ultrafiltração*

Abstract. Fresh water use in paper mills varies according to the type of paper produced, but it can be as high as 100 m³ per ton of paper. In order to reduce water use in paper mills, the reclamation of whitewater is an attractive option. However, it is not always possible to completely recover the whitewater in a closed-cycle manner due to the poor quality of this stream and the possible problems caused by the accumulation of contaminants in the mill. One way to overcome this problem is to remove these contaminants prior to water recycling. This work compared the efficiency of treatment and the feasibility of whitewater reuse of an anaerobic conventional bioreactor (ACBR) and an anaerobic membrane bioreactor (AMBR). The whitewater used in this research was collected from a writing and printing paper mill. In Phase 1, the conventional system operated with a hydraulic retention time (HRT) of 27 h and a chemical oxygen demand (COD) load of 0.24 kg COD m⁻³ d⁻¹; and in Phase 2, with a HRT of 9 h and a COD load of 1.36 kg COD m⁻³ d⁻¹. In Phase 1, the AMBR operated with a HRT of 26 h and a COD load of 0.33 kg COD m⁻³ d⁻¹; and in Phase 2, with a HRT of 9 h and a COD load of 0.85 kg COD m⁻³ d⁻¹. In the ACBR configuration the removal efficiencies were 66% and 74% for COD, 97% and 83% for total suspended solids (TSS) and 99% and 49% for turbidity, in Phases 1 and 2 respectively. In the AMBR configuration the removal efficiencies were 92% and 79% for COD, 99% and 90% for TSS and 100% and 92% for turbidity, in Phases 1 and 2 respectively. Both configurations showed good removal of total hardness. A slight increase in pH and in electric conductivity was observed. These results indicated that the AMBR has advantages over the conventional anaerobic treatment for reclaiming the treated whitewater, especially due to the high removal of suspended solids and the very low organic content present in the AMBR effluent. However, high values of hardness and electric conductivity in the effluent, not removed by the biological process, might become a drawback for a fully closed whitewater circuit.

Keywords: *whitewater, paper machine, kraft paper, anaerobic treatment, ultrafiltration membrane*

4.1. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi conduzido no Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, MG.

4.1.1. Sistema de tratamento

O sistema de tratamento biológico adotado consistiu de biorreator anaeróbio convencional (BRAC), seguido por decantador, ambos confeccionados em escala de bancada. Na concepção com o módulo de membrana de ultrafiltração submerso (BRAM), este foi introduzido no decantador. O período de coleta de amostras foi dividido em diferentes fases, sendo a Fase 1 caracterizada pelo tempo de detenção hidráulica (TDH) de 27 h e a Fase 2, pelo TDH de 9 h, aproximadamente.

O biorreator anaeróbio e o decantador (itens 4 e 7, respectivamente, da Figura 4.1) foram confeccionados em policloreto de vinila (PVC), diâmetro nominal de 100 mm, com volume útil de 3.080 ml e 1.590 ml, respectivamente. Para promover a agitação do lodo depositado na parte inferior do reator, evitando, dessa forma, a formação de uma manta compacta de lodo ou de caminhos preferenciais a serem percorridos pela água branca dentro da manta de lodo, foi instalado um agitador (item 6, Figura 4.1) acionado diariamente, constituído por motor para girar uma haste longa com pás em sua extremidade. Durante o período de inverno, o biorreator anaeróbio foi revestido externamente com lã de vidro, como forma de isolamento térmico, e foi instalado o termômetro digital (item 5, Figura 4.1) para determinação da temperatura em seu interior.



1. Sistema de aquecimento da entrada
2. Agitador magnético
3. Bomba peristáltica
4. Biorreator anaeróbio
5. Termômetro digital
6. Agitador
7. Decantador
8. Manômetro
9. Recipiente de coleta do efluente tratado
10. Recipiente de coleta do transbordo
11. Termômetro indicativo da temperatura ambiente
- P1. Ponto de coleta do lodo

Figura 4.1. Sistema de tratamento biológico.

O sistema de aquecimento da entrada (item 1 da Figura 4.1 e Figura 4.2) foi construído a partir de dois caldeirões em alumínio inseridos um dentro do outro: o menor tendo capacidade para 4 l (item 2,

Figura 4.2) e o maior, para 6 l (item 3, Figura 4.2). No espaço entre ambos, em espiral ao redor do caldeirão de menor diâmetro, foi colocada uma resistência de 1.500 W, após passar internamente, para evitar curto circuito elétrico, por mangueira de silicone previamente furada para permitir a entrada do óleo vegetal no qual a resistência permaneceu imersa (item 4, Figura 4.2). Esta estrutura foi, então, fixada em suporte especialmente fabricado para incluir, igualmente, o controle de temperatura (item 5, Figura 4.2); o agitador magnético (item 2, Figura 4.1), responsável por manter a barra magnética em agitação dentro do caldeirão menor, promovendo, assim, a homogeneização da água branca; e o controle de velocidade de rotação do agitador magnético (item 6, Figura 4.2). Entre o caldeirão maior e o suporte, utilizou-se isopor como isolante térmico (item 7, Figura 4.2).



1. Água branca em agitação
2. Caldeirão menor (4 l)
3. Caldeirão maior (6 l)
4. Resistência imersa em óleo vegetal
5. Caixa de controle da temperatura
6. Caixa de controle da velocidade de rotação do agitador magnético
7. Isopor como isolante térmico

Figura 4.2. Sistema de aquecimento da entrada.

O BRAC e o BRAM foram operados em sistema contínuo, sendo alimentados por uma bomba peristáltica (item 3, Figura 4.1) da marca Masterflex®, modelo EW 07523-70, com capacidade para quatro cabeçotes e fluxo reversível. No total, foram utilizados três cabeçotes marca Masterflex®, modelo LC 07518-00: o primeiro, para alimentar o biorreator; o segundo, para promover a recirculação do lodo do decantador para o biorreator e o terceiro, para gerar a pressão diferencial através das membranas, criando um vácuo no interior das fibras, produzindo, assim, um fluxo contínuo de filtrado para o interior das mesmas.

O módulo de membranas ocas submersas de ultrafiltração (Figura 4.3) foi o ZeeWeed-1® (ZW-1), unidade de teste de bancada, fabricado e gentilmente cedido pela Zenon Environmental Inc. (Canadá), apresentando diâmetro nominal médio de poro de 0,04 μm (absoluto de 0,1 μm) e área superficial nominal da membrana de 0,047 m^2 . O módulo foi operado sob fluxo contínuo e a limpeza para desentupimento das membranas foi realizada com frequência de uma a duas vezes por mês, utilizando apenas jato d'água sob alta pressão.

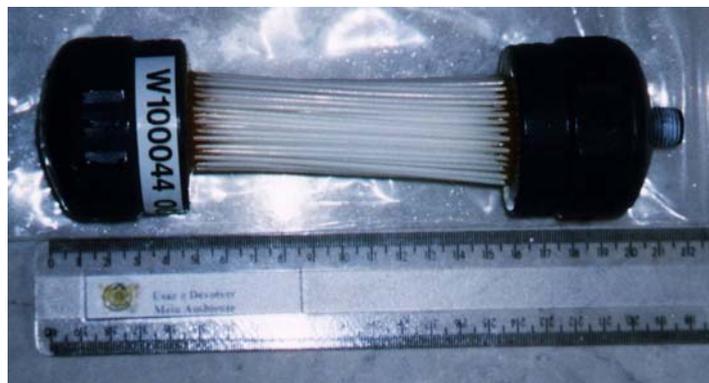
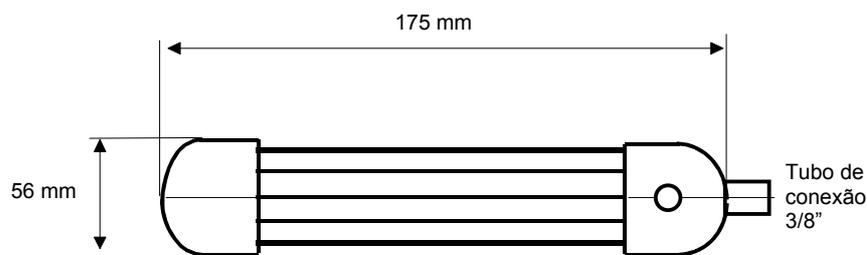


Figura 4.3. Módulo de membrana de ultrafiltração.

4.1.2. Alimentação

Foram utilizadas amostras da água branca gerada pela indústria de celulose kraft branqueada integrada com produção de papel, Suzano Papel e Celulose, localizada no município de Mucuri (BA), que emprega o *Eucalyptus* spp como matéria prima.

As amostras foram coletadas quando a máquina de papel estava em condições normais de funcionamento, em bombonas plásticas de 50 l de capacidade, e encaminhadas à temperatura ambiente ao Laboratório de Celulose e Papel, onde foram estocadas a 5°C em câmara fria, não sendo observadas modificações quanto à qualidade das amostras ao longo do tempo. Periodicamente, certo volume de amostra era retirado da câmara fria e estocado em freezer horizontal no próprio laboratório para uso na alimentação contínua do sistema. O volume necessário para o tratamento durante o período de 24 h era, então, previamente colocado à temperatura ambiente para minimizar os efeitos do choque térmico antes de ser adicionado ao sistema de aquecimento da entrada.

A água branca a ser tratada passou por peneira de 150 mesh para remoção de fibras e outros materiais grosseiros, evitando possíveis entupimentos nas mangueiras de silicone.

Na alimentação, foi adicionada diariamente a suplementação de nutrientes com base na demanda química de oxigênio (DQO), sendo a relação DQO:N:P equivalente a 350:5:1 (RINTALA e PUHAKKA, 1994; CHERNICHARO, 1997). O nitrogênio foi adicionado na forma de uréia ((NH₂)₂CO) e o fósforo, na forma de mono-amônio fosfato ou MAP (NH₄H₂PO₄).

4.1.3. Lodo

Inicialmente, o BRAC foi inoculado com 2,4 l de lodo proveniente da ETE Violeira, operada pelo SAAE, localizada na zona rural do município de Viçosa, MG, que emprega o processo anaeróbio para o tratamento dos efluentes domésticos gerados pela comunidade de 1.500 pessoas.

4.1.4. Condições operacionais

Durante a Etapa 1, em que se utilizou a água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado, o sistema de tratamento biológico operou, ininterruptamente, por 340 dias consecutivos, sendo o experimento dividido em duas fases de coleta de dados: Fase 1, caracterizada pelo tempo de detenção hidráulica (TDH) de, aproximadamente, 27 h para o biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e de 26 h para o biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), e pela carga orgânica volumétrica (COV) de 0,24 e 0,33 kg DQO m⁻³ d⁻¹, no BRAC e no BRAM, respectivamente (Tabela 4.1); e Fase 2, caracterizada pelo TDH de, aproximadamente, 9 h tanto para o BRAC, quanto para o BRAM, e pela COV de 1,36 e 0,85 m³ m⁻³ d⁻¹, no BRAC e no BRAM, respectivamente (Tabela 4.1).

Durante o período de transição entre as fases, aumentou-se a vazão de entrada paulatinamente (aproximadamente, 20%) a cada período de 24 h.

Tabela 4.1. Período, temperatura, vazão, tempo de detenção hidráulica (TDH), carga hidráulica volumétrica (CHV) e carga orgânica volumétrica (COV) do sistema de tratamento, durante as Fases 1 e 2, para o biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1)

Parâmetro	Unidade	Fase 1		Fase 2	
		BRAC ¹	BRAM ²	BRAC ³	BRAM ³
Período		6 a 23/11/05	17/04 a 13/05/06	22 a 28/09/06	29/09 a 05/10/06
Temperatura					
Entrada	°C	34,8 ± 2,1	43,1 ± 1,5	34,0 ± 3,3	30,8 ± 4,6
Biorreator	°C	27,2 ± 2,5	28,0 ± 2,7	28,5 ± 1,2	28,5 ± 0,9
Vazão	ml min ⁻¹	1,88 ± 0,02	1,98 ± 0,05	6,07 ± 0,41	5,92 ± 0,62
	m ³ d ⁻¹	0,00270 ± 0,00003	0,00286 ± 0,00008	0,00874 ± 0,00058	0,00853 ± 0,00089
TDH	h	27,4 ± 0,3	25,9 ± 0,7	8,5 ± 0,6	8,8 ± 1,0
	d	1,14 ± 0,01	1,08 ± 0,03	0,35 ± 0,03	0,37 ± 0,04
CHV	m ³ m ⁻³ d ⁻¹	0,88 ± 0,01	0,93 ± 0,03	2,84 ± 0,19	2,77 ± 0,29
COV	kg DBO m ⁻³ d ⁻¹	-	0,16 ± 0,04	0,68 ± 0,37	0,38 ± 0,06
	kg DQO m ⁻³ d ⁻¹	0,24 ± 0,07	0,33 ± 0,12	1,36 ± 0,65	0,85 ± 0,12

¹ (média ± desvio padrão, n = 17)

² (média ± desvio padrão, n = 26)

³ (média ± desvio padrão, n = 14)

4.1.5. Análises físico-químicas

As análises físico-químicas da entrada (ponto de coleta da amostra: item 1, Figura 4.2), da saída (ponto de coleta da amostra: item 9, Figura 4.1) e do lodo (ponto de coleta da amostra: P1, Figura 4.1) foram realizadas no Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, MG, sendo os métodos utilizados apresentados na Tabela 4.2. Durante a Fase 1 do teste experimental, as amostras utilizadas nas análises físico-químicas foram amostras compostas, havendo uma única coleta por dia. Já na Fase 2, as amostras utilizadas nas análises foram amostras simples, havendo duas coletas por dia. Assim, procurou-se manter o mesmo número de amostras, embora o período de tempo na Fase 2 tenha sido mais curto (Tabela 4.1).

As amostras cujas análises não foram realizadas no mesmo dia da coleta foram preservadas de acordo com recomendação do "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA, AWWA, WEF, 1998).

As análises de DBO e DQO solúveis bem como de sólidos suspensos foram realizadas utilizando-se membrana de fibra de vidro, com porosidade de 1,6 µm e 47 mm de diâmetro, marca Schleicher & Schuell, código GF-50A.

Tabela 4.2. Análises físico-químicas da entrada, da saída e do lodo*

Parâmetro	Método	Referência
pH	Método 4500 com leitura direta em pHmetro, marca Digimed, eletrodo modelo DMECV3	
Condutividade elétrica (C.E.)	Método 2510 com leitura direta em condutivímetro, marca Digimed, modelo DM-3	"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA, AWWA, WEF, 1998)
Turbidez	Método 2130 com leitura direta em turbidímetro, marca Digimed, modelo DM-C2	
Alcalinidade total (AT), alcalinidade bicarbonato (AB) e ácidos orgânicos voláteis (AOV)	Método Kapp e método 2320 B (método titulométrico)	CAVALCANTI e VAN HAANDEL (2001) e "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA, AWWA, WEF, 1998)
Dureza total (DT) e dureza cálcio (DCa)	Método 2340 C (método titulométrico com EDTA)	SAWYER et al. (2003) e "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA, AWWA, WEF, 1998)
Sólidos suspensos totais (SST)	Método 2540 D (sólidos suspensos totais secos a 103-105°C)	
Sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV)	Método 2540 E (sólidos fixos e voláteis calcinados a 550°C)	
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)	Método 5210 B (teste de DBO com 5 dias)	"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA, AWWA, WEF, 1998)
Demanda química de oxigênio (DQO)	Método 5220 D (método colorimétrico de refluxo fechado), digestão em termorreator, marca Merck, modelo TR 420, e leitura em espectrofotômetro, marca Merck, modelo NOVA 400	

* No lodo, apenas a análise física série de sólidos foi realizada.

4.1.6. Equações utilizadas

4.1.6.1. Tempo de detenção hidráulica (TDH)

O tempo de detenção hidráulica (TDH) é definido como o tempo médio de permanência do líquido no biorreator. Para um sistema contínuo, o TDH é determinado dividindo-se o volume útil do biorreator pela vazão afluyente (Equação 1).

$$TDH = \frac{V_r}{Q_a} \quad (1)$$

em que:

- TDH - tempo de detenção hidráulica, d
- V_r - volume útil do biorreator, m^3
- Q_a - vazão afluyente, $m^3 d^{-1}$

4.1.6.2. Carga hidráulica volumétrica (CHV) e carga orgânica volumétrica (COV)

A carga hidráulica volumétrica (CHV) é determinada dividindo-se a vazão afluyente pelo volume útil do biorreator (Equação 2) enquanto a carga orgânica volumétrica (COV) refere-se à quantidade em massa de matéria orgânica aplicada diariamente ao biorreator por unidade de volume (Equação 3).

$$CHV = \frac{Q_a}{V_r} \quad (2)$$

$$COV = \frac{DBO_a \times Q_a}{V_r} = \frac{DBO_a}{TDH} \quad \text{ou} \quad COV = \frac{DQO_a \times Q_a}{V_r} = \frac{DQO_a}{TDH} \quad (3)$$

em que:

- CHV - carga hidráulica volumétrica, $m^3 m^{-3} d^{-1}$
- COV - carga orgânica volumétrica, $kg DBO m^{-3} d^{-1}$ ou $kg DQO m^{-3} d^{-1}$
- Q_a - vazão afluyente, $m^3 d^{-1}$
- V_r - volume útil do biorreator, m^3
- DBO_a - demanda bioquímica de oxigênio no afluyente, $kg m^{-3}$
- DQO_a - demanda química de oxigênio no afluyente, $kg m^{-3}$
- TDH - tempo de detenção hidráulica, d

4.1.6.3. Taxa alimento/microrganismo (A/M) e taxa de utilização do substrato (U)

A taxa alimento/microrganismo (A/M) mede a relação entre a carga orgânica que é introduzida no sistema e a concentração de microrganismos presentes no biorreator (Equação 4). Segundo VON SPERLING (1997), a relação A/M não tem nenhuma correlação com a remoção da matéria orgânica que ocorre no biorreator, já que A/M quantifica somente a carga que é aplicada (disponível). Dessa forma, a taxa de utilização de substrato (U) expressa a relação entre o substrato disponível e o substrato consumido pelos microrganismos (Equação 5).

$$\frac{A}{M} = \frac{Q_a \times DBO_a}{V_r \times X_r} \quad \text{ou} \quad \frac{A}{M} = \frac{Q_a \times DQO_a}{V_r \times X_r} \quad (4)$$

$$U = \frac{Q_a \times (DBO_a - DBO_e)}{V_r \times X_r} \quad \text{ou} \quad U = \frac{Q_a \times (DQO_a - DQO_e)}{V_r \times X_r} \quad (5)$$

em que:

A/M	- taxa alimento/microrganismo, kg DBO kg SSV ⁻¹ d ⁻¹ ou kg DQO kg SSV ⁻¹ d ⁻¹
U	- taxa de utilização de substrato, kg DBO kg SSV ⁻¹ d ⁻¹ ou kg DQO kg SSV ⁻¹ d ⁻¹
Q _a	- vazão afluente, m ³ d ⁻¹
V _r	- volume útil do biorreator, m ³
X _r	- concentração de microrganismos no biorreator, kg m ⁻³
DBO _a	- demanda bioquímica de oxigênio no afluente, kg m ⁻³
DBO _e	- demanda bioquímica de oxigênio no efluente, kg m ⁻³
DQO _a	- demanda química de oxigênio no afluente, kg m ⁻³
DQO _e	- demanda química de oxigênio no efluente, kg m ⁻³

BEN AIM e SEMMENS (2002) citam que, quanto mais estreita a relação A/M, ou seja, que o alimento não seja fornecido em excesso e sim em concentração suficiente para manter a população microbiana ativa, maior a eficiência de biodegradação e menor a produção de lodo. Fixando-se a vazão (Q_a) e a concentração do substrato (DBO_a ou DQO_a), a diminuição da relação A/M depende do aumento do volume do biorreator e da concentração de microrganismos. Um aumento de volume significa uma demanda por mais espaço, o que não é a tendência em um mundo onde o crescimento das cidades pode ser observado em todo lugar e onde o gerenciamento da terra é um problema crítico.

Ainda de acordo com os mesmos autores, a única forma razoável de ter simultaneamente mais eficiência e processos mais compactos é um aumento da concentração de biomassa. Isto não é possível nos processos convencionais de lodos ativados onde a velocidade de sedimentação da biomassa diminui consideravelmente à medida que a concentração de lodo aumenta. Isto é possível com os biorreatores de membranas onde as condições hidráulicas podem ser fixadas para limitar a influência da concentração de biomassa durante a operação da membrana.

VON SPERLING (2005) cita que, quanto maior a taxa de utilização do substrato (U), menor será o volume requerido para o reator (para uma determinada concentração de substrato) ou maior a eficiência do processo (para um determinado volume do reator).

4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apesar de o sistema de tratamento biológico ter sido operado, ininterruptamente, por 340 dias consecutivos, o período de coleta de amostras para análises laboratoriais compreendeu 17 dias para o BRAC e 26 dias para o BRAM, durante a Fase 1, e 7 dias para ambas as concepções de sistema de tratamento, durante a Fase 2. Assim sendo, foram representados graficamente apenas os períodos em que o monitoramento foi efetuado, para melhor visualização dos dados obtidos. A Fase 2 representou um teste de carga para a verificação efetiva das diferenças no desempenho dos biorreatores e para a determinação do TDH inicial, utilizado na Etapa 2 do experimento. Este TDH foi calculado em função do volume de água branca disponível para a condução do teste de carga, o que determinou o curto período de monitoramento da Fase 2. Considerou-se a Etapa 1 uma etapa exploratória, já que os experimentos foram conduzidos em série, ao contrário das Etapas 2 e 3, em que estes foram conduzidos em paralelo.

4.2.1. Condições operacionais

Embora a temperatura da entrada não tenha sido a mesma nas diferentes fases (Tabela 4.1), a temperatura média do biorreator apresentou valores relativamente próximos (de 27,2 a 28,5°C), caracterizando temperaturas na faixa mesofílica (BAILEY e OLLIS, 1986; TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991; PELCZAR JR et al., 1996; VAN LIER et al., 1996; DIAS, 2003; MADIGAN et al., 2004).

Os valores médios para TDH na Fase 1, 27,4 e 25,9 h, no BRAC e no BRAM, respectivamente (Tabela 4.1), estão acima da faixa recomendada de 6 a 16 h, para temperaturas médias próximas a 20°C (CHERNICHARO e CAMPOS, 1992; CHERNICHARO et al., 1999a) e de 4 a 12 h, para reatores UASB, recomendada por TCHOBANOGLIOUS e BURTON (1991). O biorreator foi projetado considerando-se um TDH de 24 h a partir dos valores encontrados na literatura para biorreatores de membrana (Tabela 2.7). Durante a avaliação preliminar dos dados, percebeu-se o TDH superestimado, o que possibilitou sua correção, na Fase 2, para 8,5 e 8,8 h, no BRAC e no BRAM, respectivamente.

Os valores médios para CHV, na Fase 1, de 0,88 e 0,93 $\text{m}^3 \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, no BRAC e no BRAM, respectivamente (Tabela 4.1), encontram-se muito abaixo do valor máximo recomendado de 5 $\text{m}^3 \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ (CHERNICHARO e CAMPOS, 1992; CHERNICHARO et al., 1999a). Na Fase 2 subsequente, estes valores aumentaram para 2,84 e 2,77 $\text{m}^3 \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, no BRAC e no BRAM, respectivamente, devido à diminuição do TDH.

4.2.2. Monitoramento da estabilidade

Os valores de pH encontrados no presente trabalho variaram de 7,81 a 7,98 na entrada e de 7,59 a 8,08 na saída (Tabela 4.3 e Figura 4.4), não ocorrendo o azedamento do conteúdo do biorreator, pois o pH se manteve ligeiramente alcalino, tanto na entrada quanto na saída do sistema de tratamento. Entretanto, observa-se, igualmente, que estes valores se encontram acima do limite superior (7,4 a 7,8) das faixas recomendadas pela literatura (TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991; VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997). Não é possível fazer qualquer afirmação sobre o pH no interior do biorreator, pois o mesmo não foi quantificado ao longo dos diferentes testes experimentais.

Tabela 4.3. pH, ácidos orgânicos voláteis (AOV), alcalinidade total (AT) e alcalinidade bicarbonato (AB), durante as Fases 1 e 2, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1)

Parâmetro	Unidade	Fase 1		Fase 2	
		BRAC	BRAM	BRAC	BRAM
TDH	h	27,4 ± 0,3 ¹	25,9 ± 0,7 ³	8,5 ± 0,6 ⁶	8,8 ± 1,0 ⁶
COV	kg DQO m ⁻³ d ⁻¹	0,24 ± 0,07 ¹	0,33 ± 0,12 ³	1,36 ± 0,65 ⁶	0,85 ± 0,12 ⁶
pH					
Entrada		7,81 ± 0,07 ²	7,96 ± 0,14 ⁴	7,93 ± 0,10 ⁷	7,98 ± 0,07 ⁷
Saída		7,88 ± 0,11 ²	8,08 ± 0,11 ⁴	7,78 ± 0,18 ⁷	7,59 ± 0,15 ⁷
AOV					
Entrada	mg HAc l ⁻¹	51 ± 10 ²	29 ± 17 ⁵	70 ± 15 ⁸	67 ± 13 ⁸
Saída	mg HAc l ⁻¹	22 ± 3 ²	15 ± 5 ⁵	44 ± 30 ⁸	13 ± 7 ⁸
AT					
Entrada	mg CaCO ₃ l ⁻¹	487 ± 101 ²	616 ± 355 ⁵	217 ± 59 ⁸	262 ± 70 ⁸
Saída	mg CaCO ₃ l ⁻¹	248 ± 14 ²	202 ± 38 ⁵	291 ± 58 ⁸	238 ± 15 ⁸
AB					
Entrada	mg CaCO ₃ l ⁻¹	461 ± 100 ²	602 ± 354 ⁵	182 ± 64 ⁸	228 ± 71 ⁸
Saída	mg CaCO ₃ l ⁻¹	237 ± 14 ²	195 ± 37 ⁵	269 ± 44 ⁸	232 ± 15 ⁸

¹ (média ± desvio padrão, n = 17)

² (média ± desvio padrão, n = 51)

³ (média ± desvio padrão, n = 26)

⁴ (média ± desvio padrão, n = 78)

⁵ (média ± desvio padrão, n = 30)

⁶ (média ± desvio padrão, n = 14)

⁷ (média ± desvio padrão, n = 42)

⁸ (média ± desvio padrão, n = 28)

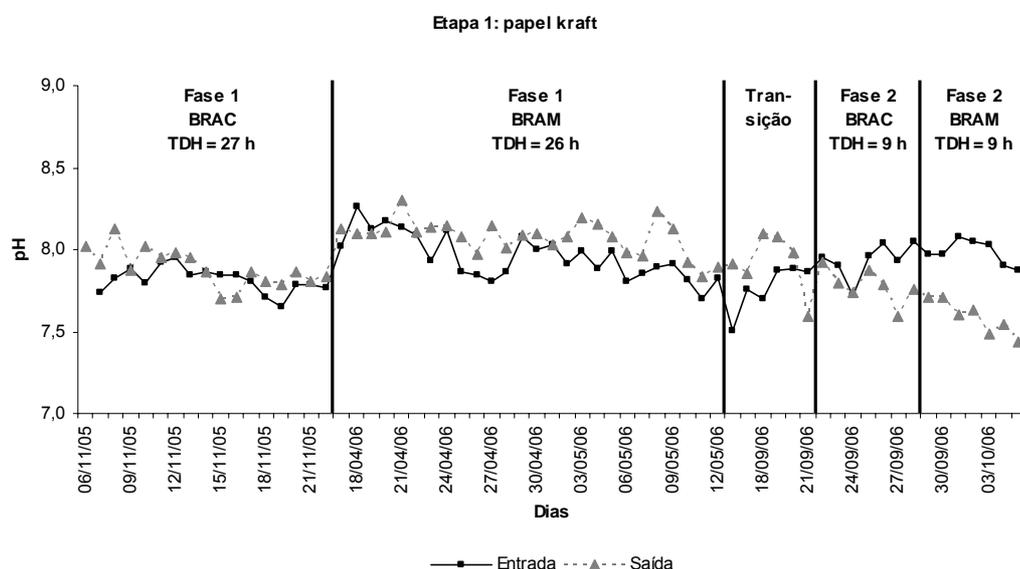


Figura 4.4. pH, durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).

Os valores médios de concentração encontrados para ácidos orgânicos voláteis (AOV) na alimentação variaram de 29 a 70 mg HAc l⁻¹ (Tabela 4.3 e Figura 4.5), situando-se muito abaixo do valor < 250 mg l⁻¹ (TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991) e < 2.000 mg l⁻¹ (LEE, 1993).

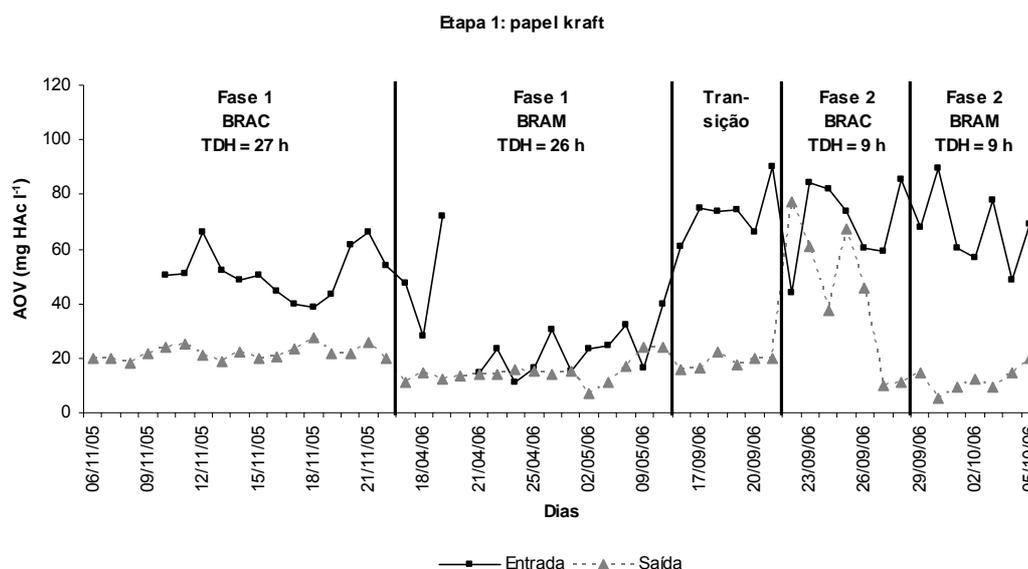


Figura 4.5. Ácidos orgânicos voláteis (AOV), durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).

Os valores médios de concentração encontrados para alcalinidade total (AT) na alimentação variaram de 217 a 616 mg CaCO₃ l⁻¹ (Tabela 4.3 e Figura 4.6), situando-se abaixo da faixa de 1.000 a 5.000 mg l⁻¹ (TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991) e de 1.000 a 1.500 mg l⁻¹ (LEE, 1993). Do ponto de vista operacional, se a alcalinidade for gerada a partir da entrada, como no presente caso, é desejável a manutenção de elevados níveis de alcalinidade no sistema porque elevadas concentrações de ácidos voláteis poderiam ser tamponadas sem ocasionar a queda substancial do pH (CHERNICHARO, 1997).

Os valores médios de concentração encontrados para alcalinidade bicarbonato (AB) na alimentação variaram de 182 a 602 mg CaCO₃ l⁻¹ (Tabela 4.3 e Figura 4.7). Comparando estes valores com aqueles reportados para AT, percebe-se que a alcalinidade é devida, quase em sua totalidade, ao bicarbonato (HCO₃⁻), formado na reação do carbonato de cálcio (CaCO₃) com o dióxido de carbono (CO₂) em meio aquoso (H₂O). O CaCO₃ é um dos pigmentos responsáveis pela uniformidade e capacidade de absorção da superfície a ser impressa e pela aparência do produto final, sendo, por isso, adicionado no processo de formação da folha de papel.

No presente experimento, não houve necessidade de suplementação da AB perdida na reação com os ácidos voláteis (CHERNICHARO e CAMPOS, 1992) pois a AB ainda se manteve alta em relação aos AOV.

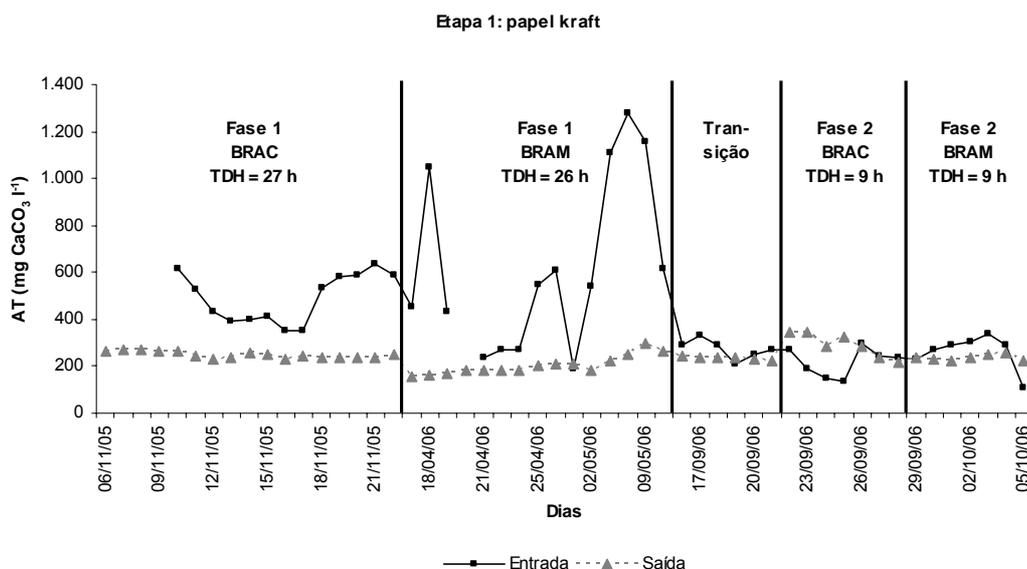


Figura 4.6. Alcalinidade total (AT), durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).

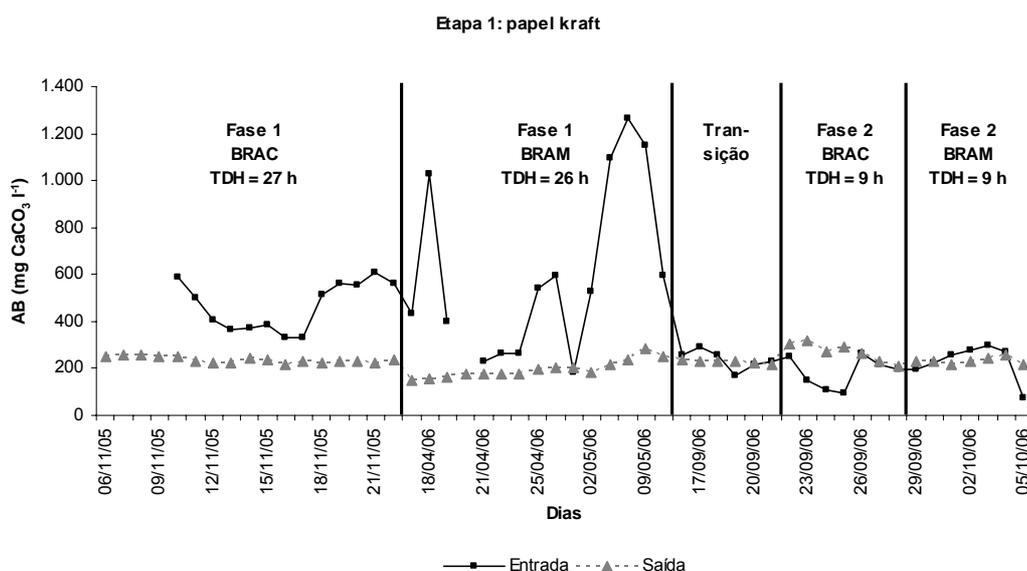


Figura 4.7. Alcalinidade bicarbonato (AB), durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).

4.2.3. Monitoramento da eficiência

O efluente da máquina de papel utilizado na Etapa 1 da pesquisa possuía concentrações de DQO_{bruta} variando de 274 a 456 $mg\ l^{-1}$ (Tabela 4.4 e Figura 4.8) e de DBO_5_{bruta} variando de 132 a 228 $mg\ l^{-1}$ (Tabela 4.4 e Figura 4.9), valores típicos de efluentes de máquinas de papel que utilizam fibras virgens branqueadas na produção de papel para imprimir e escrever. A relação DBO_5/DQO observada em torno de 0,4 indica uma fração biodegradável elevada e recomendação para o tratamento biológico.

Tabela 4.4. Demanda química de oxigênio (DQO), bruta e solúvel, demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), bruta e solúvel, sólidos suspensos totais (SST) e turbidez, durante as Fases 1 e 2, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1)

Parâmetro	Unidade	Fase 1		Fase 2	
		BRAC	BRAM	BRAC	BRAM
TDH	h	27,4 ± 0,3 ¹	25,9 ± 0,7 ³	8,5 ± 0,6 ⁶	8,8 ± 1,0 ⁶
COV	kg DQO m ⁻³ d ⁻¹	0,24 ± 0,07 ¹	0,33 ± 0,12 ³	1,36 ± 0,65 ⁶	0,85 ± 0,12 ⁶
DQO _{bruta}					
Entrada	mg l ⁻¹	274 ± 78 ²	368 ± 144 ⁴	456 ± 201 ⁷	293 ± 38 ⁷
Saída	mg l ⁻¹	89 ± 8 ²	28 ± 7 ⁴	107 ± 35 ⁷	60 ± 13 ⁷
DQO _{solúvel}					
Entrada	mg l ⁻¹	-	160 ± 28 ⁴	371 ± 182 ⁷	232 ± 26 ⁷
Saída	mg l ⁻¹	-	-	82 ± 16 ⁷	60 ± 12 ⁷
DBO _{5bruta}					
Entrada	mg l ⁻¹	-	171 ± 47 ⁵	228 ± 116 ⁸	132 ± 21 ⁸
Saída	mg l ⁻¹	-	8 ± 2 ⁵	63 ± 22 ⁸	24 ± 9 ⁸
DBO _{5solúvel}					
Entrada	mg l ⁻¹	-	100 ± 18 ⁵	179 ± 89 ⁸	113 ± 18 ⁸
Saída	mg l ⁻¹	-	-	45 ± 22 ⁸	18 ± 7 ⁸
SST					
Entrada	mg l ⁻¹	645 ± 188 ²	938 ± 608 ⁴	223 ± 78 ⁷	247 ± 95 ⁷
Saída	mg l ⁻¹	20 ± 8 ²	7 ± 4 ⁴	32 ± 17 ⁷	18 ± 13 ⁷
Turbidez					
Entrada	UNT	1.283 ± 340 ²	1.692 ± 1.213 ⁴	319 ± 158 ⁷	463 ± 202 ⁷
Saída	UNT	14 ± 11 ²	1 ± 1 ⁴	144 ± 97 ⁷	19 ± 23 ⁷

¹ (média ± desvio padrão, n = 17)

² (média ± desvio padrão, n = 51)

³ (média ± desvio padrão, n = 26)

⁴ (média ± desvio padrão, n = 78)

⁵ (média ± desvio padrão, n = 30)

⁶ (média ± desvio padrão, n = 14)

⁷ (média ± desvio padrão, n = 42)

⁸ (média ± desvio padrão, n = 12)

Verificam-se valores para DQO_{solúvel} e DBO_{5solúvel} no efluente tratado do sistema BRAM na Fase 2 (Tabela 4.4). Uma possível explicação seria a formação de um discreto filme biológico na conexão do manômetro utilizado para o controle da pressão transmembrana. Ocasionalmente, ocorria o desprendimento de um pedaço deste filme, cuja destinação final foi o recipiente de coleta.

ANDRADE et al. (2006), em estudo sobre o reúso de água branca no processo de branqueamento para a redução do consumo de água fresca, citam o valor limite de 15 mg l⁻¹ para material orgânico como pré-requisito interno da indústria para que não cause maior consumo de químicos nos estágios de branqueamento, se o referido material estiver em excesso, contribuindo para o aumento da DBO₅ e da DQO dos efluentes do branqueamento. Assim, o valor médio para a concentração de DBO₅ do efluente tratado pelo BRAM na Fase 1 atende ao referido pré-requisito, enquanto, na Fase 2, os valores médios para a concentração de DBO₅ do efluente tratado pelo BRAM estão mais próximos do referido pré-requisito do que os valores para o BRAC (Tabela 4.4).

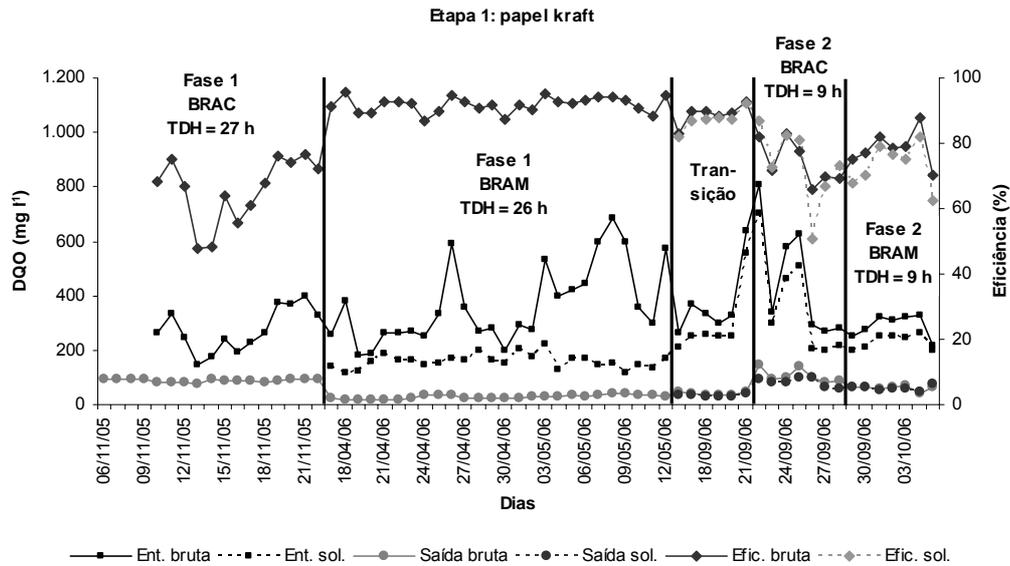


Figura 4.8. Demanda química de oxigênio (DQO), bruta e solúvel, e eficiência de remoção, durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).

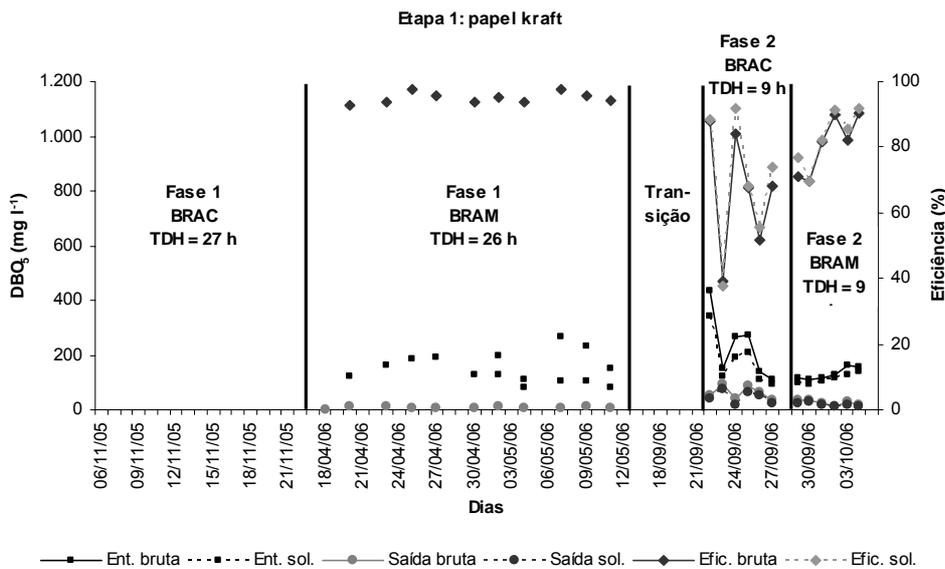


Figura 4.9. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), bruta e solúvel, e eficiência de remoção, durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).

Verificam-se, ainda, valores de SST no efluente tratado do sistema BRAM, tanto na Fase 1 quanto na Fase 2, contrariando a expectativa de que estes valores seriam próximos a zero (Tabela 4.4). Além disso, o valor médio de 19 UNT para turbidez no BRAM, durante a Fase 2, pode ser considerado alto, tendo em vista a eficiência de remoção esperada para este parâmetro nesta concepção. Além da formação do filme biológico na conexão do manômetro, já citada anteriormente, outras possíveis explicações seriam:

a) Durante a condução do experimento, houve a formação de um filme esbranquiçado no interior das mangueiras de silicone que conduziam o efluente tratado até o recipiente de coleta. Este filme foi removido diariamente e pode ter sido formado pela precipitação ou re-precipitação de algum composto, provavelmente à base de cálcio, após o tratamento com a membrana.

b) Verificou-se, após desmontar o sistema, a ocorrência de corrosão na superfície interna da conexão entre o módulo de membrana e a mangueira de silicone, provavelmente, ocasionando o arraste de partículas metálicas para o efluente.

Para o parâmetro DQO, houve interação significativa entre os tratamentos, representados pelos diferentes TDH estimados, e as configurações do sistema.

Fixando-se as condições operacionais dos biorreatores, na Fase 1, onde o TDH estimado foi de 26 h, a configuração BRAM apresentou eficiência média de remoção de DQO superior àquela do BRAC enquanto na Fase 2, onde o TDH estimado foi de 9 h, não houve diferença significativa entre os desempenhos dos biorreatores (Tabela 4.5).

Tabela 4.5. Eficiências médias de remoção de demanda química de oxigênio (DQO), para o biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), sob diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1)

Tratamento	Sistema	Remoção média (%) *
TDH = 26 h	BRAM	91,78 a
	BRAC	65,72 b
TDH = 9 h	BRAM	78,57 a
	BRAC	74,12 a

* As médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Na Fase 1, a elevada eficiência de remoção da DQO _{bruta} (aproximadamente 92%, Tabela 4.5), acima dos valores típicos de remoções dos processos anaeróbios (THOMPSON et al., 2001; Bajpai (2000), citado por POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004) deve-se, sobretudo, ao alto TDH e à baixa COV (Tabela 4.4) aplicados. Ademais, houve uma remoção bastante alta dos SST neste processo, o que reduziu a parcela da DQO particulada. O BRAC obteve uma eficiência de aproximadamente 66% na remoção da DQO _{bruta} (Tabela 4.5), ou seja, inferior à do BRAM, possivelmente devido à maior concentração de SST no efluente tratado, e também devido à menor concentração de DQO na alimentação do sistema (Tabela 4.4).

Na Fase 2, observou-se tendência de diminuição no desempenho do BRAM (remoção de aproximadamente 79% de DQO _{bruta}, Tabela 4.5) provavelmente devido à diminuição do TDH e ao aumento da COV (Tabela 4.4). Já o sistema BRAC apresentou maior eficiência de remoção da DQO (aproximadamente 74% de DQO _{bruta}, Tabela 4.5) em relação à Fase 1. Este aumento foi devido, sobretudo, ao aumento das concentrações de entrada da DQO _{bruta} (Tabela 4.4), embora o sistema não tenha sido afetado pela diminuição do TDH e pelo aumento da COV.

Fixando-se as diferentes configurações do sistema, para o BRAM, as condições operacionais na Fase 1, apresentaram maior eficiência média de remoção de DQO que aquela encontrada na Fase 2. Já

para o BRAC, observou-se o contrário, isto é, as condições operacionais na Fase 2, apresentaram maior eficiência média de remoção de DQO que aquela encontrada na Fase 1 (Tabela 4.6).

Tabela 4.6. Eficiências médias de remoção de demanda química de oxigênio (DQO), para diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, sob as configurações de sistema biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1)

Sistema	Tratamento	Remoção média (%) *
BRAM	TDH = 26 h	91,78 a
	TDH = 9 h	78,57 b
BRAC	TDH = 9 h	74,12 a
	TDH = 26 h	65,72 b

* As médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

As mesmas considerações feitas anteriormente para a DQO são válidas para a DBO₅, onde, na Fase 1, constatou-se, no BRAM, uma elevada remoção de DBO₅ (95%, Tabela 4.4 e Figura 4.9), acima dos valores de remoções típicas dos processos anaeróbios (Bajpai (2000), citado por POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004). Esta alta eficiência deve-se, sobretudo, ao alto TDH e à baixa COV (Tabela 4.4) aplicados.

Na Fase 2, observou-se tendência de diminuição do desempenho do BRAM (remoção de 81% para DBO₅ bruta e 83% para DBO₅ solúvel, Tabela 4.4 e Figura 4.9) provavelmente devido à diminuição do TDH e ao aumento da COV. Já o sistema BRAC apresentou eficiência de remoção de 66% para DBO₅ bruta e 69% para DBO₅ solúvel (Tabela 4.4 e Figura 4.9).

Observa-se que ambas as concepções de tratamento, na Fase 1, foram eficientes na remoção de SST e turbidez enquanto, na Fase 2, a concepção BRAM apresentou tendência a desempenho superior à concepção BRAC (Tabela 4.4 e Figuras 4.10 e 4.11).

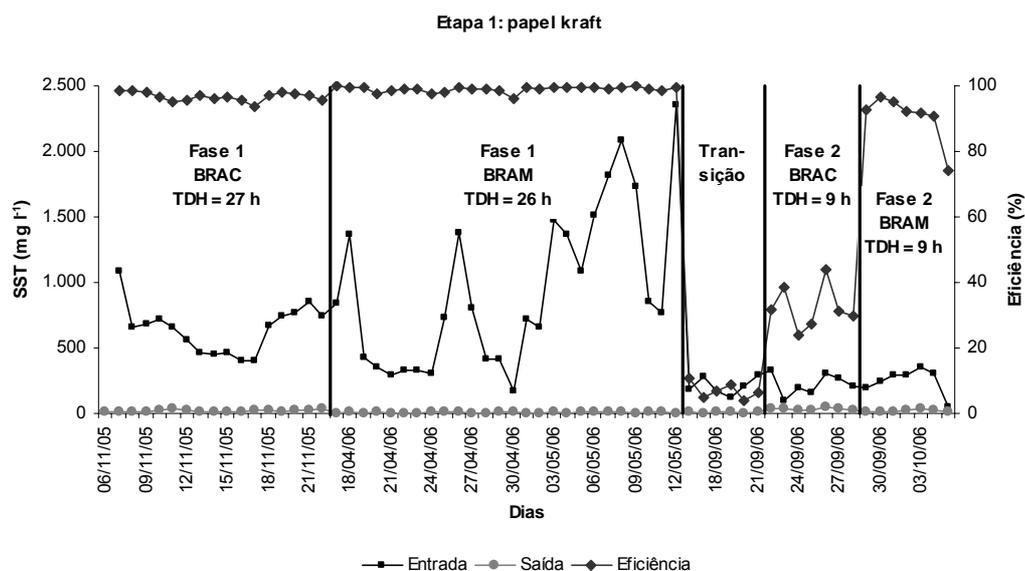


Figura 4.10. Sólidos suspensos totais (SST) e eficiência de remoção, durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).

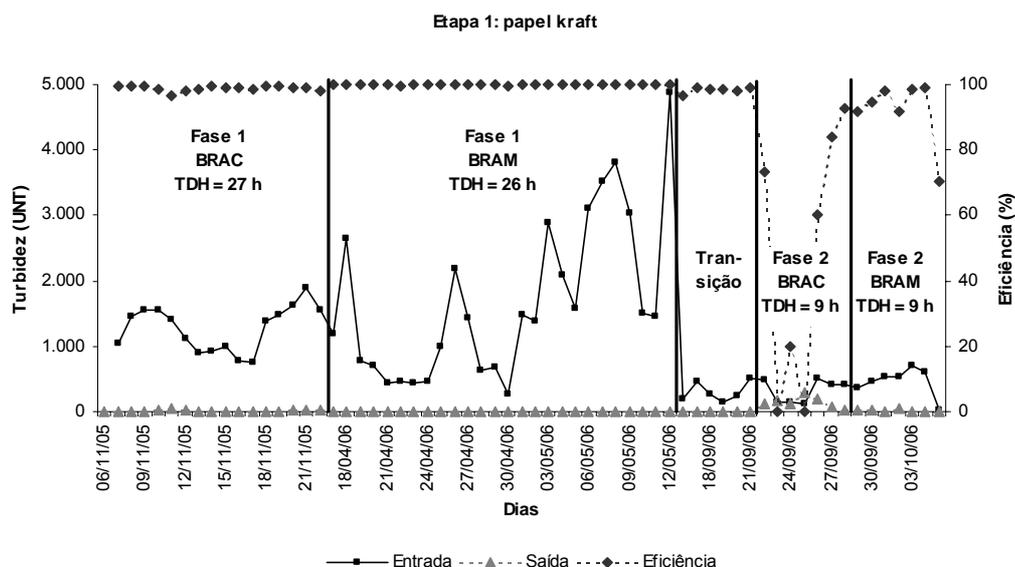


Figura 4.11. Turbidez e eficiência de remoção, durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).

Observam-se, ainda, na entrada do BRAM durante a Fase 1, maiores valores de concentração e oscilações nos SST (Figura 4.10) e na turbidez (Figura 4.11). Tal fato pode ser explicado por ser a água branca empregada no experimento um típico efluente da máquina de papel em operação industrial. Portanto, não sendo um efluente sintético, a água branca coletada esteve sujeita às oscilações normais do processo de fabricação do papel a partir de celulose kraft branqueada. Além disso, mesmo executando-se os procedimentos cabíveis para homogeneizar a água branca, verificou-se acúmulo de sólidos em algumas bombonas de 50 l e em alguns recipientes de 10 l estocados no freezer horizontal do próprio laboratório. Ressalta-se, igualmente, que a mesma foi coletada em diferentes datas para os diferentes testes experimentais (Tabela 4.1).

Para o parâmetro SST, não houve interação significativa entre os tratamentos, representados pelos diferentes TDH estimados, e as configurações do sistema. Assim, as condições operacionais dos biorreatores, na Fase 1, onde o TDH estimado foi de 26 h, apresentaram maior eficiência média de remoção de SST que aquela encontrada na Fase 2, onde o TDH estimado foi de 9 h, independentemente da configuração do biorreator (Tabela 4.7).

Tabela 4.7. Eficiências médias de remoção de sólidos suspensos totais (SST), sob diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1)

Treatmento	Remoção média (%) *
TDH = 26 h	97,78 a
TDH = 9 h	86,66 b

* As médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Comparando as diferentes configurações do sistema, o BRAM apresentou maior eficiência média de remoção de SST que o BRAC, independentemente das condições operacionais aplicadas (Tabela 4.8), comprovando o papel primário da membrana em um biorreator de membranas em fornecer

uma barreira contra os sólidos suspensos (WEN et al., 1999; CHANG e FANE, 2002; FUCHS et al., 2003), conseqüentemente, diminuindo a turbidez do tratado.

Tabela 4.8. Eficiências médias de remoção de sólidos suspensos totais (SST), sob as configurações de sistema biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1)

Sistema	Remoção média (%) *
BRAM	94,72 a
BRAC	89,72 b

* As médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Para o parâmetro turbidez, houve interação significativa entre os tratamentos, representados pelos diferentes TDH estimados, e as configurações do sistema.

Fixando-se as condições operacionais dos biorreatores, na Fase 1, onde o TDH estimado foi de 26 h, não houve diferença significativa entre os desempenhos dos biorreatores. Na Fase 2, onde o TDH estimado foi de 9 h, a configuração BRAM apresentou eficiência média de remoção de turbidez superior àquela do BRAC (Tabela 4.9).

Tabela 4.9. Eficiências médias de remoção de turbidez, para o biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), sob diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1)

Tratamento	Sistema	Remoção média (%) *
TDH = 26 h	BRAM	99,93 a
	BRAC	98,84 a
TDH = 9 h	BRAM	92,05 a
	BRAC	48,85 b

* As médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Fixando-se as diferentes configurações do sistema, para o BRAM, não houve diferença significativa entre as eficiências de remoção de turbidez sob as condições operacionais aplicadas. Já para o BRAC, as condições operacionais na Fase 1 apresentaram maior eficiência média de remoção de turbidez que aquela encontrada na Fase 2 (Tabela 4.10), podendo ser explicado pelo fato de que, nesta última fase, as concentrações médias de entrada foram as menores e, principalmente, as concentrações médias de saída foram as maiores encontradas ao longo de todo o experimento (Tabela 4.4).

Tabela 4.10. Eficiências médias de remoção de turbidez, para os diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, sob as configurações de sistema biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1)

Sistema	Tratamento	Remoção média (%) *
BRAM	TDH = 26 h	99,93 a
	TDH = 9 h	92,05 a
BRAC	TDH = 26 h	98,84 a
	TDH = 9 h	48,85 b

* As médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

As altas eficiências encontradas para a concepção BRAC para os parâmetros SST e turbidez podem ser explicadas pelo superdimensionamento do decantador, cujo cálculo foi realizado com o objetivo de acomodar o módulo de membrana.

A dureza é um parâmetro físico-químico que mede os teores dos cátions bivalentes passíveis de complexação pelo EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), principalmente cálcio e magnésio (OLIVEIRA, 2003). Os valores médios de concentração encontrados para dureza total (DT) na alimentação variaram de 310 a 864 mg CaCO₃ l⁻¹ (Tabela 4.11 e Figura 4.12). Comparando estes valores com aqueles reportados para AT, observa-se que a DT corresponde à alcalinidade, sendo, portanto, classificada como dureza carbonato. A dureza carbonato é sensível ao calor, causando precipitação em elevadas temperaturas. Valores de concentração acima de 300 mg CaCO₃ l⁻¹ são característicos de águas muito duras e valores entre 150 e 300 mg CaCO₃ l⁻¹, de águas duras. Assim, percebe-se um ganho em qualidade do efluente em relação ao parâmetro DT, notadamente na Fase 1, provavelmente devido ao acúmulo de inorgânicos dentro do biorreator. Este ganho é importante se considerarmos uma possível reutilização deste efluente, no entanto, permanece o risco de incrustações em equipamentos.

OLIVEIRA (2003), em estudo sobre o reaproveitamento da água branca no processo de branqueamento, após tratamento desta água com membranas de ultrafiltração, cita o valor de DT inferior a 40 mg l⁻¹ como pré-requisito interno da indústria para que não ocorra a formação de depósitos ao longo do branqueamento. Assim, o efluente tratado em ambas as fases do presente trabalho não atenderia ao referido pré-requisito.

Tabela 4.11. Dureza total (DT), dureza cálcio (DCa) e condutividade elétrica (C.E.), durante as Fases 1 e 2, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1)

Parâmetro	Unidade	Fase 1		Fase 2	
		BRAC	BRAM	BRAC	BRAM
TDH	h	27,4 ± 0,3 ¹	25,9 ± 0,7 ³	8,5 ± 0,6 ⁶	8,8 ± 1,0 ⁶
COV	kg DQO m ⁻³ d ⁻¹	0,24 ± 0,07 ¹	0,33 ± 0,12 ³	1,36 ± 0,65 ⁶	0,85 ± 0,12 ⁶
DT					
Entrada	mg CaCO ₃ l ⁻¹	462 ± 54 ²	864 ± 449 ⁴	310 ± 66 ⁷	355 ± 76 ⁷
Saída	mg CaCO ₃ l ⁻¹	199 ± 11 ²	230 ± 30 ⁴	298 ± 41 ⁷	254 ± 13 ⁷
DCa					
Entrada	mg CaCO ₃ l ⁻¹	237 ± 98 ²	794 ± 448 ⁴	275 ± 61 ⁷	309 ± 75 ⁷
Saída	mg CaCO ₃ l ⁻¹	149 ± 17 ²	185 ± 33 ⁴	260 ± 42 ⁷	191 ± 21 ⁷
C.E.					
Entrada	μS cm ⁻¹	983 ± 35 ²	941 ± 67 ⁵	1.317 ± 24 ⁸	1.296 ± 19 ⁸
Saída	μS cm ⁻¹	1.207 ± 38 ²	1.071 ± 51 ⁵	1.421 ± 73 ⁸	1.406 ± 51 ⁸

¹ (média ± desvio padrão, n = 17)

² (média ± desvio padrão, n = 51)

³ (média ± desvio padrão, n = 26)

⁴ (média ± desvio padrão, n = 52)

⁵ (média ± desvio padrão, n = 78)

⁶ (média ± desvio padrão, n = 14)

⁷ (média ± desvio padrão, n = 28)

⁸ (média ± desvio padrão, n = 42)

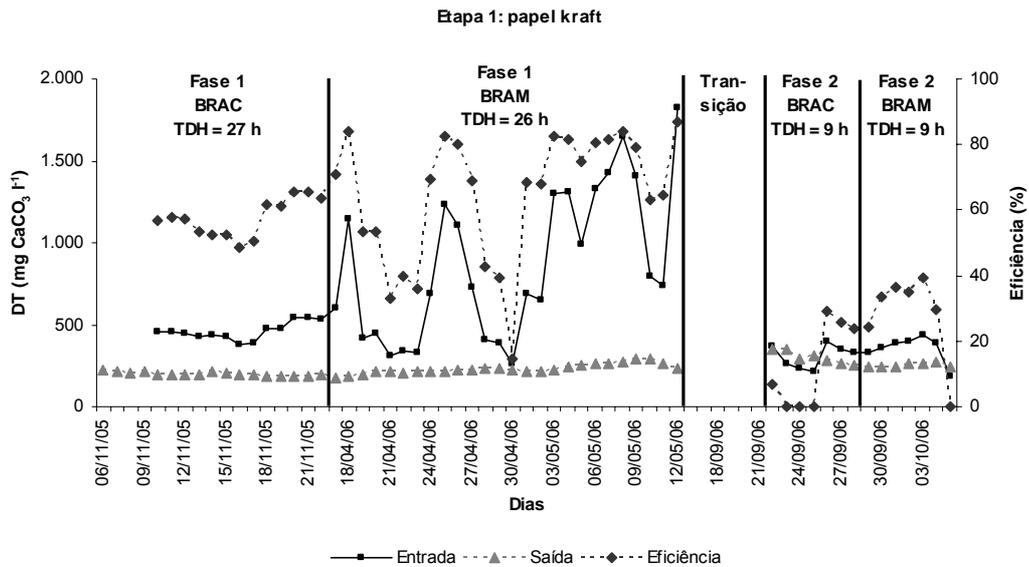


Figura 4.12. Dureza total (DT) e eficiência de remoção, durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).

Para o parâmetro DT, não houve interação significativa entre os tratamentos, representados pelos diferentes TDH estimados, e as configurações do sistema. Assim, as condições operacionais dos biorreatores, na Fase 1, onde o TDH estimado foi de 26 h, apresentaram maior eficiência média de remoção de DT que aquela encontrada na Fase 2, onde o TDH estimado foi de 9 h, independentemente da configuração do biorreator (Tabela 4.12).

Tabela 4.12. Eficiências médias de remoção de dureza total (DT), sob diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1)

Treatamento	Remoção média (%) *
TDH = 26 h	61,05 a
TDH = 9 h	20,42 b

* As médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Comparando as diferentes configurações do sistema, o BRAM apresentou maior eficiência média de remoção de DT que o BRAC, independentemente das condições operacionais aplicadas (Tabela 4.13).

Tabela 4.13. Eficiências médias de remoção de dureza total (DT), sob as configurações de sistema biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e biorreator anaeróbico a membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1)

Sistema	Remoção média (%) *
BRAM	46,47 a
BRAC	34,99 b

* As médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Os valores médios de concentração encontrados para dureza cálcio (DCa) na alimentação variaram de 237 a 794 mg CaCO₃ l⁻¹ (Tabela 4.11 e Figura 4.13). Comparando estes valores com aqueles reportados para DT, verifica-se tendência de a DT ser devida basicamente aos íons cálcio, o que era esperado devido à adição de carbonato de cálcio (CaCO₃) no processo de formação da folha de papel, como citado anteriormente.

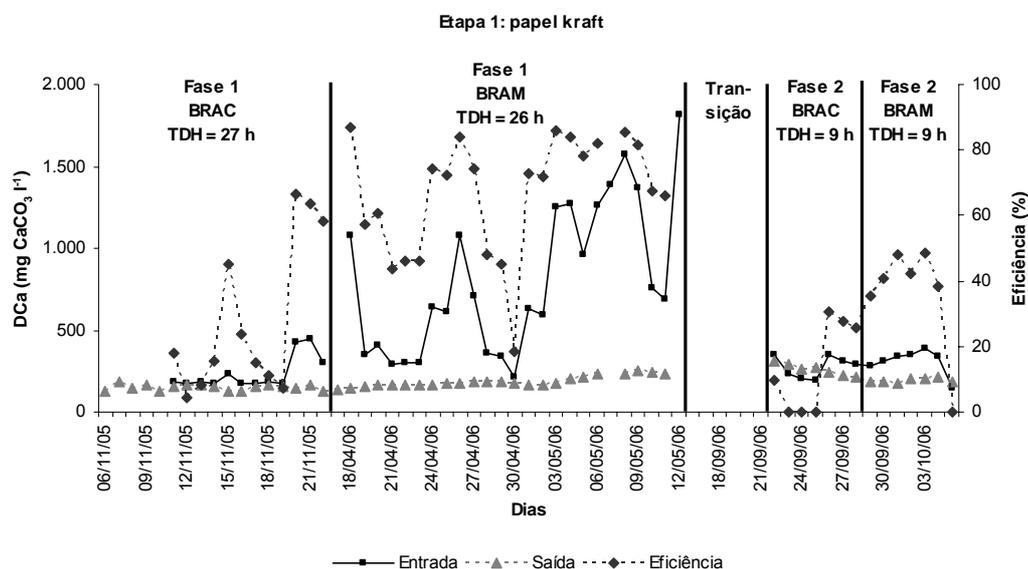


Figura 4.13. Dureza cálcio (DCa) e eficiência de remoção, durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).

A condutividade elétrica (C.E.) representa a capacidade de transmitir a corrente elétrica em função da presença de substâncias dissolvidas, principalmente inorgânicas, que se dissociam em cátions e ânions. Quanto maior a concentração iônica, maior a capacidade em conduzir corrente, maior a condutividade. Os valores médios de concentração encontrados para C.E., na entrada, variaram de 941 a 1.317 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e, na saída, de 1.071 a 1.421 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (Tabela 4.11 e Figura 4.14). O aumento da condutividade está associado, provavelmente, ao processo de mineralização da matéria orgânica, isto é, de biodegradação (cujo objetivo final é a produção de CO₂ independentemente de suas vias e seus intermediários metabólicos) e conseqüente solubilização.

OLIVEIRA (2003) afirma que a condutividade elevada pode ser considerada um fator limitante, levando-se em consideração o processo de fabricação do papel, onde o risco de quebras na folha formada na máquina seria maior do que com a utilização de água fresca no branqueamento.

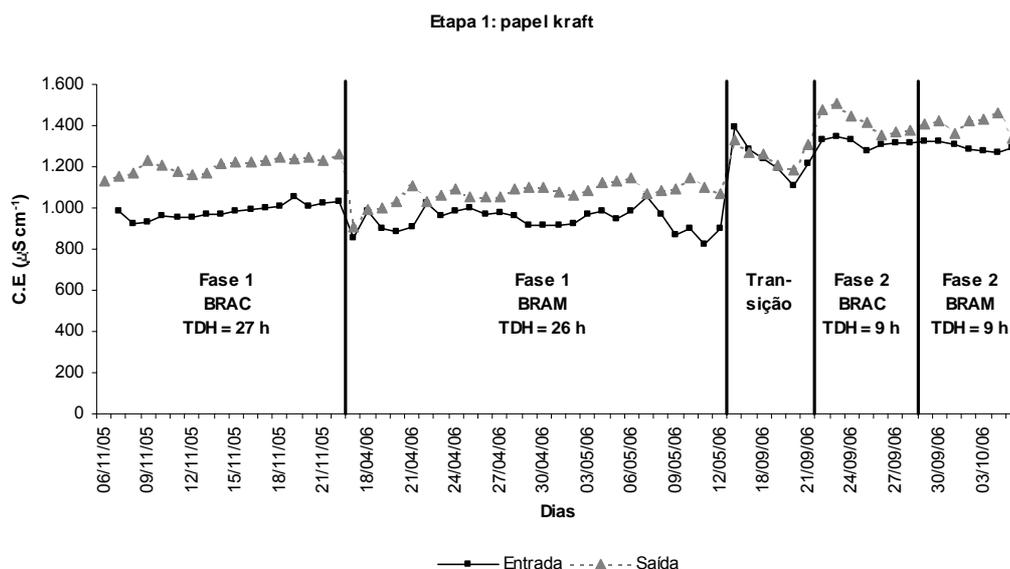


Figura 4.14. Condutividade elétrica (C.E.), durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).

4.2.4. Monitoramento do lodo

Os valores médios encontrados para sólidos suspensos totais (SST) no biorreator anaeróbico (Tabela 4.14) são condizentes com valores de literatura de até 100 kg m^{-3} para SST no leito de lodo (CHERNICHARO e CAMPOS, 1992).

Tabela 4.14. Sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos suspensos voláteis (SSV), relação alimento/microrganismo (A/M) e taxa de utilização do substrato (U), durante as Fases 1 e 2, para o biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1)

Parâmetro	Unidade	Fase 1		Fase 2	
		BRAC	BRAM	BRAC	BRAM
TDH	h	$27,4 \pm 0,3$ ¹	$25,9 \pm 0,7$ ²	$8,5 \pm 0,6$ ⁵	$8,8 \pm 1,0$ ⁵
COV	$\text{kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$	$0,24 \pm 0,07$ ¹	$0,33 \pm 0,12$ ²	$1,36 \pm 0,65$ ⁵	$0,85 \pm 0,12$ ⁵
SST	kg m^{-3}	-	$101,9 \pm 24,7$ ³	$80,9 \pm 25,3$ ⁶	$117,4 \pm 11,5$ ⁶
SSF	kg m^{-3}	-	$68,9 \pm 16,7$ ³	$66,1 \pm 21,0$ ⁶	$95,8 \pm 9,6$ ⁶
SSV	kg m^{-3}	-	$32,8 \pm 8,6$ ³	$14,8 \pm 4,4$ ⁶	$21,6 \pm 1,9$ ⁶
SSV/SST	-	-	$0,32 \pm 0,02$ ³	$0,18 \pm 0,01$ ⁶	$0,18 \pm 0,00$ ⁶
A/M	$\text{g DQO g SSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$	-	$0,028 \pm 0,016$ ⁴	$0,131 \pm 0,061$ ⁷	$0,056 \pm 0,009$ ⁷
U	$\text{g DQO g SSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$	-	$0,026 \pm 0,015$ ⁴	$0,100 \pm 0,052$ ⁷	$0,044 \pm 0,008$ ⁷

¹ (média ± desvio padrão, n = 17)

² (média ± desvio padrão, n = 26)

³ (média ± desvio padrão, n = 33)

⁴ (média ± desvio padrão, n = 11)

⁵ (média ± desvio padrão, n = 14)

⁶ (média ± desvio padrão, n = 21)

⁷ (média ± desvio padrão, n = 7)

O parâmetro sólidos suspensos voláteis (SSV) reflete o conteúdo de sólidos orgânicos, ou seja, de biomassa. O parâmetro sólidos suspensos fixos (SSF), por sua vez, reflete o conteúdo de sólidos inorgânicos, provavelmente pigmentos adicionados no processo de formação da folha de papel. Os maiores valores de concentração para SSF em relação aos SSV (Figura 4.15) podem ser explicados pelo acúmulo de sólidos inorgânicos provenientes da água branca no biorreator, acarretando, conseqüentemente, perda do volume útil do mesmo.

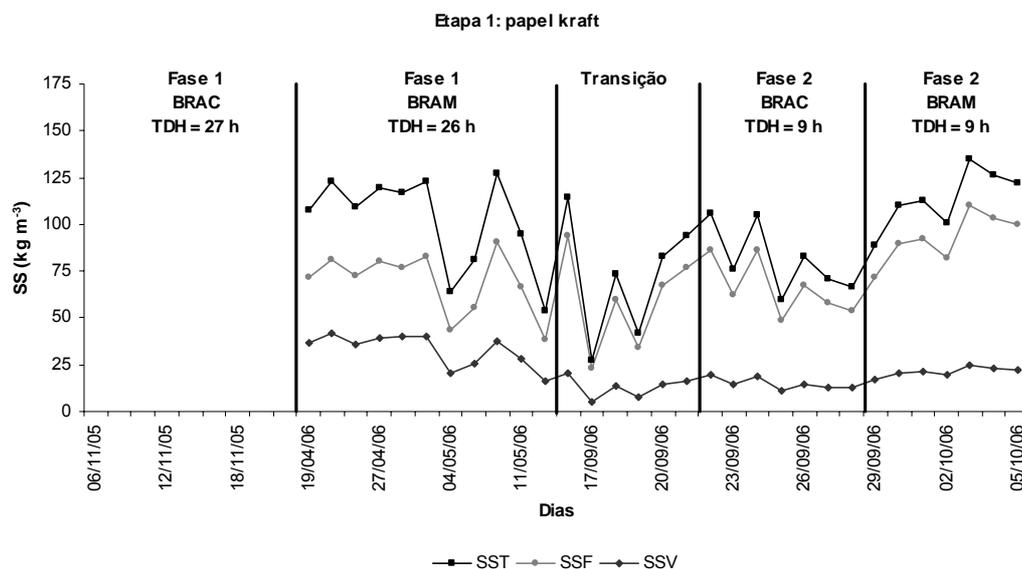


Figura 4.15. Sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) no lodo anaeróbio, durante as Fases 1 e 2 e o período de transição, para o biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1).

Durante o período de monitoramento do biorreator, não foram realizados descartes de lodo em nenhuma das Fases, implicando em uma elevada idade do lodo, conseqüentemente, em maiores remoções da fração orgânica, representada pelos SSV, fazendo com que a relação SSV/SST fosse menor (VON SPERLING, 1997), conforme pode ser verificado pelos resultados apresentados na Tabela 4.14.

Os menores valores encontrados para a relação alimento/ microrganismo (A/M) no BRAM podem ser explicados pela menor concentração de DQO na entrada (Tabela 4.4) e maior concentração de SSV no biorreator (Tabela 4.14) em relação ao BRAC. Estas diferenças na concentração de DQO ocorreram por ser a água branca empregada no experimento um típico efluente da máquina de papel em operação industrial, estando sujeita às oscilações normais do processo de fabricação do papel a partir de celulose kraft branqueada e tendo sido coletada em diferentes datas para os diferentes testes experimentais (Tabela 4.1). Já as diferenças na concentração de SSV ocorreram devido à não realização do descarte de lodo em nenhuma das Fases, possibilitando que os valores médios encontrados para SSV no BRAM fossem superiores àqueles encontrados no BRAC.

No BRAM, os valores médios encontrados para a relação A/M na Fase 1 foram inferiores àqueles encontrados na Fase 2 (Tabela 4.14), indicando a maior eficiência de biodegradação (BEN AIM e SEMMENS, 2002), o que condiz com a maior remoção de DQO relatada na Fase 1 (Tabelas 4.5 e 4.6).

Na Fase 2, os valores médios encontrados para a relação A/M no BRAM foram inferiores àqueles encontrados no BRAC (Tabela 4.14), indicando a maior eficiência de biodegradação do biorreator de membranas, o que novamente condiz com a maior remoção de DQO relatada na Fase 2 (Tabelas 4.5 e 4.6).

Embora a relação A/M tenha sido menor para o BRAM, isto não se refletiu em uma menor produção de lodo como esperado (BEN AIM e SEMMENS, 2002), o que pode ser comprovado pela maior concentração de SSV (Tabela 4.14).

Considerando que os volumes dos biorreatores eram iguais e que o BRAM apresentou maior eficiência de processo, esperar-se-ia uma maior taxa de utilização do substrato (U) para este sistema (VON SPERLING, 2005). Os menores valores encontrados para a U no BRAM podem ser explicados pela menor concentração de DQO na entrada (Tabela 4.4) e maior concentração de SSV no biorreator (Tabela 4.14) em relação ao BRAC.

4.2.5. Reutilização do efluente tratado

As próprias máquinas de papel e de secagem da celulose apresentam-se como opções atrativas para a utilização do efluente tratado em substituição à água fresca industrial.

A seguir, faz-se uma análise crítica dos pontos que normalmente operam com água fresca industrial e que poderiam substituí-la pelo efluente tratado no biorreator anaeróbio seguido pelo decantador ou pelo módulo de membranas.

1) Sistema de fornecimento de água para limpeza: a limpeza e a manutenção das máquinas são um trabalho constante na fábrica e requerem um volume apreciável de água fresca. A substituição da água fresca pelo efluente tratado mostra-se muito adequada para esta finalidade principalmente devido aos baixos valores de turbidez (Tabela 4.4) encontrados no efluente tratado.

2) Chuveiros: o efluente tratado possui menores concentrações de sólidos em suspensão e matéria orgânica (Tabela 4.4), no entanto, possui alta condutividade (Tabela 4.11) e a presença de cálcio pode favorecer o aparecimento de depósitos de cálcio (incrustações), reduzindo a eficiência dos chuveiros.

3) Diluição da polpa na rosca do engrossador: um possível fator limitante seria a presença de sais (alta condutividade) no efluente tratado. Algumas indústrias não aceitam condutividade na polpa acima de $730 \mu\text{S cm}^{-1}$ quando a diluição é feita com água fresca industrial. Conseqüentemente, seria impossível utilizar o efluente tratado para reduzir a condutividade elétrica.

4) Trocadores de calor e refrigeração interna de rolos: um fator limitante seria a elevada dureza (Tabela 4.11) que poderia ocasionar processos incrustantes. Além disso, o elevado teor de sais pode comprometer a estrutura dos equipamentos por meio de processos corrosivos.

5) Rolos de sucção, enroladeira, lubrificação de gaietas, selagem de bombas de vácuo, prensa de colagem, central de lubrificação e central hidráulica: um fator limitante seria a presença de sais que poderia prejudicar a eficiência do sistema de uma forma geral.

4.3. CONCLUSÃO DA ETAPA 1

O biorreator anaeróbio convencional (BRAC) alcançou eficiências de remoção de 66% para demanda química de oxigênio (DQO), 97% para sólidos suspensos totais (SST) e 99% para turbidez, na Fase 1, onde operou com um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 27 h e uma carga orgânica volumétrica (COV) de 0,24 kg DQO m⁻³ d⁻¹. Na Fase 2, operando com um TDH de 9 h e uma COV de 1,36 kg DQO m⁻³ d⁻¹, as eficiências de remoção no BRAC foram de 74% para DQO, 83% para SST e 49% para turbidez.

O biorreator anaeróbio de membranas (BRAM) alcançou eficiências de remoção de 92% para DQO, 99% para SST e 100% para turbidez, na Fase 1, onde operou com um TDH de 26 h e uma COV de 0,33 kg DQO m⁻³ d⁻¹. Na Fase 2, operando com um TDH de 9 h e uma COV de 0,85 kg DQO m⁻³ d⁻¹, as eficiências de remoção no BRAM foram de 79% para DQO, 90% para SST e 92% para turbidez.

Ambas as configurações apresentaram boa remoção de dureza total. Um ligeiro aumento no pH e na condutividade elétrica foi observado. Estes resultados indicam que o BRAM tem vantagens sobre o tratamento anaeróbio convencional na recuperação da água branca tratada, especialmente devido à alta remoção dos sólidos suspensos e ao conteúdo orgânico muito baixo presente no efluente tratado. Entretanto, os altos valores de dureza total e condutividade elétrica no efluente, não removidas pelo processo biológico, podem tornar-se um empecilho para um circuito de água branca completamente fechado.

5. BIORREATOR ANAERÓBIO CONVENCIONAL (BRAC) E BIORREATOR ANAERÓBIO DE MEMBRANAS (BRAM), TRATANDO A ÁGUA BRANCA DA MÁQUINA DE PAPEL PRODUZINDO PAPEL RECICLADO (ETAPA 2)

Resumo. As características e a quantidade de compostos orgânicos biodegradáveis nos efluentes da indústria de papel tornam o tratamento anaeróbico uma alternativa economicamente atrativa. O sucesso dos biorreatores anaeróbios de alta taxa é atribuído à sua capacidade de retenção de biomassa através de uma separação efetiva do tempo de retenção dos sólidos (TRS) do tempo de detenção hidráulica (TDH), permitindo altas cargas e curtos TDH. Membranas de ultrafiltração podem ser convenientemente acopladas a um biorreator anaeróbico, como etapa de separação, para permitir o aumento do TRS e melhorar a eficiência do tratamento. Esta pesquisa comparou a eficiência de tratamento da água branca por um biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e por um biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), utilizando a água branca coletada em uma fábrica de papel reciclado. Na Fase 1, o sistema convencional operou com um TDH de 7 h e uma carga orgânica volumétrica (COV) de $14,8 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$; na Fase 2, com um TDH de 14 h e uma COV de $8,1 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$; e, na Fase 3, com um TDH de 24 h e uma COV de $4,7 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Já o BRAM operou, na Fase 1, com um TDH de 8 h e uma COV de $13,4 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$; na Fase 2, com um TDH de 15 h e uma COV de $8,0 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$; e, na Fase 3, com um TDH de 23 h e uma COV de $4,8 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Ambas as configurações apresentaram baixa eficiência de remoção de demanda química de oxigênio (DQO), turbidez e dureza. Para sólidos suspensos totais (SST), observou-se que o biorreator anaeróbico de membranas (BRAM) apresentou desempenho superior ao do biorreator anaeróbico convencional (BRAC). A baixa eficiência encontrada foi provavelmente devida às altas concentrações de ácidos orgânicos voláteis, as quais podem ter sido tóxicas para a microbiota e inibido o processo de metanogênese. Além disso, os TDH testados podem ter sido baixos e o período de tempo de condução do experimento pode ter sido insuficiente para uma completa adaptação da microbiota à água branca utilizada.

Palavras-chave: *água branca, máquina de papel, papel reciclado, tratamento anaeróbico, membrana de ultrafiltração*

Abstract. The characteristics and the amount of biodegradable organic compounds in paper mill effluents make anaerobic treatment an attractive economic alternative. The high rate anaerobic bioreactor efficiency is due to its capacity to retain the biomass through an effective separation of the solids retention time (SRT) from the hydraulic retention time (HRT), allowing high loads and short HRT. Ultrafiltration membrane can be conveniently coupled with an anaerobic bioreactor as a separation step to allow an increase of the SRT and therefore an improvement of treatment efficiency. This study compared the treatment efficiency of an anaerobic conventional bioreactor (ACBR) and an anaerobic membrane bioreactor (AMBR). The whitewater used in this research was collected from a recycling paper mill (OCC). The conventional system operated, in Phase 1, with a HRT of 7 h and a chemical oxygen demand (COD) load of $14.8 \text{ kg COD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$; in Phase 2, with a HRT of 14 h and a COD load of $8.1 \text{ kg COD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$; and in Phase 3, with a HRT of 24 h and a COD load of $4.7 \text{ kg COD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. The AMBR operated, in Phase 1, with a HRT of 8 h and a COD load of $13.4 \text{ kg COD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$; in Phase 2, with a HRT of 15 h and a COD load of $8.0 \text{ kg COD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$; and in Phase 3, with a HRT of 23 h and a COD load of $4.8 \text{ kg COD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Both configurations showed poor removal for COD, turbidity and total hardness. For total suspended solids, the AMBR showed a better performance than the ACBR. The lower efficiency was probably due to the high amount of volatile organic acids generated, which could be toxic for the microorganisms and inhibited the methanogenesis process. Besides, the HRT tested could be low and the experimental period of time could be not enough for a complete microorganisms adaptation to the whitewater.

Keywords: *whitewater, paper machine, recycled paper, anaerobic treatment, ultrafiltration membrane*

5.1. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi conduzido no Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, MG.

5.1.1. Sistema de tratamento

Foram construídos dois biorreatores anaeróbios com decantadores acoplados (dimensionamento segundo COELHO et al., 2001), confeccionados em escala de bancada. Na concepção com o módulo de membrana de ultrafiltração, este foi introduzido no decantador. O período de coleta de amostras foi dividido em diferentes fases, sendo a Fase 1 caracterizada pelo tempo de detenção hidráulica (TDH) de 7 h, a Fase 2, pelo TDH de 14 h, e a Fase 3, pelo TDH de 23 h, aproximadamente.

Os biorreatores anaeróbios e respectivos decantadores (itens 3 e 4, Figura 5.1) foram confeccionados em policloreto de vinila (PVC), diâmetro nominal de 100 mm e 75 mm, com volume útil de 2.670 ml e 574 ml, respectivamente.



1. Sistema de aquecimento da entrada
2. Bomba peristáltica
3. Biorreator anaeróbio de membranas (BRAM)
4. Biorreator anaeróbio convencional (BRAC)
5. Termômetro digital
6. Termômetro de máxima e mínima
7. Controlador de temperatura
8. Módulo de membrana de ultrafiltração
9. Manômetro
10. Recipiente de coleta do efluente tratado
11. Recipiente de coleta do transbordo

Figura 5.1. Sistema de tratamento biológico.

O aquecimento tanto da entrada, quanto dos biorreatores foi realizado através do uso de aquecedores de aquário com resistência de 100 W (Figura 5.2), cuja temperatura foi controlada por termostato digital, marca Full Gauge®, modelo TIC-17S (item 7, Figura 5.1).

O biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e o biorreator anaeróbio de membranas (BRAM) foram operados em sistema contínuo, sendo alimentados por bomba peristáltica (item 2, Figura 5.1) da marca Masterflex®, modelo EW 07523-70, com capacidade para quatro cabeçotes e fluxo reversível. No

total, foram utilizados três cabeçotes marca Masterflex[®], modelo LC 07518-00: o primeiro e o segundo, para alimentar o BRAM e o BRAC, respectivamente; e o terceiro, para gerar a pressão diferencial através das membranas, criando um vácuo no interior das fibras, produzindo, assim, um fluxo contínuo de filtrado para o interior das mesmas.



A1 e A2. Aquecedores de aquário com resistência de 100 W
P1 e P4. Pontos de coleta de lodo
P2 e P3. Pontos de coleta de amostra
T1 e T2. Termômetros digitais

Figura 5.2. Detalhe dos aquecedores de aquário utilizados no sistema de aquecimento dos biorreatores.

O módulo de membranas ocas submersas de ultrafiltração (Figura 5.3) foi o ZeeWeed-1[®] (ZW-1), unidade de teste de bancada, fabricado e gentilmente cedido pela Zenon Environmental Inc. (Canadá), apresentando diâmetro nominal médio de poro de 0,04 μm (absoluto de 0,1 μm) e área superficial nominal da membrana de 0,047 m^2 . Foram utilizados dois módulos idênticos, que operavam sob fluxo contínuo em turnos de aproximadamente 12 h cada um. A limpeza para desentupimento das membranas foi realizada diariamente, utilizando jato d'água sob alta pressão para a remoção grosseira do biofilme aderido e imersão em solução de hipoclorito de sódio (NaClO) por aproximadamente 12 h, para efetiva limpeza.

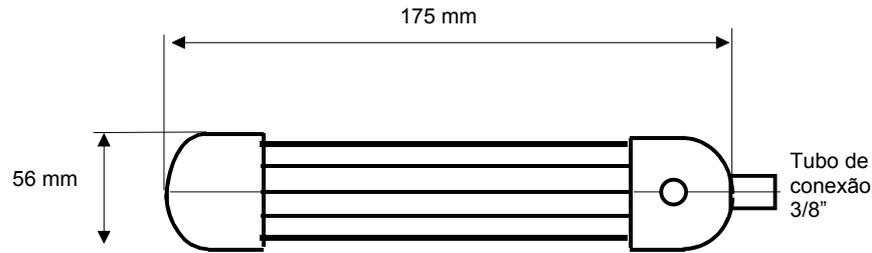


Figura 5.3. Módulo de membrana de ultrafiltração.

5.1.2. Alimentação

Foram utilizadas amostras da água branca gerada pela fábrica de papel reciclado, Klabin S/A, localizada no município de Ponte Nova (MG), que emprega a polpa marrom reciclada como matéria prima. Os procedimentos de coleta na fábrica, transporte e estocagem das amostras em Viçosa foram os mesmos empregados na Etapa 1 deste experimento. Como foi observada a perda das características da amostra, quando armazenada por longo período de tempo, a coleta na fábrica foi realizada quinzenalmente.

Igualmente, foram utilizados os mesmos procedimentos da Etapa 1 no transporte de amostra da câmara fria para o freezer no laboratório, na ambientação para minimizar os efeitos do choque térmico e na filtração para evitar possíveis entupimentos nas mangueiras de silicone.

Na alimentação, foi adicionada diariamente a suplementação de nutrientes com base na demanda química de oxigênio (DQO), sendo a relação DQO:N:P equivalente a 350:5:1 (RINTALA e PUHAKKA, 1994; CHERNICHARO, 1997). O nitrogênio foi adicionado na forma de uréia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) e o fósforo, na forma de mono-amônio fosfato ou MAP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Foi igualmente adicionada uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 6 N tanto na alimentação, quanto nos próprios biorreatores para a correção do pH.

5.1.3. Lodo

Após o término da Etapa 1 do experimento, o biorreator continuou em operação até que os novos biorreatores fossem construídos, quando, então, o lodo foi retirado do interior do biorreator utilizado na Etapa 1 e armazenado para servir de inóculo nos biorreatores da Etapa 2.

5.1.4. Condições operacionais

Durante a Etapa 2, em que se utilizou a água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado, o experimento foi dividido em três fases: Fase 1, caracterizada pelo tempo de detenção hidráulica (TDH) de 6,9 e 7,6 h e pela carga orgânica volumétrica (COV) de 15,1 e 13,6 kg DQO m⁻³ d⁻¹; Fase 2, caracterizada pelo TDH de 14,0 e 14,6 h e pela COV de 8,1 e 8,0 kg DQO m⁻³ d⁻¹; e Fase 3, caracterizada pelo TDH de 23,9 e 23,4 h e pela COV de 4,7 e 4,8 kg DQO m⁻³ d⁻¹, para o BRAC e para o BRAM, respectivamente (Tabela 5.1).

Durante o período de transição entre as fases, diminuiu-se a vazão de entrada paulatinamente (aproximadamente, 20%) a cada período de 24 h.

Tabela 5.1. Período, temperatura, vazão, tempo de detenção hidráulica (TDH), carga hidráulica volumétrica (CHV) e carga orgânica volumétrica (COV) do sistema de tratamento, durante as Fases 1, 2 e 3, para o biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2)

Parâmetro	Unidade	Fase 1 ¹		Fase 2 ²		Fase 3 ³	
		BRAC	BRAM	BRAC	BRAM	BRAC	BRAM
Período		24/12/06 a 07/01/07		12/02 a 23/02/07		26/03 a 09/04/07	
Temperatura Entrada	°C	35,1 ± 0,3		35,4 ± 0,4		35,6 ± 0,6	
Biorreator	°C	34,9 ± 2,1	35,5 ± 2,1	39,3 ± 2,3	37,4 ± 1,8	35,1 ± 3,3	35,2 ± 2,7
Vazão	ml min ⁻¹ m ³ d ⁻¹	6,52 ± 0,59 0,00939 ± 0,00085	5,87 ± 0,50 0,00845 ± 0,00073	3,19 ± 0,20 0,00459 ± 0,00029	3,14 ± 0,53 0,00452 ± 0,00076	1,86 ± 0,06 0,00268 ± 0,00009	1,90 ± 0,06 0,00274 ± 0,00009
TDH	h d	6,9 ± 0,6 0,29 ± 0,03	7,6 ± 0,7 0,32 ± 0,03	14,0 ± 0,9 0,58 ± 0,04	14,6 ± 2,5 0,61 ± 0,11	23,9 ± 0,8 1,00 ± 0,03	23,4 ± 0,7 0,98 ± 0,03
CHV	m ³ m ⁻³ d ⁻¹	3,52 ± 0,32	3,16 ± 0,27	1,72 ± 0,11	1,69 ± 0,29	1,00 ± 0,03	1,03 ± 0,03
COV	kg DQO m ⁻³ d ⁻¹	15,1 ± 1,7	13,6 ± 1,6	8,1 ± 0,6	8,0 ± 1,3	4,7 ± 0,1	4,8 ± 0,2

¹ (média ± desvio padrão, n = 14)

² (média ± desvio padrão, n = 12)

³ (média ± desvio padrão, n = 15)

5.1.5. Análises físico-químicas

As análises físico-químicas da entrada (ponto de coleta da amostra: item 1, Figura 5.1), da saída (ponto de coleta da amostra: item 10, Figura 5.1) e do lodo (pontos de coleta da amostra: P1 e P4, Figura 5.2) foram realizadas no Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, MG, sendo os métodos utilizados já apresentados na Tabela 4.2, da Etapa 1. Durante a Etapa 2, não foi realizada a análise de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e incluiu-se a análise de cor real (Tabela 5.2). As análises de pH, de condutividade elétrica (C.E.) e de demanda química de oxigênio (DQO) passaram a ser realizadas em novos equipamentos (Tabela 5.2). No lodo, apenas a análise física série de sólidos foi realizada.

As amostras utilizadas nas análises físico-químicas foram amostras compostas, havendo uma única coleta por dia, durante as diferentes fases. Os procedimentos de preservação das amostras foram os mesmos empregados durante a Etapa 1 do experimento.

A análise de DQO solúvel bem como de sólidos suspensos foram realizadas utilizando-se membrana de fibra de vidro, com porosidade de 1,6 μm e 47 mm de diâmetro, marca Schleicher & Schuell, código GF-50A. Já as análises de cor real foram realizadas utilizando-se membrana de éster de celulose, com porosidade de 0,45 μm e 47 mm de diâmetro, marca Schleicher & Schuell, código ME-25.

Tabela 5.2. Análises físico-químicas da entrada e da saída (consultar, igualmente, a Tabela 4.2)

Parâmetro	Método	Referência
pH	Método 4500, leitura direta em pHmetro, marca WTW, modelo ph315i	"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA, AWWA, WEF, 1998)
Condutividade elétrica (C.E.)	Método 2510, leitura direta em condutivímetro, marca Digimed, modelo DM-3P	"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA, AWWA, WEF, 1998)
Cor real	Método H. 5, leitura em espectrofotômetro, marca Hach, modelo DR 2800	"CPPA Standard Testing Methods"
Demanda química de oxigênio (DQO)	Método 5220 D (método colorimétrico de refluxo fechado), digestão em termorreator, marca Hach, modelo DRB 200, leitura em espectrofotômetro, marca Hach, modelo DR 2800	"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA, AWWA, WEF, 1998)

5.1.6. Equações utilizadas

As equações utilizadas foram as mesmas apresentadas na Etapa 1, sendo estas: tempo de detenção hidráulica (TDH) (item 4.1.6.1), carga hidráulica volumétrica (CHV) e carga orgânica volumétrica (COV) (item 4.1.6.2) e taxa alimento/microrganismo (A/M) e taxa de utilização do substrato (U) (item 4.1.6.3).

5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Embora o sistema de tratamento biológico tenha sido operado, ininterruptamente, por 134 dias consecutivos, o período de coleta de amostras para análises laboratoriais compreendeu 14 dias durante a Fase 1, 12 dias durante a Fase 2 e 15 dias durante a Fase 3, para ambas as concepções de sistema de tratamento. Assim sendo, foram representados graficamente apenas os períodos em que o monitoramento foi efetuado, para melhor visualização dos dados obtidos. Na Etapa 2, procurou-se explorar o fato de a digestão anaeróbia ser adequada para efluentes industriais com alta carga orgânica, tratando-se a água branca gerada pelo processo de fabricação de papel reciclado.

5.2.1. Condições operacionais

A temperatura da entrada permaneceu em torno de 35°C durante as diferentes fases enquanto a temperatura média do biorreator apresentou valores relativamente próximos (34,9 a 39,3°C, Tabela 5.1), caracterizando temperaturas na faixa mesofílica (BAILEY e OLLIS, 1986; TCHOBANOGLOUS e BURTON, 1991; PELCZAR JR et al., 1996; VAN LIER et al., 1996; DIAS, 2003; MADIGAN et al., 2004).

A literatura recomenda diferentes faixas para TDH variando de 6 a 16 h, para temperaturas médias próximas a 20°C (CHERNICHARO e CAMPOS, 1992; CHERNICHARO et al., 1999a), ou de 4 a 12 h, para reatores UASB (TCHOBANOGLOUS e BURTON, 1991). Pela Tabela 5.1, verifica-se que os valores médios para TDH na Fase 1, 6,9 h no BRAC e 7,6 h no BRAM, atendem às faixas mencionadas enquanto os valores na Fase 2, 14,0 h no BRAC e 14,6 h no BRAM, atendem apenas a uma das faixas citadas. Os valores médios para TDH na Fase 3, 23,9 h no BRAC e 23,4 h no BRAM, estão acima das faixas recomendadas pois se procurava melhorar a eficiência dos biorreatores levando-se em consideração o lento crescimento da população anaeróbia.

O TDH inicial de 7 h foi estimado a partir da Fase 2, na Etapa 1 deste experimento, por possibilitar a verificação efetiva das diferenças no desempenho dos biorreatores. Entretanto, devido à mudança das características da água branca a ser tratada, verificou-se que a melhor estratégia teria sido iniciar a Fase 1 com o TDH de 24 h, reduzindo-se em seqüência de acordo com a adaptação do sistema.

Os valores médios para CHV, na Fase 1, de 3,52 e 3,16 m³ m⁻³ d⁻¹, no BRAC e no BRAM, respectivamente (Tabela 5.1), obedecem ao valor máximo recomendado de 5 m³ m⁻³ d⁻¹ (CHERNICHARO e CAMPOS, 1992; CHERNICHARO et al., 1999a). Nas Fases 2 e 3 subseqüentes, estes valores diminuíram para 1,72 e 1,69 m³ m⁻³ d⁻¹ e 1,00 e 1,03 m³ m⁻³ d⁻¹, no BRAC e no BRAM, respectivamente, devido ao incremento do TDH.

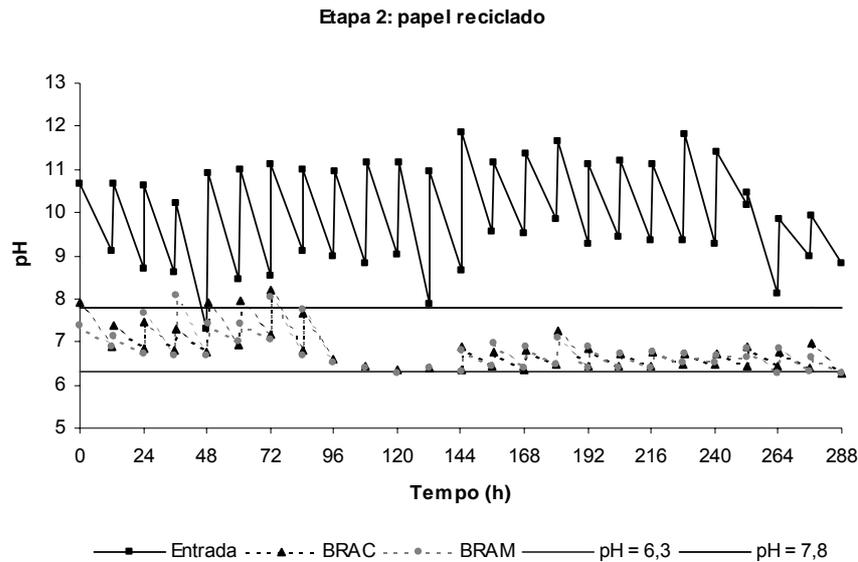
Os valores médios para COV, na Fase 1, de 15,1 e 13,6 kg DQO m⁻³ d⁻¹; na Fase 2, de 8,1 e 8,0 kg DQO m⁻³ d⁻¹; e, na Fase 3, de 4,7 e 4,8 kg DQO m⁻³ d⁻¹, no BRAC e no BRAM, respectivamente (Tabela 5.1), obedecem às faixas recomendadas de 5 a 15 kg DQO m⁻³ d⁻¹ (HABETS e DRIESSEN, 2006), 4 a 12 kg DQO m⁻³ d⁻¹ (CHERNICHARO e CAMPOS, 1992) e do valor máximo inferior a 15 kg DQO m⁻³ d⁻¹ (CHERNICHARO et al., 1999a).

5.2.2. Monitoramento da estabilidade

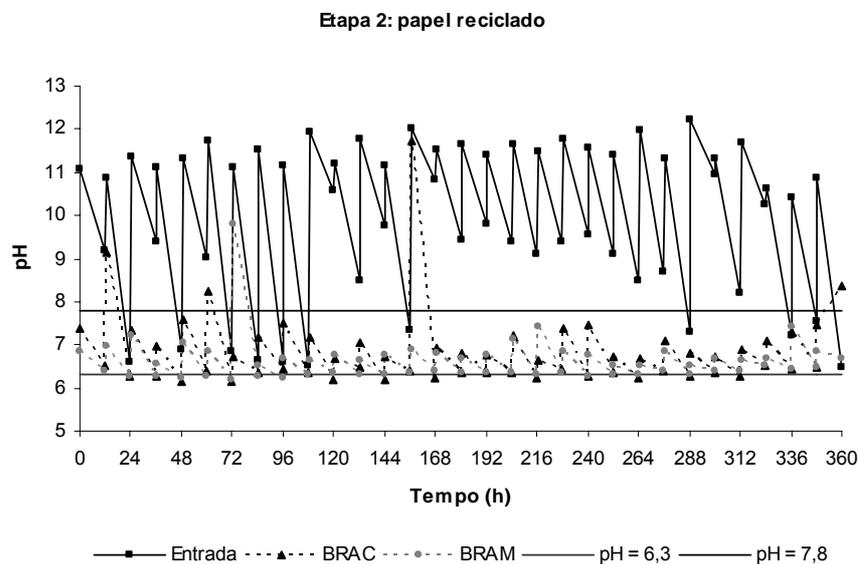
O efluente da máquina de papel reciclado possui característica ácida, portanto, durante a Etapa 2, foi necessária a adição de hidróxido de sódio duas vezes ao dia para a correção do pH da entrada (GUNNERSON e STUCKEY, 1986; CHERNICHARO, 1997), bem como o descarte do volume não utilizado pelo sistema. Contudo, tais medidas não se mostraram eficientes para evitar o decréscimo do pH durante o período de, aproximadamente, 12 h de aplicação e, assim, o pH da entrada oscilou, na Fase 1, entre o mínimo de 5,08 e máximo de 11,63, com valor médio de 8,05; na Fase 2, entre o mínimo de 7,31 e máximo de 11,87, com valor médio de 9,96; e na Fase 3, entre o mínimo de 6,46 e máximo de 12,21, com valor médio de 9,96 (Figuras 5.4 a e b).

Nos biorreatores, o pH do BRAC oscilou, na Fase 2, entre o mínimo de 6,27 e máximo de 8,21, com valor médio de 6,85; e na Fase 3, entre o mínimo de 6,13 e máximo de 11,71, com valor médio de 6,86, enquanto o pH do BRAM oscilou, na Fase 2, entre o mínimo de 6,28 e máximo de 8,08, com valor médio de 6,80; e na Fase 3, entre o mínimo de 6,20 e máximo de 9,81, com valor médio de 6,63 (Figuras 5.4 a e b). Assim, as medidas para diminuir os efeitos adversos do decréscimo do pH na entrada e dentro dos próprios biorreatores mostraram-se eficientes em evitar oscilações mais abruptas no pH interno do BRAC e do BRAM, permanecendo dentro das faixas recomendadas pela literatura (TCHOBANOGLOUS e BURTON, 1991; VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997), cujo limite inferior varia de 6,3 a 6,6 e limite superior, de 7,4 a 7,8.

Em investigação preliminar sobre possíveis inibidores presentes na água branca do processo de fabricação de papel reciclado, constatou-se baixos valores para concentração de metais pesados como: 3,40 mg l⁻¹ para Fe; 27,0 mg l⁻¹ para K; 430,0 mg l⁻¹ para Na; 2,97 mg l⁻¹ para Al; 0,36 mg l⁻¹ para Cu e 0,31 mg l⁻¹ para Mn.



(a) Fase 2



(b) Fase 3

Figura 5.4. pH, durante as Fases 2 e 3, na entrada, no biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e no biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).

Os valores de pH encontrados no presente trabalho variaram de 7,86 a 10,83 na entrada e de 6,07 a 8,12 na saída (Tabela 5.3 e Figura 5.5). Estes valores encontram-se tanto abaixo do limite inferior (6,3 a 6,6), quanto acima do limite superior (7,4 a 7,8), das faixas recomendadas pela literatura (TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991; VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997), podendo estar influenciados pela perda de dióxido de carbono para a atmosfera durante o período de coleta das amostras, pois os recipientes destinados a esta função permaneceram à temperatura ambiente, no laboratório, por um período de 24 h de operação do sistema de tratamento.

Tabela 5.3. pH, ácidos orgânicos voláteis (AOV), alcalinidade total (AT) e alcalinidade bicarbonato (AB), durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2)

Parâmetro	Unidade	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
		BRAC	BRAM	BRAC	BRAM	BRAC	BRAM
TDH	h	6,9 ± 0,6 ¹	7,6 ± 0,7 ¹	14,0 ± 0,9 ³	14,6 ± 2,5 ³	23,9 ± 0,8 ⁶	23,4 ± 0,7 ⁶
COV	kg DQO m ³ d ⁻¹	15,1 ± 1,7 ¹	13,6 ± 1,6 ¹	8,1 ± 0,6 ³	8,0 ± 1,3 ³	4,7 ± 0,2 ⁶	4,8 ± 0,2 ⁶
Entrada							
pH		7,86 ± 1,32 ²		10,15 ± 0,32 ⁴		10,83 ± 0,37 ⁷	
AOV	mg HAc l ⁻¹	910 ± 251 ¹		1.396 ± 246 ⁵		640 ± 53 ⁸	
AT	mg CaCO ₃ l ⁻¹	531 ± 167 ¹		1.088 ± 175 ⁵		653 ± 107 ⁸	
AB	mg CaCO ₃ l ⁻¹	108 ± 129 ¹		390 ± 150 ⁵		333 ± 83 ⁸	
Saída							
pH		6,07 ± 0,70 ²	6,10 ± 0,89 ²	7,96 ± 0,19 ⁴	8,02 ± 0,27 ⁴	7,74 ± 0,33 ⁷	8,12 ± 0,17 ⁷
AOV	mg HAc l ⁻¹	1.662 ± 109 ¹	1.598 ± 97 ¹	2.356 ± 240 ⁵	2.157 ± 193 ⁵	1.871 ± 88 ⁸	1.808 ± 51 ⁸
AT	mg CaCO ₃ l ⁻¹	818 ± 106 ¹	725 ± 105 ¹	1.824 ± 175 ⁵	1.735 ± 202 ⁵	1.432 ± 99 ⁸	1.482 ± 64 ⁸
AB	mg CaCO ₃ l ⁻¹	42 ± 64 ¹	19 ± 32 ¹	646 ± 192 ⁵	656 ± 212 ⁵	496 ± 72 ⁸	578 ± 52 ⁸

¹ (média ± desvio padrão, n = 14) ⁵ (média ± desvio padrão, n = 24)
² (média ± desvio padrão, n = 42) ⁶ (média ± desvio padrão, n = 15)
³ (média ± desvio padrão, n = 12) ⁷ (média ± desvio padrão, n = 45)
⁴ (média ± desvio padrão, n = 36) ⁸ (média ± desvio padrão, n = 30)

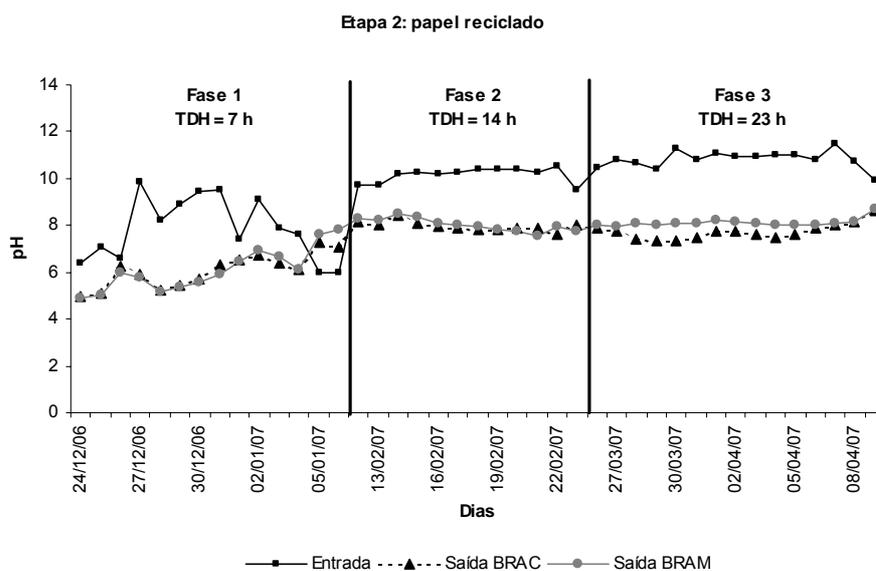


Figura 5.5. pH, durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).

Os valores médios de concentração encontrados para ácidos orgânicos voláteis (AOV) na alimentação variaram de 640 a 1.396 mg HAc l⁻¹ (Tabela 5.3 e Figura 5.6), situando-se acima do valor < 250 mg l⁻¹ (TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991) e abaixo do valor < 2.000 mg l⁻¹ (LEE, 1993). Nos efluentes tratados, as concentrações médias de AOV variaram de 1.662 a 2.356 mg HAc l⁻¹, no BRAC, e de 1.598 a 2.157 mg HAc l⁻¹, no BRAM (Tabela 5.3 e Figura 5.6).

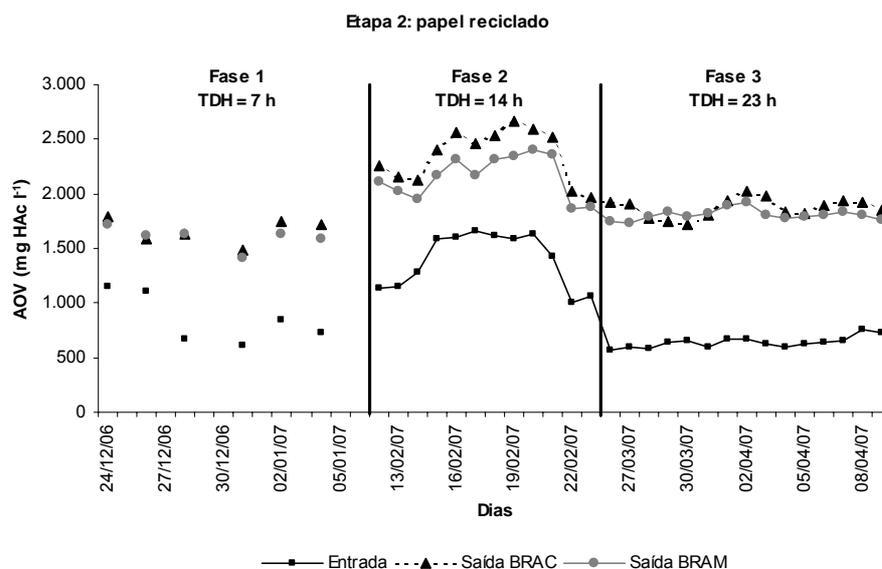


Figura 5.6. Ácidos orgânicos voláteis (AOV), durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).

Se a atividade das Archaea metanogênicas diminuir devido a condições ambientais desfavoráveis, elas não utilizarão os AOV na mesma proporção em que estes são produzidos pelas bactérias formadoras de ácido. Isto resultará em um crescimento de AOV livres e na destruição do potencial de tamponamento do sistema com uma subsequente diminuição do pH (BABUNA et al., 1998). Na Etapa 2, houve suplementação da alcalinidade com a adição de hidróxido de sódio (NaOH) 6 N, por ter sido observado que os valores de pH decresciam ao longo do tempo na entrada do sistema e que os biorreatores apresentaram um valor médio de pH abaixo de 7,0 (Figura 5.4). Acredita-se, assim, que o acúmulo de AOV não tenha causado a diminuição acentuada no pH dos biorreatores.

Os valores médios de concentração encontrados para alcalinidade total (AT) na alimentação variaram de 531 a 1.088 mg CaCO₃ l⁻¹ (Tabela 5.3 e Figura 5.7), situando-se, freqüentemente, abaixo da faixa de 1.000 a 5.000 mg l⁻¹ (TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991) e de 1.000 a 1.500 mg l⁻¹ (LEE, 1993). Deve-se ressaltar que esta alcalinidade é resultado da suplementação com hidróxido de sódio.

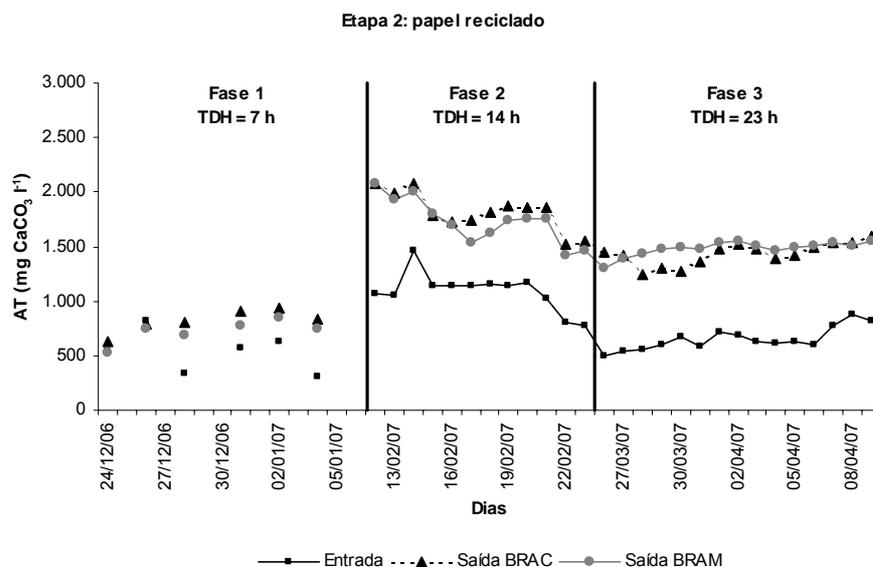


Figura 5.7. Alcalinidade total (AT), durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).

Os valores médios de concentração encontrados para alcalinidade bicarbonato (AB) na alimentação variaram de 108 a 390 mg CaCO₃ l⁻¹ (Tabela 5.3 e Figura 5.8). Comparando estes valores com aqueles reportados para AT, percebe-se a pequena contribuição da AB para a alcalinidade total. A relação AB/AAV (alcalinidade devido a ácidos voláteis) apresentou o valor médio de 0,62, na Fase 1; 0,58, na Fase 2; e 1,03, na Fase 3. De acordo com Ripley et al. (1986), citado por CHERNICHARO (1997), valores de AB/AAV superiores a 0,3 indicam a ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia.

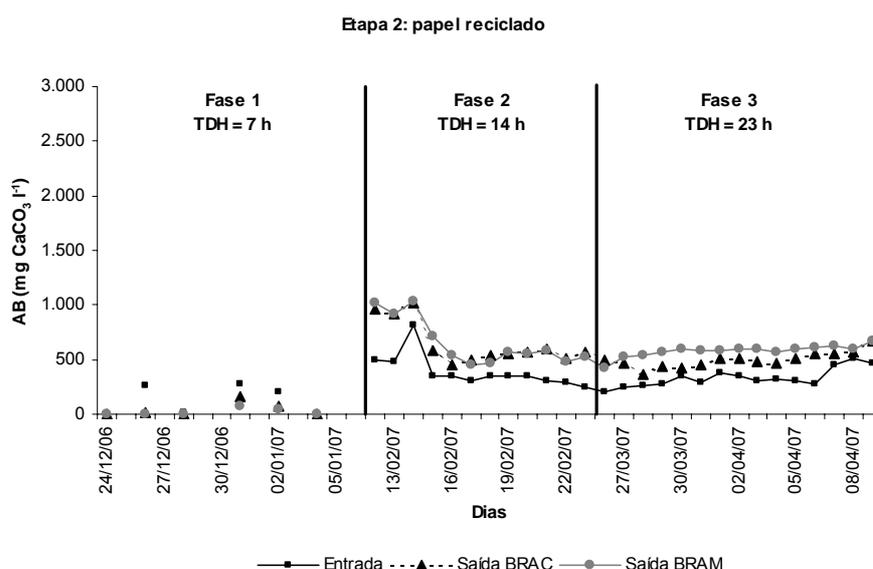


Figura 5.8. Alcalinidade bicarbonato (AB), durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).

5.2.3. Monitoramento da eficiência

O efluente da máquina de papel utilizado na Etapa 2 da pesquisa possuía uma concentração média de DQO_{bruta} variando de 4.260 a 4.717 mg l⁻¹ e de DQO_{solúvel}, de 3.865 a 4.258 mg l⁻¹ (Tabela 5.4 e Figuras 5.9 e 5.10), valores típicos de efluentes de máquinas de papel que utilizam fibras não virgens na produção de papel reciclado. Entretanto, embora este efluente seja altamente biodegradável, os biorreatores anaeróbios apresentaram uma baixa eficiência de remoção da DQO.

As maiores remoções médias atingidas durante o experimento foram 21% no BRAC e 32% no BRAM, ambos durante a Fase 2, onde se registraram igualmente os maiores valores para a concentração média de DQO bruta na entrada. A mesma consideração pode ser feita para a DQO solúvel, onde as maiores remoções médias foram 18% no BRAC e 26% no BRAM, igualmente durante a Fase 2. Esta baixa eficiência de remoção indica que a etapa final do processo de digestão anaeróbia, ou seja, a metanogênese, não foi plenamente alcançada.

Uma possível explicação para a baixa eficiência de remoção encontrada são as altas concentrações de AOV (Tabela 5.3 e Figura 5.6), as quais podem ter sido tóxicas para as Archaea.

Tabela 5.4. Demanda química de oxigênio (DQO), bruta e solúvel, sólidos suspensos totais (SST) e turbidez, durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2)

Parâmetro	Unidade	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
		BRAC	BRAM	BRAC	BRAM	BRAC	BRAM
TDH	h	6,9 ± 0,6 ¹	7,6 ± 0,7 ¹	14,0 ± 0,9 ⁴	14,6 ± 2,5 ⁴	23,9 ± 0,8 ⁷	23,4 ± 0,7 ⁷
COV	kg DQO m ⁻³ d ⁻¹	15,1 ± 1,7 ¹	13,6 ± 1,6 ¹	8,1 ± 0,6 ⁴	8,0 ± 1,3 ⁴	4,7 ± 0,2 ⁷	4,8 ± 0,2 ⁷
Entrada							
DQO _{bruta}	mg l ⁻¹	4.260 ± 226 ²		4.717 ± 160 ⁵		4.671 ± 72 ⁸	
DQO _{solúvel}	mg l ⁻¹	3.865 ± 226 ²		4.258 ± 235 ⁵		4.110 ± 95 ⁸	
SST	mg l ⁻¹	690 ± 160 ³		844 ± 221 ⁶		634 ± 104 ⁹	
Turbidez	UNT	403 ± 47 ²		401 ± 190 ⁵		380 ± 91 ⁸	
Saída							
DQO _{bruta}	mg l ⁻¹	3.730 ± 226 ²	3.121 ± 202 ²	3.727 ± 94 ⁵	3.196 ± 137 ⁵	3.767 ± 101 ⁸	3.207 ± 80 ⁸
DQO _{solúvel}	mg l ⁻¹	3.398 ± 181 ²	3.102 ± 220 ²	3.485 ± 99 ⁵	3.153 ± 142 ⁵	3.468 ± 90 ⁸	3.175 ± 82 ⁸
SST	mg l ⁻¹	346 ± 61 ³	39 ± 15 ³	260 ± 54 ⁶	20 ± 16 ⁶	255 ± 34 ⁹	15 ± 4 ⁹
Turbidez	UNT	622 ± 137 ²	316 ± 276 ²	529 ± 218 ⁵	299 ± 242 ⁵	455 ± 84 ⁸	146 ± 164 ⁸

¹ (média ± desvio padrão, n = 14)

² (média ± desvio padrão, n = 42)

³ (média ± desvio padrão, n = 28)

⁴ (média ± desvio padrão, n = 12)

⁵ (média ± desvio padrão, n = 36)

⁶ (média ± desvio padrão, n = 24)

⁷ (média ± desvio padrão, n = 15)

⁸ (média ± desvio padrão, n = 45)

⁹ (média ± desvio padrão, n = 30)

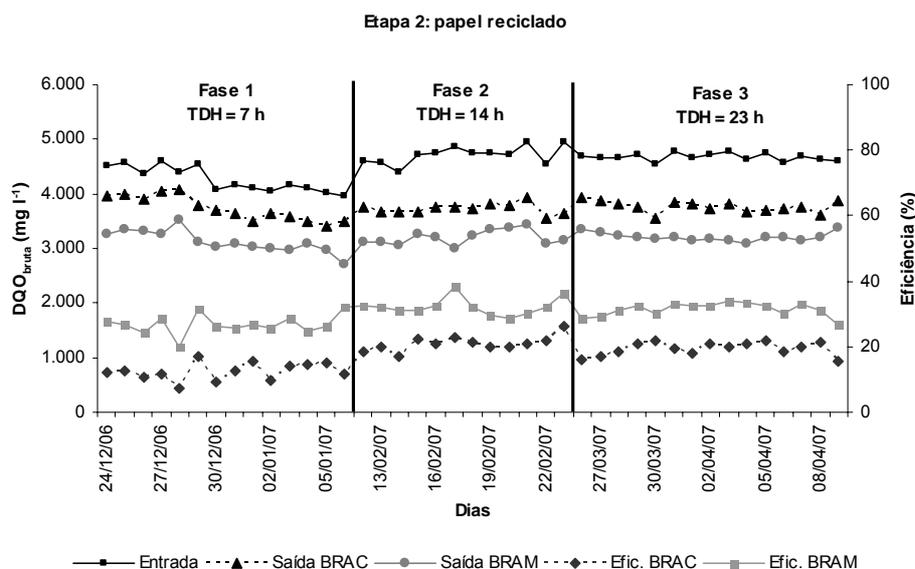


Figura 5.9. Demanda química de oxigênio bruta (DQO_{bruta}) e eficiência de remoção, durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).

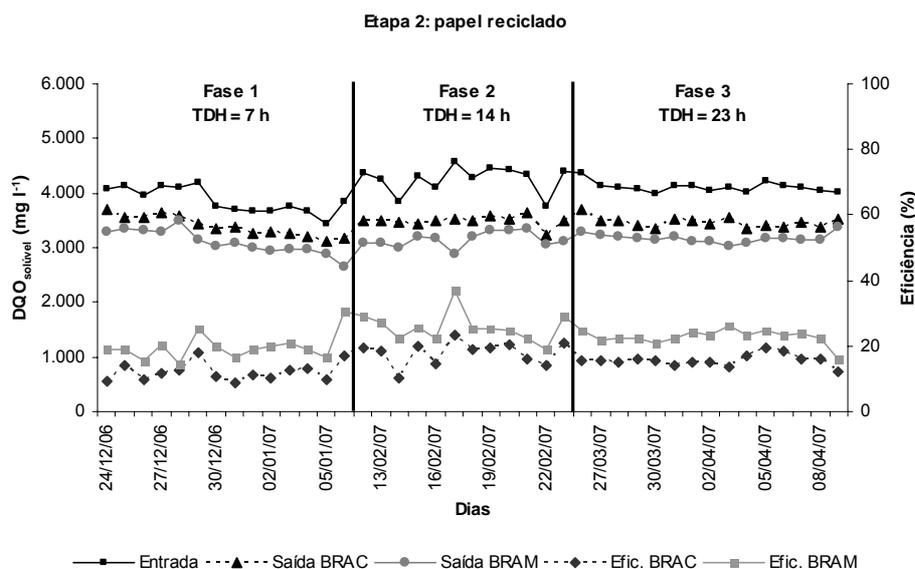


Figura 5.10. Demanda química de oxigênio solúvel ($DQO_{solúvel}$) e eficiência de remoção, durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).

Para o parâmetro DQO, não houve interação significativa entre os tratamentos, representados pelos diferentes TDH estimados, e as configurações do sistema. Assim, as condições operacionais dos biorreatores, nas Fases 2 (TDH estimado de 14 h) e 3 (TDH estimado de 23 h), não apresentaram diferenças em relação à eficiência média de remoção de DQO, independentemente da configuração do biorreator (Tabela 5.5). A Fase 1, onde o TDH estimado foi de 7 h, apresentou a menor eficiência de remoção, representando a condição operacional menos indicada para ambas as configurações dos biorreatores.

Tabela 5.5. Eficiências médias de remoção de demanda química de oxigênio (DQO), sob diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2)

Tratamento	Remoção média (%) *
TDH = 14 h	26,58 a
TDH = 23 h	25,34 a
TDH = 7 h	19,59 b

* As médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Comparando as diferentes configurações do sistema, o BRAM apresentou maior eficiência média de remoção de DQO que o BRAC, independentemente das condições operacionais aplicadas (Tabela 5.6).

Tabela 5.6. Eficiências médias de remoção de demanda química de oxigênio (DQO), sob as configurações de sistema biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2)

Sistema	Remoção média (%) *
BRAM	30,09 a
BRAC	17,58 b

* As médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Os valores médios de concentração encontrados para sólidos suspensos totais (SST), na alimentação, variaram de 634 a 844 mg l⁻¹ (Tabela 5.4 e Figura 5.11). Nos efluentes tratados, as concentrações médias de SST variaram de 255 a 346 mg l⁻¹, no BRAC, e de 15 a 39 mg l⁻¹, no BRAM (Tabela 5.4 e Figura 5.11), contrariando a expectativa de que estes valores seriam próximos a zero nesta última configuração.

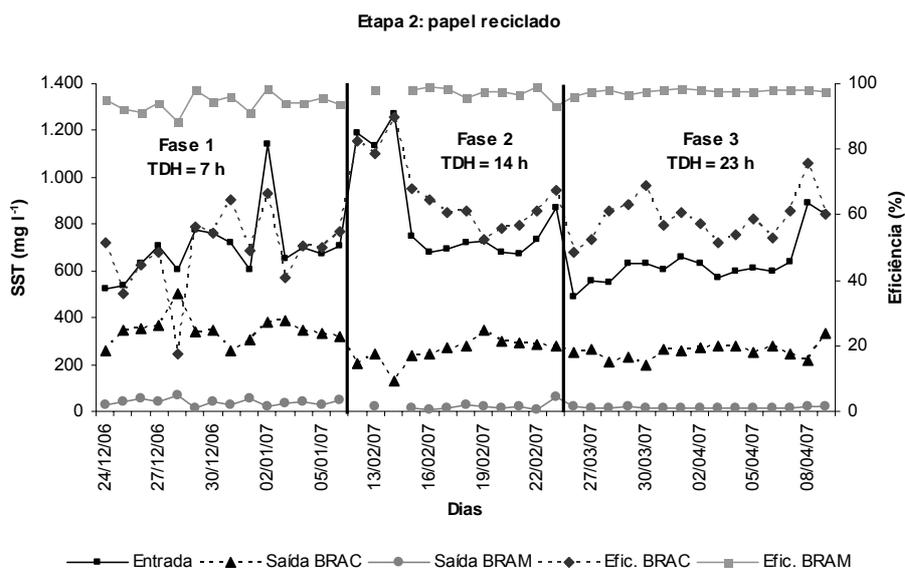


Figura 5.11. Sólidos suspensos totais (SST) e eficiência de remoção, durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).

Para o parâmetro SST, houve interação significativa entre os tratamentos, representados pelos diferentes TDH estimados, e as configurações do sistema. Assim, as remoções médias variaram, no BRAC, em 49%, 67% e 59% e, no BRAM, em 94%, 97% e 98%, nas Fases 1, 2 e 3, respectivamente, comprovando o papel primário da membrana em um biorreator de membranas em fornecer uma barreira contra os sólidos suspensos (WEN et al., 1999; CHANG e FANE, 2002; FUCHS et al., 2003).

Fixando-se as condições operacionais dos biorreatores, em todas as Fases, a configuração BRAM apresentou eficiência média de remoção de SST superior àquela do BRAC (Tabela 5.7).

Tabela 5.7. Eficiências médias de remoção de sólidos suspensos totais (SST), no biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e no biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), sob diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2)

Tratamento	Sistema	Remoção média (%) *
TDH = 23 h	BRAM	97,61 a
	BRAC	58,93 b
TDH = 14 h	BRAM	97,32 a
	BRAC	66,59 b
TDH = 7 h	BRAM	94,04 a
	BRAC	48,90 b

* As médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Fixando-se as diferentes configurações do sistema, para o BRAM, o desempenho não foi afetado pelas condições operacionais. Já para o BRAC, o desempenho não apresentou diferença entre as Fases 2 (TDH estimado de 14 h) e 3 (TDH estimado de 23 h) e o pior desempenho observado foi durante a Fase 1 (TDH estimado de 7 h) (Tabela 5.8).

Tabela 5.8. Eficiências médias de remoção de sólidos suspensos totais (SST), nos diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, sob as configurações de sistema biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e no biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2)

Sistema	Tratamento	Remoção média (%) *
BRAM	TDH = 23 h	97,61 a
	TDH = 14 h	97,32 a A
	TDH = 7 h	94,04 a A
BRAC	TDH = 14 h	66,59 a
	TDH = 23 h	58,93 a A
	TDH = 7 h	48,90 b B

* As médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Para o parâmetro turbidez (Tabela 5.4 e Figuras 5.12 e 5.13), os valores de remoção encontrados mostraram-se baixos, tendo sido observado o desenvolvimento de turbidez no efluente tratado do BRAM. Deve-se ressaltar que esta turbidez apareceu após a filtração com a membrana, devido à re-precipitação de algum composto, provavelmente, à base de cálcio. A amostra coletada para análise era uma amostra composta representativa de 24 h de operação do sistema. Durante este período, observou-se a formação de um filme esbranquiçado no interior das mangueiras de silicone que conduziam o tratado do módulo de membrana até o recipiente de coleta, onde este filme também se formou.

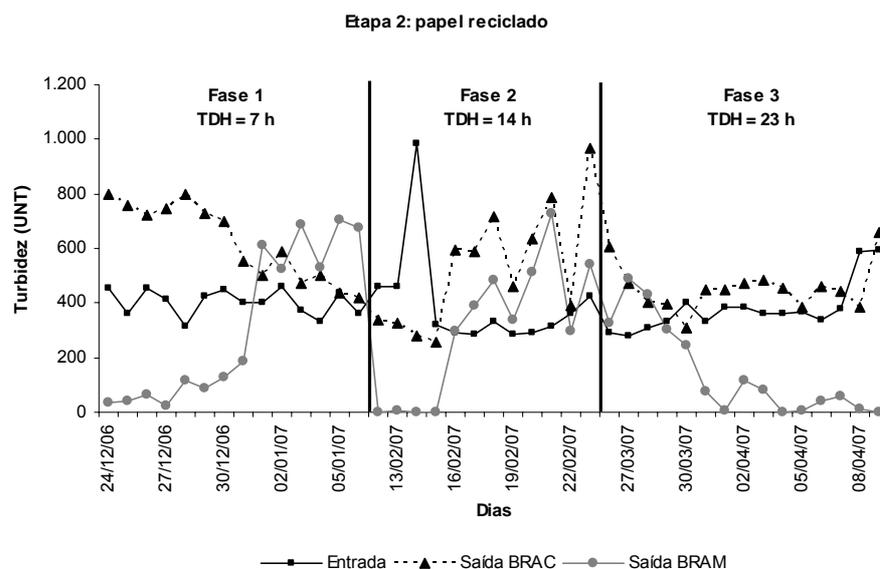


Figura 5.12. Turbidez, durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).

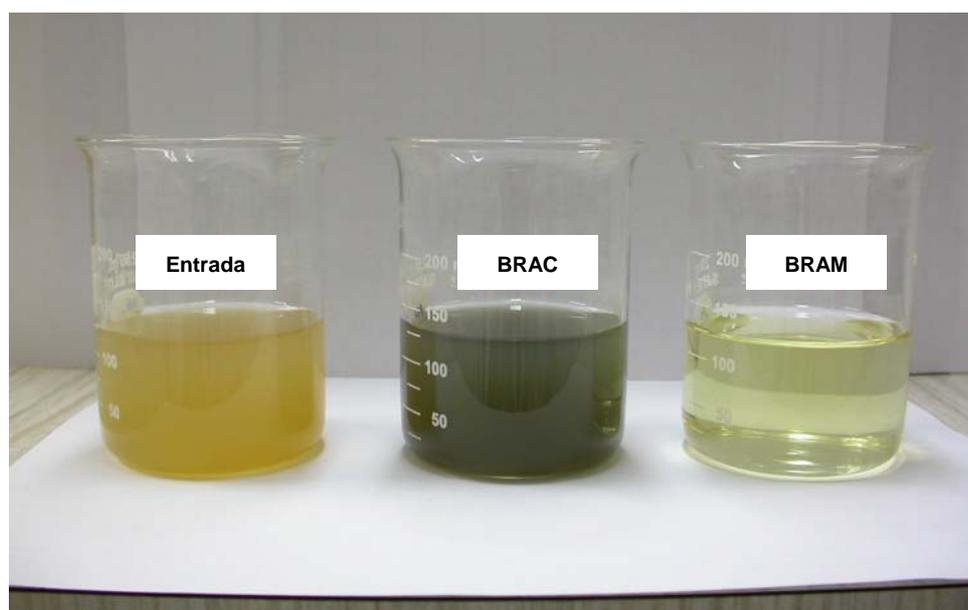


Figura 5.13. Turbidez e cor aparente, durante a Fase 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).

Para o parâmetro turbidez, não houve interação significativa entre os tratamentos, representados pelos diferentes TDH estimados, e as configurações do sistema.

Fixando-se as condições operacionais dos biorreatores, não houve diferença entre os desempenhos dos mesmos, independentemente da configuração do sistema (Tabela 5.9).

Tabela 5.9. Eficiências médias de remoção de turbidez, sob diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) estimados, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2)

Tratamento	Remoção média (%) *
TDH = 23 h	33,17 a
TDH = 14 h	23,45 a
TDH = 7 h	22,41 a

* As médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Fixando-se as diferentes configurações do sistema, o BRAM apresentou maior eficiência de remoção de turbidez que o BRAC, independentemente das condições operacionais aplicadas (Tabela 5.10).

Tabela 5.10. Eficiências médias de remoção de turbidez, sob as configurações de sistema biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2)

Sistema	Remoção média (%) *
BRAM	47,31 a
BRAC	5,38 b

* As médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Os valores médios de concentração encontrados para dureza total (DT), na alimentação, variaram de 1.026 a 1.639 mg CaCO₃ l⁻¹, sendo superiores àqueles reportados para AT e, nos efluentes tratados, de 537 a 1.040 mg CaCO₃ l⁻¹, no BRAC, e de 547 a 1.006 mg CaCO₃ l⁻¹, no BRAM (Tabela 5.11 e Figura 5.14). Valores de concentração acima de 300 mg CaCO₃ l⁻¹ são característicos de águas muito duras. Novamente, percebe-se um ganho em qualidade do efluente em relação ao parâmetro DT, notadamente durante a Fase 3, onde a remoção alcançou 58% no BRAC e 57% no BRAM, provavelmente devido ao acúmulo de inorgânicos dentro do biorreator. Este ganho é importante se considerarmos uma possível reutilização deste efluente, no entanto, permanece o risco de incrustações em equipamentos.

O efluente tratado em todas as fases do presente trabalho não atenderia ao valor de DT inferior a 40 mg l⁻¹ como pré-requisito interno da indústria para que não ocorra a formação de depósitos ao longo do branqueamento (OLIVEIRA, 2003).

Tabela 5.11. Dureza total (DT), dureza cálcio (DCa), condutividade elétrica (C.E.) e cor real, durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2)

Parâmetro	Unidade	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
		BRAC	BRAM	BRAC	BRAM	BRAC	BRAM
TDH	h	6,9 ± 0,6 ¹	7,6 ± 0,7 ¹	14,0 ± 0,9 ⁵	14,6 ± 2,5 ⁵	23,9 ± 0,8 ⁸	23,4 ± 0,7 ⁸
COV	kg DQO m ³ d ⁻¹	15,1 ± 1,7 ¹	13,6 ± 1,6 ¹	8,1 ± 0,6 ⁵	8,0 ± 1,3 ⁵	4,7 ± 0,2 ⁸	4,8 ± 0,2 ⁸
Entrada							
DT	mg CaCO ₃ l ⁻¹	1.026 ± 19 ²		1.639 ± 206 ⁶		1.276 ± 62 ⁹	
DCa	mg CaCO ₃ l ⁻¹	910 ± 15 ²		1.405 ± 193 ⁶		1.149 ± 44 ⁹	
C.E.	μS cm ⁻¹	3.437 ± 211 ³		3.959 ± 273 ⁷		3.598 ± 185 ¹⁰	
Cor real	UC	180 ± 71 ⁴		120 ± 14 ⁷		112 ± 7 ¹⁰	
Saída							
DT	mg CaCO ₃ l ⁻¹	1.040 ± 28 ²	1.006 ± 27 ²	979 ± 362 ⁶	894 ± 304 ⁶	537 ± 107 ⁹	547 ± 112 ⁹
DCa	mg CaCO ₃ l ⁻¹	917 ± 28 ²	872 ± 26 ²	902 ± 369 ⁶	785 ± 294 ⁶	478 ± 108 ⁹	488 ± 112 ⁹
C.E.	μS cm ⁻¹	3.819 ± 217 ³	3770 ± 212 ³	4.984 ± 480 ⁷	5.046 ± 446 ⁷	5.137 ± 105 ¹⁰	5.086 ± 150 ¹⁰
Cor real	UC	165 ± 160 ⁴	125 ± 70 ⁴	206 ± 38 ⁷	150 ± 49 ⁷	162 ± 21 ¹⁰	193 ± 64 ¹⁰

¹ (média ± desvio padrão, n = 14) ⁶ (média ± desvio padrão, n = 24)
² (média ± desvio padrão, n = 28) ⁷ (média ± desvio padrão, n = 36)
³ (média ± desvio padrão, n = 42) ⁸ (média ± desvio padrão, n = 15)
⁴ (média ± desvio padrão, n = 27) ⁹ (média ± desvio padrão, n = 30)
⁵ (média ± desvio padrão, n = 12) ¹⁰ (média ± desvio padrão, n = 45)

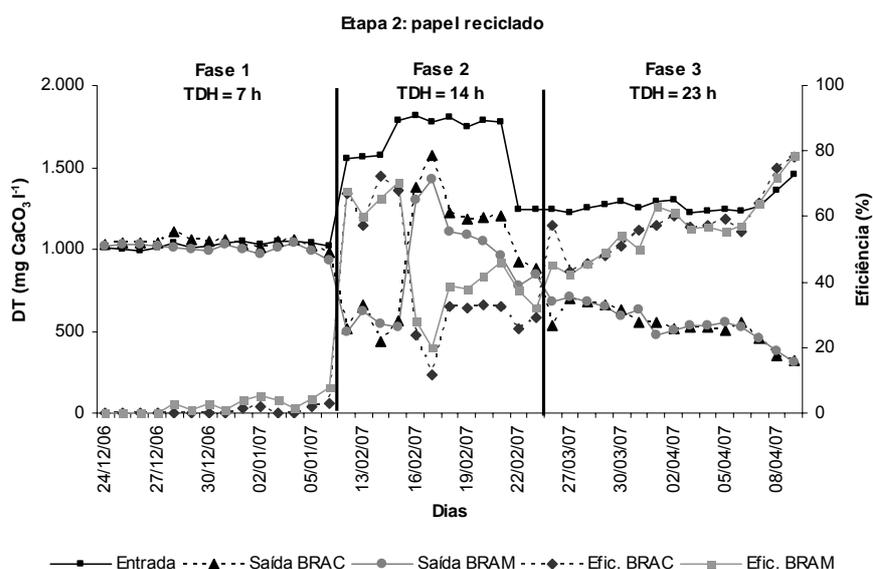


Figura 5.14. Dureza total (DT) e eficiência de remoção, durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).

Para o parâmetro DT, não houve interação significativa entre os tratamentos, representados pelos diferentes TDH estimados, e as configurações do sistema. Assim, as condições operacionais dos biorreatores, na Fase 3, onde o TDH estimado foi de 23 h, apresentaram maior eficiência média de remoção de DT que aquela encontrada nas Fases 2 (TDH estimado de 14 h) e 1 (TDH estimado de 7 h), independentemente da configuração do biorreator (Tabela 12).

Tabela 5.12. Eficiências médias de remoção de dureza total (DT), sob diferentes tempos de detenção

hidráulica (TDH) estimados, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2)

Tratamento	Remoção média (%) *
TDH = 23 h	57,18 a
TDH = 14 h	42,97 b
TDH = 7 h	1,57 c

* As médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Comparando as diferentes configurações do sistema, percebe-se que não houve diferença entre estas em relação à eficiência de remoção de DT, independentemente das condições operacionais aplicadas (Tabela 5.13).

Tabela 5.13. Eficiências médias de remoção de dureza total (DT), sob as configurações de sistema biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2)

Sistema	Remoção média (%) *
BRAM	34,93 a
BRAC	32,88 a

* As médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Os valores médios de concentração encontrados para dureza cálcio (DCa), na alimentação, variaram de 910 a 1.405 mg $\text{CaCO}_3 \text{ l}^{-1}$ (Tabela 5.11 e Figura 5.15). Comparando estes valores com aqueles reportados para DT, verifica-se tendência de a DT ser devida, basicamente, aos íons cálcio, o que era esperado devido à adição de carbonato de cálcio (CaCO_3) no processo de formação da folha de papel.

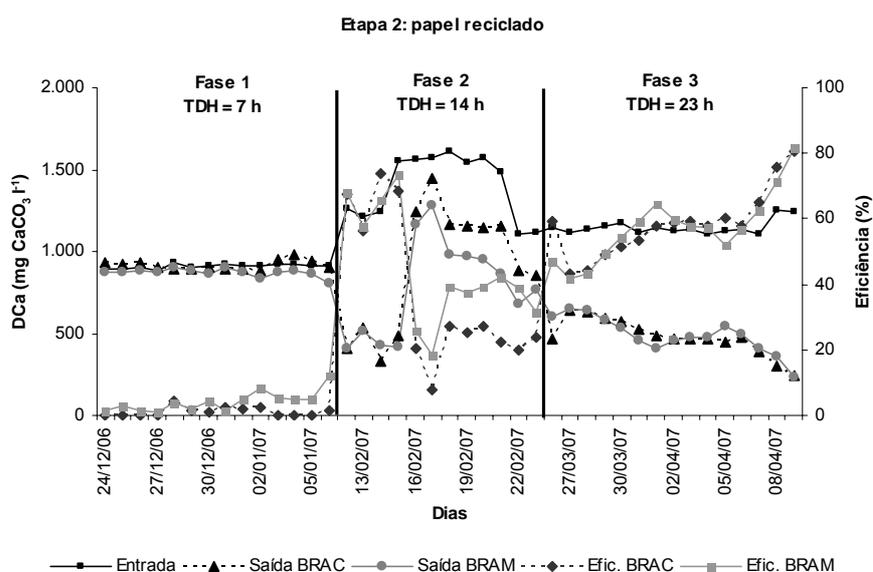


Figura 5.15. Dureza cálcio (DCa) e eficiência de remoção, durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).

Os valores médios encontrados para condutividade elétrica (C.E.), na entrada, variaram de 3.437 a 3.959 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e, na saída, de 3.819 a 5.137 $\mu\text{S cm}^{-1}$, no BRAC, e de 3.770 a 5.086 $\mu\text{S cm}^{-1}$, no BRAM (Tabela 5.11 e Figura 5.16). Este aumento da condutividade está associado, provavelmente, ao processo de mineralização da matéria orgânica, isto é, de biodegradação (cujo objetivo final é a produção de CO_2 independentemente de suas vias e seus intermediários metabólicos) e conseqüente solubilização. A condutividade elevada pode ser considerada um fator limitante, levando-se em consideração o processo de fabricação do papel, onde o risco de quebras na folha formada na máquina seria maior do que com a utilização de água fresca no branqueamento (OLIVEIRA, 2003).

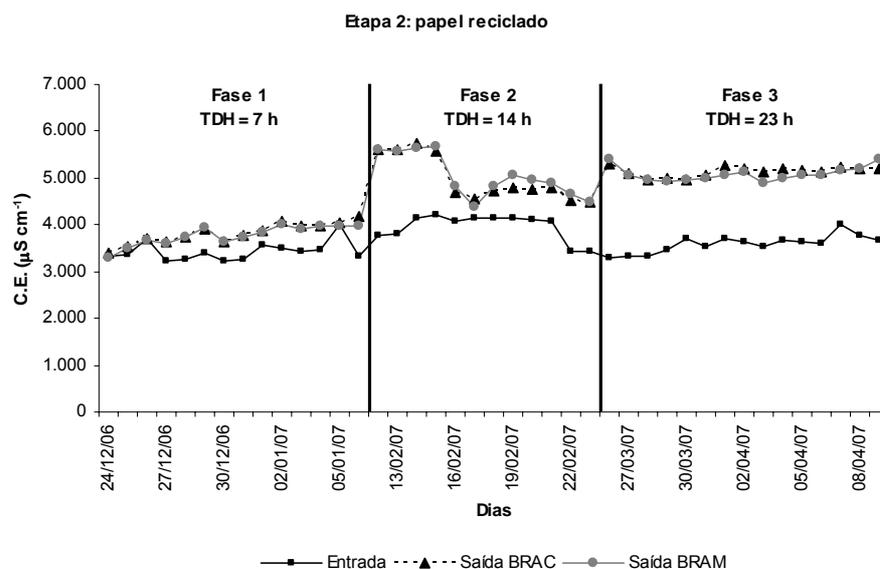


Figura 5.16. Condutividade elétrica (C.E.), durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).

Os valores médios encontrados para cor real, na entrada, variaram de 112 a 180 UC e, na saída, de 162 a 206 UC, no BRAC, e de 125 a 193, no BRAM (Tabela 5.11 e Figura 5.17). Sistemas de tratamento biológicos geralmente não removem cor da água residuária, ao contrário, aumentos significantes na cor podem de fato ocorrer durante o tratamento biológico (MILESTONE et al., 2006).

Na Figura 5.13, podem ser observadas as diferenças na cor aparente da entrada e dos efluentes tratados.

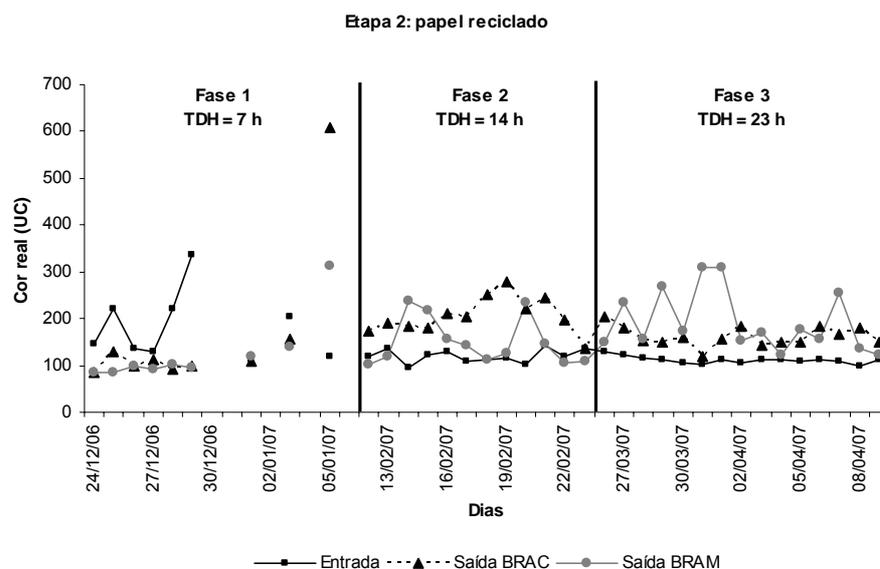


Figura 5.17. Cor real, durante as Fases 1, 2 e 3, na entrada e na saída do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).

5.2.4. Monitoramento do lodo

Os valores médios encontrados para sólidos suspensos totais (SST) no biorreator anaeróbio (Tabela 5.14) são condizentes com valores de literatura de até 100 kg m^{-3} para SST no leito de lodo (CHERNICHARO e CAMPOS, 1992).

O parâmetro sólidos suspensos voláteis (SSV) reflete o conteúdo de sólidos orgânicos, ou seja, de biomassa. O parâmetro sólidos suspensos fixos (SSF), por sua vez, reflete o conteúdo de sólidos inorgânicos, provavelmente pigmentos adicionados no processo de formação da folha de papel. Os maiores valores de concentração para SSF em relação aos SSV, a partir da Fase 2, podem ser explicados pelo acúmulo de sólidos inorgânicos provenientes da água branca no biorreator, acarretando, conseqüentemente, perda do volume útil do mesmo (Tabela 5.14 e Figura 5.18).

Durante o período de monitoramento do biorreator, não foram realizados descartes de lodo em nenhuma das Fases devido à dificuldade em homogeneizar a amostra antes de sua retirada dos biorreatores. Isto implicou em uma elevada idade do lodo, fazendo com que a relação SSV/SST fosse menor (VON SPERLING, 1997), conforme pode ser verificado pelos resultados apresentados na Tabela 5.14.

Nas Fases 1 e 2, os valores médios encontrados para a relação alimento/microrganismo (A/M) no BRAM foram inferiores àqueles encontrados no BRAC (Tabela 5.14), indicando a maior eficiência de biodegradação (BEN AIM e SEMMENS, 2002) do biorreator de membranas, o que condiz com as maiores remoções de DQO relatadas: 27 e 32% para o BRAM e 12 e 21% para o BRAC, nas Fases 1 e 2, respectivamente (Tabela 5.4 e Figura 5.9). Na Fase 3, o BRAM continuou apresentando maior eficiência de remoção de DQO: 31% contra 19% no BRAC, embora, a relação A/M tenha sido superior. O maior valor encontrado para a relação A/M no BRAM pode ser explicado pela maior vazão na entrada (Tabela 5.1) e menor concentração de SSV no biorreator (Tabela 5.14) quando comparado ao BRAC.

Considerando que os volumes dos biorreatores eram iguais, os maiores valores encontrados para a taxa de utilização do substrato (U) no BRAM comprovam a maior eficiência do processo (VON SPERLING, 2005).

Tabela 5.14. Sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos suspensos voláteis (SSV), relação alimento/microrganismo (A/M) e taxa de utilização do substrato (U), durante as Fases 1, 2 e 3, para o biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2)

Parâmetro	Unidade	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
		BRAC	BRAM	BRAC	BRAM	BRAC	BRAM
TDH	h	6,9 ± 0,6 ¹	7,6 ± 0,7 ¹	14,0 ± 0,9 ³	14,6 ± 2,5 ³	23,9 ± 0,8 ⁶	23,4 ± 0,7 ⁶
COV	kg DQO m ³ d ⁻¹	15,1 ± 1,7 ¹	13,6 ± 1,6 ¹	8,1 ± 0,6 ³	8,0 ± 1,3 ³	4,7 ± 0,2 ⁶	4,8 ± 0,2 ⁶
SST	kg m ⁻³	38,0 ± 4,6 ²	40,4 ± 8,0 ³	22,5 ± 5,9 ⁵	27,8 ± 5,8 ²	75,5 ± 7,3 ³	55,7 ± 10,6 ¹
SSF	kg m ⁻³	15,7 ± 4,0 ²	17,2 ± 5,3 ³	11,8 ± 3,3 ⁵	14,4 ± 4,0 ²	52,5 ± 5,7 ³	35,5 ± 8,2 ¹
SSV	kg m ⁻³	23,3 ± 0,9 ²	23,3 ± 3,1 ³	10,7 ± 2,9 ⁵	13,4 ± 2,2 ²	22,9 ± 2,5 ³	20,2 ± 3,2 ¹
SSV/SST	-	0,60 ± 0,06 ²	0,59 ± 0,06 ³	0,48 ± 0,03 ⁵	0,49 ± 0,06 ²	0,30 ± 0,02 ³	0,37 ± 0,04 ¹
A/M	g DQO g SSV ⁻¹ d ⁻¹	0,66 ± 0,07 ⁴	0,60 ± 0,10 ⁴	0,83 ± 0,29 ⁴	0,61 ± 0,13 ⁴	0,21 ± 0,03 ⁷	0,25 ± 0,04 ⁷
U	g DQO g SSV ⁻¹ d ⁻¹	0,097 ± 0,021 ⁴	0,169 ± 0,034 ⁴	0,164 ± 0,061 ⁴	0,192 ± 0,044 ⁴	0,040 ± 0,008 ⁷	0,077 ± 0,013 ⁷

¹ (média ± desvio padrão, n = 14)

² (média ± desvio padrão, n = 10)

³ (média ± desvio padrão, n = 12)

⁴ (média ± desvio padrão, n = 6)

⁵ (média ± desvio padrão, n = 8)

⁶ (média ± desvio padrão, n = 15)

⁷ (média ± desvio padrão, n = 7)

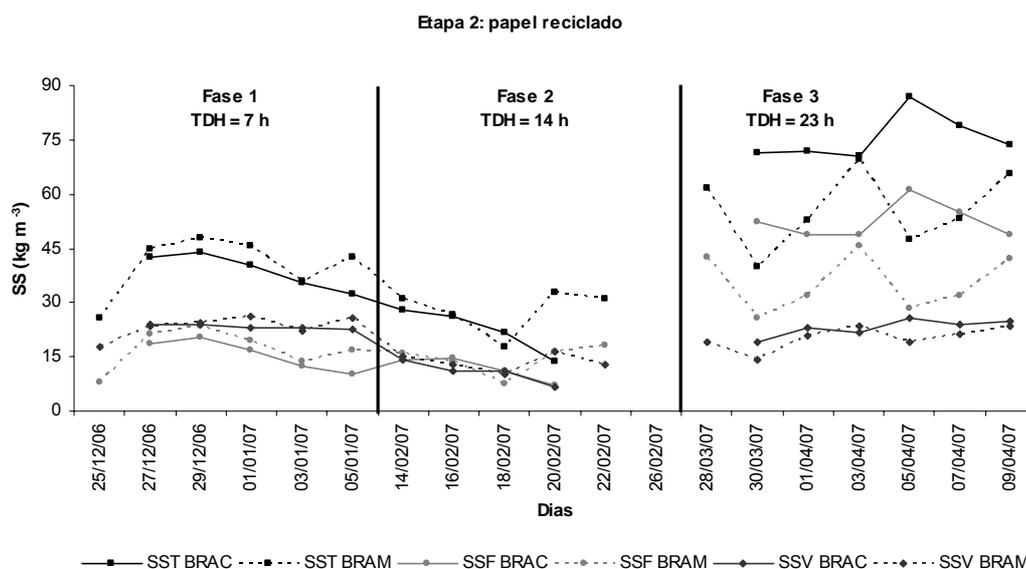


Figura 5.18. Sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) no lodo anaeróbico, durante as Fases 1, 2 e 3, para o biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbico de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2).

5.3. CONCLUSÃO DA ETAPA 2

Ambas as configurações apresentaram baixa eficiência de remoção de DQO, turbidez e dureza total durante a Etapa 2, onde foi utilizada a água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado. Para SST, observou-se que o biorreator anaeróbio de membranas (BRAM) apresentou desempenho superior ao do biorreator anaeróbio convencional (BRAC).

A baixa eficiência de remoção encontrada foi provavelmente devida às altas concentrações de ácidos orgânicos voláteis, as quais podem ter sido tóxicas para a microbiota e inibido o processo de metanogênese. Além disso, os tempos de detenção hidráulica (TDH) testados podem ter sido baixos e o período de tempo de condução do experimento pode ter sido insuficiente para uma completa adaptação da microbiota à água branca utilizada.

6. BIORREATOR ANAERÓBIO DE MEMBRANAS MESOFÍLICO (BRAM 35°C) E BIORREATOR ANAERÓBIO DE MEMBRANAS TERMOFÍLICO (BRAM 55°C), TRATANDO A ÁGUA BRANCA DA MÁQUINA DE PAPEL PRODUZINDO PAPEL KRAFT BRANQUEADO (ETAPA 3)

Resumo. Embora não seja uma tecnologia muito utilizada pela indústria de papel, o tratamento anaeróbio é conhecido desde longa data, apresentando vantagens como baixa demanda de área para instalação do sistema de tratamento, baixa produção de lodo e geração de um gás combustível, o metano. Em anos mais recentes, o tratamento anaeróbio termofílico vem sendo estudado por não necessitar do prévio resfriamento do afluente, economizando energia. Este trabalho comparou a eficiência de tratamento e a exequibilidade do reúso da água branca de um biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e de um biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), utilizando a água branca coletada em uma fábrica de papel para imprimir e escrever. O BRAM 35°C alcançou eficiências de remoção de 70% para demanda química de oxigênio (DQO), 95% para sólidos suspensos totais (SST) e 68% para turbidez, operando com um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 10,1 h e uma carga orgânica volumétrica (COV) de 1,41 kg DQO m⁻³ d⁻¹. Já o BRAM 55°C alcançou eficiências de remoção de 55% para DQO, 97% para SST e 77% para turbidez, operando com um TDH de 9,8 h e uma COV de 1,46 kg DQO m⁻³ d⁻¹. Ambas as configurações apresentaram ligeira remoção de dureza total e aumento na condutividade elétrica e na cor real. Estes resultados indicam que, embora o BRAM 55°C tenha alcançado uma menor eficiência de remoção da DQO, ele tem vantagens sobre o tratamento anaeróbio mesofílico, principalmente, por não necessitar do resfriamento da água branca. Com os recentes desenvolvimentos nos materiais para membrana, pode ser possível utilizar membranas poliméricas a uma temperatura de operação de 55°C. A maior desvantagem associada ao uso de membranas de fibras poliméricas ocas submersas é que sua utilização, a longo prazo, em temperaturas elevadas não está bem documentada.

Palavras-chave: *água branca, máquina de papel, papel kraft, tratamento anaeróbio, tratamento mesofílico, tratamento termofílico, membrana de ultrafiltração*

Abstract. Anaerobic treatment is not a very common technology used in paper mills. However, this type of treatment is one of the oldest processes used for stabilization of sludges, showing advantages such as compactness, lower sludge production and generation of a fuel gas, methane. More recently, thermophilic anaerobic treatment has been studied because it avoids effluent cooling, saving energy. This work compared the treatment efficiency and the feasibility of whitewater reuse from a mesophilic anaerobic membrane bioreactor (35°C AMBR) and a thermophilic anaerobic membrane bioreactor (55°C AMBR), using the whitewater collected from a writing and printing paper mill. In the 35°C AMBR configuration, the removal efficiencies were 70% for chemical oxygen demand (COD), 95% for total suspended solids (TSS) and 68% for turbidity, operating with a hydraulic retention time (HRT) of 10.1 h and a COD load of 1.41 kg COD m⁻³ d⁻¹. In the 55°C AMBR configuration, the removal efficiencies were 55% for COD, 97% for TSS and 77% for turbidity, operating with a HRT of 9.8 h and a COD load of 1.46 kg COD m⁻³ d⁻¹. Both configurations showed slight removal of total hardness and an increase in electric conductivity and real colour. These results indicated that although COD removal at 55°C was lower than at 35°C the 55°C AMBR has advantages over the mesophilic anaerobic treatment mainly because it does not need the whitewater cooling. With recent developments in membrane material, it may be possible to use polymeric membranes at an operating temperature of 55°C. The major disadvantage associated with using polymeric submerged hollow fiber membranes is that their long-term use at elevated temperatures has not been well documented.

Keywords: *whitewater, paper machine, kraft paper, anaerobic treatment, mesophilic treatment, thermophilic treatment, ultrafiltration membrane*

6.1. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi conduzido no Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, MG.

6.1.1. Sistema de tratamento

Foram utilizados dois biorreatores anaeróbios com decantadores acoplados (dimensionamento segundo COELHO et al., 2001), confeccionados em escala de bancada para a Etapa 2, e dois módulos de membrana de ultrafiltração, introduzidos nos decantadores, caracterizando dois biorreatores anaeróbios de membranas (BRAM) operando simultaneamente: um à temperatura mesofílica de 35°C e outro à temperatura termofílica de 55°C. O tempo de detenção hidráulica (TDH) foi de 10 h.

Os biorreatores anaeróbios e respectivos decantadores (itens 3 e 4, Figura 6.1) foram confeccionados em policloreto de vinila (PVC), diâmetro nominal de 100 mm e 75 mm, com volume útil de 2.670 ml e 574 ml, respectivamente.



1. Sistema de aquecimento da entrada
2. Bomba peristáltica
3. Biorreator anaeróbio de membranas 35°C
4. Biorreator anaeróbio de membranas 55°C
5. Termômetro digital
6. Termômetro de máxima e mínima
7. Controlador de temperatura
8. Módulo de membrana de ultrafiltração
9. Recipiente de coleta do efluente tratado
10. Recipiente de coleta do transbordo

Figura 6.1. Sistema de tratamento biológico.

O aquecimento tanto da entrada, quanto dos biorreatores foi realizado através do uso de aquecedores de aquário com resistência de 100 W (Figura 6.2), cuja temperatura foi controlada por termostato digital, marca Full Gauge®, modelo TIC-17S (item 7, Figura 6.1).

Os BRAM foram operados em sistema contínuo, sendo alimentados por bomba peristáltica (item 2, Figura 6.1) da marca Masterflex®, modelo EW 07523-70, com capacidade para quatro cabeçotes e fluxo reversível. No total, foram utilizados quatro cabeçotes marca Masterflex®, modelo LC 07518-00: o primeiro e o segundo, para alimentar os biorreatores; e o terceiro e o quarto, para gerar a pressão

diferencial através das membranas, criando um vácuo no interior das fibras, produzindo, assim, um fluxo contínuo de filtrado para o interior das mesmas.



A1 e A2. Aquecedores de aquário com resistência de 100 W
P1 e P4. Pontos de coleta de lodo
P2 e P3. Pontos de coleta de amostra
T1 e T2. Termômetros digitais

Figura 6.2. Detalhe dos aquecedores de aquário utilizados no sistema de aquecimento dos biorreatores.

O módulo de membranas ocas submersas de ultrafiltração (Figura 6.3) foi o ZeeWeed-1[®] (ZW-1), unidade de teste de bancada, fabricado e gentilmente cedido pela Zenon Environmental Inc. (Canadá), apresentando diâmetro nominal médio de poro de 0,04 μm (absoluto de 0,1 μm) e área superficial nominal da membrana de 0,047 m^2 . Foram utilizados dois módulos idênticos, que operavam sob fluxo contínuo em turnos de aproximadamente 23 h cada um. A limpeza para desentupimento das membranas foi realizada diariamente, utilizando jato d'água sob alta pressão para a remoção grosseira do biofilme aderido e, para efetiva limpeza, imersão em solução de hipoclorito de sódio (NaClO) por aproximadamente 1 h, com bombeamento desta solução através das membranas. Na operação de limpeza do módulo de membrana, foi utilizada uma bomba peristáltica auxiliar da marca Masterflex[®], modelo EW 77200-20, com capacidade para um cabeçote e fluxo reversível.

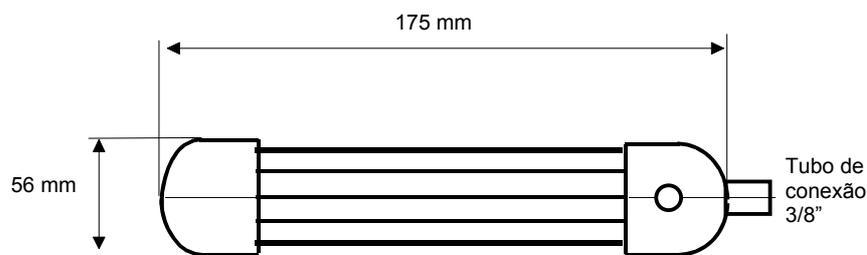


Figura 6.3. Módulo de membrana de ultrafiltração.

6.1.2. Alimentação

Foram utilizadas amostras da água branca gerada pela indústria de celulose kraft branqueada integrada com produção de papel, Suzano Papel e Celulose, localizada no município de Mucuri (BA), que emprega o *Eucalyptus* spp como matéria prima. Os procedimentos de coleta na fábrica, transporte e estocagem das amostras em Viçosa foram os mesmos empregados nas Etapas 1 e 2 deste experimento.

Igualmente, foram utilizados os mesmos procedimentos das Etapas 1 e 2 no transporte de amostra da câmara fria para o freezer no laboratório, na ambientação para minimizar os efeitos do choque térmico e na filtração para evitar possíveis entupimentos nas mangueiras de silicone.

Na alimentação, foi adicionada diariamente a suplementação de nutrientes com base na demanda química de oxigênio (DQO), sendo a relação DQO:N:P equivalente a 350:5:1 (RINTALA e PUHAKKA, 1994; CHERNICHARO, 1997). O nitrogênio foi adicionado na forma de uréia ((NH₂)₂CO) e o fósforo, na forma de mono-amônio fosfato ou MAP (NH₄H₂PO₄).

6.1.3. Lodo

Em 07/05/07, os biorreatores da Etapa 2, que operavam continuamente à 35°C e com uma vazão nominal de entrada de 2,0 ml min⁻¹, foram desligados e efetuou-se a retirada do lodo contido em ambos. Este foi homogeneizado em um único recipiente e, posteriormente, dividido em dois volumes de 750 ml. Os biorreatores da Etapa 3 foram, então, inoculados e passaram a ser alimentados com a água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado em substituição à água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado, permanecendo ambos os biorreatores nas mesmas condições operacionais anteriores. Em 10/06/07, realizou-se o aumento de temperatura em um dos biorreatores para 45°C, durante 3 dias, e, em seguida, para 55°C, durante outros 3 dias. Em 17/06/07,

teve início o incremento da vazão em ambos os biorreatores, variando a vazão nominal de entrada de 2,40 ml min⁻¹, 2,90 ml min⁻¹, 3,30 ml min⁻¹ até 4,50 ml min⁻¹. Cada vazão foi mantida por um período de 24 h antes de novo aumento. Em 24/06/07, teve início a coleta de dados experimentais.

Durante o período de transição, de 10 a 24/06/07, foram realizadas as análises de pH, ácidos orgânicos voláteis, alcalinidade total, alcalinidade bicarbonato, demanda química de oxigênio, turbidez e condutividade elétrica.

6.1.4. Condições operacionais

Durante a Etapa 3, em que se utilizou a água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado, o experimento foi caracterizado, para o biorreator anaeróbico de membranas mesofílico (BRAM 35°C), pelo tempo de detenção hidráulica (TDH) de 10,1 h e pela carga orgânica volumétrica (COV) de 1,41 kg DQO m⁻³ d⁻¹; e, para o biorreator anaeróbico de membranas termofílico (BRAM 55°C), pelo TDH de 9,8 h e pela COV de 1,46 kg DQO m⁻³ d⁻¹ (Tabela 6.1).

Tabela 6.1. Período, temperatura, vazão, tempo de detenção hidráulica (TDH), carga hidráulica volumétrica (CHV) e carga orgânica volumétrica (COV) do sistema de tratamento para o biorreator anaeróbico de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e para o biorreator anaeróbico de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3)¹

Parâmetro	Unidade	BRAM 35°C	BRAM 55°C
Período		24/06 a 19/07/07	
Temperatura		35,3 ± 0,5	
Entrada	°C	35,3 ± 0,5	
Biorreator	°C	36,6 ± 2,6	53,5 ± 2,6
Vazão	ml min ⁻¹	4,40 ± 0,18	4,58 ± 0,39
	m ³ d ⁻¹	0,00633 ± 0,00026	0,00659 ± 0,00056
TDH	h	10,1 ± 0,4	9,8 ± 1,1
	d	0,42 ± 0,02	0,41 ± 0,04
CHV	m ³ m ⁻³ d ⁻¹	2,37 ± 0,10	2,47 ± 0,21
COV	kg DQO m ⁻³ d ⁻¹	1,41 ± 0,44	1,46 ± 0,48

¹ (média ± desvio padrão, n = 26)

6.1.5. Análises físico-químicas

As análises físico-químicas da entrada (ponto de coleta da amostra: item 1, Figura 6.1), da saída (ponto de coleta da amostra: item 9, Figura 6.1) e do lodo (pontos de coleta da amostra: P1 e P4, Figura 6.2) foram realizadas no Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, MG, sendo os métodos utilizados já apresentados nas Tabelas 4.2, da Etapa 1, e 5.2, da Etapa 2. Durante a Etapa 3, não foi realizada a análise de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e, no lodo, apenas a análise física série de sólidos foi realizada.

As amostras utilizadas nas análises físico-químicas foram amostras compostas, havendo uma única coleta por dia. Os procedimentos de preservação das amostras foram os mesmos empregados durante as Etapas 1 e 2 do experimento.

As análises de sólidos suspensos foram realizadas utilizando-se membrana de fibra de vidro, com porosidade de 1,6 μm e 47 mm de diâmetro, marca Schleicher & Schuell, código GF-50A. Já as análises de cor real foram realizadas utilizando-se membrana de éster de celulose, com porosidade de 0,45 μm e 47 mm de diâmetro, marca Schleicher & Schuell, código ME-25.

6.1.6. Equações utilizadas

As equações utilizadas foram as mesmas apresentadas na Etapa 1, sendo estas: tempo de detenção hidráulica (TDH) (item 4.1.6.1), carga hidráulica volumétrica (CHV) e carga orgânica volumétrica (COV) (item 4.1.6.2) e taxa alimento/microrganismo (A/M) e taxa de utilização do substrato (U) (item 4.1.6.3).

6.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Embora o sistema de tratamento biológico tenha sido operado, ininterruptamente, por 75 dias consecutivos, o período de coleta de amostras para análises laboratoriais compreendeu 14 dias durante o período de transição e 26 dias durante o período de teste propriamente dito, para ambas as concepções de sistema de tratamento. Assim sendo, foram representados graficamente apenas os períodos em que o monitoramento foi efetuado, para melhor visualização dos dados obtidos.

6.2.1. Condições operacionais

A temperatura média do biorreator, para o BRAM 35°C, foi de 36,6°C, caracterizando temperaturas na faixa mesofílica, enquanto, para o BRAM 55°C, foi de 53,5°C, caracterizando temperaturas na faixa termofílica (Tabela 6.1) (BAILEY e OLLIS, 1986; TCHOBANOGLOUS e BURTON, 1991; PELCZAR JR et al., 1996; VAN LIER et al., 1996; DIAS, 2003; MADIGAN et al., 2004).

A literatura recomenda diferentes faixas para TDH variando de 6 a 16 h, para temperaturas médias próximas a 20°C (CHERNICHARO e CAMPOS, 1992; CHERNICHARO et al., 1999a), ou de 4 a 12 h, para reatores UASB (TCHOBANOGLOUS e BURTON, 1991). Os valores médios para TDH na Etapa 3, 10,1 e 9,8 h, no BRAM 35°C e no BRAM 55°C, respectivamente (Tabela 6.1), atendem às faixas mencionadas.

Os valores médios para carga hidráulica volumétrica (CHV), na Etapa 3, de 2,37 e 2,47 m³ m⁻³ d⁻¹, no BRAM 35°C e no BRAM 55°C, respectivamente (Tabela 6.1), obedecem ao valor máximo recomendado de 5 m³ m⁻³ d⁻¹ (CHERNICHARO e CAMPOS, 1992; CHERNICHARO et al., 1999a).

6.2.2. Monitoramento da estabilidade

O efluente da máquina de papel kraft branqueado possui característica alcalina, portanto, durante a Etapa 3, não foi necessária a realização da correção do pH da entrada, o qual apresentou o valor médio de 7,49, com mínimo de 6,12 e máximo de 8,16 (Figura 6.4). O valor médio de pH para o biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) foi de 6,90, com mínimo de 6,60 e máximo de 7,14, enquanto, para o biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), foi de 6,97, com mínimo de 6,54 e máximo de 7,26 (Figura 6.4). Assim, percebe-se que não ocorreu o azedamento do conteúdo do biorreator, pois o pH se manteve próximo ao neutro e dentro das faixas recomendadas na literatura (TCHOBANOGLOUS e BURTON, 1991; VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997).

Etapa 3: papel reciclado

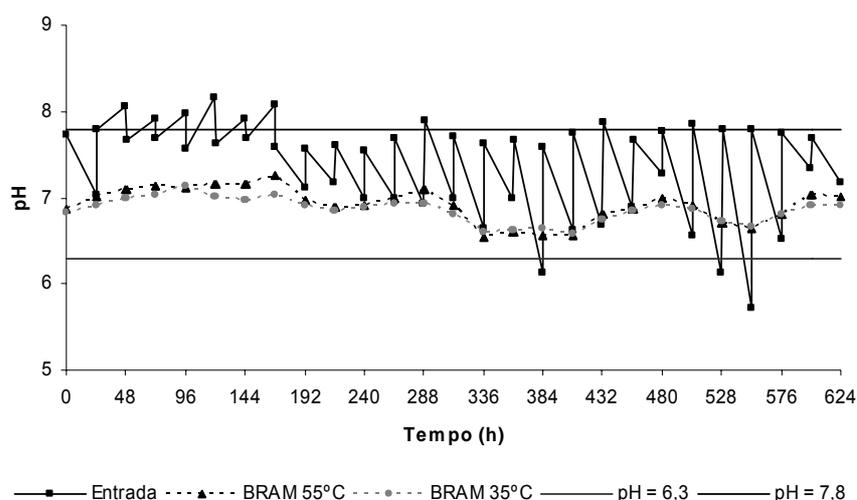


Figura 6.4. pH para o biorreator anaeróbico de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e para o biorreator anaeróbico de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).

Os valores de pH encontrados no presente trabalho foram de 7,7 na entrada e de 7,6 na saída (Tabela 6.2 e Figura 6.5).

Tabela 6.2. pH, ácidos orgânicos voláteis (AOV), alcalinidade total (AT) e alcalinidade bicarbonato (AB) na entrada e na saída do biorreator anaeróbico de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbico de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3)

Parâmetro	Unidade	BRAM 35°C	BRAM 55°C
TDH	h	10,1 ± 0,4 ¹	9,8 ± 1,1 ¹
COV	kg DQO m ⁻³ d ⁻¹	1,41 ± 0,44 ¹	1,46 ± 0,48 ¹
Entrada			
pH		7,67 ± 0,10 ²	
AOV	mg HAc l ⁻¹	41 ± 21 ³	
AT	mg CaCO ₃ l ⁻¹	261 ± 134 ³	
AB	mg CaCO ₃ l ⁻¹	241 ± 132 ³	
Saída			
pH		7,56 ± 0,13 ²	7,57 ± 0,19 ²
AOV	mg HAc l ⁻¹	78 ± 60 ³	142 ± 71 ³
AT	mg CaCO ₃ l ⁻¹	284 ± 38 ³	258 ± 32 ³
AB	mg CaCO ₃ l ⁻¹	245 ± 23 ³	187 ± 12 ³

¹ (média ± desvio padrão, n = 26)

² (média ± desvio padrão, n = 78)

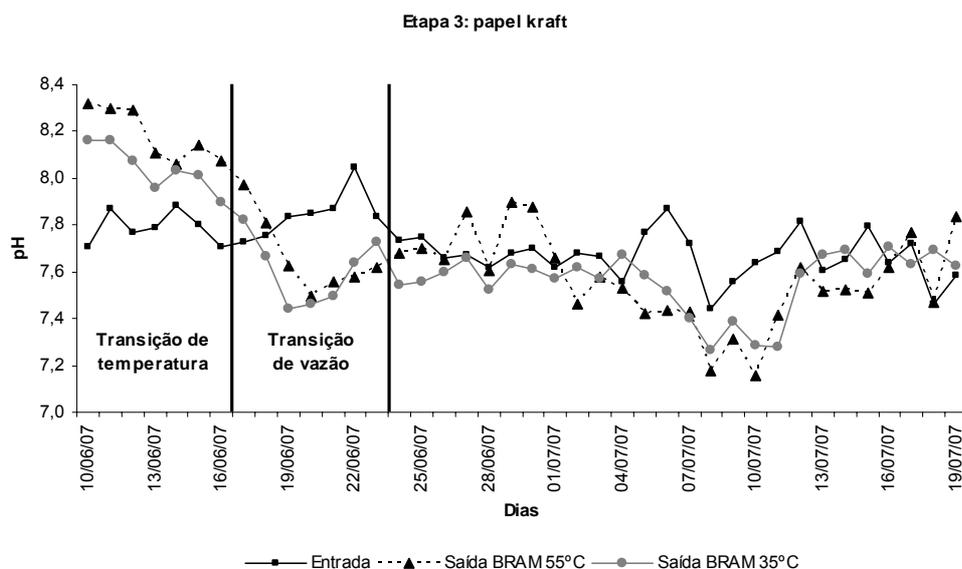


Figura 6.5. pH, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbico de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).

O valor médio de concentração encontrado para ácidos orgânicos voláteis (AOV) na alimentação foi de 41 mg HAc l⁻¹ (Tabela 6.2 e Figura 6.6), situando-se muito abaixo do valor < 250 mg l⁻¹ (TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991) e < 2.000 mg l⁻¹ (LEE, 1993).

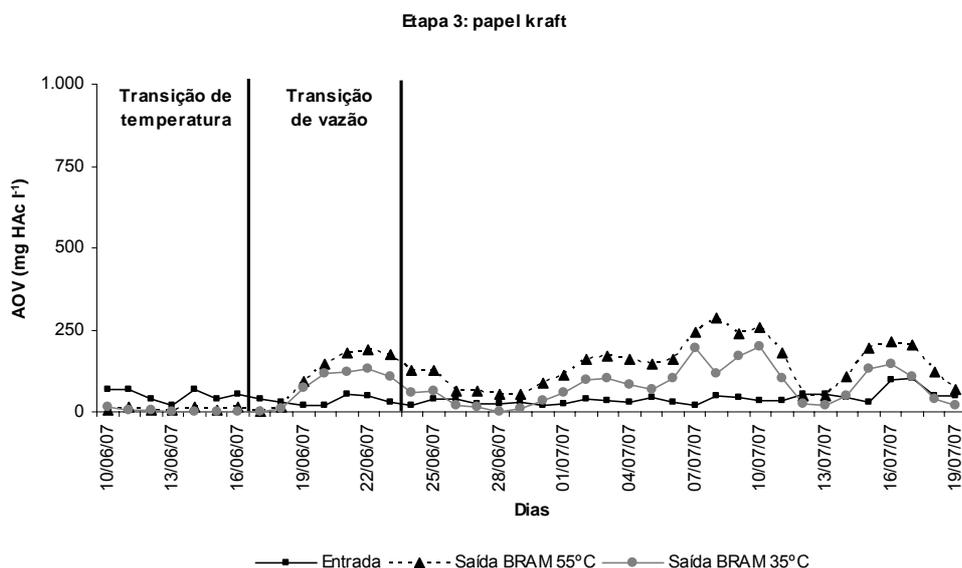


Figura 6.6. Ácidos orgânicos voláteis (AOV), na entrada e na saída do biorreator anaeróbico de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbico de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).

O valor médio de concentração encontrado para alcalinidade total (AT), na alimentação, foi de 261 mg CaCO₃ l⁻¹ (Tabela 6.2 e Figura 6.7), situando-se abaixo da faixa de 1.000 a 5.000 mg l⁻¹ (TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991) e de 1.000 a 1.500 mg l⁻¹ (LEE, 1993). Do ponto de vista operacional, se a alcalinidade for gerada a partir da entrada, como no presente caso, é desejável a

manutenção de elevados níveis de alcalinidade no sistema porque elevadas concentrações de ácidos voláteis poderiam ser tamponadas sem ocasionar a queda substancial do pH (CHERNICHARO, 1997).

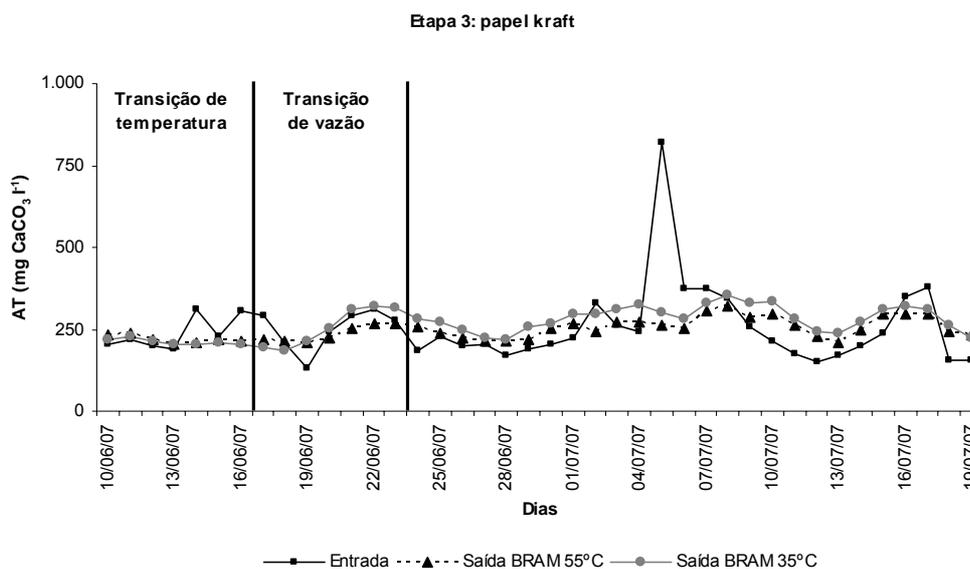


Figura 6.7. Alcalinidade total (AT), na entrada e na saída do biorreator anaeróbico de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbico de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).

O valor médio de concentração encontrado para alcalinidade bicarbonato (AB), na alimentação, foi de 241 mg CaCO₃ l⁻¹ (Tabela 6.2 e Figura 6.8). Comparando estes valores com aqueles reportados para AT, percebe-se que a alcalinidade é devida, quase em sua totalidade, ao bicarbonato (HCO₃⁻), formado na reação do carbonato de cálcio (CaCO₃) com o dióxido de carbono (CO₂) em meio aquoso (H₂O). O CaCO₃ é um dos pigmentos responsáveis pela uniformidade e capacidade de absorção da superfície a ser impressa e pela aparência do produto final, sendo, por isso, adicionado no processo de formação da folha de papel.

No presente experimento, não houve necessidade de suplementação da AB perdida na reação com os ácidos voláteis (CHERNICHARO e CAMPOS, 1992) pois a AB ainda se manteve alta em relação aos AOV.

Verifica-se um valor de pico nas Figuras 6.7 e 6.8 devido, provavelmente, ao acúmulo de sólidos no recipiente estocado no freezer horizontal do próprio laboratório. Mesmo executando-se os procedimentos cabíveis para homogeneizar a água branca, nem sempre, estes foram eficientes.

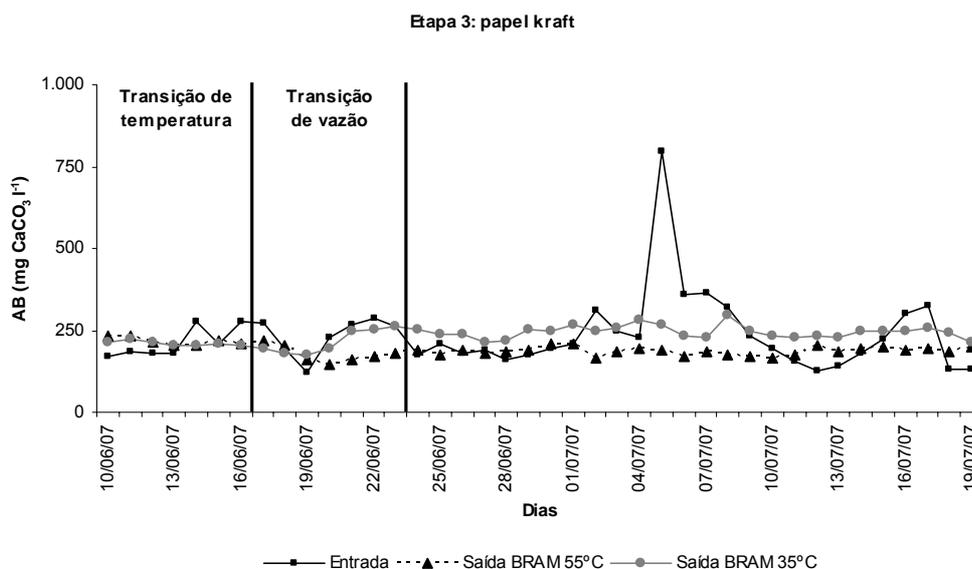


Figura 6.8. Alcalinidade bicarbonato (AB), na entrada e na saída do biorreator anaeróbico de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbico de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).

6.2.3. Monitoramento da eficiência

O efluente da máquina de papel utilizado na Etapa 3 da pesquisa possuía uma concentração de DQO variando de 360 a 1.007 mg l⁻¹, com valor médio de 588 mg l⁻¹ (Tabela 6.3 e Figura 6.9), valores típicos de efluentes de máquinas de papel que utilizam fibras virgens branqueadas na produção de papel para imprimir e escrever.

Tabela 6.3. Demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos totais (SST) e turbidez, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbico de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3)

Parâmetro	Unidade	BRAM 35°C	BRAM 55°C
TDH	h	10,1 ± 0,4 ¹	9,8 ± 1,1 ¹
COV	kg DQO m ⁻³ d ⁻¹	1,41 ± 0,44 ¹	1,46 ± 0,48 ¹
Entrada			
DQO	mg l ⁻¹	588 ± 170 ²	
SST	mg l ⁻¹	330 ± 232 ³	
Turbidez	UNT	452 ± 442 ²	
Saída			
DQO	mg l ⁻¹	182 ± 79 ²	264 ± 98 ²
SST	mg l ⁻¹	13 ± 4 ³	8 ± 5 ³
Turbidez	UNT	97 ± 28 ²	73 ± 73 ²

¹ (média ± desvio padrão, n = 26)

² (média ± desvio padrão, n = 78)

³ (média ± desvio padrão, n = 52)

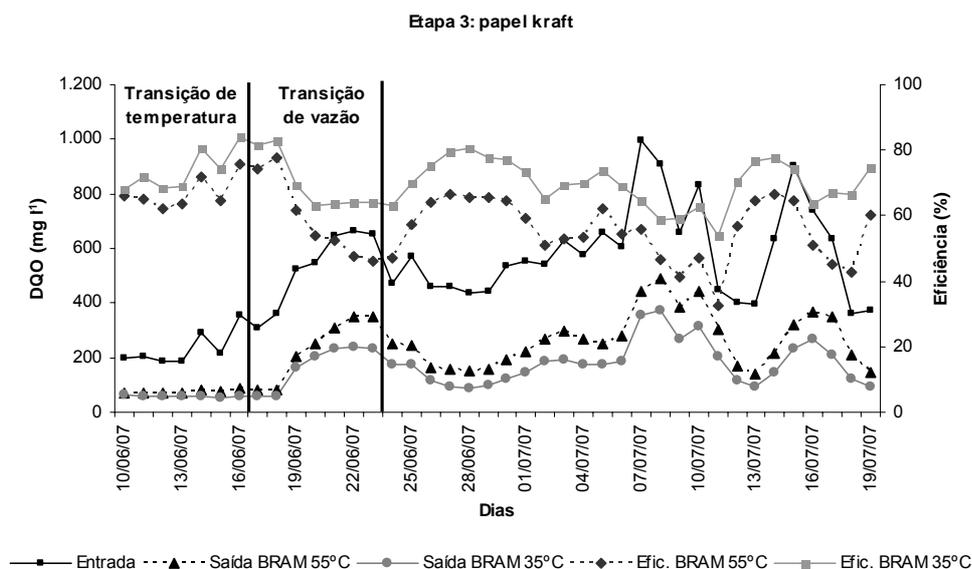


Figura 6.9. Demanda química de oxigênio (DQO) e eficiência de remoção, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbico de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).

Na Etapa 3, constatou-se, no BRAM 35°C, uma remoção média de DQO de 70% (Tabela 6.4 e Figura 6.9), valor típico para remoções nos processos anaeróbios (THOMPSON et al., 2001; Bajpai (2000), citado por POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004). Esta boa eficiência deve-se, sobretudo, ao TDH de 10 h e à baixa COV ($1,41 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) aplicados. Ademais, houve uma remoção considerável dos sólidos suspensos totais (SST) (95%, Tabela 6.5 e Figura 6.10) neste processo, o que reduziu a parcela da DQO particulada. O BRAM 55°C obteve uma eficiência de 55% na remoção da DQO (Tabela 6.4 e Figura 6.9), ou seja, inferior à do BRAM 35°C, possivelmente devido ao curto período de coleta de dados do experimento (apenas 26 dias).

Tabela 6.4. Eficiências médias de remoção de demanda química de oxigênio (DQO), sob diferentes temperaturas, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3)

Tratamento	Remoção média (%) *
T = 35°C	69,75 a
T = 55°C	55,33 b

* As médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Os valores de concentração para SST, na alimentação, variaram de 124 a 1.232 mg l^{-1} , com valor médio de 330 mg l^{-1} e, nos efluentes tratados, para o BRAM 35°C, variaram de 1 a 21 mg l^{-1} , com valor médio de 13 mg l^{-1} , e, para o BRAM 55°C, de 0 a 18 mg l^{-1} , com valor médio de 8 mg l^{-1} (Tabela 6.3 e Figura 6.10). Observa-se que ambas as concepções de tratamento, na Etapa 3, foram eficientes na remoção de sólidos suspensos (95% para o BRAM 35°C e 97% para o BRAM 55°C - Tabela 6.5 e Figura 6.10), comprovando o papel primário da membrana em um biorreator de membranas em fornecer uma barreira contra os sólidos suspensos (WEN et al., 1999; CHANG e FANE, 2002; FUCHS et al., 2003).

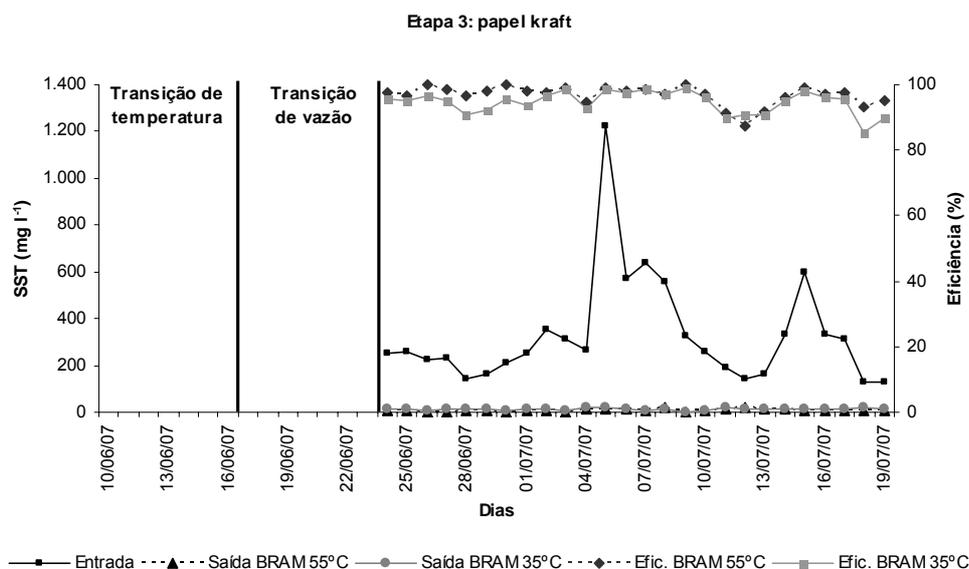


Figura 6.10. Sólidos suspensos totais (SST) e eficiência de remoção, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbico de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).

Tabela 6.5. Eficiências médias de remoção de sólidos suspensos totais (SST), sob diferentes temperaturas, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3)

Tratamento	Remoção média (%) *
T = 55°C	96,70 a
T = 35°C	94,69 b

* As médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Para o parâmetro turbidez, os valores de concentração, na alimentação, variaram de 125 a 2.265 UNT, com valor médio de 452 UNT, e, nos efluentes tratados, para o BRAM 35°C, variaram de 38 a 162 UNT, com valor médio de 97 UNT, e, para o BRAM 55°C, de 0 a 246 UNT, com valor médio de 73 UNT (Tabela 6.3 e Figura 6.11). As eficiências de remoção alcançadas foram de 68%, para o BRAM 35°C, e de 77%, para o BRAM 55°C, não havendo diferença entre os tratamentos mesofílico e termofílico (Tabela 6.6 e Figura 6.11). Uma possível explicação para as menores eficiências encontradas seria que, durante a condução do experimento, houve a formação de um filme esbranquiçado no interior das mangueiras de silicone que conduziam o efluente tratado até o recipiente de coleta. Este filme foi removido diariamente e pode ter sido formado pela precipitação ou re-precipitação de algum composto, provavelmente à base de cálcio, após o tratamento com a membrana.

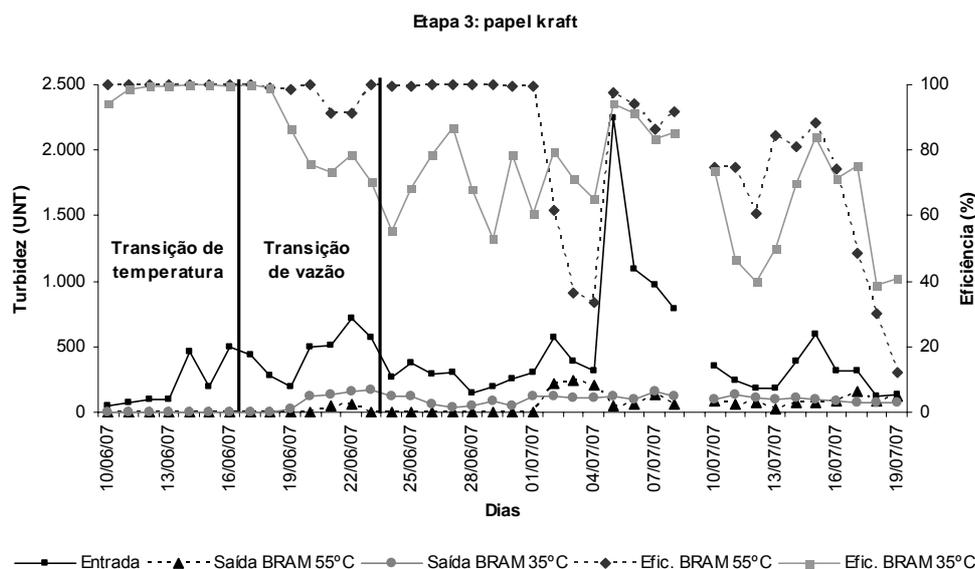


Figura 6.11. Turbidez e eficiência de remoção, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbico de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).

Tabela 6.6. Eficiências médias de remoção de turbidez, sob diferentes temperaturas, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3)

Tratamento	Remoção média (%) *
T = 55°C	77,13 a
T = 35°C	68,43 a

* As médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Novamente, verifica-se um valor de pico nas Figuras 6.10 e 6.11 devido, provavelmente, ao acúmulo de sólidos no recipiente estocado no freezer horizontal do próprio laboratório. Mesmo executando-se os procedimentos cabíveis para homogeneizar a água branca, nem sempre, estes foram eficientes.

Os valores de concentração encontrados para dureza total (DT), na alimentação, variaram de 184 a 1.099 mg CaCO₃ l⁻¹, com média de 330 mg CaCO₃ l⁻¹ (Tabela 6.7 e Figura 6.12). Comparando estes valores com aqueles reportados para AT, observa-se que a DT corresponde à alcalinidade, sendo, portanto, classificada como dureza carbonato. A dureza carbonato é sensível ao calor, causando precipitação em elevadas temperaturas. Valores de concentração acima de 300 mg CaCO₃ l⁻¹ são característicos de águas muito duras e valores entre 150 e 300 mg CaCO₃ l⁻¹, de águas duras. Assim, percebe-se um ganho em qualidade do efluente em relação ao parâmetro DT (19%, para o BRAM 35°C, e 20%, para o BRAM 55°C - Tabela 6.8), provavelmente devido ao acúmulo de inorgânicos dentro do biorreator. Este ganho é importante se considerarmos uma possível reutilização deste efluente, no entanto, permanece o risco de incrustações em equipamentos.

Não houve diferença entre os tratamentos mesofílico e termofílico em relação à eficiência de remoção de dureza total (Tabela 6.8).

O efluente tratado em todas as fases do presente trabalho não atenderia ao valor de DT inferior a 40 mg l⁻¹ como pré-requisito interno da indústria para que não ocorra a formação de depósitos ao longo do branqueamento (OLIVEIRA, 2003).

Tabela 6.7. Dureza total (DT), condutividade elétrica (C.E.) e cor real, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbico de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3)

Parâmetro	Unidade	BRAM 35°C	BRAM 55°C
TDH	h	10,1 ± 0,4 ¹	9,8 ± 1,1 ¹
COV	kg DQO m ⁻³ d ⁻¹	1,41 ± 0,44 ¹	1,46 ± 0,48 ¹
Entrada			
DT	mg CaCO ₃ l ⁻¹	330 ± 181 ²	
C.E.	μS cm ⁻¹	1.029 ± 148 ³	
Cor real	UC	6 ± 3 ³	
Saída			
DT	mg CaCO ₃ l ⁻¹	250 ± 46 ²	240 ± 39 ²
C.E.	μS cm ⁻¹	1.205 ± 63 ³	1.183 ± 70 ³
Cor real	UC	8 ± 4 ³	9 ± 3 ³

¹ (média ± desvio padrão, n = 26)

³ (média ± desvio padrão, n = 78)

² (média ± desvio padrão, n = 52)

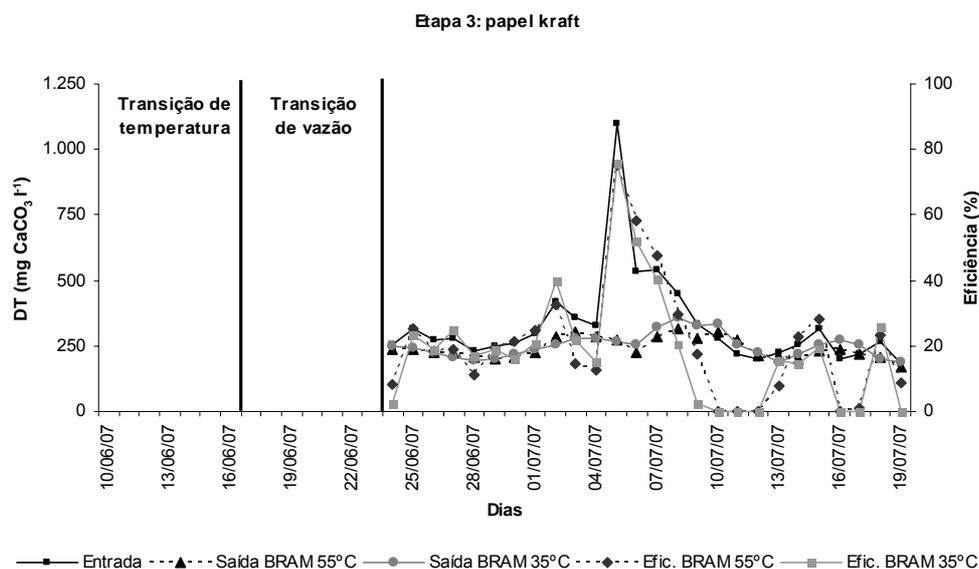


Figura 6.12. Dureza total (DT) e eficiência de remoção, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbico de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).

Tabela 6.8. Eficiências médias de remoção de dureza total (DT), sob diferentes temperaturas, tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3)

Tratamento	Remoção média (%) *
T = 55°C	20,27 a
T = 35°C	18,60 a

* As médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Os valores médios de concentração encontrados para condutividade elétrica (C.E.) foram de $1.029 \mu\text{S cm}^{-1}$ na entrada; de $1.205 \mu\text{S cm}^{-1}$ na saída do BRAM 35°C ; e de $1.183 \mu\text{S cm}^{-1}$ na saída do BRAM 55°C (Tabela 6.7 e Figura 6.13). Este aumento da condutividade está associado, provavelmente, ao processo de mineralização da matéria orgânica, isto é, de biodegradação (cujo objetivo final é a produção de CO_2 independentemente de suas vias e seus intermediários metabólicos) e conseqüente solubilização. A condutividade elevada pode ser considerada um fator limitante, levando-se em consideração o processo de fabricação do papel, onde o risco de quebras na folha formada na máquina seria maior do que com a utilização de água fresca no branqueamento (OLIVEIRA, 2003).

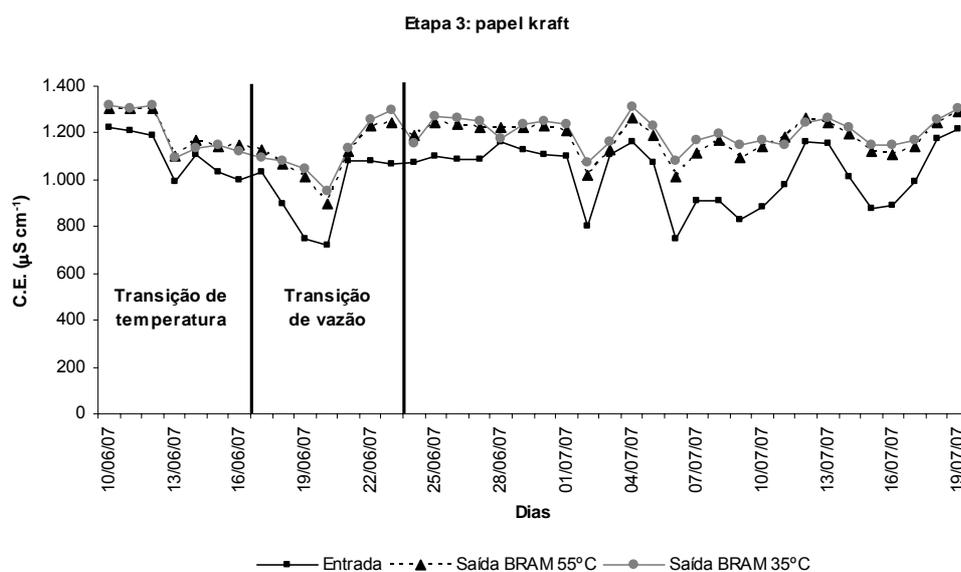


Figura 6.13. Condutividade elétrica (C.E.), na entrada e na saída do biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).

Os valores médios encontrados para cor real foram de 6 UC na entrada; de 8 UC na saída do BRAM 35°C ; e de 9 UC na saída do BRAM 55°C (Tabela 6.7 e Figura 6.14). Sistemas de tratamento biológicos geralmente não removem cor da água residuária, ao contrário, aumentos significantes na cor podem de fato ocorrer durante o tratamento biológico (MILESTONE et al., 2006).

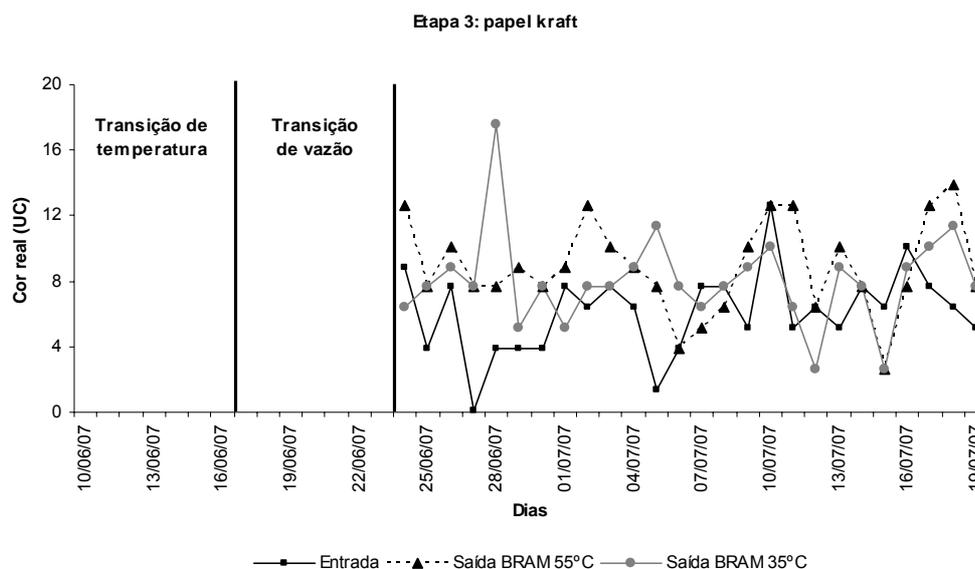


Figura 6.14. Cor real, na entrada e na saída do biorreator anaeróbico de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e do biorreator anaeróbico de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).

6.2.4. Monitoramento do lodo

Considerando que a parcela dissolvida (filtrada) é muito pequena em relação à parcela suspensa, adotou-se, na Etapa 3, a série de sólidos totais para o cálculo dos parâmetros de monitoramento do lodo.

O parâmetro sólidos totais voláteis (STV) reflete o conteúdo de sólidos orgânicos, enquanto o parâmetro sólidos totais fixos (STF), o conteúdo de sólidos inorgânicos, provavelmente pigmentos adicionados no processo de formação da folha de papel. Os maiores valores de concentração para STF em relação aos STV podem ser explicados pelo acúmulo de sólidos inorgânicos provenientes da água branca no biorreator, acarretando, conseqüentemente, perda do volume útil do mesmo (Tabela 6.9 e Figura 6.15).

Tabela 6.9. Sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), relação alimento/microrganismo (A/M) e taxa de utilização do substrato (U), para o biorreator anaeróbico de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e para o biorreator anaeróbico de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3)

Parâmetro	Unidade	BRAM 35°C	BRAM 55°C
TDH	h	10,1 ± 0,4 ¹	9,8 ± 1,1 ¹
COV	kg DQO m ⁻³ d ⁻¹	1,41 ± 0,44 ¹	1,46 ± 0,48 ¹
ST	mg l ⁻¹	34.390 ± 14.868 ²	44.884 ± 13.326 ²
STF	mg l ⁻¹	21.453 ± 12.687 ²	31.149 ± 10.788 ²
STV	mg l ⁻¹	12.937 ± 3.854 ²	13.735 ± 3.018 ²
STV/ST	-	0,42 ± 0,16 ²	0,32 ± 0,05 ²
A/M	g DQO g STV ⁻¹ d ⁻¹	0,126 ± 0,069 ¹	0,110 ± 0,042 ¹
U	g DQO g STV ⁻¹ d ⁻¹	0,086 ± 0,049 ¹	0,062 ± 0,026 ¹

¹ (média ± desvio padrão, n = 26)

² (média ± desvio padrão, n = 52)

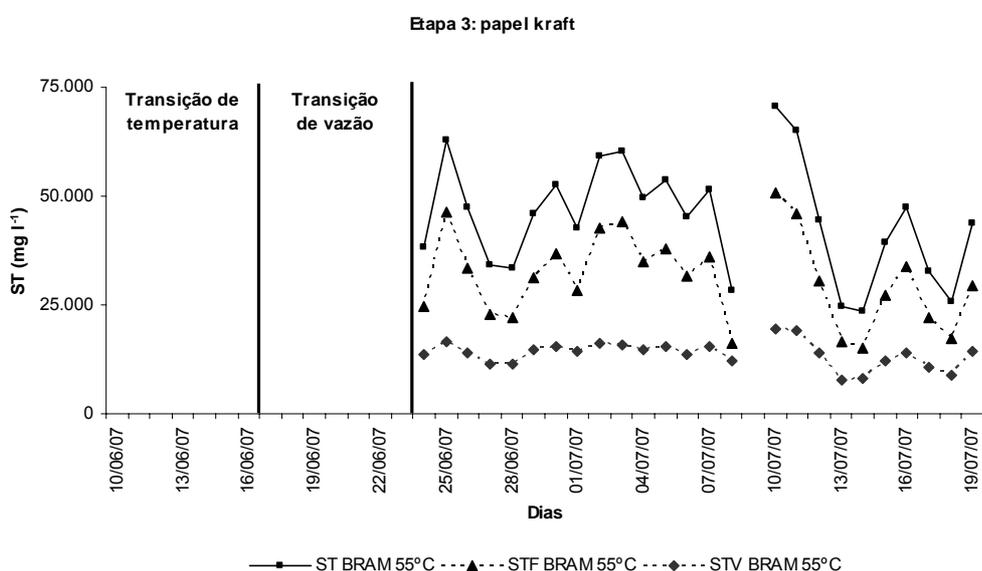
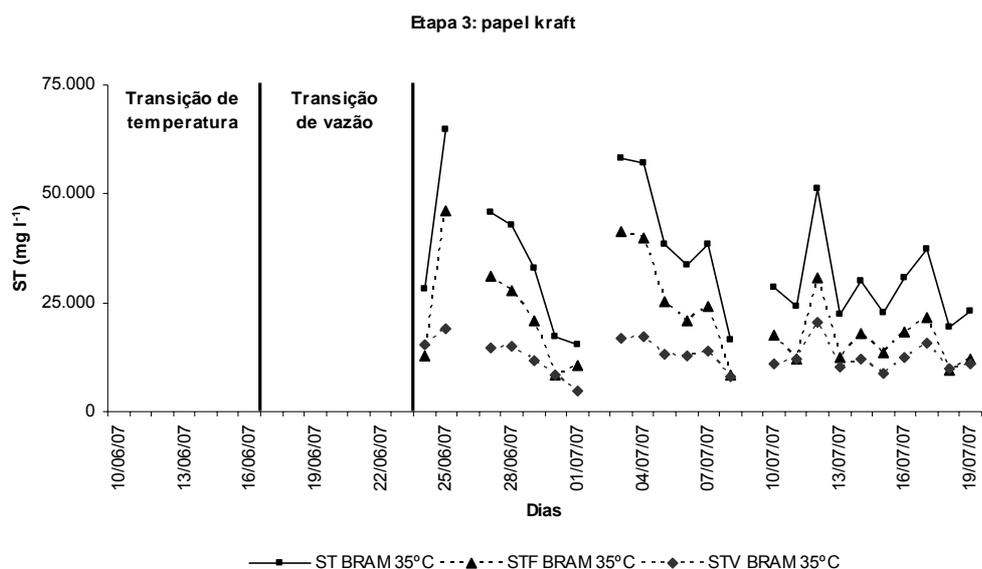


Figura 6.15. Sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF) e sólidos totais voláteis (STV) no lodo anaeróbico, para o biorreator anaeróbico de membranas mesofílico (BRAM 35°C) e para o biorreator anaeróbico de membranas termofílico (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 3).

Durante o período de monitoramento do biorreator, não foram realizados descartes de lodo, devido à dificuldade em homogeneizar a amostra antes de sua retirada dos biorreatores. Isto implicou em uma elevada idade do lodo, fazendo com que a relação STV/ST fosse menor, conforme pode ser verificado pelos resultados apresentados na Tabela 6.9.

Os menores valores encontrados para a relação alimento/microrganismo (A/M) no BRAM 55°C podem ser explicados pela maior concentração de STV no biorreator em relação ao BRAM 35°C (Tabela 6.9). As diferenças na concentração de STV ocorreram devido à não realização do descarte de lodo durante a condução do experimento, possibilitando que os valores médios encontrados para STV no BRAM 55°C fossem superiores àqueles encontrados no BRAM 35°C.

A menor relação A/M encontrada para o BRAM 55°C não correspondeu à maior eficiência de biodegradação (BEN AIM e SEMMENS, 2002) pois a remoção de DQO alcançada pelo sistema foi de 55%, enquanto o BRAM 35°C atingiu 70% (Tabela 6.4). Isto também não se refletiu em uma menor produção de lodo (BEN AIM e SEMMENS, 2002), o que pode ser comprovado pela maior concentração de STV (Tabela 6.9).

Para o BRAM 35°C, a taxa de utilização do substrato (U) foi superior àquela encontrada para o BRAM 55°C, comprovando a maior eficiência do processo (VON SPERLING, 2005).

6.2.5. Reutilização do efluente tratado

As mesmas considerações feitas no item 4.2.5. podem ser feitas para os efluentes tratados da Etapa 3.

6.3. CONCLUSÃO DA ETAPA 3

O biorreator anaeróbio de membranas mesofílico (BRAM 35°C) alcançou eficiências de remoção de 70% para DQO, 95% para SST e 68% para turbidez, operando com um TDH de 10,1 h e uma COV de 1,41 kg DQO m⁻³ d⁻¹. Já o biorreator anaeróbio de membranas termofílico (BRAM 55°C) alcançou eficiências de remoção de 55% para DQO, 97% para SST e 77% para turbidez, operando com um TDH de 9,8 h e uma COV de 1,46 kg DQO m⁻³ d⁻¹. Ambas as configurações apresentaram ligeira remoção de dureza total e aumento na condutividade elétrica e na cor real.

Estes resultados indicam que, embora o BRAM 55°C tenha alcançado uma menor eficiência de remoção da DQO, ele tem vantagens sobre o tratamento anaeróbio mesofílico, principalmente, por não necessitar do resfriamento da água branca. Com os recentes desenvolvimentos nos materiais para membrana, pode ser possível utilizar membranas poliméricas a uma temperatura de operação de 55°C. A maior desvantagem associada ao uso de membranas de fibras poliméricas ocas submersas é que sua utilização, a longo prazo, em temperaturas elevadas não está bem documentada.

7. CONCLUSÕES GERAIS

Considera-se que, pelos dados coletados, o efluente da máquina de papel (água branca) é passível de tratamento por biorreator anaeróbio acoplado com membranas poliméricas de ultrafiltração com possibilidade de remoção de orgânicos e contaminantes presentes.

Durante a Etapa 1, comparou-se os desempenhos do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel para imprimir e escrever a partir de polpa kraft branqueada, sob diferentes cargas de aplicação, concluindo que:

- ambas as configurações testadas apresentaram boa remoção de dureza total e um ligeiro aumento no pH e na condutividade elétrica;
- o BRAM tem vantagens sobre o BRAC na recuperação da água branca tratada, especialmente devido à alta remoção dos sólidos suspensos e ao conteúdo orgânico muito baixo presente no efluente do BRAM.

Durante a Etapa 2, comparou-se os desempenhos do biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e do biorreator anaeróbio de membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel reciclado, sob diferentes cargas de aplicação, concluindo que:

- o tratamento anaeróbio foi inibido, provavelmente devido à geração de ácidos orgânicos voláteis;
- ambas as configurações apresentaram baixa eficiência de remoção da DQO, turbidez e dureza total;
- para SST, observou-se que o BRAM apresentou desempenho superior ao do BRAC.

Durante a Etapa 3, comparou-se as condições de operação do biorreator anaeróbio de membranas a temperaturas mesofílicas (BRAM 35°C) e termofílicas (BRAM 55°C), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel para imprimir e escrever a partir de polpa kraft branqueada, concluindo que:

- ambas as configurações apresentaram baixa eficiência de remoção da dureza total e turbidez;
- o BRAM 35°C alcançou maior eficiência de remoção da DQO;
- o BRAM 55°C alcançou maior eficiência de remoção de SST;
- o BRAM 55°C tem vantagens sobre o tratamento anaeróbio mesofílico principalmente por não necessitar do resfriamento da água branca.

8. RECOMENDAÇÕES

A maior limitação durante a execução das diferentes etapas foi a coleta, o transporte e o armazenamento da água branca a ser tratada. O efluente da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado foi gentilmente cedido pela Suzano Papel e Celulose, unidade Mucuri, BA, localizada a aproximadamente 900 km de distância do Laboratório de Celulose e Papel (LCP), em Viçosa, MG. Assim, a obtenção do volume necessário para a condução dos testes experimentais revelou-se uma operação de engenharia. Já o efluente da máquina de papel produzindo papel reciclado foi gentilmente cedido pela Klabin S.A., unidade Ponte Nova, MG, localizada a aproximadamente 45 km de distância do LCP. Apesar da relativa facilidade de obtenção do volume necessário, este mostrou rápida perda das características, mesmo estocado em câmara fria a 5°C. Por isso, o número de coletas aumentou, havendo uma diferença máxima de 15 dias entre duas coletas consecutivas. Sugere-se que, em ocasião oportuna, os testes possam ser realizados diretamente na fábrica.

Não foi possível realizar nenhum estudo sobre o entupimento das membranas devido às dimensões do módulo de bancada. Assim, a utilização de uma planta piloto acrescentaria informações mais precisas quanto à viabilidade de implantação e operação do sistema de tratamento. Igualmente, seria indicado estudar a produção de metano nesta planta piloto.

O teste com o biorreator termofílico não pôde apresentar resultados conclusivos devido ao curto período de condução do experimento. Sugere-se um monitoramento mais prolongado, bem como a aplicação de diferentes tempos de detenção hidráulica, provavelmente, superiores ao testado.

Embora os resultados do estudo da microbiota não façam parte do escopo da tese, um estudo interessante seria adaptar o lodo anaeróbio misturado com o líquido ruminal de bovinos na tentativa de diversificar a população e aumentar a eficiência da metanogênese.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHRING, B.K.; SANDBERG, M.; ANGELIDAKI, I. Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 43, p. 559-565, 1995.

AHRING, B.K.; IBRAHIM, A.A.; MLADENOVSKA, Z. Effect of temperature increase from 55 to 65°C on performance and microbial population dynamics of an anaerobic reactor treating cattle manure. **Water Research**, v. 35, n. 10, p. 2446-2452, 2001.

ANDRADE, A.A. et al. Evaluation of white water reuse in the bleaching process for reducing fresh water consumption. In: **INTERNATIONAL WATER ASSOCIATION SYMPOSIUM ON FOREST INDUSTRY WASTEWATERS**, 8, 2006, Vitória. Proceedings... Vitória: IWA/ABTCP, 2006. 1 CD

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION e WEF - WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington: APHA, 1998.

ARACRUZ. **História do papel**. Disponível em: http://www.aracruz.com.br/show_prd.do?act=stcNews&id=126&lang=1. Acesso em: 21 set. 2007.

BABUNA, F.G.; INCE, O.; ORHON, D.; SIMSEK, A. Assessment of inert COD in pulp and paper mill wastewater under anaerobic conditions. **Water Research**, v. 32, n. 11, p. 3490-3494, 1998.

BAILEY, J.E.; OLLIS, D.F. **Biochemical engineering fundamentals**, 2ª ed. New York, US: McGraw-Hill, Inc., 1986. 984 p. ISBN 0-07-003212-2.

BEN AIM, R.M.; SEMMENS; M.J. Membrane bioreactors for wastewater treatment and reuse: a success story. **Water Science Technology**, v. 47, n. 1, p. 1-5, 2002.

BERNI, M.D.; BAJAY, S.V. Sustentabilidade ambiental e geração de energia na indústria de papel com o uso de reator anaeróbico no tratamento de efluentes. In: **CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL**, 34, 2001, São Paulo. São Paulo: ABTCP, 2001. 9 p.

BITTON, G. Anaerobic digestion of wastewater and biosolids. In: BITTON, G. **Wastewater microbiology**, 2ª ed. New York, US: Wiley-Liss, Inc., 1999. cap. 13, p. 281-302. ISBN 0-471-32047-1.

BRACELPA. **História do papel**. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra/saibamais/historia/index.html>. Acesso em: 21 set. 2007.

CASSIM, P. **Tratamento de gases odoríferos gerados por fábricas de celulose**. 2004. 58 p. Dissertação (Especialização em Gestão Ambiental) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. Disponível em: <http://cassim.port5.com/MonoUnicamp.pdf>. Acesso em: 22 out. 2004.

CAVALCANTI, P.F.F.; VAN HAANDEL, A. Comparação entre os métodos titrimétricos Kapp e DiLallo para determinação da alcalinidade e AGV. In: CHERNICHARO, C.A.L. (coord.). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: aspectos metodológicos**. Belo Horizonte: [s.n.], 2001. p. 25-34. ISBN 85-901640-4-7.

CELULOSEONLINE. **Fabricação do papel**. Disponível em: <http://www.celuloseonline.com.br/pagina/pagina.asp?iditem=226>. Acesso em: 21 set. 2007.

CHANG, S.; FANE, A. Membrane bioreactors: design & operational options. **Filtration+Separation**, June, p. 27-29, 2002.

CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 1997. 245 p. ISBN 85-7041-130-8.

CHERNICHARO, C.A.L.; CAMPOS, C.M.M. **Tratamento anaeróbio de efluentes líquidos**. Belo Horizonte: ABES, 1992. 101 p.

CHERNICHARO, C.A.L.; VAN HAANDEL, A.C.; AISSE, M.M.; CAVALCANTI, P.F.F. Reatores anaeróbios de manta de lodo. In: CAMPOS, J. R. (coord.). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999a. cap. 7, p. 155-198.

CHERNICHARO, C.A.L.; VAN HAANDEL, A.C.; CAVALCANTI, P.F.F. Controle operacional de reatores anaeróbios. In: CAMPOS, J. R. (coord.). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999b. cap 9, p. 221-247.

CHOO, K-H.; LEE, C-H. Membrane fouling mechanisms in the membrane-coupled anaerobic bioreactor. **Water Research**, v. 30, n. 8, p. 1771-1780, 1996.

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.

CINQUE, U.C.; SILVA, C.M.; QUAGLIA, L.J.C. Controle setorial dos efluentes hídricos de uma fábrica de papel e celulose sulfato branqueada. **O Papel**, São Paulo, ano 56, n. 4, p. 28-33, abr. 1995.

COELHO, A.L.S.S.; VAN HAANDEL, A.C.; SOUSA, J.T.; NASCIMENTO, M.B.H. Estudo comparativo entre sistemas de tratamento unifamiliar de esgoto com pós-tratamento. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**, 21, 2001, João Pessoa. Anais... Rio de Janeiro: ABES, 2001. 10 p.

CPRH. **Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização: indústria de papel e celulose**. Recife: Companhia Pernambucana de Meio Ambiente - CPRH, 1998. 95 p.

D'ALMEIDA, M.L.O. Fontes de poluição em fábricas de pasta celulósicas. In: _____ (Coord.). **Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica**, 2. ed. São Paulo: SENAI e IPT, 1988. v. 2, cap. 3, p. 657-741. ISBN 85-09-00041-7.

DEXTER, R. J. Industry's efforts at effluent closure must focus on competitive innovation. **Pulp and Paper**, v. 70, n. 2, p. 55-56, 59, 1996.

DIAS, C.A. **Tratamento termofílico em biorreator de membrana de condensado contaminado do processo kraft**. 2003. 78 p. Tese (Doutorado em Microbiologia) - Departamento de Microbiologia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

ELMALEH, S.; ABDELMOUMNI, L. Experimental test to evaluate performance of an anaerobic reactor provided with an external membrane unit. **Water Science Technology**, v. 38, n. 8-9, p. 385-392, 1998.

FAKHRU'L-RAZI, A. Ultrafiltration membrane separation for anaerobic wastewater treatment. **Water Science Technology**, v. 30, n. 12, p. 321-327, 1994.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; VAN HAANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P.F.F. Fundamentos do tratamento anaeróbio. In: CAMPOS, J. R. (coord.). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. cap. 2, p. 29-52.

FUCHS, W.; BINDER, H.; MAVRIAS, G.; BRAUN, R. Anaerobic treatment of wastewater with high organic content using a stirred tank reactor coupled with a membrane filtration unit. **Water Research**, v. 37, p. 902-908, 2003.

GHYOOT, W.R.; VERSTRAETE, W.H. Coupling membrane filtration to anaerobic primary sludge digestion. **Environmental Technology**, v. 18, p. 569-580, 1997.

GOMIDE, J.L. **Polpa de celulose**: química dos processos alcalinos de polpação. Viçosa: UFV, 1979. 50 p.

GUNNERSON, C.G.; STUCKEY, D.C. Fundamentals of anaerobic digestion. In: _____. **Anaerobic digestion**: principles and practices for biogas systems. Washington, D.C.: The World Bank, 1986. cap. 2, p. 8-16. (World Bank Technical Paper Number 49) ISBN 0-8213-0752-5

HABETS, L.; DRIESSEN, W. Anaerobic treatment of pulp and paper mill effluents: status quo and new developments. In: **INTERNATIONAL WATER ASSOCIATION SYMPOSIUM ON FOREST INDUSTRY WASTEWATERS**, 8, 2006, Vitória. Vitória: IWA/ABTCP, 2006.

HAMM, U.; SCHABEL, S. Effluent-free papermaking: industrial experiences and latest developments in the German paper industry. In: **INTERNATIONAL WATER ASSOCIATION SYMPOSIUM ON FOREST INDUSTRY WASTEWATERS**, 8, 2006, Vitória. Proceedings... Vitória: IWA/ABTCP, 2006. 1 CD

HARADA, H.; MOMONOI, K.; YAMAZAKI, S.; TAKIZAWA, S. Application of anaerobic-UF membrane reactor for treatment of a wastewater containing high strength particulate organics. **Water Science Technology**, v. 30, n. 12, p. 307-319, 1994.

JUDD, S.; JEFFERSON, B. **Membranes for industrial wastewater recovery and re-use**. Oxford, UK: Elsevier Ltd, 2005. 291 p. ISBN 1-85617-389-5.

LAPARA, T.M.; ALLEMAN, J.E. Thermophilic aerobic biological wastewater treatment. **Water Research**, v. 33, n. 4, p. 895-908, 1999.

LAU, I.W.C.; FANG, H.H.P. Effect of temperature shock to thermophilic granules. **Water Research**, v. 31, n. 10, p. 2626-2632, 1997.

LEE, J. W. Anaerobic treatment of pulp and paper mill wastewaters. In: SPRINGER, A. M. **Industrial environmental control**: pulp and paper industry. 2. ed. Atlanta: TAPPI Press, 1993. cap. 18, p. 405-446. ISBN 0-89852-057-6.

LEPISTÖ, R.; RINTALA, J. Extreme thermophilic (70°C) VFA-fed UASB reactor: performance, temperature response, load potential and comparison with 35 and 55°C UASB reactors. **Water Research**, v. 33, n. 14, p. 3162-3170, 1999.

MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M.; PARKER, J. **Microbiologia de Brock**, v. 1 e 2, 10ª ed. São Paulo: Prentice Hall, 2004. 608 p (v. 1). ISBN 85-87918-51-6 (volume impresso) e 85-87918-71-0 (volume em CD).

MEMBRANE DIAGRAM. JPG. Altura: 290 pixels. Largura: 170 pixels. 36,8 kb. Formato JPEG-JFIF Compliant. Disponível em: http://www.zenon.com/image/resources/membrane_diagram.jpg. Acesso em: 21 set. 2007.

METHANO1. JPG. Altura: 420 pixels. Largura: 463 pixels. 24,8 kb. Formato JPEG – JFIF Compliant. Disponível em: http://www.broad.mit.edu/annotation/microbes/methanosarcina/results_methano1_figure.html. Acesso em: 7 fev. 2007.

METHANOGENESIS. JPG. Altura: 715 pixels. Largura: 427 pixels. 47,7 kb. Formato JPEG – JFIF Compliant. Disponível em: <http://faculty.washington.edu/leighj/mmmethanogenesis.html>. Acesso em: 7 fev. 2007.

MILESTONE, C.B.; STUTHRIDGE, T.R.; FULTHORPE, R.R. Role of high molecular mass organics in colour formation during biological treatment of pulp and paper wastewater. In: **INTERNATIONAL WATER ASSOCIATION SYMPOSIUM ON FOREST INDUSTRY WASTEWATERS**, 8, 2006, Vitória. Proceedings... Vitória: IWA/ABTCP, 2006. 1 CD

MONTEGGIA, L.O. Proposta de metodologia para avaliação do parâmetro "atividade metanogênica específica". In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**, 19, 1997, Foz do Iguaçu. Anais... Rio de Janeiro: ABES, 1997. p. 754-766. 1 CD

NEIDHARDT, F.C.; INGRAHAM, J.L.; SCHAECHTER, M. **Physiology of the bacterial cell: a molecular approach**. Sunderland, Massachusetts: Sinauer Associates Inc., 1990. 506 p. ISBN 0-87893-608-4.

NOLASCO, M.A.; PIRES, E.C.; SPRINGER, A.M. Uma revisão sobre aspectos ambientais relacionados aos efluentes líquidos das indústrias de celulose e papel. **O Papel**, São Paulo, ano 61, n. 9, p. 70-76, set. 2000.

_____. Aspectos ambientais relacionados aos efluentes líquidos das indústrias de celulose e papel: o estado da arte. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 6, n. 1-2, p. 17-22, jan-jun. 2001.

OLIVEIRA, C.R. **Aplicação de ultrafiltração na reciclagem de água na indústria de celulose e papel**. 2003. 72 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

PAPER MACHINE. GIF. Altura: 339 pixels. Largura: 460 pixels. 21,5 kb. Formato CompuServe Graphics Interchange. Disponível em: http://www.hydro-thermal.com/images/product_images/paper%20machine2.html. Acesso em: 8 fev. 2007.

PELCZAR JR, M.J.; CHAN, E.C.S.; KRIEG, N.R. **Microbiologia: conceitos e aplicações**, v. 1, 2ª ed. São Paulo: MAKRON Books, 1996. 524 p. ISBN 85-346-0196-8.

PILLAY, V.L.; TOWNSEND, B.; BUCKLEY, C.A. Improving the performance of anaerobic digesters at wastewater treatment works: the coupled cross-flow microfiltration/digester process. **Water Science Technology**, v. 30, n. 12, p. 329-337, 1994.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review. **Science of the Total Environment**, v. 333, p. 37-58, 2004.

RINTALA, J.A., PUHAKKA, J.A. Anaerobic treatment in pulp and paper mill waste management: a review. **Bioresource Technology**, v. 47, n. 1, p. 1-18, 1994.

ROMERO, S.R. Recuperação de fibras e clarificação de águas. **Workshop Recuperação de Fibras e Clarificação de Água Branca**, Guaíba, RS, Brasil. ABTCP, 2001.

SÁNCHEZ, E.; BORJA, R.; WEILAND, P.; TRAVIESO, L.; MARTÍN, A. Effect of temperature and pH on the kinetics of methane production, organic nitrogen and phosphorus removal in batch anaerobic digestion process of cattle manure. **Bioprocess Engineering**, v. 22, p. 274-252, 2000.

SAWYER, C.N.; McCARTY, P.L.; PARKIN, G.F. **Chemistry for environmental engineering and science**, 5ª. ed. New York: The McGraw-Hill Companies, Inc., 2003. 752 p. ISBN 0-07-248066-1.

SCHINK, B. Anaerobic digestion: concepts, limits and perspectives. **Water Science Technology**, v. 45, n. 10, p. 1-8, 2002.

SCHNEIDER, R.P.; TSUTIYA, M.T. **Membranas filtrantes para água, esgoto e água de reúso**. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001. 234 p. ISBN 85-900823-3-4.

SILVA, C.M. **Flux prediction in high-shear microfiltration**. 1999. 190 p. Thesis (Ph.D. in Chemical Engineering) - Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto, Toronto, CA.

SOUZA, L.C. **Tratabilidade de efluentes provenientes de duas seqüências ECF de branqueamento de celulose kraft de eucalipto**. 2001. 74 p. Tese (Mestrado em Agroquímica) - Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse / Metcalf & Eddy, Inc.**, 3ª. ed. New York: McGraw-Hill Publishing Company, 1991. 1334 p. ISBN 0-07-041690-7.

THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY, M.; FORSTER, C.F. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 275-286, 2001.

VAN HAANDEL, A.C.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande: 1994.

VAN LIER, J.B.; RINTALA, J.; SANZ MARTIN, J.L.; LETTINGA, G. Effect of short-term temperature increase on the performance of a mesophilic UASB reactor. **Water Science Technology**, v. 22, n. 9, p. 183-190, 1990.

VAN LIER, J.B.; MARTIN, J.L.S.; LETTINGA, G. Effect of temperature on the anaerobic thermophilic conversion of volatile fatty acids by dispersed and granular sludge. **Water Research**, v. 30, n. 1, p. 199-207, 1996.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: lodos ativados**, v. 4. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 1997. 415 p. ISBN 85-7041-129-4.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**, v. 1, 3ª ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 2005. 452 p. ISBN 85-7041-114-6.

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.

ZINDER, S.H.; ANGUISH, T.; CARDWELL, S.C. Effects of temperature on methanogenesis in a thermophilic (58°C) anaerobic digester. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 47, n. 4, p. 808-813, abr. 1984.