

Digestão anaeróbia de gorduras: problemas e soluções



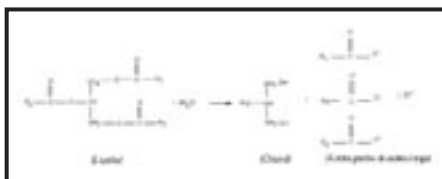
Madalena Alves
Departamento
de Engenharia Biológica
Universidade do Minho



Alcina Pereira
Departamento
de Engenharia Biológica
Universidade do Minho

Introdução

Os lípidos são importantes constituintes da matéria orgânica dos efluentes e, embora nos efluentes domésticos existam em concentrações relativamente baixas, entre 40 e 100 mg/L (Forster, 1992), a sua presença nos efluentes industriais é alvo de particular atenção. Lacticínios, refinarias e matadouros são exemplos de indústrias cujos efluentes contêm gorduras em concentrações elevadas. De entre as várias famílias de lípidos existentes, os tri-ésteres de glicerol e ácidos gordos são os mais abundantes na natureza. Exemplificando para esse tipo de lípidos, a sua hidrólise processa-se de acordo com a seguinte reacção:



Num digestor anaeróbio esta reacção é rápida, favorecendo a acumulação dos ácidos gordos de cadeia longa (AGCL) que mantêm cerca de 95 % da carga orgânica original. Na prática, e devido aos problemas que introduzem nos sistemas de tratamento biológico, é usual proceder a uma separação prévia da matéria gorda por métodos físico-químicos, por exemplo, por flutuação.

A composição dos AGCL varia com o tamanho da cadeia de carbonos e com o grau de saturação. Na Tabela 1 estão representados alguns AGCL que ocorrem na natureza.

| Nº de Carbonos | Nº de ligações duplas | Nome comum | Abreviatura | Fórmula química |
|--------------------|-----------------------|--------------|--------------------------------|--|
| saturados | | | | |
| 12 | 0 | Láurico | C _{12:0} | CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH |
| 14 | 0 | Mirístico | C _{14:0} | CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH |
| 16 | 0 | Palmitico | C _{16:0} | CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH |
| 18 | 0 | Estéarico | C _{18:0} | CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH |
| 20 | 0 | Araquídico | C _{20:0} | CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH |
| insaturados | | | | |
| 16 | 1 | Palmitoleico | C _{16:1, cis-9} | CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₉ OOH |
| 18 | 1 | Oleico | C _{18:1, cis-9} | CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₉ OOH |
| 18 | 2 | Linoleico | C _{18:2, cis-9,12} | CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CH(CH ₂) ₂ CH=CHCOOH |
| 18 | 3 | Linolénico | C _{18:3, cis-9,12,15} | CH ₃ CH ₂ CH=CH(CH ₂) ₃ CH=CHCOOH |
| 20 | 1 | Gadoleico | C _{20:1, cis-9} | CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH(CH ₂) ₉ OOH |

Tabela 1. Exemplos de alguns AGCL que ocorrem na natureza (adaptado de Stryer, 1981).

Devido à sua estrutura anfifílica, composta por uma cauda alifática apolar e por uma extremidade carboxilica polar, os AGCL, quando num meio aquoso, comportam-se como detergentes. A pH neutro encontram-se na forma ionizada, sendo frequente designá-los por essa forma, por exemplo oleato em vez de ácido oleico.

As reacções da b-oxidação só são termodinamicamente favoráveis se a pressão parcial de hidrogénio for mantida em níveis baixos, inferiores a 10⁻⁴ atm, o que é conseguido por associações sintróficas com bactérias metanogénicas hidrogenotróficas ou sulfato-redutoras.

Problemas associados com a degradação anaeróbia das gorduras

Existem dois tipos distintos de problemas associados com a degradação anaeróbia de gorduras: problemas físicos e problemas metabólicos. Os pri-

meiros relacionam-se com a acumulação dos lípidos/ácidos gordos de cadeia longa nos agregados de biomassa, tornando-os leves, flutuantes e sujeitos a serem arrastados para fora do reactor. Este problema é mais agudo em processos de alta carga baseados em biomassa granular, uma vez que os AGCL provocam a desintegração dos grânulos. Do ponto de vista termodinâmico, esta desintegração granular é previsível porque, a pH neutro, os AGCL actuam como detergentes, baixando a tensão superficial. Consequentemente, a agregação de bactérias hidrofóbicas, como são a maior parte das acetogénicas envolvidas na b-oxidação (consumidoras de AGCL) é desfavorável, aumentando a probabilidade de "washout" destas bactérias. (Daffonchio et al., 1995, Hwu., 1997).

Os problemas metabólicos relacionam-se com a ideia aceite durante anos de que os AGCL são fortemente inibi-

dores da actividade metanogénica, sendo mesmo bactericida para estas populações bacterianas (Rinzema 1988).

A aplicação de reactores anaeróbios de alta carga do tipo manto de lamas (UASB-Upflow Anaerobic Sludge Blanket e EGSB-Expanded Granular Sludge Bed) ao tratamento de efluentes contendo gorduras, foi estudada por vários investigadores. Embora se tenha concluído que a biomassa granular é mais resistente à toxicidade dos AGCL do que a biomassa dispersa ou floculenta, é também evidente que a granulação e a estabilidade granular são problemáticas no tratamento de efluentes contendo lípidos devido aos problemas já referidos de desagregação e flutuação dos grânulos. Samson et al. (1985 b) descreveram a falha dum digestor UASB industrial devido a pro-

Embora se tenha concluído que a biomassa granular é mais resistente à toxicidade dos AGCL do que a biomassa dispersa ou floculenta, é também evidente que a granulação e a estabilidade granular são problemáticas no tratamento de efluentes contendo lípidos devido aos problemas já referidos de desagregação e flutuação dos grânulos.

blemas de flutuação, durante o tratamento do efluente de uma indústria de lacticínios. Hawkes et al. (1995), compararam diversos tipos de digestores para o tratamento de efluentes de uma indústria de gelados tendo concluído que a granulação não era viável nesse tipo de efluente e que o filtro anaeróbio era a configuração de digestor mais adequada. Rinzema (1988) observou que a aplicação de um digestor UASB convencional a efluentes contendo AGCL resultava na acumulação e sobrecarga local desses compostos a par de um elevado "washout" causado pela flutuação da biomassa encapsulada. Este autor concluiu ainda que, para um efluente contendo AGCL, a configuração alternativa de manto de lamas com recirculação (EGSB) podia ser aplicada, mas para efluentes contendo lípidos, tinha de ser implementado um separador tipo peneiro para impedir a saída da biomassa. Sam-soon et al. (1991) utilizaram um UASB no tratamento de um efluente sintético contendo oleato como única fonte de carbono e observaram que os grânulos inicialmente inoculados se desintegraram e se encapsularam por uma massa esbranquiçada e gelatinosa.

Hwu (1997) concluiu que os parâmetros operatórios típicos do digestor UASB (velocidade superficial > 4 m/h e tempo de retenção hidráulico (TRH) < 10 h) diminuíam a eficiência de sistemas de tratamento de efluentes contendo AGCL. Este autor concluiu ainda que a recirculação da biomassa que era arrastada na corrente de saída, que apresentava uma elevada capacidade de biodegradação de oleato, aumentava a eficiência do sistema.

Os trabalhos publicados até há cerca de dois anos sugeriram que os AGCL exerciam um efeito bactericida nas bactérias metanogénicas não sendo evidenciados mecanismos de adaptação à toxicidade destes compostos. A recuperação após uma fase de latência, muitas vezes observada em ensaios em reactor fechado era atribuída ao crescimento de algumas bactérias sobreviventes (Rinzema 1988). Angelidaki e Ahring, (1992) sugeriram que a resposta à adição de lípidos podia depender do grau de adaptação aos lípidos enquanto que a adição directa de AGCL acima de determinada concentração, resultava mais rapidamente na falha do processo.

Segundo alguns trabalhos publicados há algumas décadas, o mecanismo de toxicidade dos AGCL relaciona-se com a adsorção destes compostos na membrana celular, afectando as fun-

publicidade



LENA AMBIENTE

MELHOR FUTURO

- Consultoria Ambiental
- Gestão Global de Resíduos
- Impactes Ambientais
- Auditorias Ambientais
- Exploração de Eco-centros
- Exploração de Aterros
- Exploração de Infra-estruturas de Saneamento Básico

LENA AMBIENTE - GESTÃO DE RESÍDUOS, SA - PARQUE LENA, ALFERRAREDE - AP 72 - 2204-906 ABRANTES
Tel.: 241 379 720 • Fax: 241 379 721 • www.lenambiente.pt • geral@lenambiente.pt



ções de transporte e de protecção da célula (Demeyer e Henderickx, 1967, Galbraith et al., 1973).

De acordo com alguns autores, de entre os dois tipos de problemas associados à degradação anaeróbia de gorduras, os problemas físicos de adsorção e washout são mais graves do que os problemas de toxicidade.

Soluções em perspectiva

O trabalho iniciado há cerca de 6 anos no Departamento de Engenharia Biológica permitiu obter novos dados sobre a acumulação e degradação de ácidos gordos de cadeia longa em condições anaeróbias. Quando se alimentou continuamente um reactor de alta carga com ácido oleico como única fonte de carbono orgânico, verificou-se que havia uma enorme acumulação de ácido palmítico na biomassa sem que este fosse posteriormente mineralizado nas condições operatórias prevalentes no reactor (Pereira et al., 2002). No entanto se se retirasse biomassa do reactor e se incubasse num reactor fechado sem a adição de qualquer outra fonte de carbono, ocorria uma eficiente mineralização a metano. Verificou-se assim que o consórcio anaeróbio tem uma enorme capacidade de degradar ácidos gordos de cadeia longa quando associados à biomassa por mecanismos de adsorção, precipitação ou retenção no interior dos flocos, mas não quando dispersos em emulsões no meio líquido. Na Figura 1 estão representados flocos de biomassa anaeróbia carregados com AGCL.

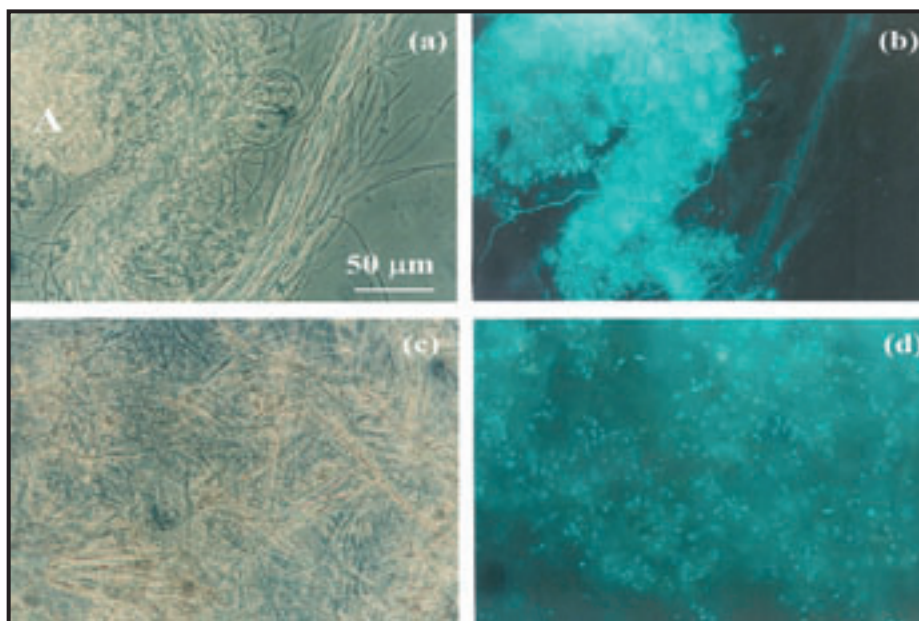


Figura 1 – observação microscópica de flocos bacterianos anaeróbios com AGCL acumulados. (a) e (c) contraste de fase (A – matéria esbranquiçada identificada como AGCL), (b) e (d) epi-fluorescência a 420 nm.

Um dos mais importantes resultados obtidos foi a demonstração de que, após a degradação dos ácidos gordos associados à biomassa, esta recupera uma actividade metanogénica elevada, estando capaz de receber uma nova “carga” de ácidos gordos e de os degradar eficientemente (Figura 2).

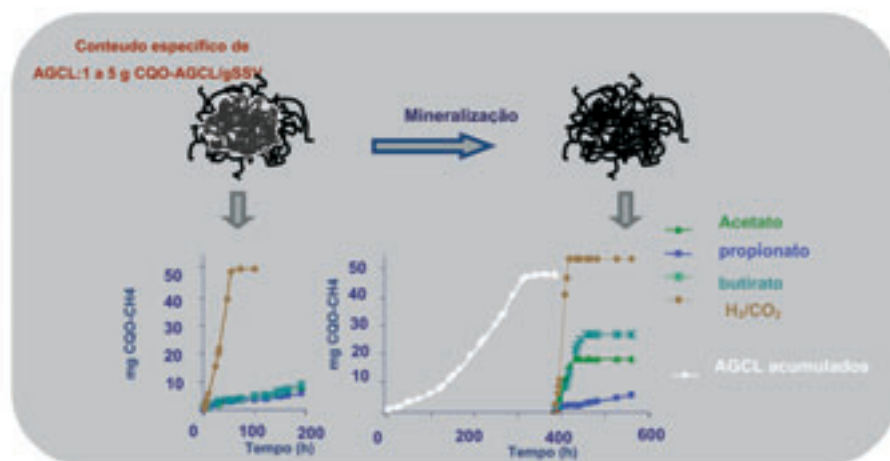


Figura 2 – Resultados de ensaios de medição da actividade metanogénica antes e após a mineralização de AGCL associados à biomassa anaeróbia.

Observou-se assim que, ao contrário do que era aceite, os AGCL podem ser eficientemente mineralizados a metano, desde que se apliquem as condições apropriadas (Pereira et al., 2004). Este facto é de enorme relevância dado que contraria todas as teorias estabelecidas sobre a toxicidade permanente e efeito bactericida dos ácidos gor-

dos de cadeia longa, concluindo-se que exercem apenas uma inibição reversível, provavelmente não mais do que um efeito físico que afecta o transporte de substrato entre o líquido e a superfície das células.

Os estudos básicos realizados desde então, sustentaram o desenvolvi-

mento de uma tecnologia inovadora para a mineralização de lípidos em condições anaeróbias. O principal resultado prático desta investigação é que, do ponto de vista do tratamento de efluentes com elevados teores de lípidos, o processo contínuo de alta carga não é possível e só um processo descontínuo baseado na tecnologia dos reactores fechados sequenciais permite a mineralização a metano deste tipo de compostos.

Este trabalho foi premiado com o prémio Lettinga 2004. Este prémio, iniciado em 2001, é financiado por 3 empresas internacionais de Biotecnologia Ambiental: Paques Natural Solutions B.V. (<http://www.paques.nl/>), Royal Haskoning (<http://www.royalhaskoning.com/>) e Biothane Systems International (<http://www.biothane.com/>) e é atribuído através da Fundação Lettinga (<http://www.ftns.wau.nl/lettinga-associates/>). O objectivo deste prémio, no valor de 25 000 Euros, é estimular a inovação em biotecnologia ambiental, visando especificamente conceitos inovadores de tratamento sustentado de efluentes domésticos ou industriais, que integrem processos de digestão anaeróbia. A inovação e aplicabilidade são os factores chave de selecção.

Nesta 2ª edição do Prémio Lettinga, foram apresentadas 30 candidaturas de todo o mundo. O Prémio foi entregue

a Madalena Alves, professora auxiliar no Departamento de Engenharia Biológica da UM, no passado dia 2 de Setembro em Montreal, Canadá, durante o 10º Congresso Mundial de Digestão Anaeróbia.

Referências

Angelidaki, I. e Ahring, B.K. (1992) Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 37, 808-812.

Daffonchio, D., Thaveesri, J. e Verstraete, W. (1995) Contact angle measurement and cell hydrophobicity of granular sludge from upflow anaerobic sludge bed reactors. *Appl. Environ. Microbiol.*, 61, 3676-3680.

Demeyer, D.I. e Henderickx, H.K. (1967) The effects of C18 unsaturated fatty acids on methane production in vitro by mixed rumen bacteria. *Biochim. Biophys Acta*, 137, 484-497.

Forster, C.F. (1992) Oils, fats and greases in wastewater treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 55, 402-404.

Galbraith, H. e Miller, T.B. (1973) Physicochemical effects of long chain fatty acids on bacterial cells and their protoplasts. *J. Appl. Bact.*, 36, 647-658.

Hawkes, F.R., Donnelly, T. e Anderson, G.K. (1995) Comparative performance of anaerobic digesters operating on ice-cream wastewater. *Wat. Res.*, 29, 2, 525-533.

Hwu, C.-S. (1997) Enhancing anaerobic treatment of wastewaters containing oleic acid. Ph.D. Thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.

Pereira, M.A., Pires, O.C., Mota, M., Alves, M.M. (2002) Anaerobic degradation of oleic acid by suspended and granular sludge: identification of palmitate as a key intermediate. *Water Science & Technology* 45:10, 139-144.

Pereira, M.A., Sousa, D.Z., Mota, M., Alves, M.M. (2004) Mineralization of LCFA associated to anaerobic sludge: kinetics, transport limitations, enhancement of methanogenic activity and effect of VFA. *Biotechnology & Bioengineering* 88:4, 502-511.

Rinzema, A. (1988) Anaerobic treatment of wastewater with high concentration of lipids or sulfate. Ph.D. Thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.

Samson, R., Van den Berg, B., Peters, R. e Hade, C. (1985 a) Dairy waste treatment using industrial-scale fixed-film and upflow sludge bed anaerobic digesters: design and start-up experience. In: *Proc. 39th Purdue Industrial Waste Conference*, Bell, J.M. (Ed.), Butterworth Publ., Boston, 235-241.

Sam-soon, P., Loewenthal, R.E., Wentzel, M.C. e Marais, G.v.R. (1991) A long-chain fatty acid, oleate, as sole substrate in upflow anaerobic sludge bed (UASB) reactor systems. *Water SA*, 17, 1, 31-36.

Stryer, L. (1981) *Biochemistry*. 2nd Ed, W.H. Freeman & Co., New York.

contactos



Presidente do Conselho de Administração:

Professor Fernando Castro
Departamento de Engenharia Mecânica
Campus de Azurém da Universidade do Minho
4800-058 Guimarães
Telef. 253 510 224 • Fax: 253 516 007
email: fcastro@dem.uminho.pt

Vice-Presidente do Conselho de Administração:

Professor Jaime Ferreira da Silva
Departamento de Engenharia Mecânica
Campus de Azurém da Universidade do Minho
4800-058 Guimarães
Telef. 253 510 229
Fax: 253 516 007

Secretariado:

Drª Rute Araújo / Elsa Lopes
Departamento de Engenharia Mecânica
Campus de Azurém da Universidade do Minho
4800-058 Guimarães
Telef. 253 513 064
Fax: 253 516 007
email: rute@dem.uminho.pt

publicidade



TecMinho

laboratório de análises químicas

análise

de todos os tipos de ligas metálicas e de resíduos e efluentes da indústria metalúrgica

laboratório

acreditado pelo IPQ para análises químicas de latões (Certificado N.º 95 / L. 161)



LABORATÓRIO
ACREDITADO
CERTIFICADO N.º 95 / L. 161
EMITIDO PELO INSTITUTO
PORTUGUÊS DA QUALIDADE