

ARRANQUE DE OPERAÇÃO E GRANULAÇÃO DE BIOMASSA NUM REACTOR UASB APLICADO AO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA

A.G. Brito, A. Castro, L.F. Melo

Universidade do Minho, Instituto de Biotecnologia e Química Fina,
Departamento de Engenharia Biológica, 4710 Braga, Portugal

RESUMO: O presente trabalho foca o arranque e início de operação de um reactor anaeróbio de leito de lamas de fluxo ascendente UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) aplicado ao tratamento das águas residuais da indústria cervejeira Unicer S.A. Os estudos efectuados incidiram sobre o desempenho do reactor UASB e o fenómeno da granulação. Os ensaios permitiram obter o desenvolvimento de grânulos, se bem que a evolução nesse sentido tenha sido relativamente morosa, cerca de 6 meses. A actividade dos grânulos permitiu suportar a aplicação de cargas orgânicas elevadas, na ordem dos 20 kgCQO/m³.dia, com eficiências de remoção de matéria orgânica, em termos de CQO, próximas dos 80%. A velocidade de sedimentação dos grânulos atingiu valores de 40-50 m/h e o SVI 10 mL/g. Os polissacáridos e proteínas extracelulares foram monitorizadas durante uma parte do trabalho experimental. Contudo, não se detectou qualquer alteração significativa na concentração de polímeros, apesar do significativo aumento da concentração de sólidos voláteis na biomassa.

PALAVRAS CHAVE: UASB, granulação, águas residuais, indústria cervejeira.

1. INTRODUÇÃO

A agregação microbiana ou “granulação” é um fenómeno que pode ocorrer em processos anaeróbios de tratamento de águas residuais industriais (Hulshoff Pol *et al*, 1983). Os grânulos são densas estruturas de biomassa anaeróbia com uma actividade específica elevada e que se formam em reactores do tipo UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*). Ainda que também se verifique a ocorrência de grânulos em outros sistemas, apenas nos reactores UASB são essenciais para a retenção de biomassa no seio do sistema. O processo de agregação, desencadeado sem qualquer meio de suporte adicional, é o resultado de um conjunto de interacções complexas envolvendo fenómenos físico-químicos, fisiológicos e ecológicos (Schmidt J.E., Ahring B.K., 1996). A formação de grânulos tem sido testada com diferentes tipos de inóculos, contudo a

biomassa de digestores convencionais tem sido frequentemente seleccionada devido à sua larga disponibilidade.

Os efluentes líquidos das indústrias cervejeiras podem contribuir para uma significativa degradação da qualidade dos meios hídricos receptores. Nesse contexto, os reactores UASB, devido aos menores gastos em energia e disposição final de lamas secundárias dos sistemas anaeróbios são, frequentemente, os processos adoptados para tratamento primário (*e.g.*: Kühbeck, 1997; Birkenstock and Bosendörfer, 1997). Em geral, a operação de sistemas UASB em substratos de indústrias cervejeiras tem sido iniciada efectuando, maioritariamente, uma significativa inoculação com biomassa já estruturada na forma granular. Este foi o procedimento seguido pela Unicer SA na unidade de Leça do Bailio, inoculando o UASB com grânulos provenientes de uma indústria papelreira, de Espanha. Esta opção tem algumas vantagens, nomeadamente a diminuição do período de arranque, mas acarreta encargos económicos significativos. Tendo por contexto os efluentes da indústria cervejeira, o principal objectivo do presente trabalho foi a avaliação do desempenho de um reactor UASB utilizando, para o efeito, um inóculo de biomassa dispersa, e por consequência, o estudo da viabilidade de granulação nessas condições. A determinação de algumas propriedades da biomassa (polímeros extracelulares, velocidades de sedimentação e o índice volumétrico de lamas) foi outro objectivo do presente estudo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O reactor laboratorial UASB utilizado no presente estudo foi construído em vidro acrílico e apresentava um volume de 2.3 L, possuindo um sistema de controlo de temperatura para 35°C. O inóculo de biomassa utilizado nos ensaios proveio de um digestor anaeróbio convencional, de mistura completa, utilizado no tratamento das lamas purgadas de um processo de lamas activadas (Estação de Tratamento de Águas Residuais de Cambados, Câmara Municipal da Maia). O teor de sólidos voláteis nesta biomassa era 11 kgSV/m³.

A Carência Química de Oxigénio (COD), os sólidos voláteis (SV), o teor em fósforo e azoto, o índice volumétrico de lamas, foram determinados conforme preceituado no Standard Methods (1989). A concentração de ácidos gordos voláteis foi determinada através de cromatografia líquida (HPLC), por um sistema Jasco, equipado com uma coluna Chrompack para ácidos orgânicos colocada num forno à temperatura de 60°C. As amostras de biomassa foram examinadas através de um microscópio electrónico de varrimento Leica Cambridge S360. A preparação das amostras consistiu numa fixação numa solução de glutaraldeído (3% v/v) com 0.1 M de tampão cacodilato de sódio (pH 7.2) durante 24 horas à temperatura ambiente.

Os polímeros extracelulares foram extraídos através do método de Shmidt e Ahring (1994). Este processo consiste num tratamento térmico da biomassa, com o seguinte protocolo experimental: *i)* colocar a biomassa húmida num copo de vidro termoresistente (cerca de 1 grama de biomassa num copo de 5 mL) com uma barra magnética colocada no seu interior e 3 mL de tampão fosfato (1mM, pH 7.0); *ii)* colocar o recipiente numa placa de agitação com um banho-maria a uma temperatura de 70°C por um período de 2 horas; *iii)* centrifugar o meio (10 000g, 10 minutos) sendo o sobrenadante sujeito a análise. A determinação da concentração em proteínas efectuou-se por espectrofotometria de absorção, pelo método colorimétrico do reagente de Folin-Ciocalteu (Lowry *et al.*, 1951). A solução padrão de proteína foi constituída por albumina sérica bovina e a absorvância foi medida a 750 nm. A concentração de polissacáridos foi determinada por espectrofotometria de absorção pelo método do fenol-ácido sulfúrico (Dubois *et al.* 1956), sendo a solução padrão constituída por glucose com a absorvância medida a 490 nm. O teste de sedimentabilidade foi efectuado numa proveta graduada de 250 mL anotando a descida da interface sólido-água. A velocidade de sedimentação corresponde à tangente da curva inicial de sedimentação.

O efluente da Unicer SA utilizado no presente estudo foi recolhido após a passagem pelo tamisador e pelo tanque de equalização/pré-acidificação, mas antes do tratamento anaeróbio pelo UASB instalado na Unicer SA. Este procedimento teve por objectivo aproximar as condições laboratoriais das efectivamente experimentadas pelo UASB industrial, no eventual caso de um processo de granulação “*in situ*”. A sua composição típica é apresentada no Quadro 1.

Quadro 1. Composição da água residual da Unicer SA.

Parâmetro	Valor (mg/L)
CQO	800 - 3500
AGV*	300 - 800
N-amoniacal (NH ₄ ⁺)	12 - 29
N-Nitrato (NO ₃)	0.1 - 1.5
Cloretos (Cl)	115 - 220
Fósforo (total)	9 - 15

Em termos de protocolo experimental de operação, a carga orgânica volumétrica foi progressivamente aumentada reduzindo-se, para esse efeito, o tempo de retenção hidráulico. A carga orgânica aplicada variou entre 1.2 kgCQO/m³.dia a 25kgCQO/m³.dia. O protocolo de operação seguiu as normas descritas em Brito *et al.*, (1997). O reactor foi operado com recirculação do efluente até ao dia 119. Nesta data, julgou-se que a produção de gás era suficiente para provocar a necessária turbulência no reactor e o eventual arraste de partículas dispersas não agregadas.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

As condições de operação do reactor UASB neste ensaio são apresentadas na Figura 1.

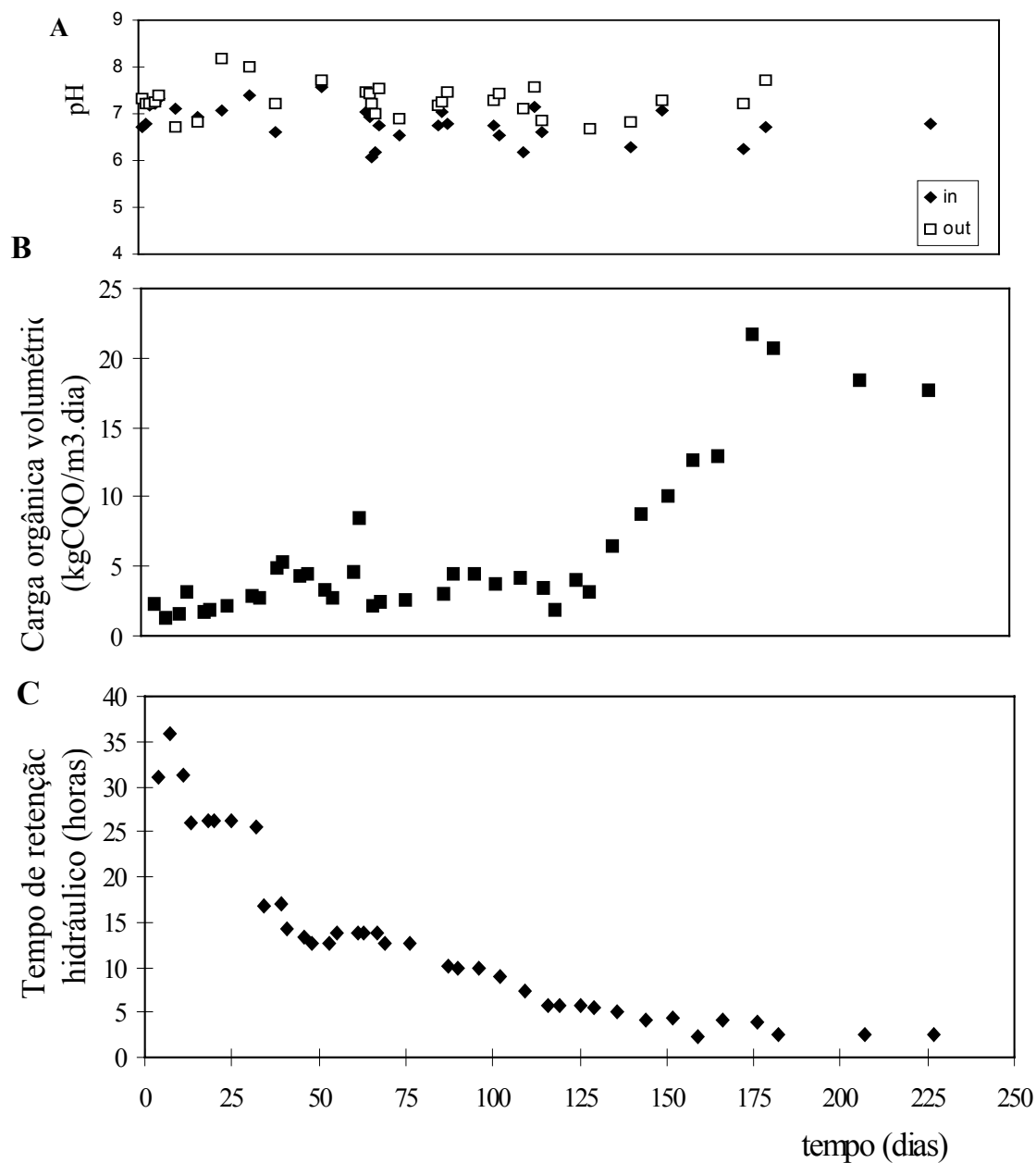


Fig.1 - Condições de operação do reactor UASB: A. pH; B. Carga orgânica volumétrica, C. Tempo de retenção hidráulico.

A Figura 2 apresenta os resultados de operação do UASB.

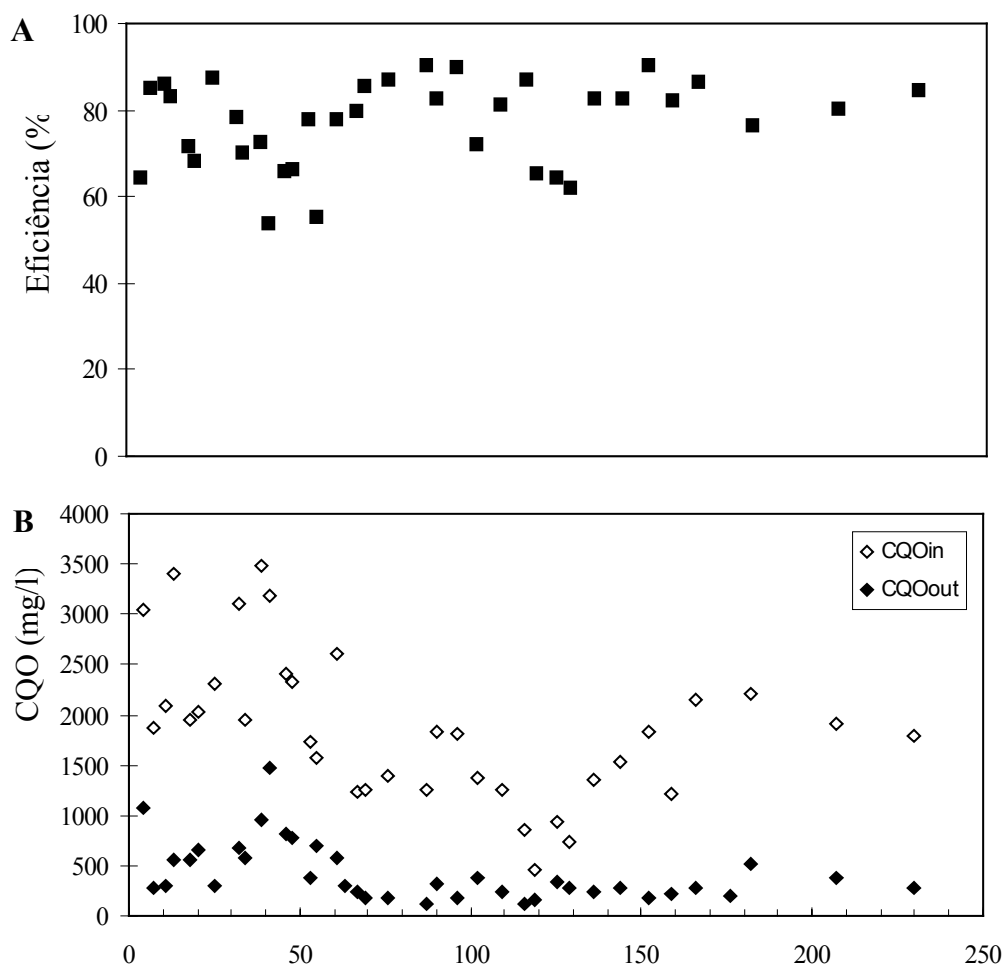


Fig. 2 - Resultados de operação do reactor UASB: A. Eficiência; B. Valores de CQO; (in: entrada, out: saída).

O protocolo de aplicação de cargas orgânicas, exercido através de uma redução gradual do tempo de retenção hidráulico, seguiu um crescimento relativamente lento. Este procedimento deveu-se ao facto de, no início do ensaio, o efluente apresentar uma concentração de matéria orgânica relativamente variável pelo que, desta forma, se procurou evitar a ocorrência de sobrecargas numa fase importante de adaptação do inóculo de biomassa. No entanto, convém indicar que a evolução das cargas foi um pouco menor que a inicialmente prevista; até próximo do dia 136, a carga aplicada apenas evoluiu entre $1.2 \text{ kgCQO/m}^3 \cdot \text{dia}$ e $6.5 \text{ kgCQO/m}^3 \cdot \text{dia}$. Esta evolução, mais lenta que a planeada, deveu-se a uma redução da concentração de matéria orgânica no efluente industrial que atenuou, parcialmente, o aumento da taxa de diluição. Este facto resultou, presumivelmente, de uma variação sazonal, em Janeiro, no processo produtivo

na Unicer SA. A subsequente redução da concentração do efluente, registada a partir do dia 109, deveu-se ao facto de se ter instalado uma linha de recirculação do efluente final no reactor industrial. Devido a estas obras e dado o efluente ser recolhido na linha de bombagem para o UASB, o efeito de diluição provocado pela recirculação reduziu o teor de CQO a valores entre os 600-800 mg/L. No entanto, dado que ao fim de 130 dias, a taxa de recirculação no UASB industrial começou a ser progressivamente reduzida verificou-se, então, um aumento gradual do CQO para o nível 1500-2000 mg/L.

A partir do dia 140, por forma a favorecer um maior crescimento da biomassa retida no reactor, os aumentos de carga orgânica foram efectuados com uma maior amplitude. Este procedimento foi seguido por se ter considerado que nessa data a comunidade microbológica já estaria suficientemente seleccionada face às condições ambientais prevalentes. Assim, no dia 179, atingiu-se uma carga rondando as 20 kgCQO/m³.dia, valor correspondendo a um tempo de retenção hidráulico de 2.8 horas, sendo a carga orgânica nesse período cerca de 1.2 kgCQO/kgSV.dia. Apesar desta evolução se ter efectuado num período relativamente curto (50 dias) não se verificaram quaisquer alterações significativa no desempenho do sistema, o qual não revelou problemas em acomodar esse acréscimo de cargas. Com efeito, verificou-se uma estabilidade de operação em termos de eficiência de remoção de CQO, que se manteve sempre na ordem dos 80%, enquanto a concentração à saída atingia os 200-300 mg/L.

No que concerne ao fenómeno de agregação microbiana notou-se, cerca de 1 mês após o início do trabalho, que o leito de biomassa apresentava uma aparência significativamente diferente da inicialmente observada, aquando da inoculação com biomassa dispersa. Nessa data, o leito de biomassa apresentava uma fase distinta do restante zona de decantação do reactor, mas revelava uma estrutura floculenta, frágil, pois quando os flocos eram retirados do reactor desagregavam-se facilmente. Durante esta fase, a biomassa amostrada apresentava valores de sólidos no leito de lamas rondando os 10-15 kgSV/m³ (valores amostrados na porta 1, localizada na parte inferior do reactor). No seu conjunto, as observações efectuadas levam a considerar este momento (próximo de um mês de ensaio) como o início do processo de granulação, após a fase preliminar de adaptação. Ao longo deste período inicial também se registou, frequentemente, a presença de biomassa dispersa no efluente descarregado pelo reactor, facto que traduz a pressão selectiva no sentido da apenas ser retida a biomassa agregada. Durante o período seguinte (entre os dias 30 e 140) a aparência da biomassa não se alterou significativamente, ainda que se tenha notado algum progresso na consolidação dos flocos e uma ausência de material lixiviado na descarga. A pressão a que se submeteu o sistema entre os dias 140-179, durante o qual se diminuiu, acentuadamente, o tempo de retenção hidráulico e em que, simultaneamente, ocorreu um aumento da concentração de matéria orgânica, aumentando a carga aplicada para valores na ordem dos 20 kgCQO/m³.dia, parece ter sido importante para o sucesso da granulação. A verdade é que se verificou, num exame efectuado no dia 179, a presença de um leito de biomassa com uma estrutura granular completamente desenvolvida. A concentração em sólidos voláteis de biomassa amostrada na parte inferior do reactor acompanhou esta

significativa evolução. Na fase final do ensaio, o valor máximo de sólidos nos grânulos foi 87 kgSV/m^3 e 114 kgST/m^3 . Estes valores são semelhantes aos determinados em grânulos típicos, perfeitamente estruturados, recolhidos em reactores à escala real existentes na indústria da produção de amido e pasta de papel, nomeadamente 74 e 117 mgSV/m^3 (Brito e Melo, 1990).

Nesta data, determinaram-se os índices volúmicos do inóculo e dos grânulos e efectuaram-se ensaios para determinar a velocidade de sedimentação de ambos os tipos de biomassa. Obtiveram-se valores de velocidade de sedimentação de $4\text{-}5 \text{ m/h}$ para o inóculo e de $40\text{-}50 \text{ m/h}$ para os grânulos. Estes valores estão de acordo com os referidos por Hanaoka *et al.* (1994), nomeadamente 1.8 m/h no inóculo, 5.6 m/h no início da granulação e 43 m/h em grânulos de dimensão superior a 1 mm . O índice volúmico da biomassa, medido ao fim de 30 minutos, foi de 5 mL/g no caso de uma amostra de biomassa dispersa e de 1 mL/g no ensaio com grânulos. Esta diferença de resultados traduz bem o aumento do diâmetro e da densidade das estruturas granulares relativamente aos valores iniciais do inóculo de biomassa.

A Figura seguinte apresenta uma microfotografia dos grânulos obtida através de microscopia electrónica (SEM).



Fig. 3 - Grânulos anaeróbios observados por SEM.

Durante o ensaio experimental também se procurou determinar a concentração de proteínas e polissacáridos extracelulares presentes na biomassa utilizando-se, para o efeito, o processo de extracção indicado por Schmidt e Ahring (1994). Os valores obtidos são apresentados no Quadro 2.

Quadro 2. Concentração de polímeros extracelulares ao longo do tempo.

Dia de operação (dias)	0	24	40	446	66	112	129	143
Sólidos voláteis (mgVSS/L)	11	14	17	17	15	44	46	53
Proteínas extracelulares (mg/gVSS)	95	90	104	104	-	141	75	110
Polissacáridos extracelulares (mg/gVSS)	29	39	33	37	26	33	29	25

4. DISCUSSÃO

Em primeiro lugar, os resultados obtidos neste ensaio com efluentes rejeitados pela indústria cervejeira confirmam a aplicabilidade dos sistemas UASB para o tratamento de efluentes deste tipo. Efectivamente, os resultados experimentais demonstram que é possível a aplicação de elevadas cargas orgânicas, na ordem dos 20 kgCQO/m³.dia, com eficiências bastante aceitáveis, frequentemente superiores a 80%. Contudo, é de notar que os valores de descarga são sempre superiores aos preceituados no Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto referente às descargas em meios hídricos superficiais. No entanto, satisfazem a generalidade dos padrões existentes para descarga em colectores municipais para subsequente tratamento.

No seu conjunto, os resultados obtidos sugerem que a dificuldade verificada na granulação durante os primeiros 5 meses se deveu a uma carga orgânica insuficiente que, em parte, resultou de uma diminuição temporária da concentração de matéria orgânica do efluente. Este facto indica que a manipulação deste parâmetro de operação durante este período não foi suficiente para exercer a necessária pressão selectiva no sentido da granulação. No entanto, por outro lado, é de ter em atenção que, antes de mais, é necessário proporcionar as condições de selecção da comunidade trófica típica dos grânulos, o que constitui um processo necessariamente lento devido às baixas taxas de crescimento das bactérias metanogénicas.

O presente ensaio experimental confirma que o arranque dos reactores UASB com biomassa já estruturada em grânulos não é uma condição necessária. Esta conclusão também se aplica no caso de ocorrer algum problema temporário que destrua os grânulos existentes, como seja, por exemplo, a descarga acidental de um tóxico. No entanto, é de recomendar que o procedimento para a formação de grânulos seja efectuado com base num protocolo de operação bem definido, sujeito a uma cuidada monitorização

Relativamente aos polímeros extracelulares, conforme é dado verificar através da Quadro 2, os dados obtidos indicam que a concentração de polímeros extracelulares não sofreu qualquer variação significativa durante o processo de granulação da biomassa. Este facto sugere que a quantidade global de polímeros extracelulares não será relevante no processo de granulação. Contudo, é importante ressaltar que os valores obtidos são cerca de duas vezes superiores aos indicados por Schmidt e Ahring (1994), com base no mesmo princípio de extracção. Estes autores obtiveram valores entre 7-13 mg/gSSV para os polissacáridos e 34-78 mg/gSSV para as proteínas, permitindo admitir que, no caso presente, poderá ter ocorrido uma lise celular. Este facto aconselha uma análise mais exaustiva e pormenorizada desta matéria durante o processo de granulação, preferencialmente com base na utilização conjunta de vários métodos de extracção.

5. CONCLUSÕES

No seu conjunto, os resultados obtidos no presente estudo demonstram a viabilidade de um arranque de sistemas UASB para o tratamento de efluentes solúveis pouco concentrados a partir de inóculos de biomassa dispersa, não estruturados em grânulos.

O ensaio de granulação com efluente da indústria cervejeira permitiu concluir que é perfeitamente viável iniciar a operação de um reactor UASB com um inóculo de biomassa dispersa proveniente de um digestor convencional. No presente ensaio, atingiram-se cargas orgânicas próximas de 20 kgCQO/m³.dia, obtendo-se eficiências de remoção de CQO na ordem dos 80%. Não se detectaram variações significativas nos polímeros extracelulares ao longo do período de ensaio.

Este estudo demonstrou a viabilidade da formação de grânulos com elevada actividade e velocidade de sedimentação, desde que seja aplicado um protocolo experimental apropriado com uma monitorização adequada. No entanto, dadas as características relativamente diluídas do efluente da indústria cervejeira, é de esperar um processo relativamente moroso tendo sido, no presente ensaio, cerca de seis meses.

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam o seu agradecimento à Eng^a Cristina Costa, da *Unicer SA*, e ao Eng^o Carlos Costa, da *Luságua SA*, os pertinentes comentários e sugestões efectuados durante o presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- A.P.H.A., A.W.W.A., W.P.C.F. (1985). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 16th edition, APHA (ed.), Washington DC, U.S.A.
- Birkenstock B., Bosendörfer L. (1997). The new effluent treatment plant at Licher Privatbrauerei. *Brawelt International*. V, 440-443.
- Brito A.G., Rodrigues A.C., Melo L.F. (1997). Granulation during the start-up of a UASB reactor used in the treatment of low strength wastewaters. *Biotechnology Letters*. **19**, 4, April 1997, 363-367.
- Brito A.G., Melo L.F. (1990). Aplicação do Modelo de Rittmann e McCarty a Reactores UASB da Indústria da Pasta de Papel. In: *Actas do V Congresso de Biotecnologia*. Universidade do Minho. Ed.: Soc. Port. de Biotecnologia, Braga, BA 7.
- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., Smith, F. (1956). Colorimetric method for determining sugars and related substances. *Anal. Chem.*, **28**, 350-356.
- Hulshoff Pol, L.W., Zeew, W., Velzeboer, C.T., Lettinga, G. (1983). Granulation in UASB reactors. *Water Science and Technology*, **15**, 8, 291-304.
- Kühbeck G. (1997). Experiences from industrial application by Bitburger Brauerei. *Brawelt International*. V, 444-447.
- Lowry O.H., Rosebourg, N.J., Farr, A.L., Randall, R.J. (1951). Protein measurements with the folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.*, **193**, 265-275.
- Schmidt J.E., Ahring B.K. (1994). Extracellular polymers in granular sludge from different upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Appl. Microbial. Biotechnol.* **42**, 457-462.
- Schmidt J.E., Ahring B.K. (1996). Granular sludge formation in Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactors. *Biotechnology and Bioengineering*, **49**, 229-246.