

Tratamento da água branca por biorreator anaeróbio convencional e biorreator anaeróbio a membranas

White water treatment by anaerobic conventional bioreactor and anaerobic membrane bioreactor

Autores/Authors*: Ana Paula Santana Loures¹
Cláudio Mudado Silva¹
Matheus Ribeiro Coura¹
Ismarley Lage Horta Morais¹

Palavras-chave: Água branca, máquina de papel, membrana de ultrafiltração, tratamento anaeróbio

Keywords: Anaerobic treatment, paper machine, ultrafiltration membrane, white water

RESUMO

Os objetivos deste trabalho foram verificar a tratabilidade e a possibilidade de remoção de orgânicos e contaminantes presentes na água branca proveniente da produção de papéis de polpa kraft branqueada (Etapa 1) e de polpa marrom reciclada (Etapa 2) por biorreator anaeróbio a membranas (BRAM), e comparar o desempenho deste sistema de tratamento com o biorreator anaeróbio convencional (BRAC) sob diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) e, portanto, diferentes cargas orgânicas volumétricas (COV). Foram analisados os seguintes parâmetros: demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), sólidos suspensos totais (SST), turbidez, pH, alcalinidades total e bicarbonato, ácidos orgânicos voláteis, durezas total e cálcio, condutividade elétrica. Na Etapa 1, ambas as configurações apresentaram boa remoção de dureza total. Um ligeiro aumento no pH e na condutividade foi observado. Estes resultados indicam que o BRAM tem vantagens sobre o

ABSTRACT

The purposes of this work were to verify the treatment capacity and the possibility of removing organic substances and contaminants present in white water coming from paper production using bleached kraft pulp (Phase 1) and from recycled brown pulp (Phase 2) by an anaerobic membrane bioreactor (AMBR), and to compare the performance of this treatment system to that of the anaerobic conventional bioreactor (ACBR) at different hydraulic retention times (HDT) and, therefore, different organic loading rates (OLR). The following parameters were analyzed: chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD₅), total suspended solids (TSS), turbidity, pH, total alkalinity, bicarbonate alkalinity, volatile organic acids, total hardness, calcium hardness and electric conductivity. In Phase 1, both configurations showed good total hardness removal. A slight increase in pH and in electric conductivity was observed. These results indicate that the AMBR has advantages

*Referências dos Autores / Authors' references:

¹Laboratório de Celulose e Papel, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG. tel.: (31)38992717, fax: (31)38992490, homepage: <http://www.lcp.ufv.br> / ¹Pulp and Paper Laboratory, Department of Forest Engineering, Federal University of Viçosa, Viçosa – MG. tel.: (31)38992717, fax: (31)38992490, homepage: <http://www.lcp.ufv.br>

E-mails: Ana Paula Santana Loures: aploures@vicosa.ufv.br; Cláudio Mudado Silva: mudado@ufv.br; Matheus Ribeiro Coura: matheuscoura83@hotmail.com; Ismarley Lage Horta Morais: ismarley@vicosa.ufv.br

tratamento anaeróbio convencional na recuperação de água branca tratada, especialmente devido à completa remoção dos sólidos suspensos e ao conteúdo orgânico muito baixo presente no efluente do BRAM. Entretanto, os valores ainda altos para dureza total e condutividade elétrica no efluente, não removidas pelo processo de biotratamento, podem tornar-se um empecilho para um circuito de água branca completamente fechado. Na Etapa 2, a água branca se mostrou não adequada para o tratamento anaeróbio, provavelmente devido à geração de ácidos orgânicos voláteis, que impedem a manutenção do pH ideal para os microrganismos no interior do biorreator. Ambas as configurações apresentaram baixa eficiência de remoção para parâmetros como DQO, turbidez e dureza. Para SST, observou-se que o BRAM apresentou desempenho superior ao BRAC.

INTRODUÇÃO

Diversos são os motivos que tornam vantajosa a recirculação dos efluentes de máquinas de papel denominados água branca. A reciclagem de água no interior da fábrica permite a recuperação de matéria-prima e reagentes químicos (Thompson *et al.*, 2001), além de reduzir a geração de resíduos sólidos e os custos associados ao seu tratamento e descarte. A remoção da matéria orgânica biodegradável com processos anaeróbios une o tratamento dos efluentes com a produção de energia, oferecendo uma rara oportunidade de um retorno potencialmente positivo do capital investido no tratamento e a minimização dos custos operacionais. Membranas ultrafiltração podem ser convenientemente acopladas a um reator biológico para permitir o aumento do tempo de retenção dos sólidos e melhorar a eficiência do tratamento. Assim, reatores anaeróbios incorporando ultrafiltração como etapa de separação, denominados biorreatores anaeróbios a membranas, têm sido aplicados para reter os sólidos completamente e melhorar o efluente (Elmaleh e Abdelmoumni, 1998; Choo e Lee, 1996).

Verificando-se a lacuna existente em relação à operacionalidade e viabilidade de um sistema de tratamento anaeróbio especificamente para a água branca da máquina de papel, principalmente em condições típicas e reais de operação de uma fábrica nacional, o principal objetivo deste trabalho foi verificar a tratabilidade e a possibilidade de remoção de orgânicos e contaminantes presentes na água branca por biorreator anaeróbio acoplado com membranas de ultrafiltração (BRAM) e comparar o desempenho deste sistema de tratamento com o biorreator anaeróbio convencional (BRAC) sob diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) e, conseqüentemente, diferentes cargas orgânicas volumétricas (COV).

over the conventional anaerobic treatment in terms of recovery of the treated white water, especially due to the complete removal of suspended solids and the very low organic content present in the AMBR effluent. However, the still high values of total hardness and electric conductivity in the effluent, not removed by the biotreatment process, may become a drawback for a fully closed white water circuit. In Phase 2, the white water showed to be unsuitable for the anaerobic treatment, probably due to the volatile organic acid generation, making impossible to maintain the optimum pH for the microorganisms inside the bioreactor. Both configurations presented low removing efficiency for parameters such as COD, turbidity and hardness. It was observed that for TSS the AMBR showed a better performance than the ACBR.

INTRODUCTION

*Several are the reasons why recycling that paper machine effluent called white water becomes an advantageous procedure. Water recycling within the mill allows recovering raw material and chemical reagents (Thompson *et al.*, 2001), besides reducing solid residue generation and the costs associated with their treatment and disposal. The biodegradable organic matter removal by anaerobic processes combines effluent treatment with energy production, offering a rare opportunity of a potentially positive return of the capital invested in the treatment and the minimization of the operational costs. Ultrafiltration membranes can be conveniently coupled to a biological reactor, to allow increasing the solids retention time and enhancing the treatment efficiency. Thus, anaerobic reactors incorporating ultrafiltration as separation step, called anaerobic membrane bioreactors, have been applied to retain completely the solids and to improve the effluent (Elmaleh and Abdelmoumni, 1998; Choo and Lee, 1996).*

Considering the gap existing with regard to operativeness and viability of an anaerobic treatment system, specifically for the paper machine white water, especially under typical and actual operating conditions of a Brazilian mill, the main purpose of this work was to verify the treatment capacity and the possibility of removing organic substances and contaminants present in white water by means of an anaerobic bioreactor coupled to ultrafiltration membranes (AMBR) and to compare the performance of this treatment system with that of the anaerobic conventional bioreactor (ACBR) at different hydraulic retention times (HDT) and consequently at different organic loading rates (OLR).

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.

Etapa 1

O sistema de tratamento biológico adotado consistiu de biorreator anaeróbico convencional (BRAC), seguido por decantador, ambos confeccionados em escala de bancada. Na concepção com o módulo de membrana de ultrafiltração (BRAM), este foi introduzido no decantador. O período de coleta de amostras foi dividido em diferentes fases, a Fase 1, caracterizada pelo tempo de detenção hidráulica (TDH) de 27h e a Fase 2, pelo TDH de 9h (Tabela 1), aproximadamente. A temperatura média do biorreator apresentou valores relativamente próximos (27,2 a 28,5°C, Tabela 1), caracterizando temperaturas na faixa mesofílica (Tchobanoglous e Burton, 1991).

Sistema de tratamento

O biorreator anaeróbico e o decantador (itens 4 e 7, respectivamente, Figura 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 geração de uma manta compacta de lodo ou de caminhos preferenciais a serem percorridos pelo afluente dentro da manta de lodo, foi instalado um agitador (item 6, Figura 1), acionado diariamente, constituído por motor para girar uma haste longa com pás em sua extremidade. O biorreator anaeróbico foi revestido externamente com lã de vidro, como forma de isolamento térmico, e foi instalado

MATERIAL AND METHODS

The present work was conducted in the Pulp and Paper Laboratory of the Department of Forest Engineering of the Federal University of Viçosa (UFV), Viçosa, MG.

Phase 1

The biological treatment system adopted consisted of an anaerobic conventional bioreactor (ACBR), followed by a decanter, both bench-scale made. In the concept with the ultrafiltration membrane module (AMBR), the latter was introduced into the decanter. The sample collection period was divided into different phases, Phase 1 being characterized by the hydraulic retention time (HDT) of 27h and Phase 2 by the HDT of 9h (Table 1), approximately. The average bioreactor temperature showed relatively close values (27.2 to 28.5°C, Table 1), characterizing temperatures in the mesophilic range (Tchobanoglous and Burton, 1991).

Treatment system

The anaerobic bioreactor and the decanter (items 4 and 7, respectively, Figure 1) have been manufactured of polyvinyl chloride (PVC), with a nominal diameter of 100 mm and a useful volume of 3,080 mL and 1,590 mL, respectively. To promote stirring of the sludge deposited on the reactor bottom, thus avoiding formation of a compact layer of sludge or channelling to be travelled over by the affluent within the layer of sludge, a daily activated agitator (item 6, Figure 1) was installed, comprising a motor to rotate a long rod with blades at its end. The anaerobic bioreactor was externally covered with glass wool as thermal insulation and a

Tabela 1. Condições operacionais do sistema de tratamento nas Fases 1 e 2 para o biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbico a membranas (BRAM), tratando água branca da máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1)

Table 1. Treatment system operating conditions in Phases 1 and 2 for the anaerobic conventional bioreactor (ACBR) and the anaerobic membrane bioreactor (AMBR), treating white water coming from a paper machine producing bleached kraft paper (Phase 1)

Parâmetro Parameter	Unidade Unit	Fase 1 / Phase 1		Fase 2 / Phase 2	
		BRAC / ACBR	BRAM / AMBR	BRAC / ACBR	BRAM / AMBR
Temperatura / Temperature					
Alimentação / Feeding	°C	34,8	43,1	34	30,8
Biorreator / Bioreactor	°C	27,2	28	28,5	28,5
Vazão / Flow	l d ⁻¹	2,7	2,86	8,74	8,53
TDH / HDT	h	27,4	25,9	8,5	8,8
CHV / VHL	m ³ m ⁻³ d ⁻¹	0,88	0,93	2,84	2,77
COV / OLR	kgDBO m ⁻³ d ⁻¹	-	0,16	0,68	0,38
	kgDQO m ⁻³ d ⁻¹	0,24	0,33	1,36	0,85



1. Sistema de aquecimento do afluente
Affluent heating system
2. Agitador magnético / *Magnetic agitator*
3. Bomba peristáltica / *Peristaltic pump*
4. Biorreator anaeróbio / *Anaerobic bioreactor*
5. Termômetro digital / *Digital thermometer*
6. Agitador / *Agitator*
7. Decantador / *Decanter*
8. Manômetro / *Pressure gauge*
9. Recipiente de coleta do efluente tratado
Treated effluent collecting vessel
10. Recipiente de coleta do transbordo
Overflow collecting vessel
11. Termômetro de máxima e mínima
Maximum and minimum thermometer

Figura 1. Sistema de tratamento biológico / **Figure 1.** Biological treatment system

termômetro digital (item 5, Figura 1) para medição da temperatura em seu interior.

O sistema de aquecimento do afluente (item 1, Figura 1 e Figura 2) foi construído a partir de dois caldeirões em alumínio inseridos um no outro: o menor tendo capacidade de 4 L (item 2, Figura 2) e o maior, de 6 L (item 3, Figura 2). No espaço entre ambos e em espiral ao redor do caldeirão menor foi colocada a resistência de 1.500W, após passar internamente, para evitar curto circuito, por mangueira de silicone previamente furada para possibilitar a entrada do óleo vegetal no qual a resistência permaneceu imersa (item 4, Figura 2). Esta estrutura foi então fixada em suporte

digital thermometer (item 5, Figure 1) was installed in order to measure the temperature in its inside.

The affluent heating system (item 1, Figure 1 and Figure 2) was built from two aluminium kettles fitted into one another; the smaller one with 4 L capacity (item 2, Figure 2) and the larger one for holding 6 L (item 3, Figure 2). The 1,500W resistance was installed in the gap between them, spiralling around the smaller kettle, after passing internally, to avoid a short circuit, through a silicone hose previously drilled to allow vegetable oil to flow in, in which the resistance remained immersed (item 4, Figure 2). Then this structure was fixed to a support



1. Água branca em agitação
White water in agitation
2. Caldeirão menor (4 L) / *Small kettle (4 L)*
3. Caldeirão maior (6 L) / *Large kettle (6 L)*
4. Resistência imersa em óleo vegetal
Resistance immersed in vegetable oil
5. Controlador da temperatura
Temperature controller
6. Controlador da velocidade de rotação do agitador magnético
Magnetic agitator rotating speed controller
7. Isopor / *Polystyrene*

Figura 2. Sistema de aquecimento do afluente / **Figure 2.** Affluent heating system

especialmente fabricado para também incluir o controle de temperatura (item 5, Figura 2); o agitador magnético (item 2, Figura 1) responsável por manter a barra magnética em agitação dentro do caldeirão menor, promovendo, assim, a homogeneização do afluente; e o controle de velocidade de rotação do agitador magnético (item 6, Figura 2). Entre o caldeirão maior e o suporte utilizou-se isopor como isolante térmico (item 7, Figura 2).

OBRAC e o BRAM foram operados em sistema contínuo, alimentados por bomba peristáltica da marca Masterflex®, modelo EW 07523-70, com capacidade para 4 cabeçotes e fluxo reversível. No total, foram utilizados 3 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 produzir um fluxo contínuo de filtrado para o interior das membranas.

O módulo de membranas ocas submersas de ultrafiltração foi o ZeeWeed-1® (ZW-1, Figura 3), unidade de teste de bancada, apresentando tamanho nominal de poro de 0,04 µm (absoluto de 0,1 µm) e área superficial nominal da membrana de 0,047 m². 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 um jato de água de alta pressão.

Alimentação (água branca)

Foram utilizadas amostras da água branca gerada por fábrica de celulose kraft branqueada, integrada com produção

specially manufactured to include as well the temperature control (item 5, Figure 2); the magnetic agitator (item 2, Figure 1), responsible for keeping the magnetic rod in agitation inside the smaller kettle, thus promoting affluent homogenization; and the magnetic agitator rotating speed control (item 6, Figure 2). Polystyrene was used as thermal insulation between the larger kettle and the support (item 7, Figure 2).

The ACBR and the AMBR were operated in continuous regime and fed by an EW 07523-70 model Masterflex® peristaltic pump with capacity for 4 heads and reversible flow. Altogether, three LC 07518-00 model Masterflex® heads have been used, the first one to feed the bioreactor, the second one to recirculate the sludge from the decanter to the bioreactor, and the third one to produce a continuous filtrate flow into the membrane inside.

The submersed hollow ultrafiltration membrane module was ZeeWeed-1® (ZW-1, Figure 3), a bench test unit, presenting a nominal pore size of 0.04 µm (absolute of 0.1 µm) and a nominal membrane surface area of 0.047 m². The module was operated under continuous flow and cleaning for membrane unclogging was carried out once or twice a month, using just a high-pressure water jet.

Feeding (white water)

The samples used were of white water generated by a bleached kraft pulp mill integrated with paper production,

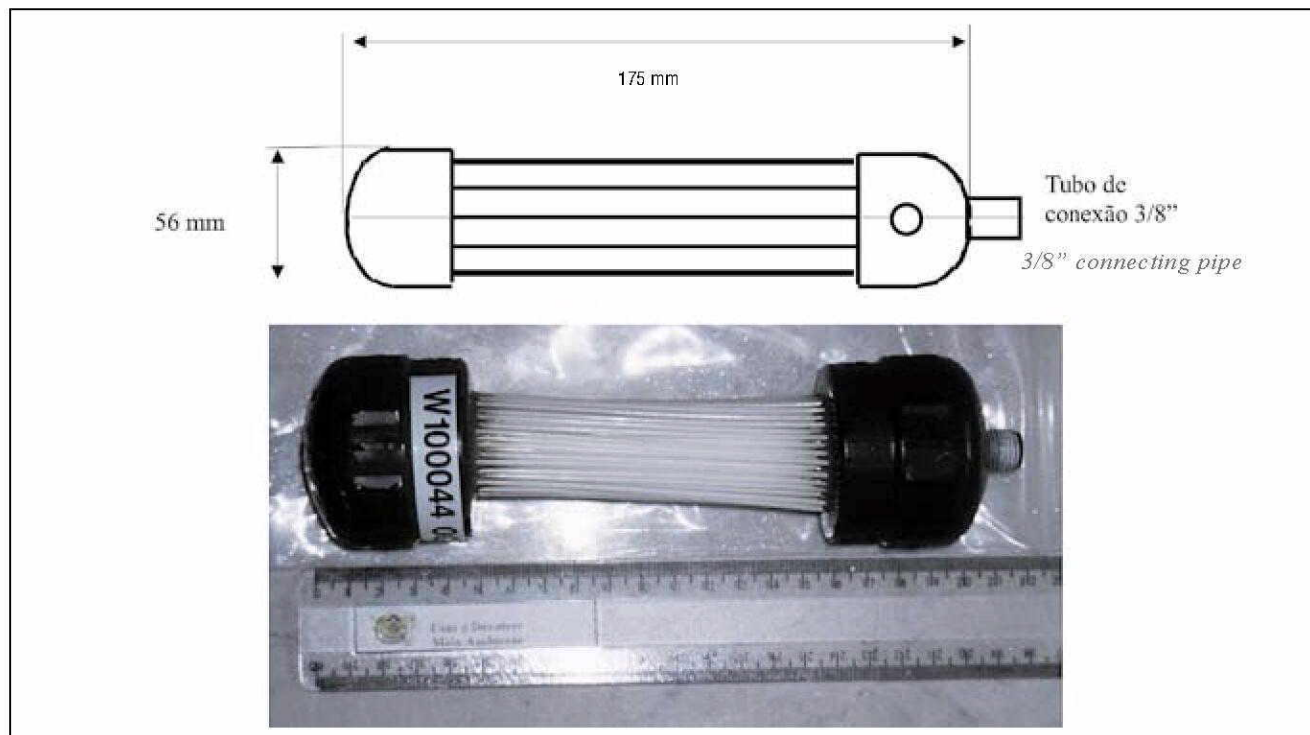


Figura 3. Módulo de membrana de ultrafiltração / **Figure 3.** Ultrafiltration membrane module

de papel, que utiliza *Eucalyptus spp* como matéria prima. As amostras foram coletadas com a máquina de papel em condições normais de funcionamento, postas em bombonas plásticas de 50 L de capacidade e encaminhadas, a temperatura ambiente, ao Laboratório de Celulose e Papel, onde foram estocadas em câmara fria a 5°C.

Na alimentação foi adicionada diariamente a suplementação de nutrientes com base na DQO, sendo a relação DQO:N:P equivalente a 350:5:1 (Chernicharo, 1997; Rintala and Puhakka, 1994). O nitrogênio foi adicionado na forma de uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) e o fósforo, na forma de MAP (KH_2PO_4).

Lodo

Inicialmente, o BRAC foi inoculado com 2,4 L de lodo proveniente da ETE Viçeira, operada pela empresa SAAE, localizada na zona rural do município de Viçosa, MG, onde é utilizado o processo anaeróbico para tratamento dos efluentes domésticos gerados pela comunidade de 1.500 pessoas.

Análises físico-químicas

As análises físico-químicas do aflente e do efluente realizadas foram:

- demanda química de oxigênio (DQO): método 5220 D (método colorimétrico de refluxo fechado);
- demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5): método 5210 B (teste de DBO com 5 dias);
- sólidos suspensos totais (SST): método 2540 D (sólidos suspensos totais secos a 103-105°C);
- turbidez: método 2130;
- pH: método 4500;
- alcalinidade total (AT), alcalinidade bicarbonato (AB) e ácidos orgânicos voláteis (AOV): método Kapp e método 2320 B (método titulométrico);
- dureza total (DT) e dureza cálcio (DCa): método 2340 C (método titulométrico com EDTA);
- condutividade elétrica (CE): método 2510.

Todas as análises físico-químicas foram feitas de acordo com os Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, AWWA, WEF, 1998). As amostras cujas análises não foram realizadas no próprio dia da coleta foram preservadas de acordo com recomendação dos standards citados.

Etapa 2

O sistema de tratamento biológico adotado consistiu de biorreator anaeróbico convencional (BRAC) ao qual foi unido o decantador, confeccionado em escala de bancada. Na concepção com o módulo de membrana de ultrafiltração (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

using *Eucalyptus spp* as raw material. The samples were collected when the paper machine was under normal operating conditions, into plastic carboys with 50 L capacity and sent at ambient temperature to the Pulp and Paper Laboratory, where they were stored at 5°C in a cold chamber.

At feeding, the COD based nutrient supplementation was daily added, the COD:N:P ratio being equivalent to 350:5:1 (Chernicharo, 1997; Rintala and Puhakka, 1994). Nitrogen was added in the form of urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) and phosphorus in the form of MAP (KH_2PO_4).

Sludge

Initially ACBR was inoculated with 2.4 L of sludge coming from Viçeira Effluent Treatment Station, operated by the SAAE company, located in the rural zone of the municipality of Viçosa, MG, which adopts the anaerobic process to treat the domestic effluents generated by the community of 1,500 people.

Physico-chemical analyses

The physico-chemical affluent and effluent analyses carried out were:

- chemical oxygen demand (COD): method 5220 D (colorimetric closed reflux method);
- biochemical oxygen demand (BOD_5): method 5210 B (5-day BOD test);
- total suspended solids (TSS): method 2540 D (total suspended solids dried at 103-105°C);
- turbidity: method 2130;
- pH: method 4500;
- total alkalinity (TA), bicarbonate alkalinity (BA) and volatile organic acids (VOA): Kapp method and method 2320 B (titrimetric method);
- total hardness (TH) and calcium hardness (HCa): method 2340 C (titrimetric method with EDTA);
- electric conductivity (EC): method 2510.

All physico-chemical analyses were carried out according to "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA, AWWA, WEF, 1998). Samples, which have not been submitted to analysis in the very day of collection, have been preserved in compliance with their recommendation.

Phase 2

The biological treatment system adopted consisted of an anaerobic conventional bioreactor (ACBR) with a bench-scale manufactured decanter connected to it. In the concept with ultrafiltration membrane module (AMBR), the latter was introduced into the decanter. The sample-collecting period was divided into different phases, Phase 1 being characterized by the hydraulic detention time

Tabela 2. Condições operacionais do sistema de tratamento nas Fases 1, 2 e 3 para o biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbio a membranas (BRAM), tratando água branca de máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2)

Table 2. Treatment system operating conditions in Phases 1, 2 and 3 for the anaerobic conventional bioreactor (ACBR) and the anaerobic membrane bioreactor (AMBR), treating white water coming from a paper machine producing recycled paper (Phase 2)

Parâmetro <i>Parameter</i>	Unidade <i>Unit</i>	Fase 1 / Phase 1		Fase 2 / Phase 2		Fase 3 / Phase 3	
		BRAC / ACBR	BRAM / AMBR	BRAC / ACBR	BRAM / AMBR	BRAC / ACBR	BRAM / AMBR
Temperatura / Temperature							
Alimentação / Feeding	°C	35,1	35,1	35,4	35,4	35,6	35,6
Biorreator / Bioreactor	°C	34,7	35,3	39,3	37,4	35,1	35,2
Vazão / Flow	l d ⁻¹	9,23	8,28	4,59	4,52	2,68	2,74
TDH / HDT	d	7,0	7,8	14,0	14,6	23,9	23,4
CHV / VHL	m ³ m ⁻³ d ⁻¹	3,46	3,10	1,72	1,69	1,00	1,03
COV / OLR	kgDQO m ⁻³ d ⁻¹	14,83	13,43	8,12	7,98	4,69	4,79

(TDH) de 7h, a Fase 2 pelo TDH de 14h e a Fase 3 pelo TDH de 23h (Tabela 2), aproximadamente. A temperatura média do biorreator apresentou valores relativamente próximos (34,7 a 39,3°C, Tabela 2), caracterizando temperaturas na faixa mesofílica (Tchobanoglous e Burton, 1991).

Sistema de tratamento

Para operação em paralelo, foram confeccionados 2 novos biorreatores anaeróbios com decantadores fazendo parte de sua estrutura, em policloreto de vinila (PVC), diâmetro nominal de 100 mm, com volume útil de 2.670 mL e 574 mL, respectivamente (Figura 4).

O aquecimento tanto da entrada quanto dos biorreatores foi realizado por meio de aquecedores de aquário com resistência de 100 W, com temperatura controlada por termostato digital marca Full Gauge®, modelo TIC-17S.

(HDT) of 7h, Phase 2 by a HDT of 14h, and Phase 3 by a HDT of 23h (Table 2), approximately. The average bioreactor temperature presented relatively close values (34.7 to 39.3°C, Table 2), characterizing temperatures in the mesophilic range (Tchobanoglous and Burton, 1991).

Treatment system

To operate in parallel, 2 new anaerobic bioreactors – with decanters belonging to their structure – have been manufactured of polyvinyl chloride (PVC), with a nominal diameter of 100 mm and useful volumes of 2,670 mL and 574 mL, respectively (Figure 4).

Both inlet and bioreactor heating was carried out by using aquarium heaters with 100W resistance, the temperature of which was controlled by a TIC-17S model Full Gauge® digital thermostat.



1. Sistema de aquecimento do afluente
Affluent heating system
2. Bomba peristáltica / Peristaltic pump
3. Biorreator anaeróbio a membranas (BRAM)
Anaerobic membrane bioreactor (AMBR)
4. Biorreator anaeróbio convencional (BRAC)
Anaerobic conventional bioreactor (ACBR)
5. Termômetro digital / Digital thermometer
6. Termômetro de máxima e mínima
Maximum and minimum thermometer
7. Controlador de temperatura
Temperature controller
8. Módulo de membranas de ultrafiltração
Ultrafiltration membrane module
9. Manômetro / Pressure gauge
10. Recipiente de coleta do efluente tratado
Treated effluent collecting vessel
11. Recipiente de coleta do transbordo
Overflow collecting vessel

Figura 4. Diagrama esquemático dos biorreatores anaeróbios / *Figure 4.* Schematic anaerobic bioreactor diagram

O BRAC e o BRAM foram operados em sistema contínuo, alimentados por bomba peristáltica da marca Masterflex®, modelo EW 07523-70, com capacidade para 4 cabeçotes e fluxo reversível. No total, foram utilizados 3 cabeçotes marca Masterflex®, modelo LC 07518-00: o primeiro e o segundo, para alimentar os biorreatores; o terceiro, para produzir um fluxo contínuo de filtrado para o interior das membranas.

O módulo de membranas ocas submersas de ultrafiltração foi o ZeeWeed-1® (ZW-1, Figura 3), unidade de teste de bancada, com tamanho nominal de poro de 0,04 µm (absoluto de 0,1 µm) e área superficial nominal da membrana de 0,047 m². Foram utilizados 2 módulos idênticos que operavam sob fluxo contínuo em turnos de aproximadamente 12h cada. A limpeza para desentupimento das membranas foi realizada diariamente, com jato de água de alta pressão para a remoção grosseira do biofilme aderido e solução de hipoclorito para efetiva limpeza.

Alimentação (água branca)

Foram utilizadas amostras de água branca gerada por fábrica de papel reciclado, que utiliza polpa marrom reciclada como matéria-prima. As amostras foram coletadas com a máquina de papel em condições normais de funcionamento, em bombonas plásticas de 50 L de capacidade e encaminhadas, a temperatura ambiente, ao Laboratório de Celulose e Papel, onde foram estocadas em câmara fria a 5°C.

Na alimentação, foi adicionada diariamente a suplementação de nutrientes com base na DQO, sendo a relação DQO:N:P equivalente a 350:5:1 (Chernicharo, 1997; Rintala e Puhakka, 1994). O nitrogênio foi adicionado na forma de uréia (CH₄N₂O) e o fósforo, na forma de MAP (KH₂PO₄).

Lodo

Os biorreatores foram inoculados com o lodo utilizado na Etapa 1 do experimento.

Análises físico-químicas

As análises físico-químicas do afluente e do efluente realizadas foram:

- demanda química de oxigênio (DQO): método 5220 D (método colorimétrico de refluxo fechado);
- sólidos suspensos totais (SST): método 2540 D (sólidos suspensos totais secos a 103-105°C);
- turbidez: método 2130;
- pH: método 4500;
- alcalinidade total (AT), alcalinidade bicarbonato (AB) e ácidos orgânicos voláteis (AOV): método Kapp e método 2320 B (método titulométrico);
- dureza total (DT) e dureza cálcio (DCa): método 2340 C (método titulométrico com EDTA);
- condutividade elétrica (CE): método 2510;
- cor real: método 2120 C (método espectrofotométrico).

The ACBR and the AMBR were both operated in continuous regime, fed by an EW 07523-70 model Masterflex® peristaltic pump with capacity for 4 heads and reversible flow. Altogether, three LC 07518-00 model Masterflex® heads have been used, the first and the second one to feed the bioreactors and the third one to produce a continuous filtrate flow into the membrane inside.

The submersed hollow ultrafiltration membrane module was ZeeWeed-1® (ZW-1, Figure 3), a bench test unit, presenting a nominal pore size of 0.04 µm (absolute of 0.1 µm) and a nominal membrane surface area of 0.047 m². Two identical modules were used, operating under continuous flow in shifts of about 12h each. Cleaning for membrane unclogging was carried out every day, by using a high-pressure water jet for coarse adhered biofilm removal and hypochlorite solution for effective cleaning.

Feeding (white water)

The samples used were of white water generated by a recycled paper mill using recycled brown pulp as raw material. The samples were collected when the paper machine was under normal operating conditions, into plastic carboys with 50 L capacity and sent at ambient temperature to the Pulp and Paper Laboratory, where they were stored at 5°C in a cold chamber.

At feeding, the COD based nutrient supplementation was daily added, the COD:N:P ratio being equivalent to 350:5:1 (Chernicharo, 1997; Rintala and Puhakka, 1994). Nitrogen was added in the form of urea (CH₄N₂O) and phosphorus in the form of MAP (KH₂PO₄).

Sludge

The bioreactors were inoculated with the sludge used in Phase 1 of the experiment.

Physico-chemical analyses

The physico-chemical affluent and effluent analyses carried out were:

- chemical oxygen demand (COD): method 5220 D (colorimetric closed reflux method);
- total suspended solids (TSS): method 2540 D (total suspended solids dried at 103-105°C);
- turbidity: method 2130;
- pH: method 4500;
- total alkalinity (TA), bicarbonate alkalinity (BA) and volatile organic acids (VOA): Kapp method and method 2320 B (titrimetric method);
- total hardness (TH) and calcium hardness (HCa): method 2340 C (titrimetric method with EDTA);
- electric conductivity (EC): method 2510.
- real colour: method 2120 C (spectrophotometric method).

Todas as análises físico-químicas foram realizadas de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (APHA, AWWA, WEF, 1998). As amostras cujas análises não foram realizadas no próprio dia da coleta foram preservadas de acordo com recomendação do Standard citado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Etapa 1

O monitoramento da estabilidade operacional do sistema de tratamento visa avaliar a existência de sinais de que a fermentação ácida possa passar a prevalecer sobre a fermentação metanogênica, com o conseqüente azedamento do biorreator. Nesse sentido é importante determinar o pH, a alcalinidade e a concentração de ácidos orgânicos voláteis na saída e compará-los com os da entrada, mas não visando calcular a eficiência de remoção destes parâmetros.

Comparando-se os valores de pH encontrados no presente trabalho (Tabela 3) com aqueles reportados na literatura (Chernicharo, 1997; Tchobanoglous e Burton, 1991), percebe-se que não ocorreu 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) da faixa recomendada.

Os valores médios de concentração encontrados para alcalinidade total (AT) na alimentação (Tabela 3) situaram-se abaixo da faixa de 1.000 a 5.000 mg L⁻¹ (Tchobanoglous e Burton, 1991). Do ponto de vista operacional, se a alcalinidade for gerada a par-

All physico-chemical analyses were carried out according to "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA, AWWA, WEF, 1998). Samples, which have not been submitted to analysis in the very day of collection, have been preserved in compliance with their recommendation.

RESULTS AND DISCUSSION

Phase 1

Monitoring the treatment system operating stability aims to evaluate whether there are signs that the acid fermentation may come to prevail over the methanogenic fermentation, with the consequent bioreactor acidification. In this respect, it becomes important to determine the pH, the alkalinity and the concentration of volatile organic acids at the outlet and to compare them with the inlet ones, but not aiming to calculate the removing efficiency of these parameters.

When comparing the pH values found in the present work (Table 3) with those reported in literature (Chernicharo, 1997; Tchobanoglous and Burton, 1991), it can be observed that bioreactor content acidification did not occur, as the pH kept slightly alkaline, at both treatment system inlet and outlet. However, it can be also observed that these values are above the upper limit (7.4 to 7.8) of the recommended range.

The average concentration values found for total alkalinity (TA) at feeding (Table 3) were situated below the range of 1,000 to 5,000 mg L⁻¹ (Tchobanoglous and Burton, 1991). From the operational point of view, if alkalinity is generated

Tabela 3. pH, alcalinidade total (AT), alcalinidade bicarbonato (AB) e ácidos orgânicos voláteis (AOV), nas Fases 1 e 2, para o biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbico a membranas (BRAM), tratando água branca de máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1) / **Table 3.** pH, total alkalinity (TA), bicarbonate alkalinity (BA) and volatile organic acids (VOA) in Phases 1 and 2 for the anaerobic conventional bioreactor (ACBR) and the anaerobic membrane bioreactor (AMBR), treating white water from a paper machine producing bleached kraft paper (Phase 1)

Parâmetro Parameter	Unidade Unit	Fase 1: TDH = 27h / Phase 1: HDT = 27h		Fase 2: TDH = 9h / Phase 2: HDT = 9h	
		BRAC / ACBR	BRAM / AMBR	BRAC / ACBR	BRAM / AMBR
pH					
	Entrada / Inlet	7,81 ± 0,08	7,96 ± 0,14	7,93 ± 0,11	7,98 ± 0,07
Saída / Outlet		7,88 ± 0,11	8,08 ± 0,10	7,78 ± 0,18	7,59 ± 0,15
AT / TA					
	Entrada / Inlet	493 ± 105	626 ± 372	217 ± 63	262 ± 75
Saída / Outlet	mgCaCO ₃ L ⁻¹	247 ± 14	204 ± 39	291 ± 59	237 ± 15
AB / BA					
	Entrada / Inlet	468 ± 104	612 ± 372	182 ± 68	228 ± 75
Saída / Outlet	mgCaCO ₃ L ⁻¹	236 ± 15	197 ± 38	269 ± 45	231 ± 15
AOV / VOA					
	Entrada / Inlet	51 ± 9	28 ± 16	70 ± 16	67 ± 14
Saída / Outlet	mgHAc L ⁻¹	22 ± 3	15 ± 4	44 ± 31	12 ± 6

tir do afluente, 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).

Comparando-se os valores médios de concentração encontrados para alcalinidade bicarbonato (AB) (Tabela 3) com aqueles reportados para AT, percebe-se que a alcalinidade é devida, quase em sua totalidade, ao bicarbonato (HCO_3^-) formado na reação do carbonato de cálcio (CaCO_3) com o dióxido de carbono (CO_2) em meio aquoso (H_2O). O CaCO_3 é um dos pigmentos que contribuem para uniformidade e capacidade de absorção de tinta da superfície do papel a ser impressa e pela aparência do produto gráfico final, sendo, por isso, adicionado no processo de formação da folha de papel.

Os valores médios de concentração encontrados para ácidos orgânicos voláteis (AOV) na alimentação (Tabela 3) situaram-se abaixo do valor $< 250 \text{ mg L}^{-1}$ (Tchobanoglous e Burton, 1991).

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.

O efluente da máquina de papel utilizado na Etapa 1 da pesquisa possuía uma concentração de DQO e de DBO_5 (Tabela 4) típica de efluentes de máquinas de papel que utilizam fibras virgens branqueadas na produção de papel

from the affluent, as in the present case, it is desirable that high alkalinity levels are kept in the system, because high concentrations of volatile acids might be buffered without causing the pH to drop substantially (Chernicharo, 1997).

When comparing the average concentration values found for bicarbonate alkalinity (BA) (Table 3) with those reported for TA, it can be observed that alkalinity is due, almost all of it, to bicarbonate (HCO_3^-) formed in the reaction of calcium carbonate (CaCO_3) with carbon dioxide (CO_2) in an aqueous environment (H_2O). CaCO_3 is one of the pigments responsible for uniformity and ink absorption capacity of the paper surface to be printed, as well as for the appearance of the end graphic product, and therefore it is added in the paper web forming process.

The average concentration values found for volatile organic acids (VOA) at feeding (Table 3) were situated below the value $< 250 \text{ mg L}^{-1}$ (Tchobanoglous and Burton, 1991).

Anaerobic bioreactor efficiency monitoring tries to establish the course of the biological process itself, in terms of efficiency to remove undesirable constituents, based on the determination of their concentrations at bioreactor inlet and outlet.

The paper machine effluent used in Phase 1 of the research had a concentration of COD and BOD_5 (Table 4) typical of effluents of paper machines using bleached virgin fibers for writing and printing

Tabela 4. Demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio no 5º dia (DBO_5), sólidos suspensos totais (SST), turbidez e eficiência de remoção, nas Fases 1 e 2, para o biorreator anaeróbio convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbio a membranas (BRAM), tratando água branca de máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1) / **Table 4.** Chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand in the 5th day (BOD_5), total suspended solids (TSS), turbidity and removing efficiency in Phases 1 and 2 for the anaerobic conventional bioreactor (ACBR) and the anaerobic membrane bioreactor (AMBR), treating white water from a paper machine producing bleached kraft paper (Phase 1)

Parâmetro Parameter	Unidade Unit	Fase 1: TDH = 27h / Phase 1: HDT = 27h		Fase 2: TDH = 9h / Phase 2: HDT = 9h	
		BRAC / ACBR	BRAM / AMBR	BRAC / ACBR	BRAM / AMBR
<i>DQO bruta / Gross COD</i>					
Entrada / Inlet	mg L^{-1}	274 ± 80	368 ± 145	456 ± 215	289 ± 43
Saída / Outlet	mg L^{-1}	89 ± 5	28 ± 7	107 ± 36	60 ± 13
Eficiência / Efficiency	%	66 ± 10	92 ± 2	74 ± 7	79 ± 6
<i>DBO₅ bruta / Gross DBO₅</i>					
Entrada / Inlet	mg L^{-1}	-	174 ± 50	228 ± 121	132 ± 21
Saída / Outlet	mg L^{-1}	-	8 ± 2	63 ± 24	24 ± 9
Eficiência / Efficiency	%	-	95 ± 2	66 ± 19	81 ± 9
<i>SST / TSS</i>					
Entrada / Inlet	mg L^{-1}	645 ± 184	945 ± 614	222 ± 83	247 ± 102
Saída / Outlet	mg L^{-1}	20 ± 7	7 ± 3	32 ± 17	18 ± 12
Eficiência / Efficiency	%	97 ± 1	99 ± 1	83 ± 15	90 ± 9
<i>Turbidez / Turbidity</i>					
Entrada / Inlet	UNT	1.278 ± 345	1.692 ± 1.228	319 ± 169	463 ± 216
Saída / Outlet	UNT	14 ± 10	1 ± 1	144 ± 99	19 ± 23
Eficiência / Efficiency	%	99 ± 1	100 ± 0	49 ± 40	92 ± 11

de 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.

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). Na Fase 1, constatou-se, no BRAM, uma elevada remoção de DQO, acima dos valores de remoções típicas dos processos anaeróbios. Esta alta eficiência deve-se, sobretudo, aos altos TDH e baixas COV aplicados. Ademais houve uma remoção bastante alta dos SST (Tabela 4) neste processo, o que reduziu a parcela da DQO particulada. O BRAC obteve uma eficiência de 66% na remoção da DQO, 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.

Na Fase 2, observou-se tendência de diminuição do desempenho do BRAM, provavelmente devido à diminuição do TDH e ao aumento da COV. Já o sistema BRAC apresentou maior eficiência de remoção da DQO em relação à Fase 1. Este aumento deveu-se, sobretudo, ao aumento das concentrações de entrada de DQO, embora o sistema não tenha sido afetado pela diminuição do TDH e pelo aumento da COV. Evidencia-se, ainda, na Fase 2, uma tendência de melhor desempenho do sistema BRAM em relação ao BRAC.

As mesmas considerações já feitas para a DQO são válidas para a DBO_5 .

Observa-se que ambas as concepções de tratamento, na Fase 1, foram eficientes na remoção de sólidos suspensos e turbidez (Tabela 4). Verifica-se, igualmente, que, na Fase 2, a concepção BRAM apresentou tendência a desempenho superior à concepção BRAC, comprovando o papel primário da membrana em um biorreator a membranas em fornecer uma barreira contra os sólidos suspensos, conseqüentemente, diminuindo a turbidez do tratado.

Comparando-se os valores médios de concentração encontrados para dureza total (DT) na alimentação (Tabela 5) 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 $300 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ são característicos de águas muito duras e valores entre 150 e $300 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, 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.

paper production. The observed BOD_5/COD ratio, around 0.4, indicates a high biodegradable fraction and recommendation for biological treatment.

*Typical data for COD removal for paper mill residuary water treatment using anaerobic processes, present a removing efficiency of up to 80% (Thompson *et al.*, 2001). In Phase 1 a high COD removal, above the removing values typical of anaerobic processes, was verified in the AMBR. This high efficiency is due, above all, to the high HDT and low OLR applied. In addition, there was a rather high TSS removal (Table 4) in this process, which reduced the particulate COD portion. The ACBR achieved 66% efficiency in COD removal, i.e., lower than the AMBR one, possibly due to the higher concentration of TSS in the treated effluent, as well as due to the lower concentration of COD at system feeding.*

In Phase 2, a tendency towards a decrease in AMBR performance was observed, probably due to the reduction in HDT and the increase in OLR, while the ACBR system presented a higher COD removing efficiency, when compared to Phase 1. This increase was due, above all, to the increase in COD inlet concentrations, although the system has not been affected by the reduction in HDT and the increase in OLR. In Phase 2, a tendency towards a better AMBR system performance, as compared to the ACBR system, becomes also evident.

The same considerations previously made with regard to COD apply to BOD_5 .

It can be observed that in Phase 1 both treatment concepts have been efficient in removing suspended solids and turbidity (Table 4). It was also found out that in Phase 2 the AMBR concept showed a tendency towards a better performance than the ACBR concept, thus evidencing the primary role played by the membrane in a membrane bioreactor, in terms of providing a barrier against the suspended solids and consequently reducing the turbidity of the treated effluent.

When comparing the average concentration values found for total hardness (TH) at feeding (Table 5) to those reported for TA, it can be observed that TH corresponds to alkalinity and therefore it is classified as carbonate hardness. The carbonate hardness is heat sensitive, causing precipitation at high temperatures. Concentration values above $300 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ are characteristic of very hard water and values ranging from 150 to $300 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, of hard water. Thus, an effluent quality gain is perceived with regard to TH parameter, especially in Phase 1, probably due to inorganic matter accumulation inside the bioreactor. This gain is important when a possible reutilization of this effluent is considered, but there remains the risk of equipment incrustations.

Tabela 5. Dureza total (DT) e dureza cálcio (DCa) com respectivas eficiências de remoção e condutividade elétrica (CE), nas Fases 1 e 2, para o biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbico a membranas (BRAM), tratando água branca de máquina de papel produzindo papel kraft branqueado (Etapa 1) / *Table 5.* Total hardness (TH) and calcium hardness (HCa) with respective removing efficiencies and electric conductivity (EC) in Phases 1 and 2 for the anaerobic conventional bioreactor (ACBR) and the anaerobic membrane bioreactor (AMBR), treating white water from a paper machine producing bleached kraft paper (Phase 1)

Parâmetro Parameter	Unidade Unit	Fase 1: TDH = 27h / Phase 1: HDT = 27h		Fase 2: TDH = 9h / Phase 2: HDT = 9h	
		BRAC / ACBR	BRAM / AMBR	BRAC / ACBR	BRAM / AMBR
DT / TH					
Entrada / Inlet	mgCaCO ₃ L ⁻¹	462 ± 53	877 ± 467	310 ± 70	355 ± 81
Saída / Outlet	mgCaCO ₃ L ⁻¹	199 ± 12	230 ± 30	298 ± 42	254 ± 13
Eficiência / Efficiency	%	57 ± 6	64 ± 20	13 ± 13	28 ± 13
DCa / HCa					
Entrada / Inlet	mgCaCO ₃ L ⁻¹	236 ± 100	809 ± 461	275 ± 64	309 ± 80
Saída / Outlet	mgCaCO ₃ L ⁻¹	149 ± 17	185 ± 33	259 ± 42	191 ± 20
Eficiência / Efficiency	%	28 ± 23	67 ± 18	13 ± 14	36 ± 17
CE / EC					
Entrada / Inlet	µS cm ⁻¹	983 ± 35	941 ± 54	1.317 ± 23	1.296 ± 20
Saída / Outlet	µS cm ⁻¹	1.207 ± 38	1.071 ± 51	1.421 ± 74	1.406 ± 51

Comparando-se os valores médios de concentração encontrados para dureza cálcio (DCa) na alimentação (Tabela 5) 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.

Os valores médios de concentração encontrados para condutividade elétrica (CE) na entrada foram inferiores àqueles encontrados na saída (Tabela 5). 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.

Etapa 2

Por se tratar de amostras compostas representativas de um período de 24h de operação do sistema de tratamento, os valores de pH encontrados no presente trabalho, na entrada e na saída (Tabela 6), podem estar influenciados por perda de dióxido de carbono para a atmosfera durante este período de 24h. Os valores médios de pH para os biorreatores variaram de 6,29 a 6,39, estando abaixo do limite inferior (6,5 a 7,0) da faixa recomendada.

Os valores médios de concentração encontrados para alcalinidade total (AT) na alimentação (Tabela 6) situaram-se, freqüentemente, abaixo da faixa de 1.000 a 5.000 mg L⁻¹ (Tchobanoglous e Burton, 1991). Deve-se ressaltar que esta alcalinidade é resultado da complementação com hidróxido de sódio.

Comparando-se os valores médios de concentração encontrados para alcalinidade bicarbonato (AB) na alimentação (Tabela 6) com aqueles reportados para AT, percebe-se a pequena contribuição da AB para a alcalinidade total. A relação AB/

When comparing the average concentration values found for calcium hardness (HCa) at feeding (Table 5) to those reported for TH, a tendency towards TH being basically due to calcium ions is observed, which was expected due to the addition of calcium carbonate (CaCO₃) to the paper web forming process, as previously mentioned.

The average concentration values found for electric conductivity (EC) at inlet were lower than those found at outlet (Table 5). The increase in conductivity is probably associated with the process of organic matter mineralization, i.e., biodegradation (the final purpose of which is production of CO₂ independently of its ways and its metabolic intermediaries) and consequent solubilization.

Phase 2

As composite samples representative of a period of 24 h of treatment system operation were concerned, the pH values found in the present work at inlet and outlet (Table 6) may be influenced by the loss of carbon dioxide to the atmosphere during this period of 24h. The average pH values for the bioreactors ranged from 6.29 to 6.39, and were below the lower limit (6.5 to 7.0) of the recommended range.

The average concentration values found for total alkalinity (TA) at feeding (Table 6) were often situated below the range of 1,000 to 5,000 mg L⁻¹ (Tchobanoglous and Burton, 1991). It should be stressed that this alkalinity is a result of sodium hydroxide supplementation.

When comparing the average concentration values found for bicarbonate alkalinity (BA) at feeding (Table 6) to those reported for TA, it can be observed that BA contribution to total alkalinity is small. The BA/AVA (alkalinity due

Tabela 6. pH, alcalinidade total (AT), alcalinidade bicarbonato (AB) e ácidos orgânicos voláteis (AOV) nas Fases 1, 2 e 3 para o biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbico a membranas (BRAM), tratando água branca de máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2) / **Table 6.** pH, total alkalinity (TA), bicarbonate alkalinity (BA) and volatile organic acids (VOA) in Phases 1, 2 and 3 for the anaerobic conventional bioreactor (ACBR) and the anaerobic membrane bioreactor (AMBR), treating white water from a paper machine producing recycled paper (Phase 2)

Parâmetro Parameter	Unidade Unit	Fase 1 Phase 1		Fase 2 Phase 2		Fase 3 Phase 3	
		BRAC / ACBR	BRAM / AMBR	BRAC / ACBR	BRAM / AMBR	BRAC / ACBR	BRAM / AMBR
TDH / HTD	h	7,0 ± 0,7	7,8 ± 0,9	14,0 ± 0,9	14,6 ± 2,5	23,9 ± 0,8	23,4 ± 0,7
COV / VOA	kgDQO m ⁻³ d ⁻¹	14,8 ± 1,8	13,4 ± 1,6	8,1 ± 0,6	8,0 ± 1,3	4,7 ± 0,2	4,8 ± 0,2
Entrada							
pH		7,73 ± 1,39		10,15 ± 0,33		10,83 ± 0,38	
AT / TA	mgCaCO ₃ L ⁻¹	531 ± 174		1.088 ± 179		653 ± 108	
AB / BA	mgCaCO ₃ L ⁻¹	108 ± 134		390 ± 153		333 ± 84	
AOV / VOA	mgHAc L ⁻¹	910 ± 261		1.396 ± 252		640 ± 53	
Saída							
pH		6,07 ± 0,72	6,10 ± 0,91	7,96 ± 0,19	8,02 ± 0,28	7,74 ± 0,34	8,12 ± 0,18
AT / TA	mgCaCO ₃ L ⁻¹	818 ± 111	725 ± 109	1.824 ± 178	1.735 ± 207	1.432 ± 100	1.482 ± 65
AB / BA	mgCaCO ₃ L ⁻¹	42 ± 66	19 ± 31	646 ± 196	656 ± 216	496 ± 72	578 ± 53
AOV / VOA	mgHAc L ⁻¹	1.662 ± 111	1.598 ± 99	2.356 ± 243	2.157 ± 196	1.871 ± 88	1.808 ± 51

AAV (alcalinidade devido a ácidos voláteis) apresentou o valor médio de 0,32 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 anaeróbica.

Os valores médios de concentração encontrados para ácidos orgânicos voláteis (AOV) na alimentação (Tabela 6) situaram-se acima do valor < 250 mg L⁻¹ (Tchobanoglous e Burton, 1991) e abaixo do valor < 2.000 mg L⁻¹ (Lee, 1993). Nos efluentes tratados, as concentrações médias de AOV apresentaram o menor valor de 1.598 mgHAc L⁻¹. Segundo Field e Sierra (2005), a toxicidade por ácidos orgânicos voláteis é pH dependente, sendo não tóxica a pH 7,0-8,0. A forma não ionizada é tóxica e, no caso do acetato e do propionato, valores entre 6-16 mgAOV livre L⁻¹ podem ser tóxicos para 50% da população microbiana.

Na Etapa 2, buscou-se aumentar a carga orgânica volumétrica afluente aos biorreatores. Assim, o efluente da máquina de papel utilizado na pesquisa possuía uma concentração de DQO (Tabela 7) típica de efluentes de máquinas de papel que utilizam fibras de polpa marrom reciclada na produção de papel. 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 26% no BRAC e 38% no BRAM, ambos durante a Fase 2, onde se registraram, igualmente, os maiores valores para a concentração média de DQO na entrada. Esta baixa eficiência de remoção indica que a etapa final do processo de digestão anaeróbica, ou seja, a metanogênese, não foi alcançada. Uma possível explicação para

*to volatile acids) ratio presented 0.32 as average value in Phase 1, 0.58 in Phase 2, and 1.03 in Phase 3. According to Ripley *et al.* (1986), cited by Chernicharo (1997), BA/AVA values higher than 0.3 indicate the occurrence of disturbances in the process of anaerobic digestion.*

The average concentration values found for volatile organic acids (VOA) at feeding (Table 6) were situated above < 250 mg L⁻¹ (Tchobanoglous and Burton, 1991) and below < 2.000 mg L⁻¹ (Lee, 1993). In the treated effluents the average concentrations of VOA presented the lowest value of 1,598 mgHAc L⁻¹. According to Field and Sierra (2005), toxicity by volatile organic acids is pH dependent and is nontoxic at pH 7.0-8.0. The non-ionized form is toxic and in the cases of acetate and propionate, values between 6-16 mgVOA-free L⁻¹ may be toxic for 50% of the microbial population.

In Phase 2 it was tried to increase the organic loading rate flowing to the bioreactors. Thus, the paper machine effluent used for research had a concentration of COD (Table 7) typical of effluents from paper machines using brown pulp fibers for recycled paper production. However, though this effluent is highly biodegradable, the anaerobic bioreactors presented low COD removing efficiency.

The highest average removal values reached during the experiment were 26% in the ACBR and 38% in the AMBR, both during Phase 2, where the highest average concentration values of COD at the inlet were also recorded. This low removing efficiency indicates that the final phase of the anaerobic digestion process, i.e., the methanogenesis, has not been reached. A pos-

Tabela 7. Demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos totais (SST) e turbidez nas Fases 1, 2 e 3 para o biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbico a membranas (BRAM), tratando água branca de máquina de papel produzindo papel marrom reciclado (Etapa 2) / **Table 7.** Chemical oxygen demand (COD), total suspended solids (TSS) and turbidity in Phases 1, 2 and 3 for the anaerobic conventional bioreactor (ACBR) and the anaerobic membrane bioreactor (AMBR), treating white water from a paper machine producing recycled brown paper (Phase 2)

Parâmetro Parameter	Unidade Unit	Fase 1 Phase 1		Fase 2 Phase 2		Fase 3 Phase 3	
		BRAC / ACBR	BRAM / AMBR	BRAC / ACBR	BRAM / AMBR	BRAC / ACBR	BRAM / AMBR
TDH / HTD	h	7,0 ± 0,7	7,8 ± 0,9	14,0 ± 0,9	14,6 ± 2,5	23,9 ± 0,8	23,4 ± 0,7
COV / VOA	kgDQO m ⁻³ d ⁻¹	14,8 ± 1,8	13,4 ± 1,6	8,1 ± 0,6	8,0 ± 1,3	4,7 ± 0,2	4,8 ± 0,2
Entrada							
DQO / COD	mg L ⁻¹	4.245 ± 228		4.717 ± 163		4.671 ± 70	
SST / TSS	mg L ⁻¹	694 ± 144		844 ± 223		634 ± 104	
Turbidez / Turbidity	UNT/NTU	411 ± 56		401 ± 195		380 ± 93	
Saída							
DQO / COD	mg L ⁻¹	3.730 ± 231	3.121 ± 207	3.727 ± 94	3.196 ± 141	3.727 ± 102	3.207 ± 80
SST / TSS	mg L ⁻¹	346 ± 59	39 ± 15	260 ± 54	21 ± 16	255 ± 34	15 ± 3
Turbidez / Turbidity	UNT/NTU	622 ± 140	316 ± 283	529 ± 224	299 ± 249	455 ± 85	146 ± 168

os baixos valores encontrados pode ser a dificuldade em manter o pH adequado e próximo ao neutro na entrada do sistema e nos próprios biorreatores. Na Etapa 2 houve complementação da alcalinidade com a adição de hidróxido de sódio (NaOH) 6N. Mesmo assim, observou-se 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. Este baixo pH pode ter sido provocado pelo acúmulo de AOV nos biorreatores (na Tabela 6), onde as concentrações no efluente tratado encontram-se acima daquelas de entrada. Segundo Field e Sierra (2005), a toxicidade por AOV é pH dependente, sendo não tóxica entre pH 7,0 e 8,0. A forma não ionizada é tóxica e, no caso do acetato e do propionato, valores entre 6 e 16 mgAOV livre L⁻¹ podem ser tóxicos para 50% da população microbiana, reduzindo, conseqüentemente, a eficiência de remoção da matéria orgânica.

Para o parâmetro sólidos suspensos totais (Tabela 7), 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 a membranas em fornecer barreira contra os sólidos suspensos. Entretanto, para o parâmetro turbidez (Tabela 7) os valores encontrados mostraram-se baixos, tendo sido observado 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 24h 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.

Os valores médios de concentração encontrados para dureza

sible explanation for the low values found may be the difficulty to maintain the suitable pH and close to the neutral at the system inlet and in the bioreactors themselves. In Phase 2 there was an alkalinity supplementation by the addition of sodium hydroxide (NaOH) 6N. Even so, it was observed that the pH values decreased at system inlet as time passed by and that the bioreactors presented an average pH value below 7.0. This low pH may have been caused by a VOA accumulation in the bioreactors (in Table 6), where the concentrations in the treated effluent are above those found at the inlet. According to Field and Sierra (2005), toxicity by VOA is pH dependent and is nontoxic between pH 7.0 and 8.0. The non-ionized form is toxic and in the cases of acetate and propionate, values between 6 and 16 mgVOA-free L⁻¹ may be toxic for 50% of the microbial population, consequently reducing the organic matter removing efficiency.

For the total suspended solids parameter (Table 7), the average removal percentages had a variation expressed by 49%, 67% and 59% in the ACBR, and by 94%, 97% and 98% in the AMBR, in Phases 1, 2 and 3, respectively, evidencing the primary role of the membrane in a membrane bioreactor in terms of providing a barrier against the suspended solids. However, for the turbidity parameter (Table 7), the found values showed to be low, a turbidity development having been observed in the AMBR treated effluent. It should be stressed that this turbidity appeared after membrane filtration due to reprecipitation of some compound, probably calcium based. The sample collected for analysis was a composite sample representative of 24 h of system operation. During that period, it was observed that a whitish film was formed inside the silicone hoses leading the treated effluent from the membrane module to the collecting vessel, where this film was also formed.

The average concentration values found for total hard-

Tabela 8. Dureza total (DT) e dureza cálcio (DCa), condutividade elétrica (CE) e cor real nas Fases 1, 2 e 3 para o biorreator anaeróbico convencional (BRAC) e para o biorreator anaeróbico a membranas (BRAM), tratando água branca de máquina de papel produzindo papel reciclado (Etapa 2) / **Table 8.** Total hardness (TH) and calcium hardness (HCa), electric conductivity (EC) and real colour in Phases 1, 2 and 3 for the anaerobic conventional bioreactor (ACBR) and the anaerobic membrane bioreactor (AMBR), treating white water from a paper machine producing recycled paper (Phase 2)

Parâmetro Parameter	Unidade Unit	Fase 1 Phase 1		Fase 2 Phase 2		Fase 3 Phase 3	
		BRAC / ACBR	BRAM / AMBR	BRAC / ACBR	BRAM / AMBR	BRAC / ACBR	BRAM / AMBR
TDH / HTD	h	7,0 ± 0,7	7,8 ± 0,9	14,0 ± 0,9	14,6 ± 2,5	23,9 ± 0,8	23,4 ± 0,7
COV / VOA	kgDQO m ⁻³ d ⁻¹	14,8 ± 1,8	13,4 ± 1,6	8,1 ± 0,6	8,0 ± 1,3	4,7 ± 0,2	4,8 ± 0,2
Entrada							
DT / TD	mgCaCO ₃ L ⁻¹	1.026 ± 19		1.639 ± 211		1.276 ± 62	
DCa / TA	mgCaCO ₃ L ⁻¹	910 ± 14		1.405 ± 197		1.149 ± 45	
CE / BA	µS cm ⁻¹	3.469 ± 241		3.959 ± 280		3.598 ± 189	
Cor real Real colour	UC	180 ± 73		120 ± 15		112 ± 7	
Saída							
DT / TD	mgCaCO ₃ L ⁻¹	1.040 ± 28	1.006 ± 27	979 ± 370	894 ± 311	537 ± 108	547 ± 114
DCa / TA	mgCaCO ₃ L ⁻¹	917 ± 28	872 ± 26	902 ± 377	785 ± 300	478 ± 110	488 ± 114
CE / BA	µS cm ⁻¹	3.819 ± 222	3770 ± 216	4.984 ± 494	5.046 ± 459	5.137 ± 107	5.086 ± 150
Cor real Real colour	UC	165 ± 167	125 ± 72	206 ± 39	150 ± 51	162 ± 21	193 ± 65

total (DT) na alimentação (Tabela 8) foram superiores àqueles reportados para AT. 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 na Fase 3, onde a remoção alcançou 58% no BRAC e 57% no BRAM, provavelmente devido ao acúmulo de inorgânicos no biorreator. Este ganho é importante se considerarmos uma possível reutilização deste efluente, no entanto, permanece o risco de incrustações em equipamentos.

Comparando-se os valores médios de concentração encontrados para dureza cálcio (DCa) na alimentação (Tabela 7) 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.

Os valores médios encontrados para condutividade elétrica (CE) na entrada foram inferiores àqueles encontrados na saída (Tabela 8). 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.

O mesmo efeito foi observado para cor real, onde os valores médios encontrados na entrada foram inferiores àqueles encontrados na saída (Tabela 8). 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).

ness (TH) at feeding (Table 8) were higher than those reported for TA. Concentration values above 300 mgCaCO₃ L⁻¹ are characteristic of very hard water. Once again, an effluent quality gain was observed with regard to TH parameter, especially in Phase 3, where the removal reached 58% in the ACBR and 57% in the AMBR, probably due to inorganic matter accumulation inside the bioreactor. This gain is important if a possible reutilization of this effluent is considered, but there remains the risk of equipment incrustations.

When comparing the average concentration values found for calcium hardness (HCa) at feeding (Table 7) to those reported for TH, a tendency is observed towards TH being basically due to calcium ions, which was expected due to addition of calcium carbonate (CaCO₃) to the paper web forming process, as previously mentioned.

The average values found for electric conductivity (EC) at inlet were lower than those found at outlet (Table 8). The increase in conductivity is probably associated with the process of organic matter mineralization, i.e., of biodegradation (the final purpose of which is production of CO₂ independently of its ways and metabolic intermediaries) and consequent solubilization.

*The same effect was observed for real colour, where the average values found at inlet were lower than those found at outlet (Table 8). In general, biological treatment systems do not remove any colour from residuary water; on the contrary, significant increases in colour may in fact occur during the biological treatment (Milestone *et al.*, 2006).*

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Na Etapa 1, onde se utilizou a água branca oriunda da produção de papel a partir de polpa kraft branqueada, ambas as configurações apresentaram boa remoção de dureza total. Um ligeiro aumento no pH e na condutividade foi observado. Estes resultados indicam que o BRAM tem vantagens sobre o tratamento anaeróbio convencional na recuperação da água branca tratada, especialmente devido à completa remoção dos sólidos suspensos e ao conteúdo orgânico muito baixo presente no efluente do BRAM. Entretanto, os valores ainda altos para dureza total e condutividade elétrica no efluente, não removidas pelo processo de biotratamento, podem tornar-se um empecilho para um circuito de água branca completamente fechado.

Na Etapa 2, onde se utilizou a água branca oriunda da produção de papel a partir de polpa marrom reciclada, esta se mostrou não adequada para o tratamento anaeróbio, provavelmente devido à geração de ácidos orgânicos voláteis, impossibilitando a manutenção do pH ideal para os microrganismos no interior do biorreator. Ambas as configurações apresentaram baixa eficiência de remoção para parâmetros como DQO, turbidez e dureza. Para SST, observou-se que o BRAM apresentou desempenho superior ao BRAC.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem 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 CNPq e à FAPEMIG pelo suporte financeiro na forma de recursos para a execução do projeto e de bolsas de doutorado e de iniciação científica. ▲

CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS

In Phase 1, where white water coming from paper production using bleached kraft pulp was used, both configurations presented good total hardness removal. A slight increase in pH and in conductivity was observed. These results indicate that the AMBR has advantages over the conventional anaerobic treatment in terms of treated white water recovery, especially due to the complete removal of suspended solids and the very low organic content present in the AMBR effluent. However, the still high values for total hardness and electric conductivity in the effluent, not removed by the biotreatment process, may become a drawback for a completely closed white water circuit.

In Phase 2, where white water coming from paper production using recycled brown pulp was used, the latter showed to be unsuitable for the anaerobic treatment, probably due to volatile organic acid generation, making impossible to maintain the optimum pH for the microorganisms inside the bioreactor. Both configurations presented low removing efficiency for parameters such as COD, turbidity and hardness. For TSS it was observed that the AMBR showed better performance than the ACBR.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Zenon Environmental Inc. (Canada) for the ultrafiltration membrane module, Suzano Papel e Celulose and Klabin S.A. for the white water supply, and CNPq and FAPEMIG for the financial support in the form of resources for the project execution and doctorate and scientific initiation scholarships. ▲

REFERÊNCIAS/REFERENCES

- 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.
- CHERNICHARO, C.A.L. *Reatores anaeróbios*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 1997. 245 p. ISBN 85-7041-130-8.
- 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.
- 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.
- FIELD, J., SIERRA, R. *Anaerobic Granular Sludge Bed Technology Pages*. Última atualização em: 24 ago. 2005. Disponível em: http://www.uasb.org/SCIENCE/data_page_toxicity.htm. Acesso em: 3 jun. 2007.
- 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.
- 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 in Forest Industry Wastewaters, 8, 2006, Vitória. Proceedings... Vitória: IWA/ABTCP, 2006. 1 CD
- 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.
- TCHOBANOGLOUS, 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. et al. *The treatment of pulp and paper mill effluent: a review*. *Bioresource Technology*, v. 77, p. 275-286, 2001.