

TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS - ALGUNS PONTOS FOCAIS

António Guerreiro de Brito^(*)

Luis Ferreira de Melo^(**)

RESUMO

Esta comunicação aborda os fundamentos bioquímicos e microbiológicos que condicionam a concepção de reactores anaeróbios para tratamento de efluentes líquidos industriais e, complementarmente, apresenta vários aspectos referentes ao projecto de sistemas anaeróbios indicando alguns factores da opção aerobiose/anaerobiose, principais tipos de reactores e uma menção a aplicações industriais conhecidas.

INTRODUÇÃO

O quadro legislativo português e o das comunidades europeias tende a regular e a disciplinar a rejeição de efluentes industriais, em sistemas de tratamento municipais ou nos meios hídricos em geral, através da adopção conjunta de padrões de qualidade e medidas coercivas.

Neste contexto, o bioprocessamento de efluentes constitui uma tecnologia em geral adequada à redução de carga poluente a níveis consentâneos com a resiliência/estabilidade do meio receptor. Os sistemas anaeróbios foram, nos últimos anos, objecto de especial interesse, tendo-se obtido progressos assinaláveis no desenvolvimento dos respectivos reactores.

^(*) Assistente Estagiário, Universidade do Minho, Braga

^(**) Professor Auxiliar, Universidade do Minho, Braga

Pretende-se, neste texto, focar, a título introdutório, diversas questões-bioquímicas, microbiológicas e tecnológicas-associadas à utilização dos reactores anaeróbios, por forma a indiciar as potencialidades destes sistemas no tratamento de efluentes industriais.

BIOQUÍMICA E MICROBIOLOGIA DOS SISTEMAS ANAERÓBIOS

Os principais passos bioquímicos envolvidos na degradação anaeróbia de produtos orgânicos são, sumariamente, os seguintes (1):

1. Hidrólise de proteínas, lípidos e carboidratos;
2. Fermentação de açúcares e amino-ácidos;
3. Oxidação anaeróbia de ácidos gordos voláteis de cadeia longa e alcoóis;
4. Oxidação anaeróbia de produtos intermédios, como sejam ácidos gordos voláteis (propionato, butirato) com excepção do acetato.
5. Conversão de acetato em metano;
6. Conversão de hidrogénio em metano.

As populações microbiológicas que participam nas reacções supra-indicadas têm sido convencionalmente agrupadas segundo as suas necessidades tróficas (Grupos I, II, III e IV da Figura 1). No esquema seguinte (Figura 1) indicam-se os fluxos, substratos e produtos principais resultantes em processos anaeróbios (2).

Constituindo a bioquímica e a microbiologia dos sistemas anaeróbios um suporte-base da concepção das estações de tratamento de efluentes, importa referir algumas das suas características e mecanismos básicos que condicionam o projecto e operação dos bioreactores:

1. A taxa específica máxima de crescimento ($\mu_{m\acute{a}x}$) pode ser utilizada para distinguir dois grupos microbiológicos: o grupo acidogénico-desta forma designado por ser responsável pela hidrólise e fermentação da matéria orgânica, com produção de ácidos voláteis e H_2 -caracterizado por taxas da ordem dos $0,3-0,5\ h^{-1}$, e o grupo constituído por bactérias acetogénicas

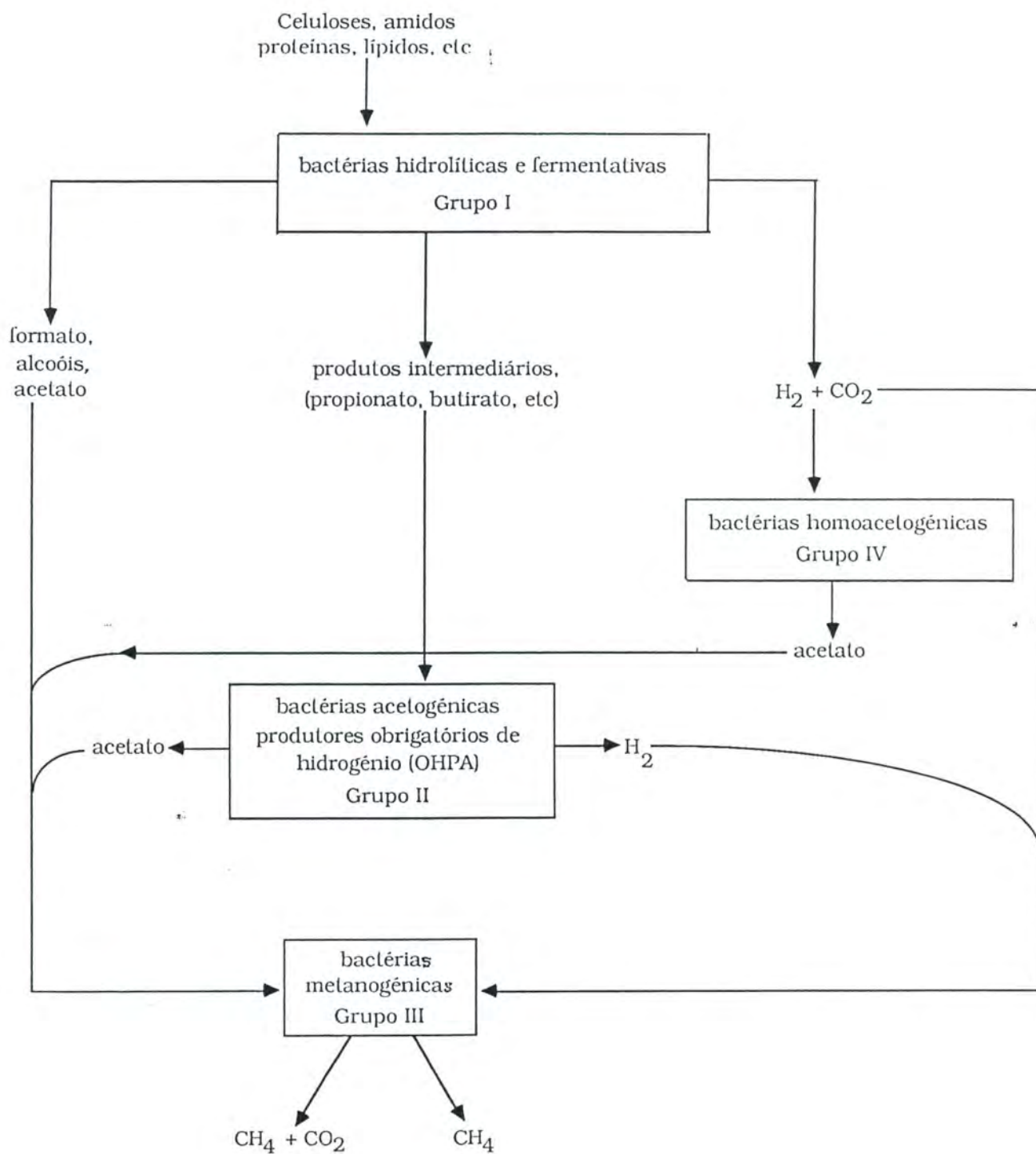


Figura 1. Populações microbianas em digestores anaeróbios (baseado em (2))

produtoras obrigatórias de hidrogénio (OHPA - "Obligate hydrogen producing acetogenic") e por bactérias metanogénicas, com valores de $\mu_{m\acute{a}x}$ muito inferiores, 0,05-0,01 h⁻¹. As necessidades nutricionais e ambientais destes grupos também não são análogas. Com base nestas características, têm sido projectados sistemas bifásicos em que dois reactores acoplados efectuem sequencialmente a acidogénese e a metanogénese e aplicados, por exemplo, ao tratamento de efluentes com marcadas flutuações nas cargas e na composição (3).

2. As transferências de hidrogénio inter-espécies e a presença de associações sintróficas é especialmente importante. Refira-se, designadamente, a associação entre as bactérias OHPA, género *Syntrophomonas*, com as metanogénicas hidrogenofílicas, género *Methanosarcina*, e as bactérias sulfato e nitro-reductoras: a conversão de ácidos gordos voláteis a acetato, efectuada pelas OHPA, requer, por motivos termodinâmicos, baixas pressões de hidrogénio, o que é sobretudo assegurado pelas bactérias metanogénicas (4). A remoção de hidrogénio tem também implicações no desenvolvimento de várias reacções do grupo acidogénico-tal facto é, aliás, um dos argumentos a favor da concepção monofásica de reactores (5). Configurações que favoreçam a libertação de hidrogénio poderão, eventualmente, revelar-se vantajosas (4), conquanto a difusão no biofilme possa ser, em qualquer caso, suficientemente lenta que evite eventuais efeitos negativos (5).
3. Os géneros de bactérias metanogénicas que catabolizam o acetato são *Methanotrix* e *Methanosarcina*. Este último degrada, igualmente, outros substratos-H₂/CO₂, metanol, metilaminas sendo a preferência por um dado nutriente ditada pela concentração relativa dos mesmos no meio, de acordo com a energia livre associada às reacções (7). A *Methanosarcina* apresenta $\mu_{m\acute{a}x}$ e K_S -constante cinética de meia saturação (coeficiente que representa a concentração de substrato que suporta a obtenção de $\mu_{m\acute{a}x}/2$)-superiores à *Methanotrix*; em consequência, a maior afinidade desta (menor K_S) para o substrato pode conduzir a que, caso sejam baixas as concentrações de acetato, a *Methanosarcina* seja eliminada do reactor. Para além de uma adequada concentração de acetato, um suprimento de micronutrientes (níquel, ferro, cobalto, traços de vitamina B12) é também considerado como extremamente favorável ao desenvolvimento de *Methanosarcina* e, conseqüentemente, à optimização do biosistema (8).

4. As bactérias sulfato-redutoras e as metanogénicas, na presença de uma elevada concentração de sulfatos como a registada em determinados efluentes industriais (indústrias do papel, farmacêuticas, etc) competem por fontes de electrões, acetato ou hidrogénio. As sulfato-redutoras presentes nos biofilmes dos reactores apresentam K_S inferior às metanogénicas, enquanto o inverso se verifica para o valor de $\mu_{m\acute{a}x}$; a concentração de acetato no efluente a tratar pode assim condicionar a predominância de uma das espécies (9); se, por exemplo, a concentração de acetato for baixa, a sua utilização pelos sulfato-redutores pode afectar a população metanogénica. Paralelamente, tem sido referido que a redução dos sulfatos ocorre primariamente com recurso ao hidrogénio, o que permite o tratamento de efluentes com elevadas concentrações de sulfatos (10), como é o caso, designadamente, na indústria do papel (11).
5. A degradação de materiais celulósicos é condicionada pela cinética enzimática e não pelo $\mu_{m\acute{a}x}$ das bactérias hidrolíticas. No caso de efluentes ricos nestes compostos, poderá ser vantajoso evitar que esta reacção se torne o passo limitante da anaerobiose, através da adopção de processos específicos, tais como a aplicação, na fase acidogénica, de microrganismos do rúmen de bovinos (12).
6. As interacções dos factores bioquímicos e, microbiológicos com os parâmetros físicos e químicos nos reactores anaeróbios constituem um domínio que tem sido estudado com o objectivo de melhorar o seu rendimento e estabilidade, designadamente no caso de efluentes industriais cuja composição é, frequentemente, atípica.

Os efeitos da temperatura, do pH, da carga orgânica afluyente, dos nutrientes e de outros parâmetros físicos têm sido analisados, incluindo as consequências de variações súbitas nos seus valores, tendo sido aferidas as gamas de funcionamento óptimo(13). Contudo, a capacidade de adaptação dos microrganismos a condições não favoráveis pode ser igualmente explorada; no caso de tratamento de efluentes industriais, pode ser economicamente mais vantajoso operar com rendimentos inferiores mas não recorrer a operações de correcção do afluyente ao reactor (14).

No que concerne aos problemas de toxicidade, a moderação do comportamento dos sistemas na presença de tóxicos no efluente permitiu concluir que, em geral, o padrão de resposta é semelhante para a maioria dos inibidores (10).

Neste âmbito, tem sido estudada a acumulação de ácidos gordos voláteis (um indicador claro de desestabilização do sistema), amónia, sulfitos e metais, em particular os metais pesados. A conclusão geral é que, basicamente, a inibição varia com a concentração do tóxico e o tempo de exposição, pelo que reactores cuja concepção permita elevados tempo de retenção de sólidos e baixos tempos de retenção hidráulicos, são os que apresentam melhor tolerância (15). O grupo de bactérias OHPA é o que apresenta maior susceptibilidade aos tóxicos, conquanto o grupo metamogénico também seja afectado (16). A remoção de compostos tóxicos e perigosos de efluentes líquidos tem igualmente sido ensaiada utilizando reactores anaeróbios com carvão activado, na forma granular ou em pó (17).

A degradação dos compostos orgânicos recalcitrantes presentes em diversos efluentes industriais pode ser efectuada anaerobicamente, conforme o atestam diversos trabalhos publicados sobre compostos aromáticos halogenados e azotados, entre outros (18, 19, 20). Sucede, mesmo, que determinados compostos que não são degradados aerobicamente são-no anaerobicamente (21).

SISTEMAS ANAERÓBIOS E SUA COMPARAÇÃO COM O TRATAMENTO AERÓBIO.

A escolha de um dado processo de tratamento de efluentes é função das metas de projecto que, usualmente, consistem numa súpula interdependente de vários objectivos com compromissos a diferentes níveis. Como é sabido, as principais questões neste âmbito são as referentes às características do efluente e ao grau de depuração a atingir, aos custos da execução, operação e manutenção-incluindo a disponibilidade e valor dos terrenos, e os custos do tratamento e disposição final das lamas residuais-à disponibilidade de recursos humanos e ao interesse no aproveitamento de subprodutos, metano em particular.

O objectivo último do projectista é, por conseguinte, conceber o tipo específico de reactor que melhor preencha os quesitos estabelecidos. Neste contexto, vários trabalhos têm, recentemente, procurado demonstrar as vantagens técnico-económicas dos sistemas anaeróbios sobre os aeróbios (22, 23). Os factores que têm sido apontados como mais relevantes no confronto aerobiose/anaerobiose são os seguintes:

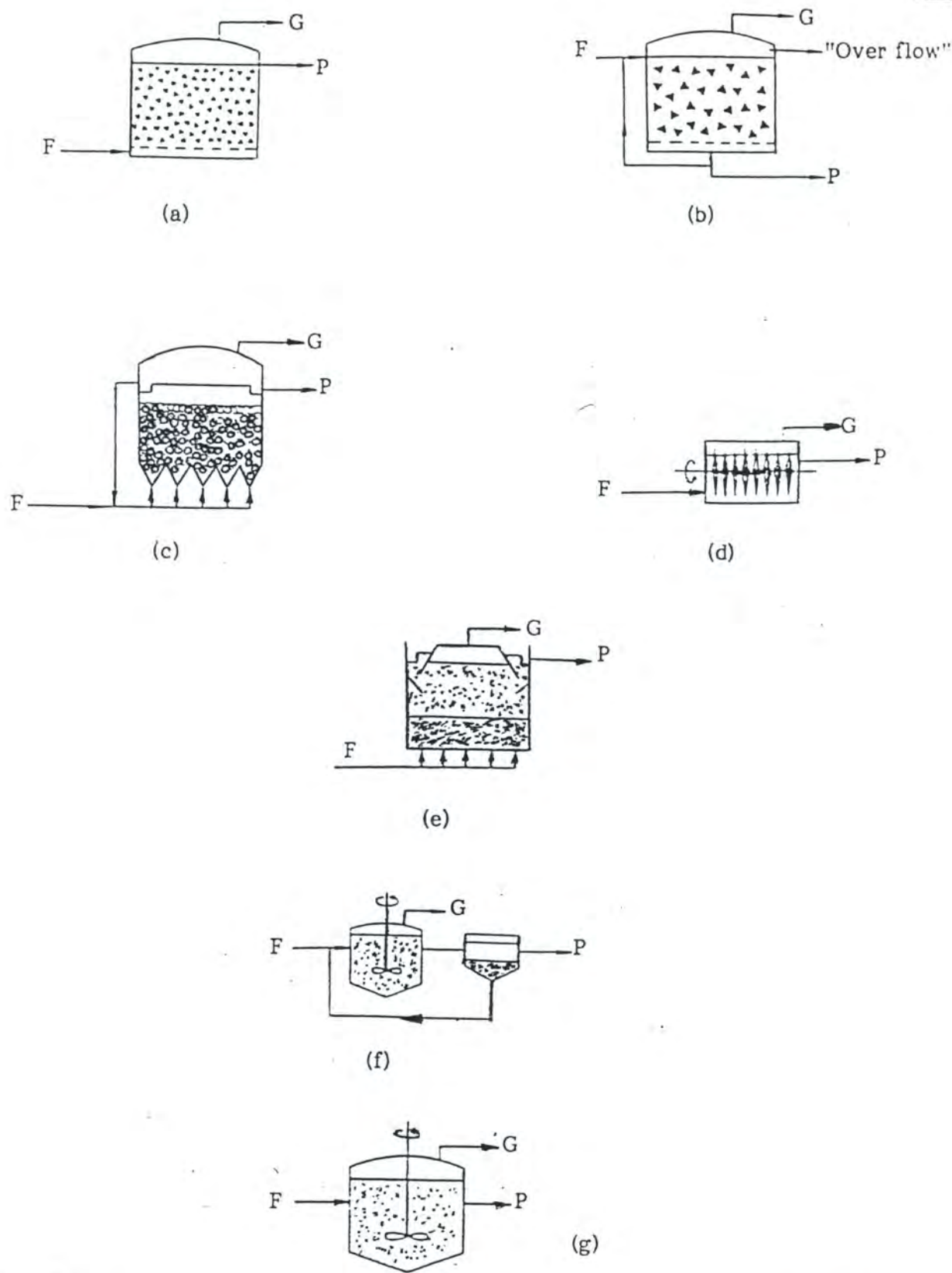
1. O preço dos terrenos e o facto de, eventualmente, o espaço disponível junto à unidade fabril para instalação da estação de tratamento ser exíguo podem favorecer sistemas que ocupem uma superfície reduzida. Novos sistemas anaeróbios-leito fluidizado, designadamente-requerem uma área mínima (24). Adicionalmente, os sistemas anaeróbios dispensam, em geral, o decantador primário.
2. Os sistemas aeróbios são deficitários em energia, nomeadamente devido à utilização de arejadores. Os sistemas anaeróbios não o são e o metano poderá ser consumido no próprio complexo fabril (24). O volume de metano obtido por tonelada de COD degradado ronda os 330-350 m³ (7).
3. Os organismos anaeróbios, dadas as características do seu metabolismo, apresentam coeficientes de produção de biomassa muito inferiores aos dos aeróbios, pelo que a produção de lamas é muito menor. O problema das lamas é relevante, porquanto a sua eliminação representa geralmente um ónus substancial, sobretudo quando existe legislação que estabelece padrões de qualidade para a sua rejeição final. Acresce que, caso o processamento das lamas não se efectue próximo da unidade de tratamento dos efluentes líquidos, o seu transporte implica um encargo proporcional ao volume.
4. Os reactores anaeróbios têm a capacidade de responder favoravelmente a períodos de dormência, como os exigidos por indústrias de funcionamento sazonal. O facto de serem selados constitui um aspecto com interesse porque, caso estejam localizados junto a zonas residenciais, evitam problemas com odores e com a libertação de aerossóis.
5. Uma vantagem efectiva dos sistemas aeróbios é que, potencialmente, apresentam melhores eficiências de depuração do que os anaeróbios. Em consequência, os sistemas anaeróbios poderão não satisfazer alguns padrões de qualidade, necessitando de uma unidade aeróbia para tratamento terciário. Esta associação poderá, contudo, ser economicamente compensadora.

Os processos tecnológicos no domínio da anaerobiose podem ser diferenciados de diversas formas. O meio de suporte da biomassa, ou a sua ausência, é, para este efeito, uma característica base fundamental. Os principais atributos destes tipos de reactores encontram-se apresentados em diversos textos (16, 25).

- A. Reactores de filme fixo:
 - A.1 Filtro anaeróbio de fluxo ascendente;
 - A.2 Filtro anaeróbio de fluxo descendente;
 - A.3 Discos biológicos rotativos.
- B. Reactores de leito expandido.
- C. Reactores de leito fluidizado.
- D. Reactores sem meio de suporte interior:
 - D.1 Manto de lamas de fluxo ascendente, (UASB);
 - D.2 Digestor de contacto;
 - D.3 Digestor convencional.

Atente-se que sistemas híbridos também têm sido desenvolvidos (26). Em alguns tipos de reactores são aplicados sistemas bi-e monofásicos, ou seja, com ou sem separação da acidogénese e da metanogénese (24).

Diversas indústrias possuem, em operação reactores anaeróbios a equipar as suas estações de tratamento. Na CEE existirão cerca de 100 unidades. A diversidade de concepções aplicadas, confirmando a evolução que esta tecnologia está verificando, também alerta para o facto de não existirem projectos-tipo neste domínio; cada caso exige, com efeito, um estudo específico cuidadoso, pois as características das águas residuais podem variar mesmo dentro de cada indústria. Como exemplos de aplicações industriais, referem-se as seguintes: matadouros, laticínios, leveduras, destilarias, têxteis, químicas, petroquímicas, farmacêuticas, gaseificação do carvão, indústrias do papel (10, 16).



1
 Figura 2 - Reactores anaeróbios: (a) Filtro anaeróbico - flujo ascendente, (b) Filtro anaeróbico - flujo descendente; (c) Reactor de leito fluidizado/expandido; (d) Discos rotativos; (e) U.A.S.B.; (f) Digestor de contacto; (g) Digestor convencional.
 F - Efluente a tratar; P - Efluente tratado; G - Gás

Handwritten notes:
 Reactores anaeróbios
 con lecho fijo y lecho fluidizado

CONCLUSÕES

Os reactores anaeróbios constituem, presentemente, uma tecnologia que se afigura apta a efectuar o tratamento dos efluentes líquidos de numerosas indústrias. As questões focadas nesta comunicação permitem prever a existência de vários domínios onde estudos de I&D poderão contribuir para sensíveis avanços na eficiência e estabilidade dos reactores o que, em última análise, se reflectirá positivamente na gestão das unidades industriais.

REFERÊNCIAS

1. Gujer, W., Zehnder, A.B., *Water Science Technology*, 15:127, 1983.
2. Bu'Lock J., Kristiansen, B., *Basic Biotechnology*, Academic Press, London, 1987.
3. Heijnen, J., Ph. D. Thesis, Delft University of Technology, 1984.
4. Harper, S.R., Pohland, F.G., *Journal WPCF*, 59.3, 1987.
5. Heuvel H., Ph. D. Thesis, University of Amsterdam, 1985.
6. Denac M., Mignel A., Dunn I.J., and *Biotech, and Bioeng.*, 31:1, 1988.
7. Lescure J.P., Bourlet P., Verrier D., Albagnac G, *Sugar Tech. Rev.*, 13, 1986.
8. Speece R.E., 2nd National Conference on Anaerobic Treatment of Industrial Wastewaters, Chicago, 1986.
9. Yoda M., Kitagawa M., Miyhaji Y., *Water Res.*, 21:12, 1987.
10. Speece R.E., Parkin G.F., Bhattacharya S.K., *Water Sci. Tech.* 18:12, 1986.
11. Rantala P., Luonsi A., *Anaerobic Treatment of Forest Industry Wastewaters*, Pergamon Press, 1985.

12. Gijzen H.J., Zwart KB, Nerhagen F.J.M., Vogels G.D., *Biotech. and Bioeng.* 31, 1988.
13. Parkin G.F., Owen W.F., *J. Environmental Engineering*, 112:5, 1986.
14. Filho S.L.M., Eira A.F., *Rev. Microbiol.* 18, 18:4, 1987.
15. Yang J., Speece R.E., *Journal WPCF*, 57:12, 1985.
16. Stronach S.M., Rudd T., Lester J.N., *Anaerobic Digestion Processes in Industrial Wastewater Treatment*, Springer Verlag, Berlin, 1986.
17. Fox P., Suidan M.T., Pfeiffer J.T., *Journal WPCF*, 60:1, 1988.
18. Vargas C., Ahlert R.C., *Journal WPCF*, 59:11, 1987.
19. Kim B.R., Chian E.S.K., Cross W.H., Chengs, *Journal WPCF*, 58:1, 1986.
20. Wang Y., Suidan M.T., Pfeiffer J.T., *Journal WPCF*, 56:12, 1984.
21. Bower E.J., Ritmann B.E., Mc Carty P.L., *Environ. Sci. Technology*, 15:5, 1981.
22. Hall E.R., Melcar H. *Water and Pollution Control*, March/April 1984.
23. Anderson G.K., Saw C.B., *Anaerobic Digestion of Industrial Wastewaters*, 2^o ENSB, 1987.
24. Heijnen J.J., Enger Wa, Mulder A, Lourens P.A., Keijzers A.A., Hoeks FW, 36th Starch Convention of the Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung, 1985.
25. Bull M.A., Sterrit R.M., Lester, *Chemical Eng. Res. Des.*, 62, 1984.
26. Pugh L.B., Kane S.J., Spangler J.L., *Journal WPCF*, 59:12, 1987.