

Distribuição de massa molar em um biorreator com membrana para tratamento de efluente de laticínios

Molecular weight distribution in a membrane bioreactor for dairy effluent treatment

Laura Hamdan Andrade¹, Flávia Danielle de Souza Mendes², Naiara Cerqueira², Jonathan Cawettiere Almeida Espíndola², Miriam Cristina Santos Amaral³

RESUMO

Os biorreatores com membrana (BRM) apresentam-se como um dos processos mais promissores para tratamento de águas residuárias com elevada carga orgânica, como os efluentes de laticínios, propiciando a geração de um efluente com elevada qualidade e adequado ao reuso direto ou após tratamento terciário. O objetivo desse trabalho foi avaliar o uso de BRM para tratamento de efluente de indústria de laticínios e utilizar a distribuição de massa molar da alimentação, do permeado e da fração solúvel do lodo como ferramenta para a investigação dos mecanismos de remoção dos poluentes no sistema. O BRM se mostrou um sistema viável para o tratamento do efluente em questão, apresentando eficiências de remoção de demanda química de oxigênio (DQO) e cor aparente de 98 e 99%, respectivamente. Através da distribuição de massa molar foi possível observar a alta capacidade de biodegradação e a estabilidade proporcionada pelo BRM, já que, mesmo em situações de alterações constantes nas características da alimentação, o líquido reacional sempre apresentou baixas concentrações de poluentes. Ressalta-se também a importância da membrana no sistema, uma vez que, além de permitir a retenção completa de biomassa e a operação com idades de lodo e concentração de sólidos suspensos maiores, pode proporcionar ainda a retenção de compostos que não foram biodegradados, contribuindo para a geração de um efluente tratado com alta qualidade.

Palavras-chave: biorreator com membranas; efluentes de indústria de laticínios; distribuição de massa molar.

ABSTRACT

The membrane bioreactor (MBR) is one of the most promising processes for the treatment of high organic load wastewaters, as dairy effluent, providing the generation of an effluent with high quality, which could be reuse directly or after tertiary treatment. The aim of this study was to evaluate a MBR to treat effluent from the dairy industry and to use molecular weight distribution of the feed, permeate and the soluble fraction of the sludge as a tool for investigating the mechanisms of pollutants removal in the system. The MBR has proven to be a viable system for the treatment of the effluent in question, with removal efficiencies of chemical oxidation demand (COD) and color of 98 and 99% respectively. Through the molar weight distribution it was possible to observe the high biodegradation capacity and stability provided by the MBR, as even in situations of constant change in feed characteristics, the mixed liquid always showed low concentrations of pollutants. It is also highlighted the importance of the membrane in the system, which, besides allowing the complete retention of biomass and operation with high solids retention time and suspended solids concentration, it can provide the retention of compounds which were not biodegraded, contributing to the generation a treated effluent with high quality.

Keywords: membrane bioreactor; dairy effluents; molecular weight distribution.

¹Doutoranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) - Belo Horizonte (MG), Brasil.

²Graduando em Engenharia Ambiental pela UFMG - Belo Horizonte (MG), Brasil.

³Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG - Belo Horizonte (MG), Brasil.

Endereço para correspondência: Laura Hamdan Andrade - Avenida Antônio Carlos, 6627 - 31270-901 - Belo Horizonte (MG), Brasil - E-mail: lauraha@ymail.com

Recebido: 30/09/12 - **Aceito:** 27/02/14 - **Reg. ABES:** 639

INTRODUÇÃO

Apesar de ser uma atividade importante social e economicamente, a indústria de produtos lácteos possui elevado potencial poluidor, em especial ao que se refere aos efluentes líquidos gerados. Esses efluentes, que são produzidos em operações de limpeza, descartes, vazamentos e secagem de produtos lácteos (MACHADO *et al.*, 2002; BUNTNER; SÁNCHEZ; GARRIDO, 2013; QASIM & MANE, 2013). As operações de lavagem e limpeza consistem no enxágue de latões de leite, tanques diversos e tubulações, com fins de remoção de resíduos de leite e outras impurezas, e na lavagem de pisos, que podem gerar de 50 a 95% do volume total de efluentes (DAUFIN *et al.*, 2001).

Os efluentes dessas indústrias possuem elevada carga orgânica e de nutrientes, e, quando descartados de maneira incorreta, podem causar grandes problemas ambientais. Os sistemas convencionais de tratamento para esses efluentes englobam o uso de tratamento primário para remoção de sólidos, óleos e gorduras, tratamento secundário biológico para remoção de matéria orgânica (MACHADO *et al.*, 2002) e, em alguns casos, tratamento terciário como polimento, tais como coagulação, adsorção (QASIM & MANE, 2013), processos oxidativos avançados (PRAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2013) ou sistemas para remoção biológica de nutrientes (LUOSTARINEN *et al.*, 2006). Entretanto, diversos problemas têm sido relatados, tais como elevada produção de espuma, baixa sedimentabilidade do lodo, baixa resistência a choques de carga, dificuldades na remoção de nutrientes e problemas na degradação de gorduras, óleos e outros tipos específicos de poluentes, como corantes (MACHADO *et al.*, 2002; CAMMAROTA & FREIRE, 2006).

Diante desses problemas, da introdução de padrões de lançamentos cada vez mais restritivos e da pressão para o aumento do reuso de efluentes industriais, os biorreatores com membrana (BRM) apresentam-se como um dos processos mais promissores (ASANO *et al.*, 2007). Dentre as vantagens dos BRM destacam-se o fato de serem sistemas compactos e modulares, que podem operar com elevadas idades de lodo, tipicamente próximas a 20 dias (FARIAS; HOWE; THOMSON, 2014), e que, conseqüentemente, apresentam baixa produção de lodo para descarte, que removem totalmente os sólidos suspensos independentemente das características de sedimentabilidade do lodo, e que apresentam baixa sensibilidade à variação de carga. Ademais, os efluentes tratados por BRM geralmente possuem elevada qualidade, permitindo seu reuso direto ou após um tratamento terciário (BIXIO *et al.*, 2006; BRIK *et al.*, 2006).

Apesar do alto potencial do uso de BRM para o tratamento de efluente de laticínios, existem poucos artigos publicados em revistas científicas que tratem dessa aplicação. Os trabalhos publicados normalmente se referem ao tratamento de pequenas vazões de efluentes de fazendas de produção de leite gerados de maneira intermitente (CASTILLO *et al.*, 2007; HIROOKA *et al.*, 2009), soro de leite (FARIZOGLU *et al.*, 2007),

efluente sintético (BOUHABILA; AIM; BUISSON, 2001; BUNTNER; SÁNCHEZ; GARRIDO, 2013) e esgoto doméstico combinado com efluente de pequenas fazendas leiteiras (BICK *et al.*, 2009) ou uso de sistemas de diferentes configurações, como o sistema híbrido de coagulação e BRM (CHEN & LIU, 2012) e reator sequencial em batelada com membranas (BAE; HAN; TAK, 2003; KAEWSUK *et al.*, 2010). Com exceção dos trabalhos de nosso grupo de pesquisa (ANDRADE *et al.*, 2013), não foi encontrada nenhuma referência ao tratamento de efluentes de indústrias de laticínios de grande porte utilizando BRM aeróbio em periódicos científicos de grande circulação. Entretanto, estudos mais profundos dos processos que ocorrem nesses sistemas, com vistas a um maior entendimento dos mecanismos de remoção de poluentes, são de suma importância para o desenvolvimento, otimização e aumento da aplicação dessa tecnologia.

O conhecimento das características de um efluente, incluindo a distribuição de massa molar de seus constituintes, é essencial para a seleção, avaliação e otimização de sistemas de tratamento (CAMPAGNA *et al.*, 2013), uma vez que o comportamento e a reatividade dos compostos dependem parcialmente de sua massa molar (ZHAO; NOVAK; GOLDSMITH, 2012). Em sistemas biológicos, a distribuição de tamanho dos compostos é modificada ao longo das etapas de tratamento devido principalmente à ocorrência de fenômenos como floculação, quebra enzimática de macromoléculas e oxidação bioquímica (ZHAO; NOVAK; GOLDSMITH, 2012), sendo, portanto, significativamente afetada pelas condições operacionais dos sistemas de tratamento, tais como tempo de detenção hidráulica, configuração do reator e tipo de substrato (BARKER & STUCKEY, 1999). Desse modo, o conhecimento da distribuição de massa molar dos compostos e o estudo das transformações nelas ocorridas durante o tratamento possibilitam o delineamento dos mecanismos de remoção de matéria orgânica e nutrientes pelos sistemas. Isso leva ao aperfeiçoamento das tecnologias de tratamento, em virtude dos processos de transferência de massa, adsorção, difusão e das reações bioquímicas serem influenciados pela distribuição de massa molar dos compostos.

Wang e Wu (2009) avaliaram a distribuição de massa molar da matéria orgânica presente em água residuária municipal durante o tratamento por BRM. Os autores observaram que a maior parte da matéria orgânica do efluente bruto se situava na faixa de 100 a 500 kDa, enquanto que o efluente tratado possuía mais compostos na faixa de 10 a 100 kDa. Tal fato deveu-se à quebra de moléculas de alta massa molar em outras de menor tamanho durante a degradação biológica e à retenção de grandes compostos pela membrana. No estudo de um BRM para tratamento de lixiviado de aterro sanitário, Campagna *et al.* (2013) observaram que, embora o sistema alcançasse uma remoção de DQO total de 85%, a fração de DQO menor que 500 Da aumentou 44 a 66% em relação ao efluente bruto. Isso foi justificado pela biotransformação de matéria orgânica coloidal em frações mais solúveis e à produção de

produtos microbianos solúveis (SMP). Por outro lado, Arabi e Nakhla (2010) mostraram que a concentração de SMP com massa molar entre 10 e 100 kDa, presentes no líquido reacional de um BRM, apresentam alta correlação com a taxa de incrustação das membranas.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de BRM para tratamento de efluente de indústria de laticínios. O foco foi a avaliação da distribuição de massa molar da alimentação, do permeado e da fração solúvel do lodo, aplicada como uma ferramenta para a investigação dos mecanismos de remoção de poluentes do sistema.

METODOLOGIA

Efluente de indústria de laticínios

Para realização dos experimentos foi utilizado efluente de uma indústria de laticínios de grande porte do estado de Minas Gerais, Brasil, cujos produtos fabricados são leite UHT, iogurte, queijo minas, requeijão e *petit suisse*. O sistema de tratamento do efluente da empresa, que recebe todo o efluente gerado nos processos industriais e o esgoto sanitário das instalações prediais, consiste em uma etapa preliminar de peneiramento, seguida por flotação com ar comprimido e tratamento biológico com lodos ativados. Para a realização desse estudo foi utilizado o efluente coletado após a etapa de flotação.

Aparato experimental

O biorreator com membranas, a escala de bancada e o módulo de membranas utilizados para realização dos testes foram construídos pela empresa PAM Membranas Seletivas (Rio de Janeiro, Brasil). O BRM possuía um módulo de membranas de microfiltração (polímero base polieterimida, diâmetro médio dos poros de 0,5 μm , área de membrana de 0,044 m^2 , densidade de empacotamento 500 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) tipo fibra oca submerso. O BRM era constituído de três tanques de acrílico: um tanque de armazenamento de alimentação (TA) de 40 litros; um tanque biológico (TB) com volume total de 20 litros; e um tanque para armazenamento de permeado (TP) de 5 litros. A Figura 1 apresenta uma ilustração do sistema. O efluente a ser tratado era armazenado no tanque de alimentação e descarregado por gravidade para o tanque biológico, onde uma válvula boia controlava o nível. Dessa forma, a vazão de alimentação era igual à de permeado.

Condições operacionais

O BRM foi inicialmente inoculado com lodo proveniente do reator de lodos ativados da própria empresa fornecedora do efluente, e após um período de aclimação dos microrganismos às condições do BRM, que teve duração de 29 dias, foi iniciada a realização dos testes. Durante toda a operação, o tempo de detenção hidráulica foi mantido em seis horas, o que foi determinado com base em valores citados pela literatura e

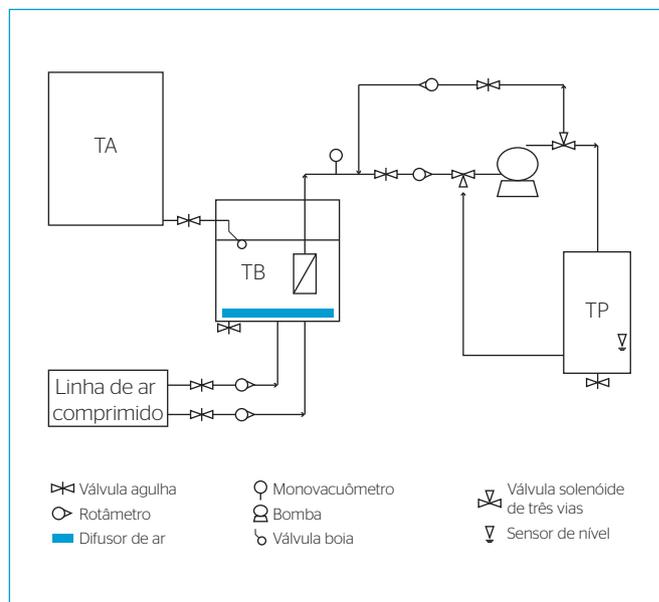


Figura 1 - Esquema do biorreator com membrana utilizado.

em testes anteriores (ANDRADE; MOTTA; AMARAL, 2013). A carga hidráulica volumétrica do sistema era de 4,3 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e a carga orgânica volumétrica média, 9,3 $\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. No período de aclimação foi aplicada uma idade de lodo infinita, com retirada de lodo apenas para análise de sólidos suspensos voláteis, visando ao crescimento da biomassa. Após essa etapa, a idade do lodo foi reduzida gradativamente até atingir 25 dias. Para isso, o sistema foi operado com idade de lodo de 80 dias por 22 dias (dia 1 a 23), idade de lodo de 60 dias por 19 dias (dia 24 a 43) e, por fim, idade de lodo de 25 dias por 33 dias (dia 44 a 77). O sistema foi operado com fluxo de permeado constante e pressão variável.

O volume útil de lodo no BRM foi mantido em 4,45 L, a vazão de operação foi de 0,80 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ e o fluxo de permeado, 18,2 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. A membrana utilizada possuía permeabilidade hidráulica média, medida para a membrana limpa utilizando água microfiltrada, de 177 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$. Foi utilizada uma vazão de ar para o tanque biológico de 0,5 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (11,4 $\text{Nm}^3_{\text{ar}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}_{\text{membrana}}$). A retrolavagem era acionada por 45 segundos a cada 15 minutos de permeação, com uma vazão de 2,0 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ (45,5 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}_{\text{membrana}}$).

A limpeza química da membrana era realizada quando a pressão de operação atingia o valor máximo fornecido pela bomba (0,55 a 0,7 bar) ou quando testes de fluxo crítico ou resistências do sistema iam ser realizados (resultados não apresentados neste trabalho). A limpeza química da membrana era realizada utilizando solução de 200 ppm de hipoclorito de sódio com duração de 20 minutos em um banho de ultrassom.

Monitoramento do processo

Durante a operação do BRM, diariamente a pressão era registrada e alíquotas da alimentação e do permeado do BRM eram coletadas

e caracterizadas em relação à concentração de DQO e cor aparente (Espectrofotômetro Hach DR2800). Aliquotas do lodo eram também coletadas para análise de sólidos suspensos voláteis (SSV) três vezes por semana. As análises foram realizadas em conformidade com as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (EATHON & FRANSON, 2005).

Distribuição de massa molar

Para investigar os mecanismos de remoção de poluentes pelo BRM, a distribuição de massa molar da alimentação, do permeado e do líquido reacional (fração solúvel do lodo) foi realizada. Para realização desse teste, todas as amostras foram previamente filtradas através de filtro padrão AP40 com abertura de poros de 0,45 μm .

As diferentes frações molares de cada amostra eram determinadas periodicamente usando uma célula de ultrafiltração (série 8000, modelo 8200, Amicon) e membranas com massa molar de corte de 10 e 100 kDa, de acordo com o procedimento descrito por Amaral *et al.* (2009). A análise das frações maiores e menores que 100 kDa é importante, pois está associada à separação entre partículas suspensas e coloidais (>100 kDa) e dissolvidas (<100 kDa) (CAMPAGNA *et al.*, 2013). Já a massa molar de corte de 10 kDa foi selecionada por se tratar de uma faixa comumente avaliada na literatura (WANG & WU, 2009; ARABI & NAKHLA, 2010; ZHAO; NOVAK; GOLDSMITH, 2012; CAMPAGNA *et al.*, 2013). As frações foram analisadas quanto à concentração de carboidratos (DUBOIS *et al.*, 1956), proteínas (LOWRY *et al.*, 1951) e carbono orgânico total (EATHON & FRANSON, 2005). Com os resultados, foram determinadas as concentrações dos constituintes menores que 10 kDa, entre 10 e 100 kDa e maiores que 100 kDa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Eficiência do sistema

A Tabela 1 mostra os valores médios dos parâmetros físico-químicos monitorados para a alimentação e o permeado do BRM, e as respectivas eficiências de remoção. Os resultados de concentrações de DQO e cor aparente do permeado e eficiências de remoção do BRM para as três diferentes idades de lodo aplicadas foram comparados através do teste de Kruskal-Wallis, realizados com auxílio *software* Statistica 6.1, a um nível de significância de 0,05. Anteriormente,

Tabela 1 - Caracterização físico-química da alimentação e do permeado do biorreator com membrana.

Parâmetro	Alimentação	Permeado	% de remoção
Cor aparente (uH)	2167,4	26,4	98,7
DQO (mg.L ⁻¹)	2342	33	98,2

a normalidade das amostras foi testada através do gráfico *probability-probability plot* e, devido à distribuição não normal dos dados, o teste para amostras não paramétricas foi selecionado. Uma vez que não foram identificadas diferenças significativas, os valores aqui apresentados equivalem às médias obtidas durante as operações com idades de lodo de 80, 60 e 25 dias.

O BRM apresentou elevada capacidade de remoção de matéria orgânica e cor. Isso pode ser justificado pela alta biodegradabilidade do efluente (ANDRADE; MOTTA; AMARAL, 2011) e pela alta concentração de biomassa no reator (concentrações de SSV médias obtidas durante as operações com idade de lodo de 80, 60 e 25 dias de 8,278; 6,827 e 5,863 g.L⁻¹, respectivamente), o que faz com que a taxa de biodegradação seja elevada. Por outro lado, a presença da membrana garante não só a remoção completa de sólidos suspensos como também a retenção parcial de compostos de baixa biodegradabilidade, provenientes do próprio efluente ou gerados pelos microrganismos, que permanecem no reator por um tempo maior do que o tempo de detenção hidráulica médio, e assim, podem acabar sendo degradados pela biomassa (BERNHARD; MÜLLER; KNEPPER, 2006). A maior concentração de biomassa garante ainda maior remoção de compostos recalcitrantes por adsorção, enquanto que as altas idades de lodo promovem o desenvolvimento de microrganismos de baixa taxa de crescimento, mais aclimatados (WIJEKOON *et al.*, 2013).

Distribuição de massa molar

A fim de verificar as importâncias relativas da degradação pela biomassa e da membrana para essas elevadas eficiências de remoção de poluentes no BRM, foram determinadas as distribuições de massa molar da alimentação, do permeado e do líquido reacional. Na Figura 2 são apresentados os resultados para as frações quantificadas em termos de carboidratos.

Pode-se averiguar que a concentração de carboidratos totais (somando-se as três frações) no efluente utilizado como alimentação não é muito elevada, apresentando um valor médio de 35 mg.L⁻¹. Nota-se também que esses carboidratos se concentram nas frações menor que 10 kDa e maior que 100 kDa, com baixas concentrações na fração intermediária, entre 10 e 100 kDa. Por outro lado, os carboidratos no líquido reacional se concentram na fração de baixa massa molar (<10 kDa), o que indica a ocorrência de bioconversão dessas substâncias.

O fato da concentração de carboidratos no permeado do BRM ter apresentado, em alguns momentos, valores menores do que a do líquido reacional, principalmente para a fração maior que 100 kDa, indica que a membrana foi capaz de reter parte desses compostos. Uma vez que os poros da membrana têm tamanho médio de 0,5 μm , moléculas solúveis não deveriam, a princípio, ser retidas. Essa redução

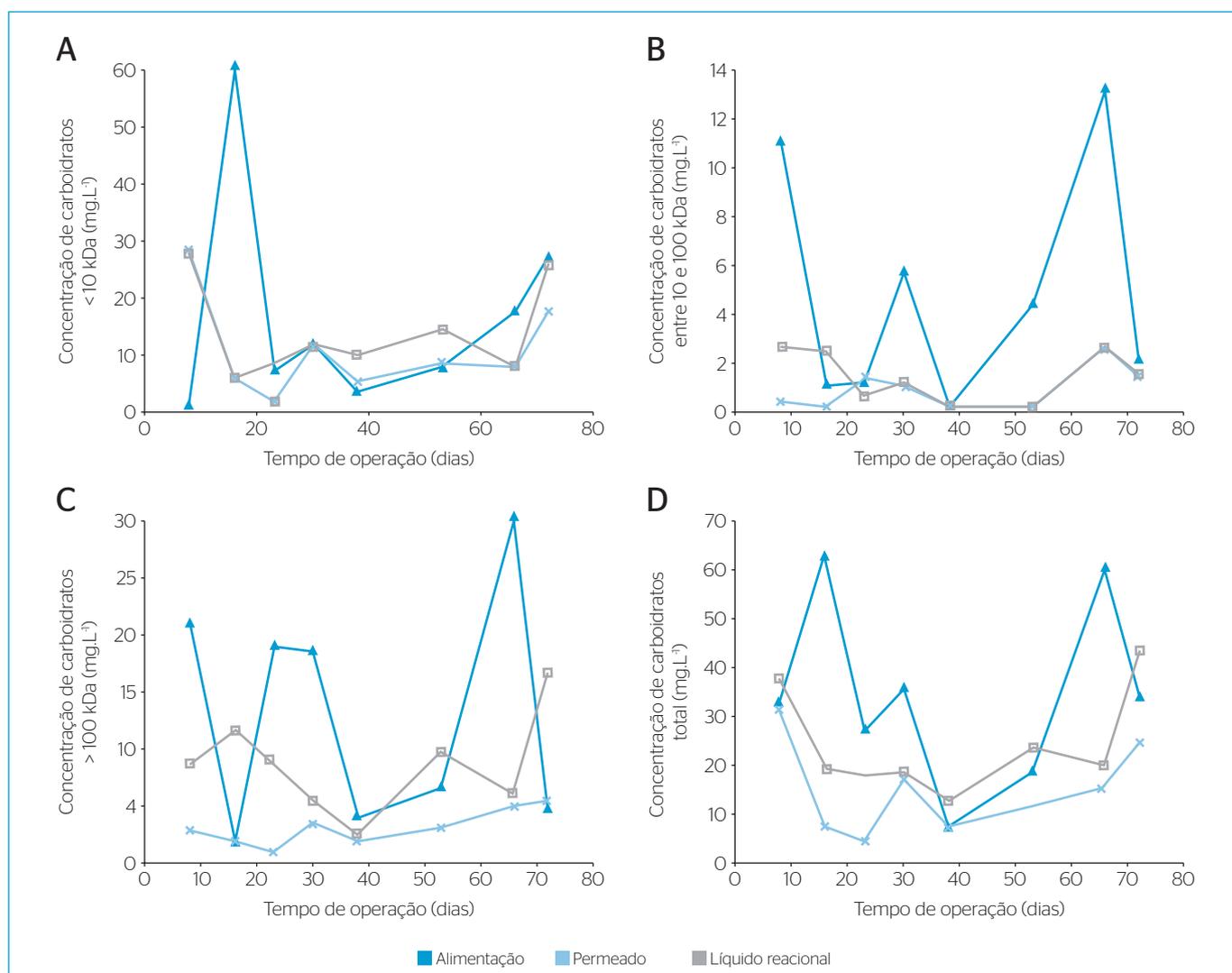


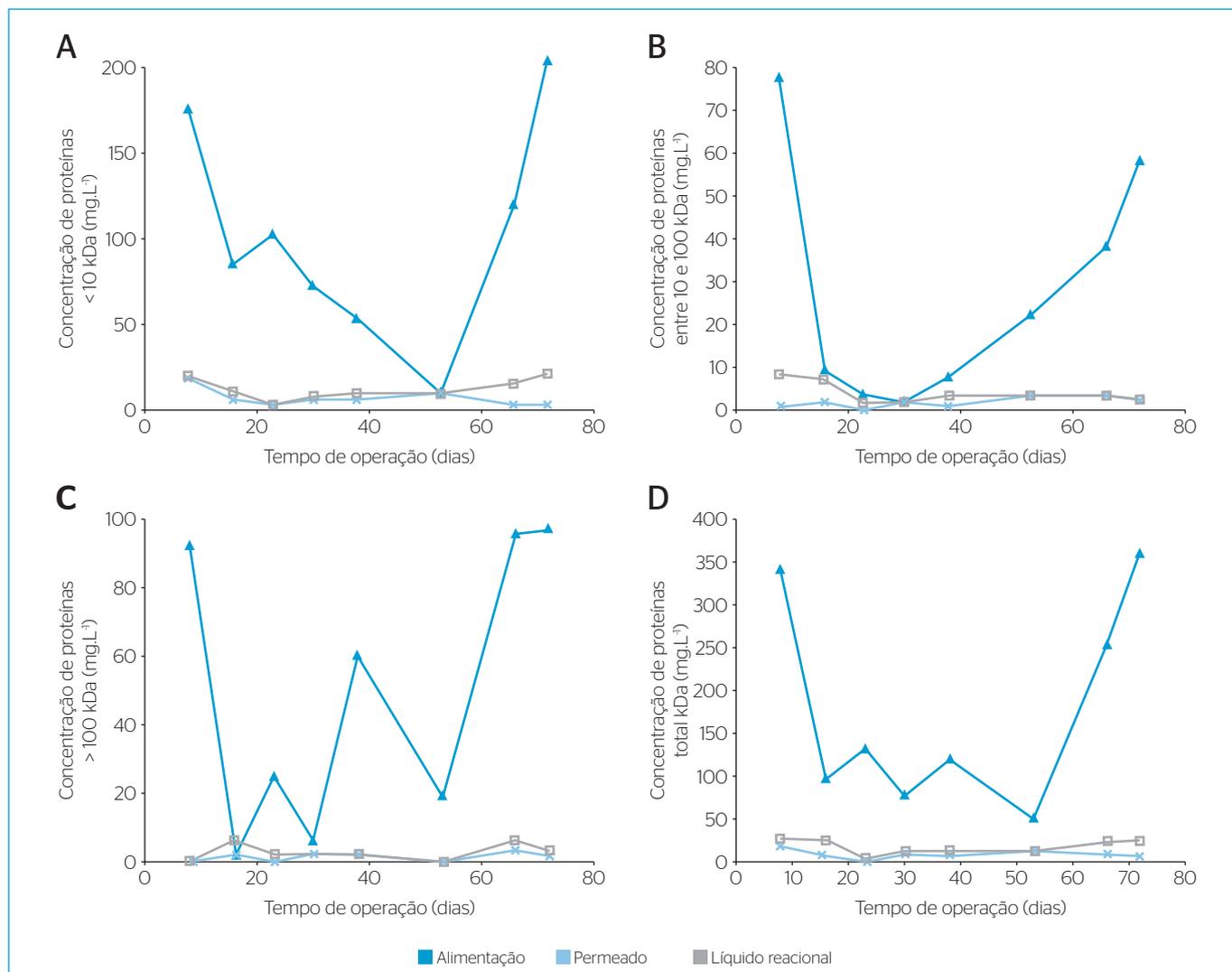
Figura 2 - Concentrações de carboidratos (A) menor que 10 kDa, (B) entre 10 e 100 kDa, (C) maior que 100 kDa e (D) total da alimentação, do permeado e do líquido reacional do biorreator com membrana.

na concentração do permeado pode ser justificada, portanto, pela formação de uma membrana dinâmica ou de um biofilme sobre a membrana polimérica. Assim, a retenção de poluentes solúveis poderia ocorrer por dois mecanismos: biodegradação através da camada de biofilme (CHOI & NG, 2008) ou retenção pela membrana dinâmica devido à sua maior compacidade e propensão à adsorção que seu suporte (FAN & HUANG, 2002). Dessa forma, pode ser mostrado que, conforme anteriormente constatado por outros autores (CHOI & NG, 2008; KANG *et al.*, 2007), a formação desse biofilme ou membrana dinâmica, apesar de ocasionar aumento da resistência à filtração, contribui para uma maior eficiência do processo.

É importante frisar que não há, entretanto, um acúmulo desses compostos retidos no BRM, uma vez que não é observado um perfil crescente na concentração do líquido reacional. O que ocorre é que o tempo de detenção dessas substâncias no reator passa a ser

maior que o tempo de detenção hidráulica (VOGELPOHL, 2000). Dessa forma, compostos de alta massa molar e/ou lentamente biodegradáveis ou recalcitrantes podem permanecer no sistema até que os microrganismos presentes no lodo consigam degradá-los (FARIZOGLU & KESKINLER, 2006; CAMPAGNA *et al.*, 2013).

Em alguns pontos amostrados, a concentração no líquido reacional adquire valores superiores aos da alimentação, o que pode indicar a liberação de produtos do metabolismo microbiano, tais como os produtos microbianos solúveis (SMP) e as substâncias poliméricas extracelulares (EPS), hidrólise de carboidratos que estavam presentes na alimentação na fase suspensa ou coloidal ou biofloculação de compostos de baixa massa molar (ZHAO *et al.*, 2012; CAMPAGNA *et al.*, 2013). De acordo com Jarusutthirak e Amy (2007), os SMP são os principais constituintes dos efluentes tratados por processos biológicos. Entretanto, esses compostos foram eficientemente retidos pela membrana dinâmica ou

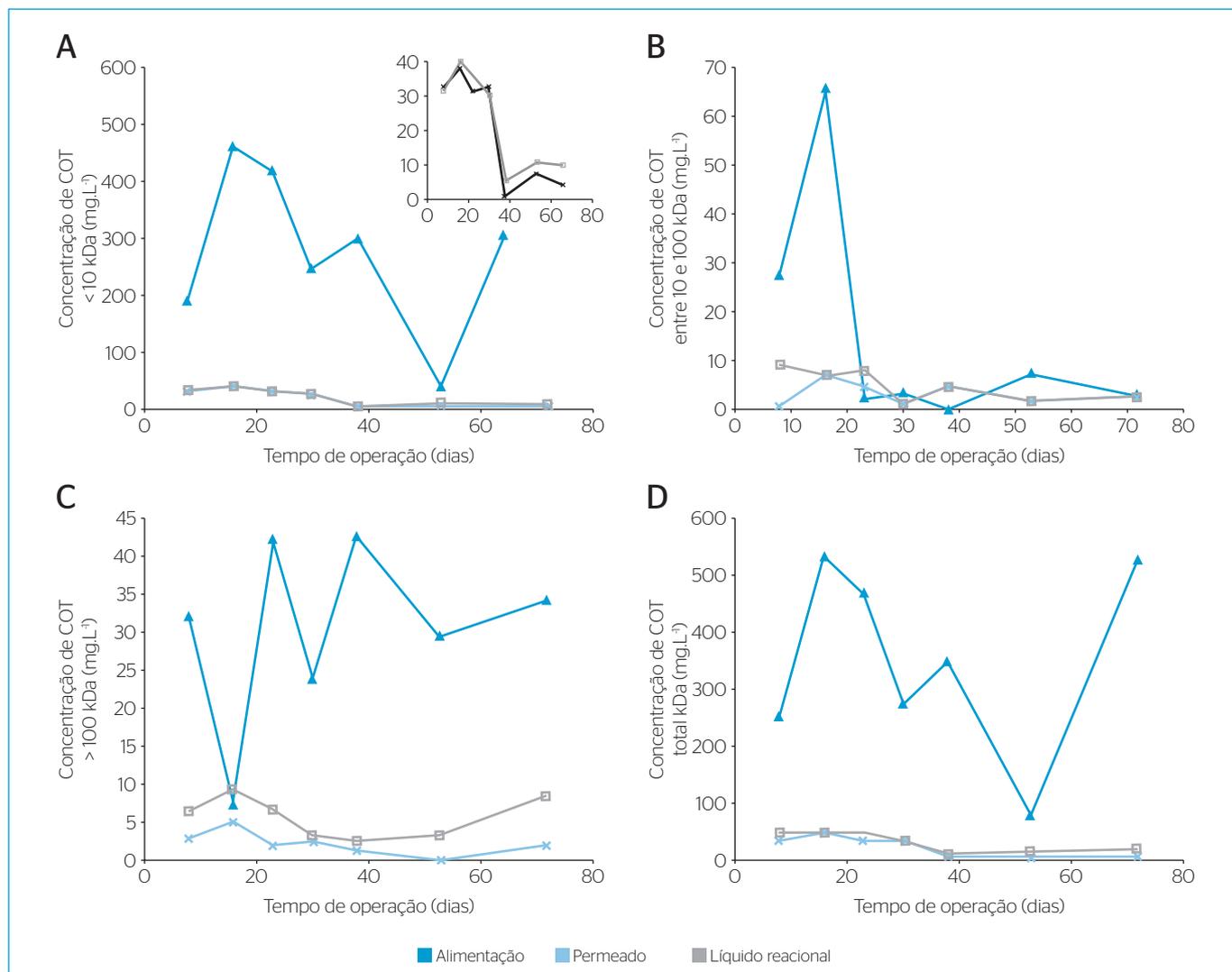


biofilme, propiciando a geração de um permeado com baixas concentrações de carboidratos.

Na Figura 3 são apresentados os resultados de distribuição de massa molar da alimentação, do permeado e do líquido reacional em termos de proteínas. A concentração total de proteínas no efluente de laticínios alimentado no BRM apresentou um valor médio de 179 mg.L^{-1} . A elevada concentração desses compostos provavelmente se deve à perda de produtos e matérias primas no efluente devido às operações de limpeza, lavagem e descarte. De acordo com Carawan, Jones e Hansen (1979), as perdas reais de leite nos efluentes de indústrias de laticínios podem chegar a 14%. Observa-se também que há, em média, uma maior concentração de proteínas na fração menor que 10 kDa. Uma vez que a degradação de moléculas de baixa massa molar é favorecida (ZHAO *et al.*, 2012), pode-se dizer que a maior parte dos constituintes proteicos do efluente é rapidamente biodegradável.

Uma vez que as concentrações no líquido reacional são significativamente inferiores às da alimentação nas três frações de massa molar avaliadas, conclui-se que durante todo o tempo de operação houve uma excelente remoção biológica de proteínas. Esses dados também mostram a grande estabilidade proporcionada pelos BRMs, já que, apesar das grandes oscilações nas características da alimentação, não ocorreram em nenhum momento acentuadas alterações nas concentrações do líquido reacional e, conseqüentemente, do permeado.

Da mesma maneira que para carboidratos, pode-se perceber que a membrana apresenta um papel importante na produção de um permeado com elevada qualidade, retendo parte dos compostos dissolvidos no líquido reacional residuais à degradação biológica. Nota-se que houve boa retenção para compostos das três frações avaliadas, o que se deve, conforme já discutido, à presença de membrana dinâmica ou biofilme sobre a membrana polimérica.



A distribuição de massa molar em termos de carbono orgânico total (COT) é mostrada na Figura 4. O gráfico no canto superior direito da Figura 5A mostra os mesmos pontos, porém com escala do eixo y reduzida, permitindo uma melhor observação das variações em baixas concentrações.

Os perfis das três frações de massa molar de COT da alimentação são semelhantes aos observados para proteínas, indicando que uma fração considerável do COT do efluente se deve à presença de substâncias proteicas. Mais uma vez, nota-se uma excelente remoção por via biológica. Pode-se observar também que a membrana apresenta boa capacidade de retenção, principalmente de compostos orgânicos com massa molar maior que 100 kDa, contribuindo para geração de um permeado com alta qualidade.

As médias calculadas para todo o período de monitoramento da eficiência de remoção biológica, da retenção pela membrana e

da eficiência global do BRM para as três frações de carboidratos, proteínas e COT são apresentadas na Figura 5. É observado que há, em média, eficiências negativas de remoção biológica de carboidratos de massa molar menor que 10 e maior que 100 kDa. Isso se deve ao fato do líquido reacional apresentar maiores concentrações do que a alimentação, o que pode estar relacionado à produção de SMP e EPS ou à hidrólise de compostos suspensos.

Em contrapartida, a membrana se mostrou eficiente para a retenção de compostos de todos os tamanhos, principalmente para os de alta massa molar. Conforme discutido anteriormente, a retenção de compostos de baixa massa molar por uma membrana de microfiltração só é justificada pela formação de uma membrana dinâmica e/ou biofilme sobre a superfície da membrana polimérica. Essas barreiras são mais densas e mais propensas à adsorção que seu suporte, sendo, portanto, responsáveis pela retenção de

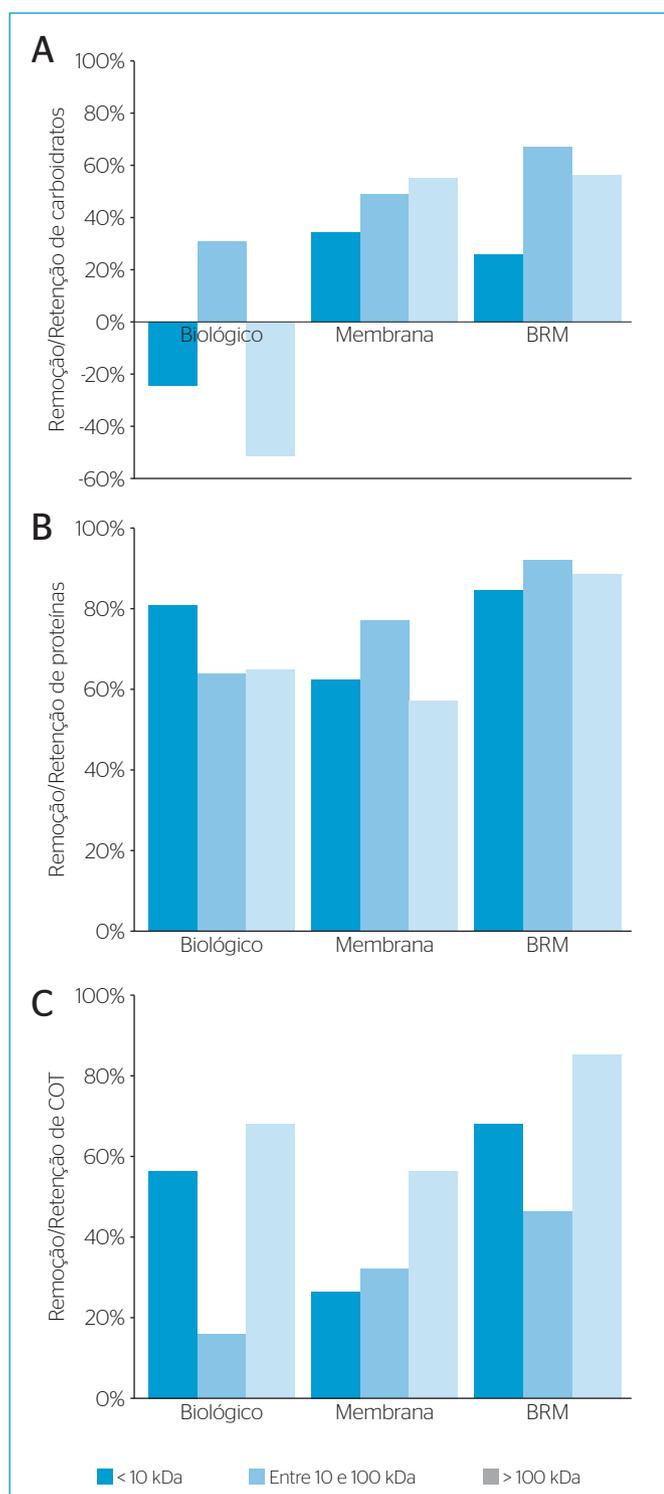


Figura 5 - Valores médios de remoção biológica, retenção pela membrana e remoção global do biorreator com membrana para as frações menor que 10 kDa, entre 10 e 100 kDa e maior que 100 kDa de (A) carboidratos, (B) proteínas e (C) carbono orgânico total (COT).

grande parte de compostos de baixa massa molar que passariam pelos poros da membrana polimérica.

As remoções biológicas de proteínas foram superiores às de carboidratos, mostrando a boa aclimação dos microrganismos presentes nesse tipo de substrato e a sua alta capacidade de biodegradação. A membrana também apresentou boa eficiência de retenção para esses compostos, contribuindo para que as eficiências globais do BRM fossem superiores a 85% para todas as três frações.

Assim, ressalta-se a importância da membrana para que os BRMs apresentem maiores eficiências e estabilidade do que os sistemas convencionais. Além de permitir a retenção completa de biomassa e a operação com idades de lodo e concentração de SSV maiores, a membrana presente nos BRMs ainda pode contribuir com a retenção de compostos que não foram biodegradados. Reforça-se que, nos processos biológicos convencionais, a qualidade do efluente tratado é inferior ou no máximo equivalente à qualidade do líquido reacional, já que os decantadores secundários, quando presentes, removem apenas a biomassa suspensa e não compostos solúveis.

CONCLUSÕES

O BRM se mostrou um sistema eficiente para o tratamento de efluente de indústria de laticínios, apresentando elevada remoção de DQO e cor aparente.

Através da distribuição de massa molar, pode-se notar que a biodegradação é um mecanismo importante de remoção de compostos no sistema estudado. A estabilidade proporcionada pelo BRM também pode ser observada, já que mesmo em situações de alterações constantes nas características da alimentação, o líquido reacional sempre apresentou baixas concentrações de poluentes.

Por outro lado, parte das substâncias provenientes do efluente bruto, que não foram completamente mineralizadas, e daquelas que foram liberados pelos microrganismos durante o metabolismo celular foram retidas pela membrana, proporcionando um permeado com baixas concentrações de compostos orgânicos. Assim, mostrou-se que a membrana tem um importante papel nos mecanismos de remoção de poluentes no sistema, contribuindo com as altas eficiências globais não só indiretamente (permitindo maior concentração de lodo no reator), mas também retendo, através da membrana dinâmica, compostos de baixa massa molar que permanecem no sistema por um tempo maior do que o de detenção hidráulica e acabam sendo biodegradados.

REFERÊNCIAS

- AMARAL, M.C.; FERREIRA, C.F.; LANGE, L.C.; AQUINO, S.F. (2009) Characterization of landfill leachates by molecular size distribution, biodegradability, and inert chemical oxygen demand. *Water Environment Research*, v. 81, n. 5, p. 499-505.
- ANDRADE, L.H.; MOTTA, G.E.; AMARAL, M.C.S. (2011) Caracterização detalhada de efluentes de indústria de laticínios. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 26 Anais... Porto Alegre: ABES.
- ANDRADE, L.H.; MOTTA, G.E.; AMARAL, M.C.S. (2013) Treatment of dairy wastewater with a membrane bioreactor. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, p. 759-770.
- ARABI, S. & NAKHLA, G. (2010) Impact of molecular weight distribution of soluble microbial products on fouling in membrane bioreactors. *Separation and Purification Technology*, v. 73, n. 3, p. 391-396.
- ASANO, T.; BURTON, F.L.; LEVERENZ, H.L.; TSUCHIHASHI, R.; TCHOBANOGLOUS, G. (2007) *Water reuse: Issues, Technologies and Applications*. 1 ed. New York: McGraw-Hills, 1570 p.
- BAE, T.-H.; HAN, S.-S.; TAK, T.-M. (2003) Membrane sequencing batch reactor system for the treatment of dairy industry wastewater. *Process Biochemistry*, v. 39, n. 2, p. 221-231.
- BARKER, D.J. & STUCKEY, D.C. (1999) A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. *Water Research*, v. 33, n. 14, p. 3063-3082.
- BERNHARD, M.; MÜLLER, J.; KNEPPER, T.P. (2006) Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment. *Water Research*, v. 40, n. 18, p. 3419-3428.
- BICK, A.; PLAZAS, T.J.G.; YANG, F.; RAVEH, A.; HAGIN, J.; ORON, G. (2009) Immersed Membrane BioReactor (IMBR) for treatment of combined domestic and dairy wastewater in an isolated farm: an exploratory case study implementing the Facet Analysis (FA). *Desalination*, v. 249, p. 1217-1222.
- BIXIO, D.; THOEYE, C.; DE KONING, J.; JOKSIMOVIC, D.; SAVIC, D.; WINTGENS, T.; MELIN, T. (2006) Wastewater reuse in Europe. *Desalination*, v. 187, p. 89-101.
- BOUHABILA, E. H.; AIM, R. B.; BUISSON, H. (2001) Fouling characteristics in membrane bioreactors. *Separation and Purification Technology*, v. 22-23, p. 123-132.
- BRIK, M.; SCHOEBERL, P.; CHAMAM, B.; BRAUN, R.; FUCHS, W. (2006) Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, v. 41, n. 8, p. 1751-1757.
- BUNTNER, D.; SÁNCHEZ, A.; GARRIDO, J.M. (2013) Feasibility of combined UASB and MBR system in dairy wastewater treatment at ambient temperatures. *Chemical Engineering Journal*, v. 230, p. 475-481.
- CAMMAROTA, M.C. & FREIRE, D.M.G. (2006) A review on hydrolytic enzymes in the treatment of wastewater with high oil and grease content. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 17, p. 2195-2210.
- CAMPAGNA, M.; ÇAKMAKCI, M.; YAMAN, F.B.; ÖZKAYA, B. (2013) Molecular weight distribution of a full-scale landfill leachate treatment by membrane bioreactor and nanofiltration membrane. *Waste Management*, v. 33, n. 4, p. 866-870.
- CARAWAN, R.E.; JONES, V.A.; HANSEN, A.P. (1979) Wastewater characterization in a multiproduct dairy. *Journal of Dairy Science*, v. 62, n. 8, p. 1243-1251.
- CASTILLO, S.; ZAPICO, A.; DOUBROVINE, N.; LAFFORGUE, C. (2007) Study of a compact bioreactor for the in-line treatment of dairy wastewaters: case of effluents produced on breeding farms. *Desalination*, v. 214, n. 1-3, p. 49-61.
- CHEN, W. & LIU. (2012) The possibility and applicability of coagulation-MBR hybrid system in reclamation of dairy wastewater. *Desalination*, v. 285, p. 226-231.
- CHOI, J.H. & NG, H.Y. (2008) Effect of membrane type and material on performance of a submerged membrane bioreactor. *Chemosphere*, v. 71, n. 5, p. 853-859.
- DAUFIN, G.; ESCUDIER, J.-P.; CARRÈRE, H.; BÉROT, S.; FILLAUDEAU, L.; DECLoux, M. (2001) Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry. *Food and Bioprocess Processing*, v. 79, n. 2, p. 89-102.
- DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A.; SMITH, P. (1956) Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, v. 28, n. 3, p. 350-356.
- EATHON, A.D. & FRANSON, MAH. (2005) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21 ed. Washington: APHA.
- FAN, B. & HUANG, X. (2002) Characteristics of a self-forming dynamic membrane coupled with a bioreactor for municipal wastewater treatment. *Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 23, p. 5245-5251.
- FARIAS, E.L.; HOWE, K.J.; THOMSON, B.M. (2014) Effect of membrane bioreactor solids retention time on reverse osmosis membrane fouling for wastewater reuse. *Water Research*, v. 49, p. 53-61.
- FARIZOGLU, B. & KESKINLER, B. (2006) Sludge characteristics and effect of crossflow membrane filtration on membrane fouling in a jet loop membrane bioreactor (JLMBR). *Journal of Membrane Science*, v. 279, n. 1-2, p. 578-587.
- FARIZOGLU, B.; KESKINLER, B.; YILDIZ, E.; NUHOGLU, A. (2007) Simultaneous removal of C, N, P from cheese whey by jet loop membrane bioreactor (JLMBR). *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, n. 1-2, p. 399-407.
- HIROOKA, K.; ASANO, R.; YOKOYAMA, A.; OKAZAKI, M.; SAKAMOTO, A.; NAKAI, Y. (2009) Reduction in excess sludge production in a dairy wastewater treatment plant via nozzle-cavitation treatment: case study of an on-farm wastewater treatment plant. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 12, p. 3161-3166.

- JARUSUTTHIRAK, C. & AMY, G. (2006) Role of soluble microbial products (SMP) in membrane fouling and flux decline. *Environmental Science and Technology*, v. 40, n. 3, p. 969-974.
- KAEWSUK, J.; THORASAMPAN, W.; THANUTTAMAVONGB, M.; SEO, G. T. (2010) Kinetic development and evaluation of membrane sequencing batch reactor (MSBR) with mixed cultures photosynthetic bacteria for dairy wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, v. 91, n. 5, p. 1161-1168.
- KANG, S.; LEE, W.; CHAEC, S.; SHIN, H. (2007) Positive roles of biofilm during the operation of membrane bioreactor for water reuse. *Desalination*, v. 202, n. 1, p. 129-134.
- LUOSTARINEN, S.; LUSTE, S.; VALENTÍN, L.; RINTALA, J. (2006) Nitrogen removal from on-site treated anaerobic effluents using intermittently aerated moving bed biofilm reactors at low temperatures. *Water Research*, v. 40, n. 8, p. 1607-1615.
- LOWRY, O.H.; ROSENBROUGH, N.J.; FARR, A.L.; RANDALL, R.J. (1951) Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, v. 193, p. 265-275.
- MACHADO, R.M.G., FREIRE, V.H., SILVA, P.C., FIGUERÊDO, D.V., FERREIRA, P.E. (2002) *Controle ambiental nas pequenas e médias indústrias de laticínios*. Projeto Minas Ambiente. Belo Horizonte: Segrac. 223 p.
- PRAZERES, A.R.; CARVALHO, F.; RIVAS, J. (2013) Fenton-like application to pretreated cheese whey wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 129, p. 199-205.
- QASIM, W. & MANE, A.V. (2013) Characterization and treatment of selected food industrial effluents by coagulation and adsorption techniques. *Water Resources and Industry*, v. 4, 2013, p. 1-12.
- VOGELPOHL, A. (2000) Wastewater treatment by the HCR-process. *Acta Biotechnologica*, v. 20, n. 2, p. 119-128.
- WANG, Z. & WU, Z. (2009) Distribution and transformation of molecular weight of organic matters in membrane bioreactor and conventional activated sludge process. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, n. 2-3, p. 396-402.
- WIJEKOON, K.C.; HAI, F.I.; KANG, J.; PRICE, W.E.; GUO, W.; NGO, H.H.; NGHIEM, L.D. (2013) The fate of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters and pesticides during MBR treatment. *Bioresource Technology*, v. 144, p. 247-254.
- ZHAO, R.; NOVAK, J.T.; GOLDSMITH, C.D. (2012) Evaluation of on-site biological treatment for landfill leachates and its impact: a size distribution study. *Water Research*, v. 46, n. 12, p. 3837-3848.