

## II-274 - AVALIAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DE SMP E EPS NA INCRUSTAÇÃO DE BIORREATOR DE MEMBRANAS ANAERÓBIO COM SEPARAÇÃO DE FASES NO TRATAMENTO DE VINHOTO

**Fábio Soares dos Santos<sup>(1)</sup>**

Graduando em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Técnico em Química pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG).

**Míriam Cristina Santos Amaral**

Engenheira Química pela UFMG. Mestre e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. Professora adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.

**Luzia Sergina de França Neta**

Engenheira Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Mestre e Doutora em Engenharia Química pelo Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia – COPPE/UFRJ. Professora do Departamento de Química do CEFET-MG.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha – Belo Horizonte – Minas Gerais - CEP: 31270-901 - Brasil - Tel: +55 (31) 3409-1724 - e-mail: **fabiosoares04@gmail.com**.

### RESUMO

Recentes estudos vêm demonstrando aumento no uso de biorreatores de membrana anaeróbica para o tratamento de efluentes. O vinhoto é um efluente caracterizado por alta concentração de matéria orgânica, baixo pH e alto teor de sólidos em suspensão e de nutrientes N, P e K, sendo, portanto, um bom substrato para a digestão anaeróbica. Nesse contexto, os BRMAN se apresentam como promissores no tratamento do vinhoto, pois além de possuírem as vantagens dos processos anaeróbios, o uso dos processos de separação por membranas pode evitar a perda de lodo, permitindo a operação com maior concentração e idade do lodo e dar um maior polimento ao efluente tratado, garantindo dessa forma, o aumento da eficiência do processo. Apesar disso, um dos desafios que surge ao estudar biorreatores associados aos processos de separação por membranas é a incrustação. Este fenômeno muitas vezes está associado à presença dos microrganismos e a geração de biofilme na superfície das membranas. Este tipo de incrustação pode ser caracterizada em função dos produtos microbianos solúveis (SMP) e das substâncias poliméricas extracelulares (EPS), apontando os principais compostos incrustantes. Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi avaliar a contribuição dos SMP e EPS para a incrustação das membranas em uma configuração de BRMAN com separação de etapas (acidogênica e metanogênica) para o tratamento de vinhoto. Neste trabalho foram quantificadas as concentrações de SMP e EPS em termos de carboidratos e proteínas, e estas foram correlacionadas com os dados de concentração de sólidos solúveis voláteis (SSV) e permeabilidade operacional. A eficiência do sistema no tratamento do vinhoto foi também monitorada. A partir dos resultados observa-se que o BRMAN estudado para o tratamento de vinhoto apresenta uma relativa facilidade de incrustação da membrana, devido a produtividade de SMP, EPS e SSV aliada a não aeração das fibras. Apesar disso, processos de limpeza física e química conseguem recuperar bem a permeabilidade operacional. Os resultados obtidos demonstram que o BRMAN foi viável para o tratamento do vinhoto, atingindo alta eficiência na remoção de matéria orgânica e sólidos totais e garantindo a permanência de íons importantes para a fertilirrigação.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biorreator de membranas anaeróbica, vinhoto, SMP, EPS, incrustação.

### INTRODUÇÃO

Os biorreatores com membrana (BRM) consistem da associação de reatores biológicos aeróbios e/ou anaeróbios com processos de separação por membranas, sendo um dos processos mais promissores para o tratamento de efluentes objetivando o reuso (Amaral, 2009). Na literatura os BRM aeróbios são os mais difundidos, mas nota-se um relativo aumento de estudos que visam o tratamento de efluentes via BRM anaeróbios (BRMAN).

Considerando-se que o vinhoto é um efluente inapropriado para disposição em águas superficiais, já que apresenta alta concentração de matéria orgânica, baixo pH e alto teor de sólidos em suspensão e de nutrientes

N, P e K (Van Haandel, 2000), estudos visando seu tratamento antes do descarte tornam-se necessários. O vinhoto é um excelente substrato para a digestão anaeróbia (Van Haandel, 2000), e os nutrientes contidos no mesmo são geralmente conservados neste tratamento, o que possibilita o reuso do efluente tratado na agricultura (Wilkie et al., 2000). Além disso, a digestão anaeróbia pode converter uma significativa concentração de DQO (>50%) a biogás e também poupar energia, uma vez que não necessita de aeração (Pant e Adholeya, 2007), pequenas áreas são necessárias para instalação de reatores e há baixa produção de lodo (Chernicharo, 2007). Nesse contexto, os BRMAN se apresentam como promissores no tratamento do vinhoto, pois além de conciliarem as vantagens dos processos anaeróbios, o uso dos processos de separação por membranas pode evitar a perda de lodo, permitindo a operação com maior concentração e idade do lodo e dar um maior polimento ao efluente tratado, garantindo dessa forma, o aumento da eficiência do processo.

Apesar disso, os processos de separação por membranas aplicados em biorreatores podem apresentar alguns desafios, tais como a incrustação, sendo um dos assuntos mais importantes a ser avaliado nos estudos com BRM (Drews et al., 2008). Segundo Amaral (2009), geralmente a incrustação de membranas é atribuída ao bloqueio inicial dos poros seguido pela formação de torta, podendo ser classificada em três tipos de acordo com o material incrustado: incrustação por microrganismos (biofilme), incrustação de matéria orgânica ou biopolímeros (incrustação orgânica) e incrustação de matéria inorgânica (incrustação inorgânica). A primeira delas pode ser caracterizada em função dos produtos microbianos solúveis (SMP) e das substâncias poliméricas extracelulares (EPS). De acordo com Drews (2008), estes compostos são, atualmente, a principal causa de incrustações de membrana em um BRM. Considerando um BRMAN, Gao et al. (2010) notaram em seus estudos com efluente sintético, que a incrustação foi devida a uma camada incrustante contendo células e uma grande parte de EPS protéicas. De acordo com Mota (2012), como os BRMAN geralmente operam sob elevada concentração de biomassa, a deposição de sólidos na superfície da membrana é uma das razões mais importantes para redução de fluxo de permeado nestes reatores.

Diante deste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar a contribuição dos SMP e EPS para a incrustação das membranas em uma configuração de BRMAN com separação de etapas (acidogênica e metanogênica) para o tratamento de vinhoto. Neste trabalho foram quantificadas as concentrações de SMP e EPS em termos de carboidratos e proteínas, e estas foram correlacionadas com os dados de concentração de sólidos solúveis voláteis (SSV) e permeabilidade operacional. A eficiência do sistema no tratamento do vinhoto foi também monitorada.

## **METODOLOGIA**

### **OPERAÇÃO DO BIORREATOR DE MEMBRANAS ANAERÓBIO**

O efluente utilizado ao longo deste estudo foi proveniente da Destilaria Irmãos Malosso Ltda., localizada na cidade de Itápolis (SP). O BRMAN consistiu de dois tanques, acidogênico (RA) e metanogênico (RM). Este último equipado com módulo de membranas de microfiltração submerso do tipo fibra oca com área superficial de 0,046m<sup>2</sup>. A inoculação com lodo proveniente de reatores UASB e a aclimação ocorreram em etapa anterior, realizada por Mota (2012).

O monitoramento do sistema ocorreu durante 120 dias, com o fluxo de permeado mantido a uma vazão constante de 5,2 L/m<sup>2</sup>.h, o tempo de retenção hidráulica total (TRH) de 5,3 dias (1,15 dias RA e 4,15 dias RM) e a idade do lodo (STR) infinita. Foi avaliada a permeabilidade operacional da membrana, a partir do monitoramento diário da pressão e vazão de permeado no sistema. O processo de separação da biomassa do efluente tratado ocorreu em intervalos de filtração, constituído por 15 minutos de filtração, seguido por 15 segundos de retrolavagem com o permeado gerado no sistema de tratamento.

### **AValiação DA PRODUÇÃO DE SÓLIDOS, SMP E EPS NO LÍQUIDO REACIONAL DO REATOR METANOGÊNICO**

A avaliação da produção de SSV no líquido reacional do RM foi feita de acordo com APHA (2005). Para a extração dos SMP e EPS, alíquotas de 50 mL foram centrifugadas por 30 minutos a 6000 rpm e o líquido sobrenadante, constituído principalmente por SMP, foi coletado. A extração dos EPS foi feita ressuspendendo o *pellet* resultante da centrifugação em solução de NaCl 0,05% até completar 50 mL. Posteriormente a mistura

foi aquecida a 80°C durante 10 minutos e novamente centrifugada por 30 minutos a 6000 rpm, de acordo com o método apresentado em Morgan *et al.* (1990). O líquido sobrenadante resultante, constituído principalmente de EPS, também foi coletado. As frações dos sobrenadantes não filtrados (SMP e EPS solúvel + coloidal) e do sobrenadante filtrado (SMP e EPS solúvel) foram analisadas quanto à concentração de carboidratos (Dubois *et al.*, 1956) e proteínas (Lowry *et al.*, 1951).

## AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO DO EFLUENTE

Para efeito de avaliação da eficiência do BRMAN no tratamento do vinhoto, foram observados os seguintes parâmetros e suas respectivas metodologias no efluente bruto e o tratado: DQO, sólidos totais (ST), potássio (K), carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) (APHA, 2005); ânions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  (Cromatografia Iônica).

## RESULTADOS

### AVALIAÇÃO DA INCRUSTAÇÃO

Observando-se os resultados da permeabilidade operacional do sistema de filtração, verifica-se que seus valores máximos foram de aproximadamente 35 L/m<sup>2</sup>.h.bar (Figura 1) e estes ocorreram quando a membrana estava limpa. Apesar disto, relacionando permeabilidade operacional com a permeabilidade com água (média de 500 L/m<sup>2</sup>.h.bar), nota-se que esta razão não foi superior a 10%. Isto pode se justificar pela formação de torta no reator, devido à elevada concentração de lodo no sistema, dada em termos de SSV (Figura 2).

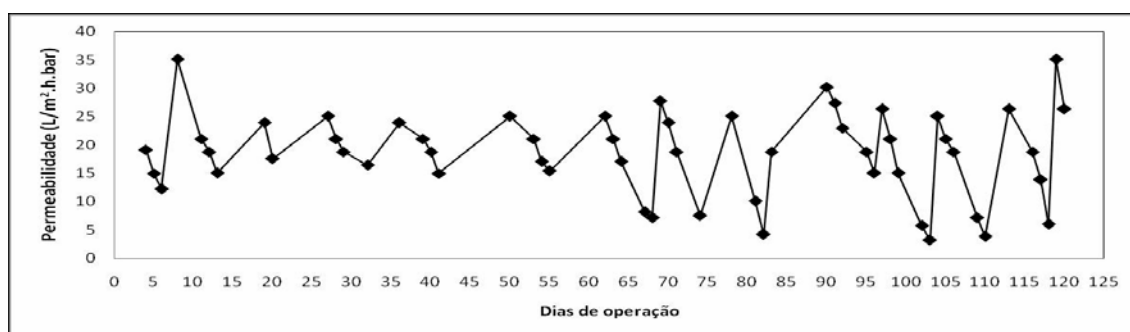


Figura 1 – Permeabilidade operacional no BRMAN

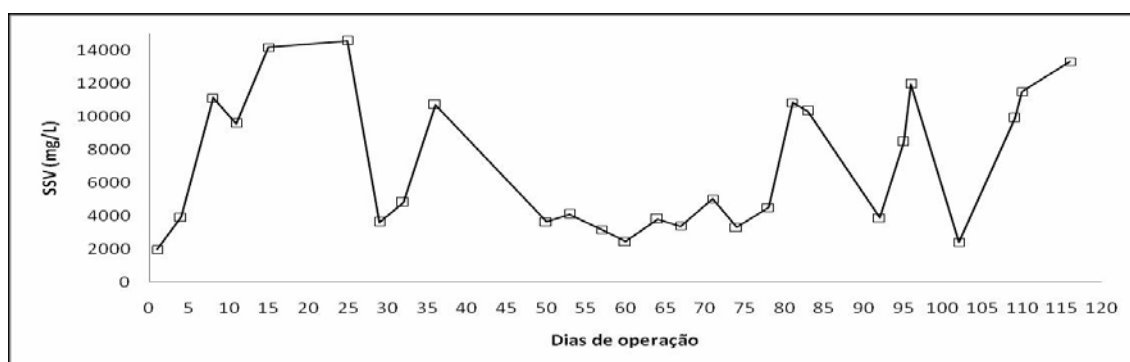


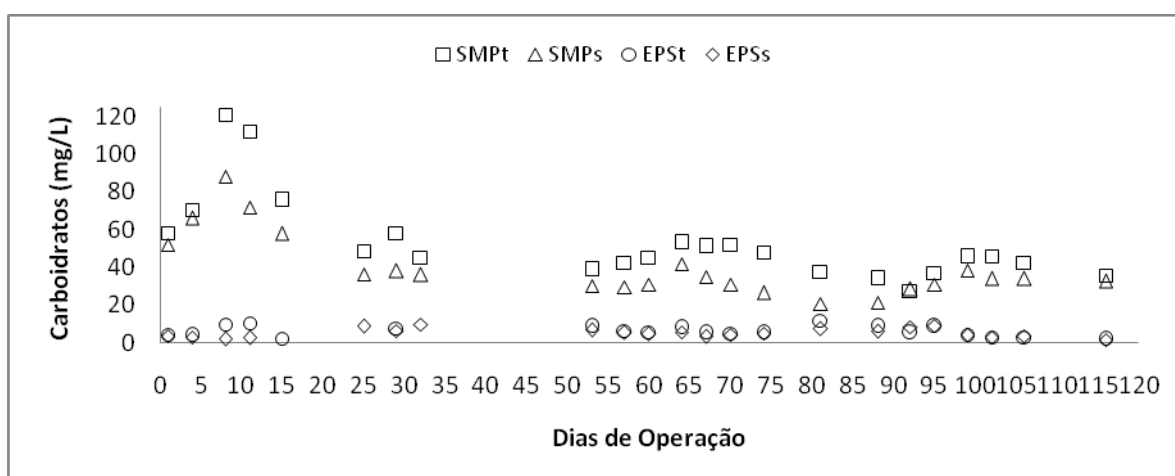
Figura 2 – Concentração de SSV no BRMAN

Em relação à produção de SMP e EPS no sistema, observa-se uma maior produção de SMP em relação à EPS e que, para ambos, há uma maior contribuição de proteínas em relação a carboidratos (Figura 3 e 4). Isto pode ser devido à alta idade do lodo do RM, o que favorece os processos de lise celular e uma maior geração de proteínas neste sistema, além do fato dos carboidratos serem de mais fácil degradação, sendo consumidos durante o processo de digestão anaeróbia. Observa-se ainda que a baixa produção de EPS ocorreu de forma

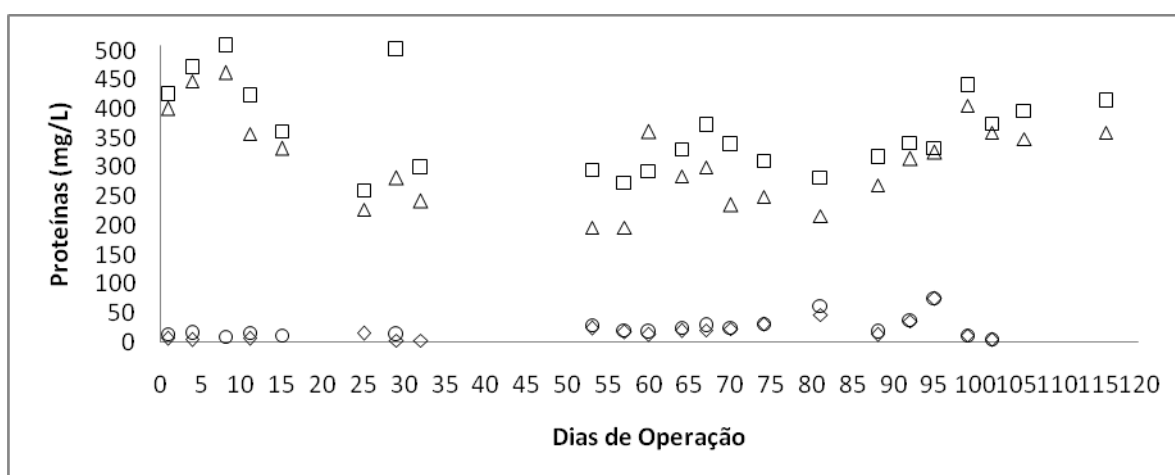
semelhante à observada por Veiga et al. (1997), que relataram em seus estudos que microrganismos metanogênicos produzem baixos níveis de EPS, representando apenas cerca de 2% do total da biomassa.

Correlacionando os valores de SMP e EPS com os dados de permeabilidade, observa-se que houve maior decaimento da permeabilidade em períodos em que a concentração de SMP, em termos de proteínas, era superior. Tais valores corroboram com os resultados obtidos por Lee et al. (2006), que notaram que proteínas atribuem maior hidrofobicidade ao lodo do que carboidrato, resultando em maior adsorção na superfície da membrana e, conseqüentemente, maior incrustação da membrana. Observa-se ainda que a maior produção de SMP e EPS ocorreu nos dias em que a concentração de lodo estava mais baixa (entre os dias 10 e 15; no dia 30; entre os dias 55 e 80; e entre os dias 95 e 100) (Figura 2, 3 e 4). Isto pode ter ocorrido pela morte das células microbianas, gerando uma maior quantidade destes compostos, além das menores taxas de degradação da matéria orgânica da alimentação devido à menor concentração do lodo.

Por fim, cabe ressaltar que, apesar da alta produção de SMP, EPS e SSV e da facilidade de formação de torta nas fibras devido a não aeração, processos de lavagem física com água e química com hipoclorito de sódio (2500ppm) e ácido cítrico (pH 2,5) conseguem recuperar bem a permeabilidade operacional da membrana, cujos valores máximos foram praticamente constantes ao longo do tempo de monitoramento do sistema (Figura 1). Este resultado sugere que a incrustação ocorrida no sistema é do tipo reversível e irremovível, que segundo Meng *et al.* (2009) é aquela que não é removida somente por limpeza física, tal como retrolavagem e relaxamento, mas removida por limpeza química.



**Figura 3 – Produção de SMP e EPS em termos de carboidratos no BRMAN**



**Figura 4 – Produção de SMP e EPS em termos de proteínas no BRMAN**

## AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO DO EFLUENTE

Observando-se a tabela 1, verifica-se que o sistema de tratamento foi bastante eficiente na remoção de DQO, apresentando uma eficiência de 98% de remoção. A remoção de COT foi muito parecida com a DQO, como esperado, com uma remoção média de 97%, apontando para o bom desempenho do BRMAN na remoção da matéria orgânica do vinhoto.

Os resultados demonstram que o vinhoto é um efluente relativamente rico em NT, com concentração média na alimentação de 87,5 mg/L. Apesar disto, o processo anaeróbio conseguiu remover uma parcela de 54% desta carga mineral. Observa-se ainda uma boa eficiência de remoção de alguns nutrientes. A remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$  (74,5%) pode ser dita como importante para o processo, já que elimina compostos que incorporam odor ao efluente bruto em degradação. Além disso, não se observou remoção significativa de  $\text{NO}_3^-$  e K no processo. Esta é uma característica dos reatores anaeróbios, que de acordo com Wilkie et al., (2000), possibilitam o reuso do efluente tratado na agricultura. Por fim, a eficiência de remoção de sólidos totais (70,4%) aponta para um bom desempenho do processo de separação por membranas incorporado ao biorreator.

**Tabela 1 – Valores médios da concentração dos parâmetros avaliados e % de remoção.**

Parâmetro	Alimentação	Permeado	% de Remoção
DQO ( $\text{mgO}_2/\text{L}$ )	14433	282	97,9
COT ( $\text{mg/L}$ )	4296,43	123,42	97,1
NT ( $\text{mg/L}$ )	87,54	39,09	54,1
$\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg/L}$ )	14,07	16,22	sr*
$\text{PO}_4^-$ ( $\text{mg/L}$ )	95,30	46,62	49,5
$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{mg/L}$ )	430,63	109,86	74,5
K ( $\text{mg/L}$ )	3164,54	3431,22	sr*
ST ( $\text{mg/L}$ )	8943,33	2650,0	70,4

sr\* - sem remoção significativa

## CONCLUSÕES

A partir dos resultados, observa-se que o BRMAN estudado para o tratamento de vinhoto apresenta uma relativa facilidade de incrustação da membrana, devido a produtividade de SMP, EPS e SSV aliada a não aeração das fibras. Apesar disto, processos de limpeza física e química conseguem recuperar bem a permeabilidade operacional. Os resultados obtidos demonstram que o BRMAN foi viável para o tratamento do vinhoto, atingindo alta eficiência na remoção de matéria orgânica e ST e garantindo a permanência de íons importantes para a fertirrigação.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro concedido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition. American Public Health Association, Washington, DC, 2005.
2. AMARAL, M.C.S. Tratamento de efluente de branqueamento de polpa celulósica empregando sistema de microfiltração conjugado com biorreator com membrana. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Escola de Engenharia, UFMG, 2009.
3. CHERNICHARO, C. A. L. Reatores anaeróbios: princípios do tratamento biológico em águas residuárias. 2.ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 2007. 359 p.
4. DREWS, A.; VOCKS, M.; BRACKLOW, U.; IVERSEN, I.; KRAUME, M. Does fouling in MBRs depend on SMP? Desalination, v.231, p.141-149, 2008.

5. DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A.; SMITH, P. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, v. 28, n. 3, p.350-356, 1956.
6. GAO, D.; ZHANG, T.; TANG, C.Y.; WU, W.; WONG, C.; LEE, Y.H.; YEH, D.H.; CRIDDLE, C.S. Membrane fouling in an anaerobic membrane bioreactor: differences in relative abundance of bacterial species in the membrane foulant layer and in suspension. *Journal of Membrane Science*, v.364, p.331-338, 2010.
7. LEE, C.H.; YEON, K.Y.; LEE, W.N.; HWANG, B.K.; HONG, S.H.; PARK, P.K.; CHANG, I.S. Let's open the blackbox "Biofilm" in MBR. In: MBR workshop, Trondheim, July, 2006.
8. LOWRY, O.H.; ROSENBROUGH, N.J.; FARR, R.L.; RANDALL, R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, v.193, p.265-275, 1951.
9. MENG, F.; CHAE, S.R.; DREWS, A.; KRAUME, M.; SHIN, H. S.; YANG, F. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Research*, v.43, n.6, p.1489-1512, 2009.
10. MORGAN, J.W.; FORSTER, C.F.; EVISON, L. A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges. *Water Research*, v.24, p.743-750, 1990.
11. MOTA, V.T.F. Biorreator com membranas anaeróbio de duplo estágio para o tratamento do vinhoto. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Escola de Engenharia, UFMG, 2012.
12. PANT, D.; ADHOLEYA, A. Biological approaches for treatment of distillery wastewater: a review. *Biores. Tech.*, v.98, p. 2321-2334, 2007.
13. VAN HAANDEL, A. Aproveitamento dos subprodutos de destilarias de álcool para proteger o meio ambiente e aumentar a rentabilidade. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre - Brasil, 2000.
14. VEIGA, M.C.; JAIN, M.K.; WU, W.M.; HOLLINGSWORTH, R.I.; ZEIKUS, J.G. Composition and role of extracellular polymers in methanogenic granules. *Appl. Environ. Microbiol.*, v.63, p.403-407, 1997.
15. WILKIE, A.C.; RIEDESEL, K.J.; OWENS, J.M. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, v.19, p.63-102, 2000.