

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRAÚLICA E SANEAMENTO

BRUNO ORLANDO GAUDENCIO

**Avaliação do desempenho de dois reatores anaeróbios de leito fixo e fluxo
ascendente alimentados com efluente de indústria cervejeira**

SÃO CARLOS - SP

2013

BRUNO ORLANDO GAUDENCIO

**Avaliação do desempenho de dois reatores anaeróbios de leito fixo e fluxo
ascendente alimentados com efluente de indústria cervejeira**

Trabalho de Graduação apresentado à
Escola de Engenharia de São Carlos
(EESC) – Universidade de São Paulo
(USP) como parte dos requisitos para
obtenção do título de Graduado em
Engenharia Ambiental.

Orientador: Dr. Moacir Messias de Araujo Junior

SÃO CARLOS - SP

2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

G266a Gaudencio, Bruno Orlando
Avaliação do desempenho de dois reatores anaeróbios de leito fixo e fluxo ascendente alimentados com efluente de indústria cervejeira / Bruno Orlando Gaudencio; orientador Prof. Moacir Messias de Araujo Junior. São Carlos, 2013.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2013.

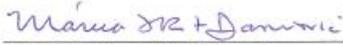
1. Reator anaeróbio. 2. Leito fixo. 3. Metanogênese.
4. Produção de biogás. 5. Efluente de cervejaria. I.
Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

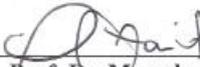
Candidato(a): **Bruno Orlando Gaudencio**

Monografia defendida e aprovada em: **05/11/2013** pela Comissão Julgadora:


Moacir Messias de Araujo Junior


Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic


Eduardo Cleto Pires



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

*Aos meus pais, Carlos e Suze,
pelo imenso esforço para que eu
chegasse até aqui.*

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Moacir Messias de Araujo Junior, pela orientação, paciência e grandes ensinamentos durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos Danilo Nagata Ayabe e Pâmela Castilho Dias, pela convivência, pelos momentos de descontração e ajuda fornecida durante toda a pesquisa.

Ao Prof. Associado Marcelo Zaiat, pela atenção e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos de sala, por proporcionarem momentos inesquecíveis durante todo o período da graduação.

A todos do Laboratório de Processos Biológicos (LPB) que contribuíram de alguma maneira com o desenvolvimento deste trabalho.

À Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso de Engenharia Ambiental.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão da bolsa de Iniciação Científica.

À Cervejaria Baumgartner, pela contribuição e apoio no desenvolvimento da pesquisa.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

“If I have seen further it is by standing on the shoulders of giants.”

Isaac Newton

RESUMO

GAUDENCIO, B. O. (2013) **Avaliação do desempenho de dois reatores anaeróbios de leito fixo e fluxo ascendente alimentados com efluente de indústria cervejeira.** 52 p. Trabalho de Graduação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.

A composição dos efluentes de cervejarias (ricos em açúcares) favorece a aplicação de processos fermentativos para o seu tratamento, com a vantagem da possível geração de compostos energéticos para a cogeração de energia elétrica. O presente trabalho teve como objetivo o estudo em paralelo de dois reatores anaeróbios de leito fixo e fluxo ascendente tratando efluente industrial de cervejaria, utilizando como material suporte matrizes de polipropileno de baixa densidade (Reator PP) e matrizes de espumas de poliuretano (Reator PU). Buscou-se avaliar e comparar a eficiência na remoção de matéria orgânica e a produção de metano nos dois reatores, os quais foram inoculados com biomassa proveniente de reator UASB que tratava água residuária de abatedouro de aves. A coleta do efluente industrial foi realizada conforme demanda no tanque de equalização da fábrica, sendo posteriormente conservado sob refrigeração de até 4°C em tanque agitado mecanicamente. Os reatores foram operados durante 190 dias em câmara climatizada a 35 °C com vazões de alimentação crescentes, com tempos de detenção hidráulica de 32 h, 24 h, 18 h, 12 h e 8 h, considerando-se o volume útil de cada reator. Devido à variação da concentração do efluente industrial, as cargas orgânicas volumétricas não obedeceram a uma tendência linear com o aumento da vazão, variando entre 1,8 kg DQO m⁻³ d⁻¹ e 30,6 ± 3,0 kg DQO m⁻³ d⁻¹. Os reatores apresentaram um excelente desempenho para cargas aplicadas abaixo de 14,0 kg DQO m⁻³ d⁻¹, apresentando eficiência de remoção de matéria orgânica e rendimento de produção de metano acima de 80 % e 200 g CH₄.g⁻¹DQO_{rem}, respectivamente. Quando submetidos à COV aplicadas relativamente baixas, os reatores apresentaram desempenho parecido, entretanto, para COV aplicadas maiores, o reator PU apresentou melhores eficiências de remoção de matéria orgânica e produção de biogás que o reator PP. Valores de COV aplicada acima de 20,3 kg DQO m⁻³ d⁻¹ sobrecarregaram os reatores e a atividade metanogênica foi severamente afetada pela produção excessiva de ácidos orgânicos e acidificação do efluente. Em ambos os reatores a fração de metano no biogás manteve-se acima de 80 % para todo o período com COV aplicada abaixo de 20,3 kg DQO m⁻³ d⁻¹. Acima desse valor houve diminuição da concentração de metano e aumento de gás carbônico na composição do biogás. Em síntese, os resultados mostraram que os reatores anaeróbios de leito fixo apresentaram excelentes desempenhos para altas cargas aplicadas e baixos tempos de detenção hidráulica, podendo tornar o sistema de tratamento dessas águas residuárias muito mais eficientes e compactos.

Palavras-chave: Reator anaeróbio. Leito fixo. Metanogênese. Produção de Biogás. Efluente de cervejaria.

ABSTRACT

GAUDENCIO, B. O. (2013) **Performance evaluation of two up-flow anaerobic fixed-bed reactors treating brewery effluent**. 52 p. Trabalho de Graduação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.

The composition of effluents from breweries (high concentration of carbohydrates) favors the use of fermentation processes for treatment, with the advantage of possible generation of energetic compounds for electricity cogeneration. The objective of this work was to study two up-flow anaerobic fixed-bed reactors treating brewery effluent, using as material support, low density polypropylene arrays (PP Reactor) and polyurethane foams arrays (PU Reactor). It was evaluated and compared the efficiency of organic matter removal and methane production in two reactors, which were inoculated with biomass from UASB reactor that treated wastewater from poultry slaughterhouse. The effluent collection was performed as demand in the equalization tank factory, and subsequently kept refrigerated at 4 ° C in a mechanically agitated tank. The reactors were operated for 190 days in a climatic chamber at 35 ° C with increasing feeding flows and hydraulic retention time of 32 h, 24 h, 18 h, 12 h and 8 h, considering the useful volume of each reactor. Due to the variation of the industrial effluent concentration, the organic loading rate was not followed a linear trend with increasing flow rate, ranging from 1,8 kg COD m⁻³ d⁻¹ and 30,6 ± 3,0 kg COD m⁻³ d⁻¹. The reactors showed an excellent performance to organic loading rates less than 14,0 kg COD m⁻³ d⁻¹, with removal efficiency of organic matter and yield of methane production above 80% e 200 g CH₄.g⁻¹COD_{rem}, respectively. When subjected to relatively low ORL, the reactors showed similar performance, however, for higher ORL, reactor PU showed better removal efficiency of organic matter and production of biogas than reactor PP. For ORL above 20,3 kg COD m⁻³ d⁻¹ overloaded the reactors and methanogenic activity was severely affected by excessive production of organic acids and acidification of the effluent. In both reactors the fraction of methane in the biogas remained above 80% for the whole period with ORL below 20,3 kg COD m⁻³ d⁻¹. Above this value, occurred decreased in the methane concentration and increased carbon dioxide in the biogas composition. In summary, the results showed that the two up-flow anaerobic fixed-bed reactors had excellent performance for high ORL and low hydraulic retention times, which can make the system of treatment of these wastewaters much more efficient and compact.

Keywords: Anaerobic Reactor. Fixed bed. Methanogenesis. Biogas. Brewery effluent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Principais etapas do processo anaeróbio	18
Figura 3.2 Principais etapas da produção de cerveja	22
Figura 4.1 Foto ilustrativa dos reatores e seus compartimentos	28
Figura 4.2 Desenho esquemático do aparato experimental	29
Figura 4.3 Foto ilustrativa dos suportes de biomassa utilizados	31
Figura 4.4 Fluxograma simplificado da produção de cerveja e dos principais pontos de geração do efluente industrial	32
Figura 4.5 Variação temporal da concentração de carboidratos totais na água residuária após coleta na fábrica e armazenamento sob 4°C	34
Figura 4.6 Fotos ilustrativas do tanque de armazenamento da água residuária	35
Figura 5.1 Perfil de DQO afluente e efluente aos reatores ao longo da operação	37
Figura 5.2 Eficiência de remoção de DQO em função da COV aplicada	38
Figura 5.3 Eficiência de remoção de DQO em função da COV aplicada para o TDH de 8 h	40
Figura 5.4 Curvas de tendência da remoção de COV em função da COV aplicada	41
Figura 5.5 Perfil de produção de biogás dos reatores ao longo da operação	42
Figura 5.6 Perfil de rendimento da produção de metano ao longo da operação	43
Figura 5.7 Perfil de ácidos orgânicos totais ao longo da operação dos reatores	44
Figura 5.8 Variação temporal da concentração de ácido acético no afluente e efluente dos reatores	45
Figura 5.9 Variação temporal da concentração de ácido butírico no afluente e efluente dos reatores	45
Figura 5.10 Variação temporal da concentração de ácido propiônico no afluente e efluente dos reatores	46
Figura 5.11 Variação temporal da concentração de ácido capróico no afluente e efluente dos reatores	46
Figura 5.12 Perfil do pH ao longo da operação dos reatores	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Características dos efluentes de cervejarias	24
Tabela 3.2 Composição qualitativa dos efluentes gerados nas principais fontes geradoras	24
Tabela 3.3 Comparação genérica entre sistema aeróbio e anaeróbio no tratamento de águas residuárias	25
Tabela 3.4 Resultados de trabalhos publicados nos últimos anos sobre tratamento de efluente de cervejaria por reatores anaeróbios	26
Tabela 4.1 Dimensões dos compartimentos dos reatores	29
Tabela 4.2 Comparação geral entre os materiais suportes utilizados	31
Tabela 4.3 Valores de alguns parâmetros da água residuária após realização das coletas na fábrica	33
Tabela 4.4 Valores mínimos e máximos de alguns parâmetros da água residuária observados durante operação dos reatores	33
Tabela 4.5 Variáveis e métodos utilizados para análise do desempenho dos reatores	35
Tabela 5.1 Eficiência de remoção de DQO (%) para diferentes COV e TDH aplicados	38
Tabela 5.2 Relação entre a COV aplicada e removida nos reatores	40
Tabela 5.3 Fração de metano (%) no biogás para diferentes COV e TDH aplicados	42
Tabela 5.4 Relação entre biomassa suspensa e aderida dentro dos reatores	48

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1. Processo Anaeróbio	16
3.2. Água Residuária de Cervejaria e seu Tratamento por Processos Anaeróbios	21
3.3. Reatores Anaeróbios de Leito Fixo	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1. Procedimento e Aparato Experimental	28
4.2. Materiais Suportes	30
4.3. Inoculação dos Reatores	31
4.4. Água Residuária	31
4.5. Métodos Analíticos	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1. Remoção de Matéria Orgânica	37
5.2. Produção de Biogás	41
5.3. Monitoramento do pH e Ácidos Orgânicos	44
5.4. Biomassa Suspensa e Aderida	47
5.5. Considerações Finais	48
6. CONCLUSÕES	49
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

1. INTRODUÇÃO

A indústria cervejeira possui um importante papel na economia de diversos municípios do Brasil e do mundo. Segundo dados de 2007 do SINDICERV (Sindicato Nacional da Indústria da Cerveja), o Brasil está entre os quatro maiores produtores de cerveja do mundo, com uma produção anual estimada em 10,34 bilhões de litros de cerveja, sendo a região Sudeste correspondente por cerca de 60 % dessa produção.

Essa enorme produção necessita de grande quantidade de água, acarretando em uma grande geração de efluentes. Segundo dados da CETESB (2005), para cada litro de cerveja produzida, consomem-se entre 4 e 10 litros de água, gerando-se de 3 a 6 litros de efluente. Pela natureza das operações do processo produtivo, centrados na fermentação e etapas de limpeza, estes efluentes apresentam características bastante específicas. Em geral, possuem alta concentração de matéria orgânica e sólidos em suspensão, apresentando valores que variam de 2000 a 6000 mg.L⁻¹ de DQO e 2900 a 3000 mg.L⁻¹ de SST (SIMATE *et al.*, 2011).

Sendo assim, é indispensável o tratamento desta água residuária para a devida disposição final. Ipeaiyeda & Onianwa (2009) demonstraram a capacidade poluidora do efluente de uma indústria de cerveja lançado, sem tratamento, no rio Olosun na Nigéria. O estudo mostrou que a água do rio apresentava características que a tornavam incapaz de manter a vida aquática local.

A composição desses efluentes (ricos em açúcares) favorece a aplicação de processos fermentativos para o seu tratamento, com a vantagem da possível geração de compostos energéticos para a cogeração de energia elétrica. A utilização de reatores anaeróbios aparece como uma opção muito atrativa, pois além da potencialidade para geração do biogás, o processo anaeróbio necessita de menos energia e gera menos lodo quando comparado com processos aeróbios convencionais (YU & GU, 1997).

Trabalhos anteriores (CRONIN & LO, 1998; AHN *et al.*, 2001; ALVARADO – LASSMAN *et al.*, 2008; SIMATE *et al.*, 2011) mostraram que a água residuária de cervejaria pode ser tratada de maneira eficiente por reatores anaeróbios e apresenta grande potencialidade para geração de biogás. Contudo, existem poucos estudos relacionados ao desenvolvimento de reatores anaeróbios de leito fixo para o tratamento desta água residuária.

O leito fixo consiste na utilização de um meio suporte inerte que permite o crescimento e a retenção da biomassa no seu interior. A utilização de biomassa imobilizada possibilita a obtenção de concentrações celulares mais altas, além dos altos

tempos de retenção celular, muito superiores ao que se pode obter em sistemas com células não aderidas (ZAIAT, 2003).

Neste contexto, o presente trabalho propôs o estudo em paralelo de dois reatores anaeróbios de leito fixo e fluxo ascendente tratando efluente industrial de cervejaria, utilizando como material suporte matrizes de polipropileno de baixa densidade (Reator PP) e matrizes de espumas de poliuretano (Reator PU).

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a eficiência na remoção de matéria orgânica e a produção de biogás no tratamento de efluente industrial de cervejaria em dois reatores anaeróbios de leito fixo e fluxo ascendente com diferentes materiais suportes.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Avaliar a influência do tempo de detenção hidráulica e da carga orgânica aplicada no desempenho dos reatores;
- Comparar e avaliar a eficácia dos dois materiais suportes;
- Determinar a porcentagem de gás metano produzido na composição do biogás para cada etapa experimental;
- Determinar a distribuição de ácidos orgânicos produzidos para cada etapa experimental.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Processo Anaeróbio

A digestão anaeróbia é um processo auto-regulado, onde diferentes comunidades de microrganismos se interagem para promover a decomposição da matéria orgânica, gerando-se metano e gás carbônico como principais produtos finais (MOSEY, 1983).

Enquanto que no processo aeróbio os microrganismos necessitam da presença de oxigênio no meio, o qual atua como acceptor final dos elétrons gerados durante a oxidação da matéria orgânica, na digestão anaeróbia a oxidação da matéria orgânica ocorre na ausência de oxigênio, porém na presença de cadeias de elétrons específicas para cada microrganismo, com diferentes aceptores finais desses elétrons, tais como nitratos, sulfatos e dióxido de carbono. (VARESCHE *et al.*, 2013).

A digestão anaeróbia ocorre resumidamente com a participação de dois grupos distintos de microrganismos. O primeiro grupo é composto principalmente por bactérias acidogênicas que convertem a matéria orgânica a ácidos orgânicos de cadeia curta, gás carbônico e hidrogênio. O segundo grupo é composto por arqueias metanogênicas acetoclásticas, que convertem acetato a metano, e arqueias metanogênicas hidrogenotróficas, que produzem metano a partir de gás carbônico e hidrogênio. Aproximadamente 30% do metano produzido provém da metanogênese hidrogenotrófica, sendo o restante resultante da conversão de acetato a metano. Portanto, a produção de metano depende da conversão eficiente de matéria orgânica em acetato na etapa prévia (HARPER & POHLAND, 1986).

As principais etapas do processo anaeróbio são descritas a seguir:

Hidrólise: constitui a primeira etapa do processo anaeróbio. Nessa fase ocorre a conversão de polímeros orgânicos complexos a monômeros, como açúcares, ácidos orgânicos e aminoácidos (ZAIAT, 2003). A transformação desses materiais complexos em materiais mais simples ocorre através da ação de exoenzimas de bactérias hidrolíticas fermentativas.

Acidogênese: nessa fase os produtos solúveis resultantes da hidrólise são metabolizados pelas bactérias fermentativas e transformados em alcoóis, ácidos orgânicos, hidrogênio, gás carbônico, amônia, entre outros. A acidogênese é realizada por uma grande variedade de espécies de bactérias fermentativas, como *Clostridium* e *Bacteroids* (LETTINGA, 1995).

Acetogênese: nessa fase os produtos do metabolismo das bactérias fermentativas acidogênicas são convertidos em ácido acético, gás hidrogênio e dióxido de carbono através da ação de bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio e de bactérias homoacetogênicas.

Metanogênese: corresponde a última etapa do processo e é realizado pelas arqueias metanogênicas acetoclásticas (convertem o acetato a metano e gás carbônico) e hidrogenotróficas (utilizam hidrogênio como doador de elétrons e o gás carbônico como aceptor para a produção do metano). Aproximadamente 70% da produção de metano é proveniente da redução de acetato e 30% da redução de hidrogênio e gás carbônico. (METCALF & EDDY, 2003).

Sulfetogênese: A produção de sulfetos é um processo no qual o sulfato e outros compostos a base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos. Durante este processo, sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfeto, através da ação de um grupo de bactérias anaeróbias estritas, denominadas bactérias redutoras de sulfato (FORESTI *et al.*, 1999).

A Figura 3.1 apresenta as principais etapas do processo anaeróbio de conversão de matéria orgânica e os organismos envolvidos.

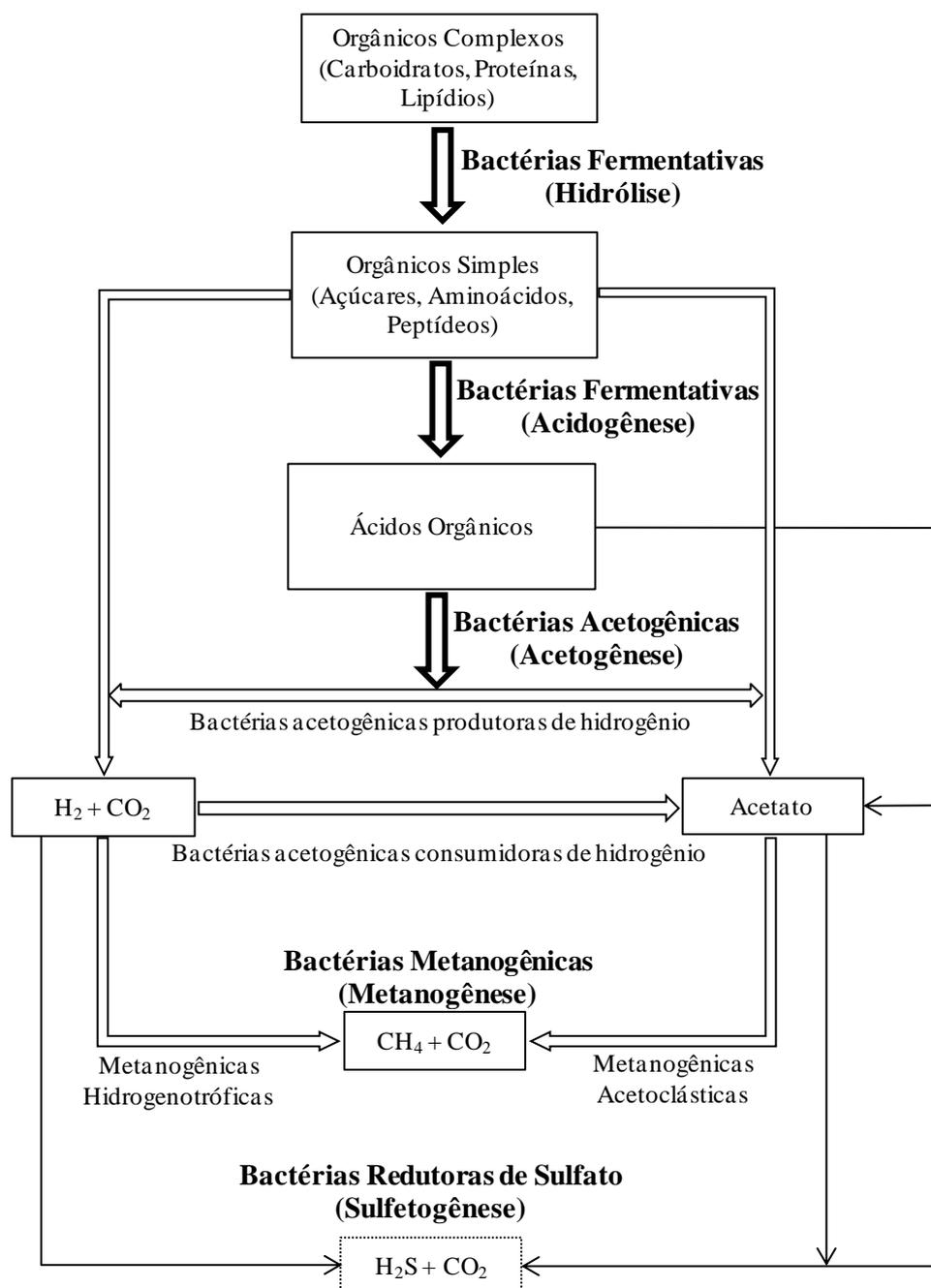


Figura 3.1 – Principais etapas do processo anaeróbico (CHERNICHARO, 1997).

Nos sistemas anaeróbios, cerca de 70 a 90 % da matéria orgânica biodegradável é convertida em biogás, enquanto que outra pequena parcela é convertida em biomassa microbiana (5 a 15 %), a qual constituirá o lodo excedente do sistema. O lodo descartado dos processos anaeróbios, além de ser em pequena quantidade, apresenta-se mais concentrado e com melhores características de desidratação que lodos de processos aeróbios (CHERNICHARO, 1997).

Um número limitado de substratos são utilizados pelas bactérias metanogênicas no processo anaeróbico. A seguir encontram-se as reações estequiométricas do processo.

- Hidrogênio: $4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
- Acetato: $4CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$
- Ácido Fórmico: $4HCOO^- + 4H^+ \rightarrow CH_4 + 3CO_2 + 2H_2O$
- Monóxido de Carbono: $4CO + 2H_2O \rightarrow CH_4 + 3CO_2$
- Metanol: $4CH_3OH \rightarrow 3CH_4 + CO_2 + 2H_2O$
- Metilamina: $4(CH_3)_3N + H_2O \rightarrow 9CH_4 + 3CO_2 + 6H_2O + 4NH_3$

Considerando-se que toda DQO será utilizada para produção de metano, a demanda química teórica do metano pode ser calculada pelo oxigênio necessário para oxidar metano à CO_2 e água. Dessa forma, tem-se que a massa teórica de metano gerado é $0,25 \text{ g } CH_4 \cdot \text{g}^{-1} \text{ DQO removida}$ (METCALF & EDDY, 2003).

Os microrganismos acidogênicos e metanogênicos diferem significativamente em termos fisiológicos, necessidades nutricionais, cinética de crescimento, e sensibilidade às condições ambientais. A conversão de ácidos orgânicos com mais de dois carbonos na cadeia só será termodinamicamente favorável se a pressão parcial de hidrogênio no meio for inferior a 10^{-4} atm (HARPER & POHLAND, 1986) o que torna a eficiência e estabilidade do processo dependente da remoção de hidrogênio do meio, por meio do mecanismo denominado transferência de hidrogênio interespecies (THIELE *et al.*, 1988).

Alterações nas condições operacionais resultantes, por exemplo, de sobrecargas orgânicas, de variações na composição da água residuária, temperatura, pH, entre outros fatores, podem levar ao desequilíbrio entre as etapas acidogênica e metanogênica e diminuição significativa de desempenho do reator. A seguir são descritos alguns fatores que podem influenciar no processo anaeróbio.

Temperatura

A temperatura é um fator fundamental na digestão anaeróbia, uma vez que afeta os processos biológicos de diferentes maneiras. Dentre os principais efeitos da temperatura incluem-se as alterações na velocidade do metabolismo das bactérias, no equilíbrio iônico e na solubilidade dos substratos. Embora tenham sido relatados experimentos em que o tratamento anaeróbio ocorreu em temperaturas na faixa entre 10°C e 15°C , recomenda-se que o tratamento seja realizado com temperaturas entre 25°C e 35°C (METCALF & EDDY, 2003). Os microrganismos, por apresentarem diferentes sensibilidades às condições ambientais e cinética de crescimento, são classificados em

psicrofílicos (vivem em temperaturas inferiores a 20 °C), mesofílicos (vivem em temperaturas entre 20 °C e 45 °C) e termofílicos (sobrevivem em faixa de temperatura acima de 45 °C).

Alcalinidade e pH

Recomenda-se que o pH no processo anaeróbio seja mantido entre 6 e 8, sendo considerado ótimo entre 6,8 e 7,2. O pH no sistema depende dos seguintes fatores:

- Concentração de bicarbonato;
- Fração de CO₂ na fase gasosa;
- Concentração de ácidos voláteis ionizados;
- Concentração de nitrogênio na forma de amônia.

Na acidogênese, as bactérias promovem a degradação da matéria orgânica, produzindo ácidos voláteis e diminuindo o pH do meio. Quando as bactérias metanogênicas começam a agir, convertendo os ácidos a metano, ocorre a neutralização do meio e elevação do pH. A concentração do íon bicarbonato atua como tamponante do sistema, impedindo a redução do pH. Para a manutenção do pH neutro são necessárias concentrações de alcalinidade entre 2.000 e 4.000 mg CaCO₃.L⁻¹. A necessidade de produtos químicos necessários à manutenção do pH neutro no tratamento de águas residuárias pode acarretar em altos custos de operação do sistema, principalmente quando há altas concentrações de sólidos dissolvidos, os quais requerem altas alcalinidades (METCALF & EDDY, 2003).

Nutrientes

Apesar de o processo anaeróbio ser muito sensível a disponibilidade de nutrientes, a baixa velocidade de crescimento dos microrganismos anaeróbios, comparados aos aeróbios, resulta em um menor requerimento nutricional. A quantidade de nitrogênio e fósforo em relação à concentração de matéria orgânica, expressa em DQO, depende da eficiência dos microrganismos em obter energia a partir das reações bioquímicas de oxidação do substrato orgânico. Em geral, admite-se que a relação DQO:N:P de 500:5:1 é suficiente para atender às necessidades de macronutrientes dos microrganismos anaeróbios (SPEECE, 1996).

Além do nitrogênio e fósforo, o enxofre também é considerado um dos nutrientes essenciais para a metanogênese. Em geral, a concentração de enxofre no sistema deve ser igual ou levemente superior à concentração de fósforo. As bactérias

assimilam enxofre na forma de sulfetos, os quais são resultantes da redução biológica de sulfato, sulfito e outros compostos (FORESTI *et al.*, 1999).

Em relação aos micronutrientes, os metais traço são muito importantes para a manutenção da atividade metanogênica. Os requerimentos recomendados para ferro, cobalto, níquel e zinco são de 0,02, 0,004, 0,003 e 0,002 mg de nutrientes por g de acetato produzido, respectivamente (METCALF & EDDY, 2003).

Toxicidade

Substâncias inibidoras são muitas vezes consideradas as principais causas de instabilidade e falência de reatores anaeróbios, uma vez que podem estar presentes em altas concentrações em determinadas águas residuárias.

Na literatura há uma grande variação sobre concentrações e agentes tóxicos que causam a inibição da atividade metanogênica, uma vez que ela depende das características da água residuária, das condições experimentais, tipo de inóculo, entre outros fatores. No entanto, foi verificado que os principais agentes inibidores do processo estão relacionados a altas concentrações de amônia, sulfitos, metais pesados, íons metálicos (Na, K, Mg, Ca e Al) e alguns compostos orgânicos, como alquilbenzenos, nitrobenzenos, fenóis, ésteres, cetonas, entre outros (CHEN *et al.*, 2008).

3.2. Água Residuária de Cervejaria e seu Tratamento por Processos Anaeróbios

A cerveja tem o seu processo produtivo centrado na fermentação da cevada, na qual os açúcares presentes em seus grãos são convertidos a álcool e ácidos orgânicos. No entanto, a efetividade da fermentação depende de várias operações anteriores, como o preparo adequado das matérias-primas. Após a fermentação, têm-se o processamento da cerveja, etapa responsável por gaseificar a bebida, garantir sua qualidade e fornecer as características organolépticas adicionais. Por fim, tem-se o envase da cerveja em garrafas, latas ou barris (CETESB, 2005). A Figura 3.2 apresenta um esquema genérico das principais etapas da produção de cerveja.

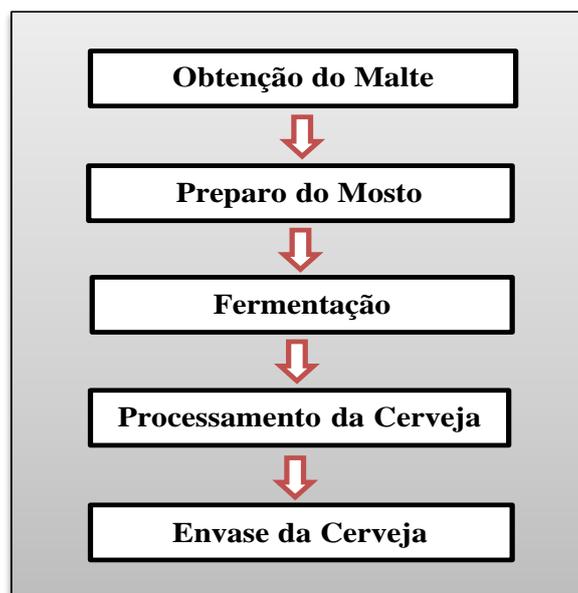


Figura 3.2 - Principais etapas da produção de cerveja (CETESB, 2005)

A descrição simplificada de cada etapa da produção é descrito a seguir (CETESB, 2005):

Obtenção do Malte: essa etapa consiste na limpeza e na seleção dos grãos de cevada, seguido pela introdução da cevada em água. Após a absorção de água pelos grãos, têm-se a germinação e a secagem do malte. O processo é realizado em unidades conhecidas como maltarias, as quais podem ou não ser anexas à cervejaria, sendo que no Brasil o malte é geralmente adquirido de maltarias externas

Preparação do mosto: após a obtenção do malte pelo processo descrito anteriormente, a cervejaria começa o processo da produção de cerveja propriamente dita, onde a primeira etapa consiste na preparação do mosto. O mosto consiste em uma solução aquosa de açúcares, os quais serão os substratos para as bactérias que realizam a fermentação. A obtenção do mosto começa com a moagem do malte seguido pela maceração, em que os grãos de malte moído são misturados à água aquecida para que ocorra a ativação das enzimas presentes nos grãos. Em seguida ocorre a filtração do mosto, a qual é realizada por peneiras que retém a parte sólida composta basicamente por cascas de malte, sendo denominado bagaço de malte ou *dreche*. O mosto é então cozido para que ocorra sua estabilização. O cozimento inativa as enzimas, coagula e precipita as proteínas, além de concentrar e esterilizar o mosto. É nesta fase que se adicionam os aditivos que proporcionam as características organolépticas típicas de cada tipo e marca de cerveja, como o lúpulo, caramelo, etc. Por fim é realizado a

clarificação do mosto, a qual ocorre por decantação em um equipamento denominado *whirlpool*. O resíduo retirado nessa etapa do processo é o *trub grosso*.

Fermentação: corresponde ao processo central da indústria cervejeira e é dividida em duas fases. A primeira etapa é realizada em ambiente aeróbio, onde as leveduras se reproduzem, aumentando de quantidade de 2 a 6 vezes. Em seguida ocorre a segunda etapa (fase anaeróbia), onde as leveduras realizam a fermentação propriamente dita, convertendo os açúcares presentes no mosto em CO₂ e álcool. Ao final da fermentação têm-se um excesso de lêvedos, e grande parte dele é reutilizado no processo de fermentação.

Processamento da cerveja: após a fermentação obtém-se o mosto fermentado, chamado também de cerveja verde, que já possui diversas características da cerveja a ser produzida. No entanto antes de proceder o envase do produto, é realizado o processamento da cerveja. O processamento é composto pelas etapas de maturação, filtração e carbonatação. A maturação consiste em manter a cerveja em descanso à temperatura de 0°C (ou menos) durante um período de 15 a 60 dias, visando separar microrganismos e substâncias indesejáveis, como os lêvedos. A filtração, realizada após a maturação, tem como objetivo remover as impurezas não decantadas, podendo ser realizada em diversos tipos de meio filtrante. Os resíduos gerados nesta etapa são denominados *trub fino*. A carbonatação consiste na injeção de gás carbônico, geralmente utilizando-se do próprio CO₂ gerado na fermentação.

Envase: o envase é a etapa final do processo de produção, na qual a cerveja é colocada em garrafas de vidro, latas de alumínio ou barris de chope. As bebidas envasadas em garrafas ou latas são previamente pasteurizadas, sendo então denominadas cerveja, enquanto que as embarriladas não passam por este processo e são denominadas chope. Nos casos de garrafas de cerveja retornáveis, é necessário realizar antes do envase a lavagem das garrafas, processo responsável por um grande consumo de água e geração de efluentes.

Os efluentes líquidos são gerados em grande quantidade, especialmente devido à frequente necessidade de operações de limpeza de pisos, equipamentos e garrafas. Apesar da composição destes efluentes ser bastante variável, estes geralmente possuem alta concentração de matéria orgânica e alto teor de sólidos em suspensão. A Tabela 3.1 apresenta as características da água residuária de diversas cervejarias, segundo algumas fontes bibliográficas.

A geração de efluentes também varia bastante em volume e característica para cada etapa do processo. Tem-se, por exemplo, que apesar da lavagem gerar grande

quantidade de efluente, estes possuem reduzida carga orgânica. Por outro lado, as etapas de fermentação e filtragem geram apenas 3% do volume do efluente, mas são responsáveis por 97% da carga orgânica total (ENVIRONMENT CANADA, 1997). A composição qualitativa dos efluentes gerados nas principais etapas é apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.1 - Características dos efluentes de cervejarias

Parâmetro	Ahn <i>et al.</i> (2001)	Alvarado- Lassman <i>et al.</i> (2008)	Cronin & Lo (1998)	Öktem & Tüfekçi (2006)	Simate <i>et al.</i> (2011)
DQO (mg.L ⁻¹)	920 - 1910	2083	600 - 5600	870 - 5065	2000 - 6000
DBO (mg.L ⁻¹)	730 - 1470	1375	750 - 3000	350 - 4200	1200 - 3600
pH	6,3 - 7,0	10	4,0 - 12,0	5 - 11,2	3,0 - 12,0
Temperatura (°C)	-	-	-	-	18 - 40
NTK (mg.L ⁻¹)	16,4 - 36,4	116	300	13 - 50	25 - 80
Fósforo (mg.L ⁻¹)	5,3 - 12,5	4,8	-	1,75 - 7,20	10,0 - 50,0
SST (mg.L ⁻¹)	61 - 378	750	40 - 1000	190 - 970	2901 - 3000
SSV (mg.L ⁻¹)	43 - 200	-	40 - 600	-	-
N-amoniaco (mg.L ⁻¹)	3 - 11,5	13,3	-	1,12 - 5	-

Tabela 3.2– Composição qualitativa dos efluentes gerados nas principais fontes geradoras

Etapa do processo	Origem	Composição
Maltaria	Impurezas nas matérias primas	Restos de grãos, sólidos sedimentáveis, proteínas e açúcares
Cozimento do mosto	Restos de mosto e lavagem dos equipamentos	Açúcares, proteínas, taninos e resinas vegetais
Fermentação	Lavagem das dornas	Álcoois, ácidos orgânicos, aldeídos, cetonas, ésteres e leveduras
Maturação	Fundo das cubas	Proteínas e produtos de sua degradação

Fonte: CETESB (2005)

Vários autores relataram que o efluente de cervejaria apresenta grandes flutuações em seus parâmetros físico-químicos, principalmente na carga orgânica, sólidos suspensos e pH, tornando-se indispensável o seu tratamento para a devida disposição final (CRONIN & LO, 1998; AHN *et al.*, 2001; ALVARADO – LASSMAN *et al.*, 2008; ÖKTEM & TÜFEKÇI, 2006; SIMATE *et al.*, 2011). Esse tratamento pode ser feito através de processos físico-químicos e/ou biológicos. Atualmente o tratamento por processos biológicos é mais utilizado por ser mais viável ambientalmente e economicamente.

O tratamento por processo biológico pode ser realizado aerobicamente (bactérias trabalham na presença de oxigênio) ou em ambiente anaeróbio (bactérias trabalham na ausência de oxigênio). A utilização de tecnologias que utilizam o processo anaeróbio aparece como uma opção mais atrativa, uma vez que, além de demandar menos energia e produzir baixa quantidade de lodo, possui capacidade para a geração de biogás (YU & GU, 1997). A Tabela 3.3 apresenta uma comparação geral entre um tratamento aeróbio de lodos ativados e o tratamento anaeróbio em reator de manta de lodo e escoamento ascendente – UASB.

Tabela 3.3 - Comparação genérica entre sistema aeróbio e anaeróbio no tratamento de águas residuárias.

	Sistema Aeróbio	Sistema Anaeróbio
Consumo de energia	Alto	Baixo
Produção de energia	Não	Sim
Geração de lodo	Alta	Baixo
Remoção DQO (%)	90 - 98	70 – 85
Remoção de nutrientes (N/P)	Alta	Baixa
Espaço requerido	Grande	Pequeno

Fonte: Driessen & Vereijken (2003)

Muitos trabalhos já foram realizados com o intuito de avaliar a viabilidade do tratamento da água residuária de cervejaria por reatores anaeróbios. Na Tabela 3.4 são apresentados alguns resultados de trabalhos publicados nos últimos anos.

Tabela 3.4 – Resultados de trabalhos publicados nos últimos anos sobre tratamento de efluente de cervejaria por reatores anaeróbios.

Tipo de Reator	Carga Orgânica Aplicada (kg DQO m ⁻³ dia ⁻¹)	TDH (h)	Eficiência de Remoção de DQO (%)	Rendimento de Metano (L CH ₄ g ⁻¹ DQO _{rem.})	Referência
UASB (bancada)	3	12	85	-	Cronin & Lo (1998)
UASB (piloto)	7	84	95	0,3	Öktem & Tüfekçi (2006)
UASB (piloto)	-	24	57	-	Parawira <i>et al.</i> (2005)
Bateladas Sequenciais (piloto)	5	24	90	0,48	Xiangwen <i>et al.</i> (2007)

Os resultados apresentados mostraram que esta água residuária pode ser tratada de maneira eficiente por reatores anaeróbios e apresenta grande potencialidade para geração do gás metano.

3.3. Reatores Anaeróbios de Leito Fixo

No final da década de setenta houve um grande avanço no tratamento anaeróbio de águas residuárias devido ao desenvolvimento do reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente – UASB. O sucesso obtido pelo UASB está relacionado, principalmente, à maior retenção de biomassa no reator sem a necessidade de material suporte, o que proporcionou um maior volume útil e unidades mais compactas, com alta concentração de biomassa e alto tempo de retenção celular.

Apesar das grandes vantagens, a aplicação do reator UASB apresenta alguns pontos negativos. As baixas velocidades ascensionais que podem ser aplicadas ao leito, por exemplo, inviabilizam a otimização do processo, uma vez que a diminuição da velocidade ascensional no leito do reator acarreta em um menor contato entre o biofilme e o substrato, aumentando a resistência à transferência de massa entre o meio líquido e o

biofilme. Sendo assim, visando a aplicação de velocidades ascensionais mais altas, a partir da década de noventa intensificou-se o estudo de reatores de leito fixo.

O leito fixo consiste na utilização de um meio suporte inerte que permite o crescimento e a retenção da biomassa no seu interior. A utilização de biomassa imobilizada possibilita a obtenção de concentrações celulares mais altas, além do elevado tempo de retenção celular, muito superior ao que se pode obter em sistemas com células não aderidas.

Algumas vantagens adicionais ainda podem ser citadas sobre os reatores com biomassa aderida em materiais suportes (ZAIAT, 2003):

- Possibilidade de maior equilíbrio entre os microrganismos anaeróbios devido à conformação espacial mais favorável e diminuição das distâncias entre os organismos;
- Eliminação das incertezas quanto à granulação da biomassa;
- Possibilidade de utilização do meio suporte como fator de seleção ou enriquecimento de alguns organismos desejáveis e eliminação de outros indesejáveis.

Resumidamente, os leitos reacionais dos reatores de leito fixo podem ser de duas maneiras:

(i) Leito ordenado: os suportes de biomassa são dispostos de forma ordenada no leito reacional, sendo organizados de forma a ficarem dispostos em uma geometria pré-estabelecida. O leito ordenado pode ser formado por peças randômicas organizadas ou placas paralelas. Com a utilização do leito ordenado diminui-se o risco da acumulação de sólidos entre os suportes, podendo melhorar consideravelmente a hidrodinâmica do reator.

(ii) Leito empacotado: os suportes de biomassa são distribuídos de forma aleatória no leito, acomodando-se um ao outro conforme a sua geometria. Reatores de leito fixo empacotado possibilitam uma maior concentração de biomassa nos reatores, pois consegue acomodar maior quantidade de suportes ao longo de seu leito, aumentando a área superficial para a adesão da biomassa.

Nesse contexto, o presente trabalho de pesquisa propôs o estudo em paralelo de dois reatores anaeróbios de leito fixo empacotado e fluxo ascendente, utilizando como meio suporte espuma de poliuretano (PU) e matrizes de polipropileno (PP).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Procedimento e Aparato Experimental

O experimento foi composto por dois reatores de leito fixo e fluxo ascendente, os quais foram operados em paralelo em câmara climatizada a 35°C. Denominou-se Reator PU para o reator que utilizou espumas de poliuretano como material suporte e Reator PP para o que fez utilização de matrizes de polipropileno.

Os reatores foram construídos com tubos de acrílico transparente de 80 mm de diâmetro interno, possuindo quatro compartimentos separados por telas de aço inoxidável conforme ilustrado na Figura 4.1 e Tabela 4.1. A parte superior de cada reator foi vedada e os gases gerados foram direcionados para um selo hídrico e posteriormente para o medidor de vazão *Milligas Counter* da *Ritter*®, sendo finalmente liberado para a atmosfera.

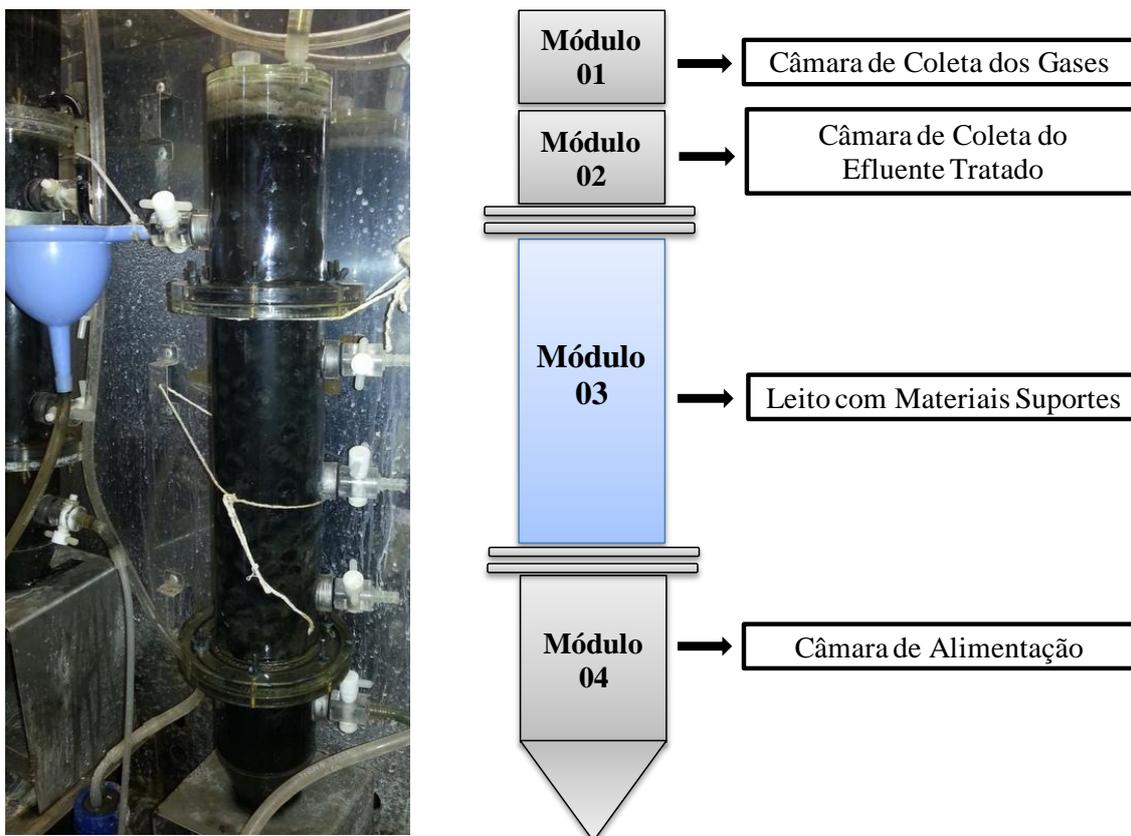


Figura 4.1 – Foto ilustrativa dos reatores e seus compartimentos.

Tabela 4.1 – Dimensões dos compartimentos dos reatores

	Módulo 01	Módulo 02	Módulo 03	Módulo 04		Total
				Cone	Cilindro	
Altura (cm)	8,4	6,6	30,8	7	9	61,8
Volume (cm ³)	422,23	331,75	1548,18	117,29	452,39	2871,84

Para realizar as conexões entre o tanque de armazenamento do efluente bruto e a bomba peristáltica, assim como entre a bomba peristáltica e os reatores, foram utilizadas mangueiras de PVC flexível *Tygon*® de 5,0 mm de diâmetro externo (3,0 mm de diâmetro interno). A bomba peristáltica utilizada foi a *Gilson*® *Minipuls Evolution* de quatro roletes compressores. A bomba possui um módulo com dois canais para acoplamento das mangueiras, o que proporcionou que a mesma bomba fosse utilizada para os dois reatores ao mesmo tempo. Através do controle da rotação do motor da bomba peristáltica, a vazão era ajustada de forma a se estabelecer o tempo de detenção hidráulica desejável. A Figura 4.2 apresenta um desenho esquemático do aparato experimental do trabalho.

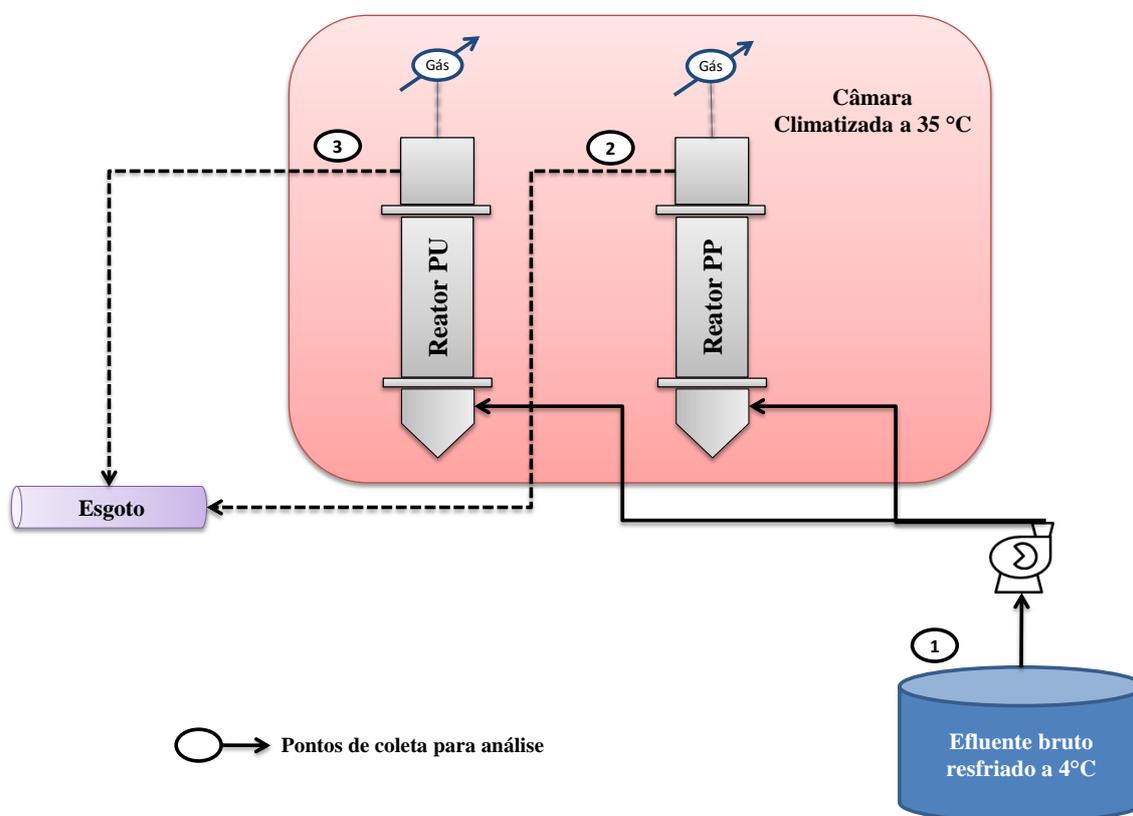


Figura 4.2 – Desenho esquemático do aparato experimental

Os reatores foram operados durante 190 dias com vazões de alimentação crescentes, com tempos de detenção hidráulica de 32 h, 24 h, 18 h, 12 h e 8 h, considerando-se o volume útil dos reatores (2,45 L). Devido a variação da concentração do efluente industrial, as cargas orgânicas volumétricas não obedeceram a uma tendência linear com o aumento da vazão, variando entre 1,8 kg DQO m⁻³.d⁻¹ e 30,6 kg DQO m⁻³.d⁻¹.

Para a análise de desempenho dos sistemas, foram coletadas amostras da fase líquida (afluente e efluente) e da fase gasosa de cada reator, sendo analisadas conforme apresentado no item 4.5 Métodos Analíticos.

Ao final da operação dos reatores foi realizada análise de sólidos voláteis presentes no meio líquido e nos materiais suportes, com o intuito de verificar a relação entre a biomassa suspensa e aderida aos suportes. Considerou-se a biomassa como sendo sólidos voláteis totais e, através do volume líquido dos reatores e da quantidade de material suporte em cada reator, estabeleceu-se uma relação entre a massa de biomassa suspensa e aderida dentro de cada reator.

4.2. Materiais Suportes

Como suporte para imobilização da biomassa, utilizou-se espumas de poliuretano (Reator PU) e matrizes de polipropileno (Reator PP). Conforme relatado por Araujo Jr. (2006), a espuma de poliuretano é um bom suporte para a imobilização celular, contudo, devido a sua alta compressibilidade, a sua aplicação em larga escala se torna limitada. Assim, para minimizar esse problema propôs-se a utilização de matrizes de espuma de poliuretano envoltas em estrutura rígida de polipropileno. No caso do presente experimento, utilizou-se matrizes cúbicas de espuma contidas dentro de bob de cabelo, conforme foto ilustrativa mostrada na Figura 4.3 A.

No Reator PP utilizou-se matrizes de polipropileno com diversas reentrâncias, de forma a favorecer a aderência microbiana (Figura 4.3 B).

Os materiais suportes foram distribuídos de forma aleatória no leito dos reatores, acomodando-se um ao outro conforme sua geometria. A Tabela 4.2 apresenta uma comparação geral entre os dois materiais suportes utilizados.

Tabela 4.2 – Comparação entre os materiais suportes utilizados.

	Matrizes cúbicas de espumas de poliuretano envoltas em estrutura rígida de polipropileno (PU)	Matrizes de polipropileno (PP)
Diâmetro (mm)	15	17
Altura (mm)	10	12
Massa (g/unidade)	0,225	0,653
Quantidade (unidade/reator)	477	389



Figura 4.3 – Foto ilustrativa dos suportes de biomassa utilizados (escala em centímetros).

4.3. Inoculação dos Reatores

Os reatores foram inoculados com biomassa proveniente de reator UASB tratando água residuária de abatedouro de aves, da empresa Avícola Dacar S.A., localizada no município de Tietê, SP.

Como procedimento de inoculação dos reatores, os grânulos do lodo de inóculo foram macerados e colocados em contato com os materiais suportes em um recipiente cilíndrico por 24 horas. Após esse período, as matrizes foram transferidas para o leito dos reatores e, em seguida, iniciou-se a operação dos mesmos.

4.4. Água Residuária

A água residuária estudada era proveniente da Cervejaria Baumgartner, localizada no município de Ipeúna, SP. A fábrica apresenta uma geração média de 400 m³ de efluente por mês. A Figura 4.4 apresenta um fluxograma simplificado do processo produtivo e dos principais constituintes da água residuária da fábrica.

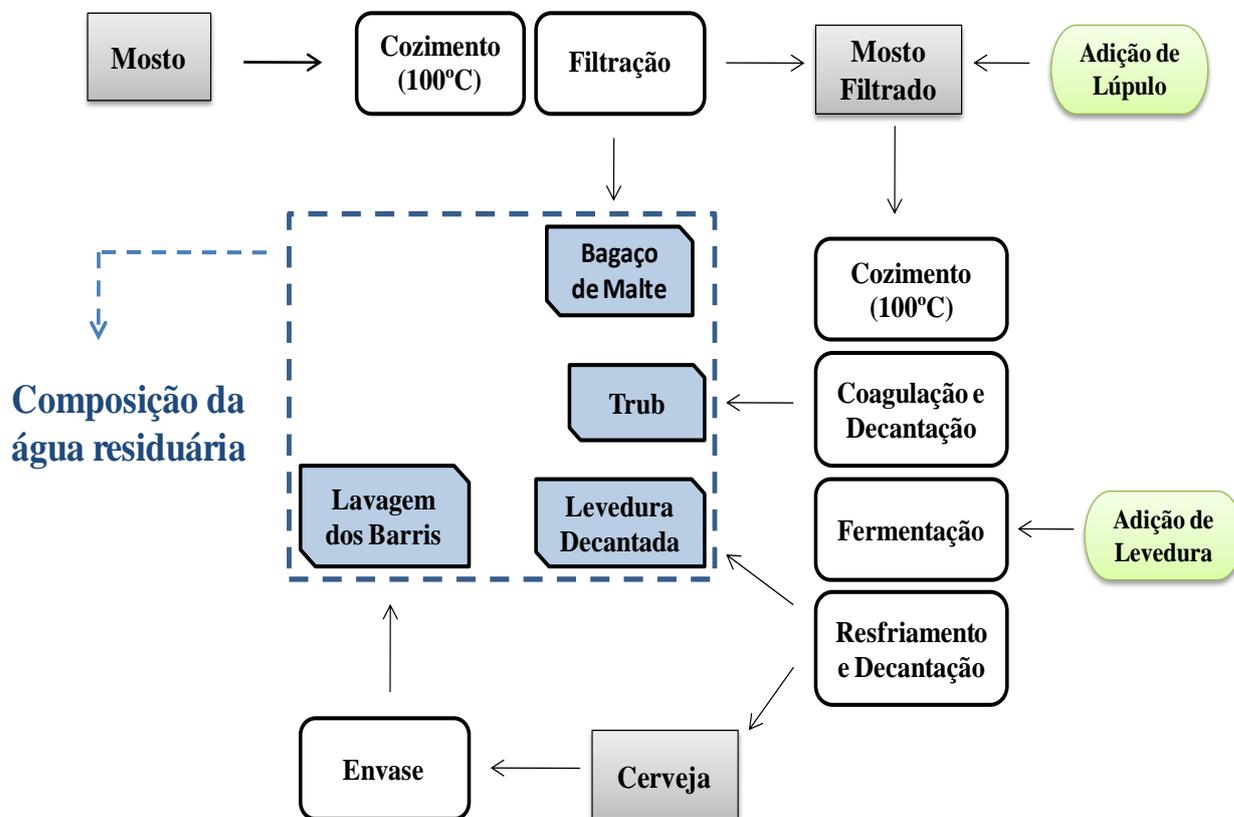


Figura 4.4 - Fluxograma simplificado da produção de cerveja e dos principais pontos de geração do efluente industrial.

O efluente industrial do processo de produção de cerveja era constituído basicamente pela mistura dos seguintes compostos:

- Sobras de bagaço de malte e mosto extraídos da lavagem dos filtros de mosto;
- Concentrado proteico (Trub) extraído por coagulação e sedimentação após o processo de cozimento do mosto;
- Descarte de levedura durante o processo de fermentação da cerveja;
- Remanescente de cerveja da lavagem dos barris antes do envase;
- Lavagem, a quente (60°C) e com produtos químicos, dos tanques de preparo, cozimento e fermentação.

As características físico-químicas da água residuária eram altamente dependente dos períodos de produção e de lavagem dos acessórios, sofrendo grandes variações, principalmente na carga orgânica, sólidos suspensos e pH. As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam a variação dos valores de alguns parâmetros físico-químicos da água residuária durante o projeto de pesquisa.

Tabela 4.3 – Valores de alguns parâmetros da água residuária após realização das coletas na fábrica.

Parâmetros	Valores					
	Data da Coleta	08/out	21/set	25/fev	18/mar	04/abr
DQO (mg.L ⁻¹)		2850	10500	4400	9900	7450
pH		10,4	4,2	8,5	4,5	5,4
NTK (mg.L ⁻¹)		53	84	66	78	73
N-amoniaco (mg.L ⁻¹)		3,9	5,2	5,1	4,7	5,0
SST (mg.L ⁻¹)		1630	2900	1940	3000	2460
SSV (mg.L ⁻¹)		1050	2380	1165	2365	1925
SSF (mg.L ⁻¹)		580	520	775	635	535
Nitrato (mg.L ⁻¹)		1	0,2	0	0,4	0,7
Fosfato (mg.L ⁻¹)		30	43	12	54	72

Tabela 4.4 – Valores mínimos e máximos de alguns parâmetros da água residuária observados durante operação dos reatores.

Parâmetros	Valores
DQO (mg.L ⁻¹)	2000 - 10500
pH	4,2 - 10,5
NTK (mg.L ⁻¹)	40 - 85
N-amoniaco (mg.L ⁻¹)	2,5 - 6,5
SST (mg.L ⁻¹)	1500 - 3000
SSV (mg.L ⁻¹)	1000 - 2000
SSF (mg.L ⁻¹)	80 - 300
Nitrato (mg.L ⁻¹)	0 - 1
Fosfato (mg.L ⁻¹)	10 - 100

Muitos autores relataram a dificuldade em se realizar o tratamento da água residuária de cervejaria devido à grande variação em seus parâmetros físico-químicos (CRONIN & LO, 1996; PARAWIRA *et al.*, 2005). Além disso, Cronin & Lo (1996) relataram que após poucas horas da geração do efluente nas cervejarias, o pH tende a abaixar rapidamente devido a acidificação causada pela hidrólise e digestão anaeróbia dos carboidratos presentes em alta concentração no efluente.

A mesma situação foi verificada na água residuária de estudo. A Figura 4.5 apresenta a variação da concentração de carboidratos da água residuária após uma coleta na fábrica e armazenamento sob 4°C.

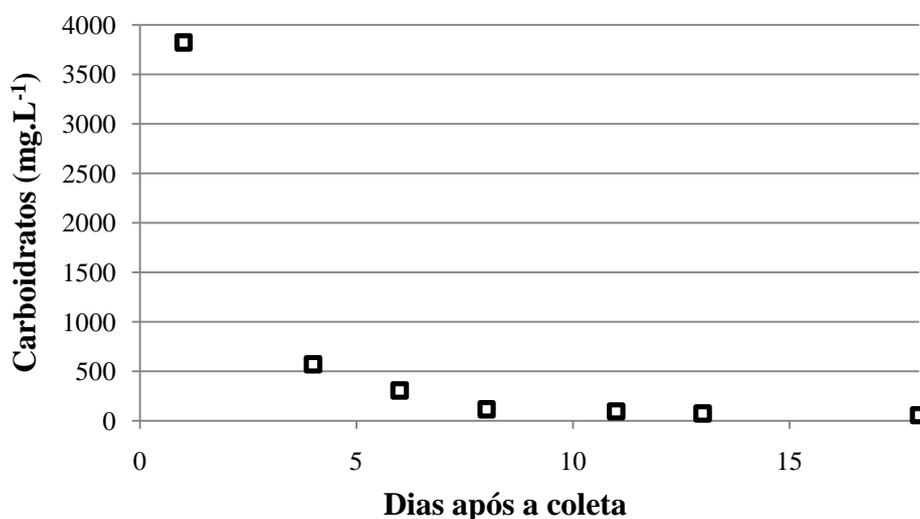


Figura 4.5 – Variação temporal da concentração de carboidratos totais na água residuária após coleta na fábrica e armazenamento sob 4°C.

A coleta do efluente industrial foi realizada conforme demanda no tanque de equalização da fábrica, sendo posteriormente conservado sob refrigeração de até 4°C em tanque de 2 m³ agitado mecanicamente (Figura 4.6). Para ajustar o pH no tanque de estoque, adicionou-se hidróxido de sódio até que o pH se mantivesse entre 6,8 e 7,5 e, em seguida, adicionou-se bicarbonato de sódio para se evitar a acidificação da água residuária. Além disso, visando atender as necessidades básicas da digestão anaeróbia, manteve-se a relação DQO:N em 100:1 através da complementação de nitrogênio na forma de uréia quando necessário.



Figura 4.6 – Fotos ilustrativas do tanque de armazenamento da água residuária.

4.5. Métodos Analíticos

Amostras do afluente e efluente dos reatores foram coletadas três vezes por semana, sendo analisados os parâmetros descritos na Tabela 4.5, os quais foram realizados segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, (1998).

Tabela 4.5 - Variáveis e métodos utilizados para análise do desempenho dos reatores

Variáveis Analisadas	Método Analítico
Temperatura (°C)	Termométrico
pH	Potenciométrico
DQO bruta	Espectrofotométrico
DQO filtrada*	Espectrofotométrico
Carboidratos	Espectrofotométrico
Álcoois	Cromatográfico Líquido
Ácidos Voláteis	Cromatográfico Líquido

(*) Amostra filtrada em membrana com porosidade de 1,2 um.

Para as amostras de biogás do reator, foram realizadas análises de composição por cromatografia gasosa, identificando as concentrações de metano, hidrogênio e dióxido de carbono presentes no biogás. A vazão de biogás produzido foi contabilizada pelo instrumento *Milligas Counter* da *Ritter* ®.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Remoção de Matéria Orgânica

O monitoramento da matéria orgânica foi realizado através da medição da Demanda Química de Oxigênio (DQO) bruta e filtrada da água residuária e do efluente dos reatores.

Foram aplicados diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) e cargas orgânicas volumétricas (COV) ao longo da operação, acompanhando-se a variação real da DQO da água residuária estudada. O perfil da DQO bruta afluente e efluente aos reatores em cada fase de operação é apresentado na Figura 5.1.

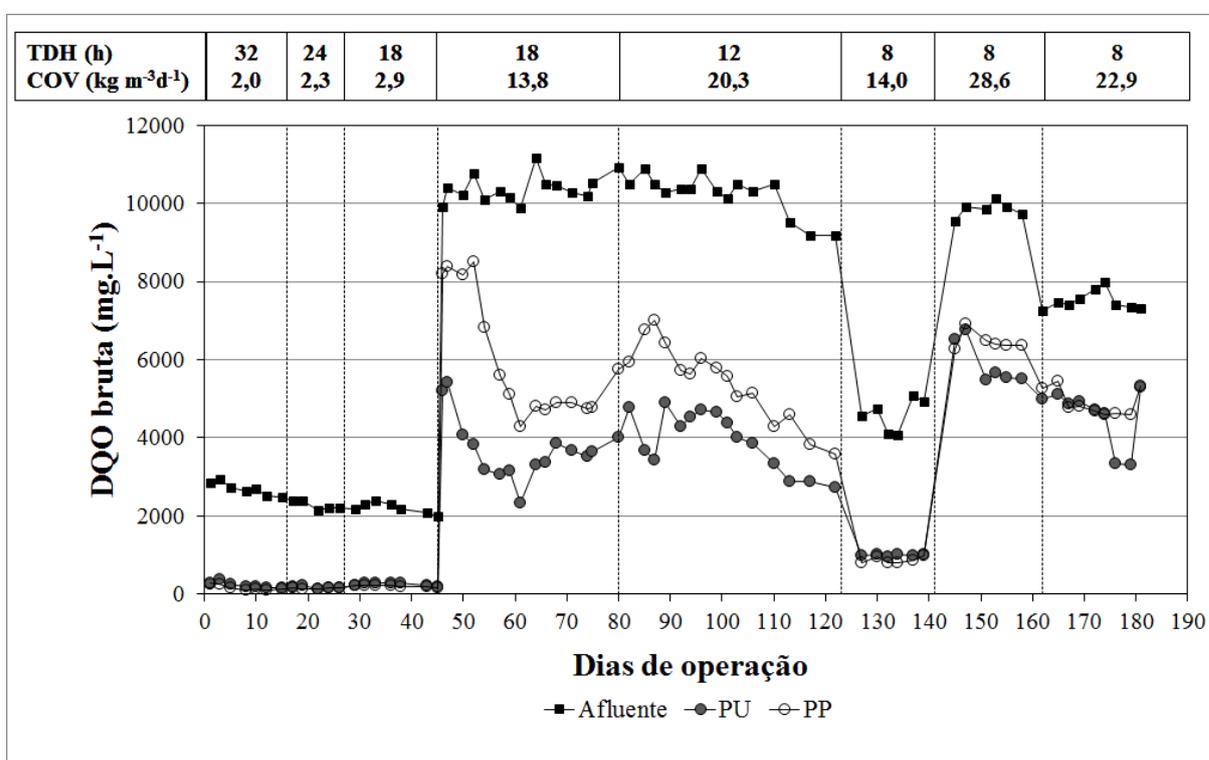


Figura 5.1– Perfil de DQO afluente e efluente aos reatores ao longo da operação.

Conforme discutido no item 4.4, observa-se na Figura 5.1 a grande variação de matéria orgânica que o efluente industrial sofreu durante toda a operação dos reatores. Verificou-se que a variação da COV aplicada teve grande impacto na eficiência de remoção de DQO, como pode ser evidenciado na Tabela 5.1 e no gráfico da Figura 5.2.

Tabela 5.1 - Eficiência de remoção de DQO (%) para diferentes COV e TDH aplicados

TDH (horas)	32	24	18	18	12	8	8	8
COV (kgDQO m⁻³ d⁻¹)	2,0 ± 0,1	2,3 ± 0,1	2,9 ± 0,2	13,8 ± 0,5	20,3 ± 1,3	14 ± 1,1	29,8 ± 0,6	22,7 ± 0,7
Reator PU	93,12 ± 1,26	92,78 ± 1,03	88,90 ± 1,17	66,83 ± 4,24	62,20 ± 6,22	78,31 ± 2,05	39,87 ± 6,33	40,51 ± 9,78
Reator PP	95,50 ± 0,70	93,75 ± 0,87	90,75 ± 0,57	52,51 ± 3,85	50,58 ± 6,39	81,02 ± 1,34	34,25 ± 2,23	38,33 ± 2,57

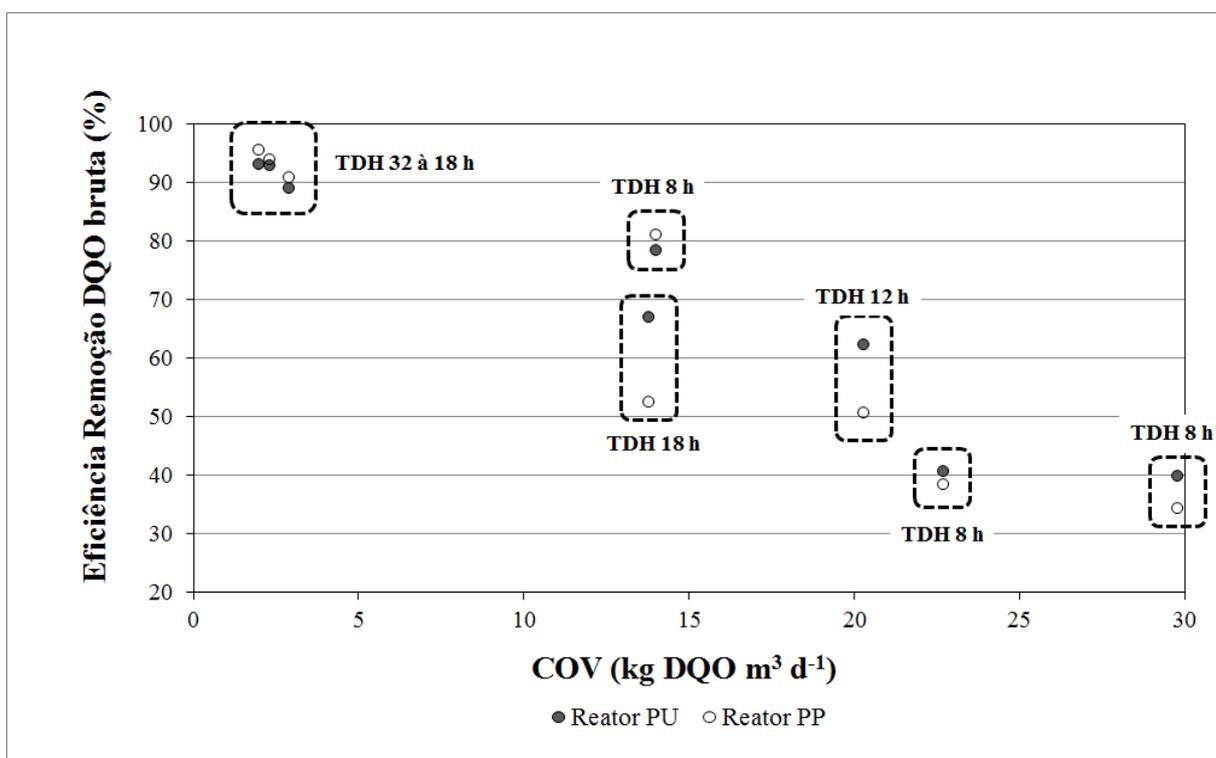


Figura 5.2– Eficiência de remoção de DQO em função da carga orgânica volumétrica aplicada.

Para cargas orgânicas volumétricas baixas, entre 2,0 a 2,9 kg DQO m⁻³ d⁻¹, ambos os reatores apresentaram alta eficiência na remoção de matéria orgânica, com valores médios acima de 90% de remoção de DQO bruta. Embora a diferença na eficiência de remoção de matéria orgânica tenha sido pequena entre os dois reatores, observa-se que para esta condição de baixa COV aplicada, o Reator PP apresentou um melhor desempenho, removendo em média 1% a mais de matéria orgânica em relação ao Reator PU.

Analisando-se os reatores para o TDH de 18 h, verificou-se que com o aumento da carga orgânica da água residuária e consequente aumento da COV aplicada de $2,9 \pm 0,2$ para $13,8 \pm 0,5$ kg DQO $m^{-3} d^{-1}$, o desempenho dos reatores foi afetado e houve um decréscimo na eficiência de remoção de matéria orgânica, com $66,83 \pm 4,24$ % de remoção no Reator PU e $52,51 \pm 3,85$ % de remoção no Reator PP.

Com a transição do TDH de 18 h para 12h e consequente COV de 20,3 kg DQO $m^{-3} d^{-1}$, a eficiência de ambos os reatores continuou a diminuir, com uma remoção média de DQO de $62,20 \pm 6,22$ % e $50,58 \pm 6,39$ para o Reator PU e PP, respectivamente. Cargas orgânicas volumétricas acima de 20,3 kg DQO $m^{-3} d^{-1}$ sobrecarregaram os reatores, afetando diretamente a eficiência dos mesmos.

Considerando-se a COV de 14 kg DQO $m^{-3} d^{-1}$, a operação com TDH de 8 h apresentou melhor desempenho na remoção de DQO do que com TDH de 18 h, apresentando eficiências de $78,31 \pm 2,05$ % e $81,02 \pm 1,34$ % para o reator PU e PP, respectivamente. Este fenômeno pode estar relacionado ao aumento da velocidade ascensional no leito do reator, o que melhorou o contato entre o biofilme e o substrato, diminuindo a resistência à transferência de massa entre o meio líquido e o biofilme (ZAIAT, 2003).

Observou-se que, para cargas orgânicas volumétricas relativamente baixas, o reator PP apresentou melhores eficiências de remoção de matéria orgânica do que o reator PU. Contudo, o reator PU apresentou um melhor desempenho em relação ao reator PP para altas cargas orgânicas volumétricas aplicadas. Essa relação pode ser observada na Figura 5.3, onde são apresentadas as curvas de tendência da eficiência de remoção de DQO de cada reator em função da COV aplicada para TDH de 8 h.

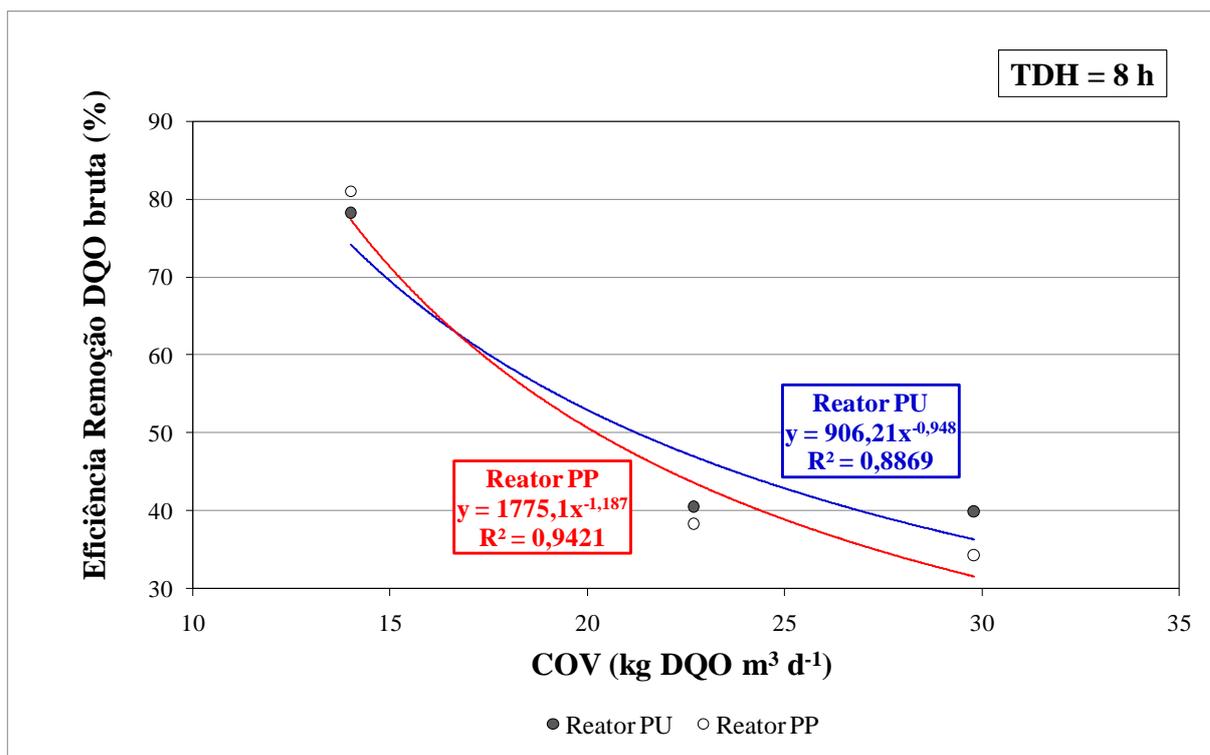


Figura 5.3 – Eficiência de remoção de DQO em função da COV para TDH de 8h.

A Tabela 5.2 apresenta a relação entre a COV aplicada e removida durante as diferentes condições de operação dos reatores.

Tabela 5.2 – Relação entre a COV aplicada e removida nos reatores.

TDH (horas)	32	24	18	18	12	8	8	8
COV aplicada (kg DQO m ⁻³ d ⁻¹)	2,0 ± 0,1	2,3 ± 0,1	2,9 ± 0,2	13,8 ± 0,5	20,3 ± 1,3	14 ± 1,1	29,8 ± 0,6	22,7 ± 0,7
COV rem. (ReatorPU) (kg DQO m ⁻³ d ⁻¹)	1,8 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,6 ± 0,1	8,9 ± 1,1	12,7 ± 1,2	10,9 ± 1,3	11,9 ± 2,0	8,9 ± 2,3
COV rem. (ReatorPP) (kg DQO m ⁻³ d ⁻¹)	1,9 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,7 ± 0,2	5,9 ± 2,2	9,7 ± 1,4	11,2 ± 1,1	10,2 ± 0,7	7,9 ± 1,6

Verificou-se que houve remoções acima de 90 % da COV aplicada em ambos os reatores para a COV aplicada de até 2,9 kg DQO m⁻³ d⁻¹. Além disso, o Reator PU obteve remoção máxima de 12,7 ± 1,2 kg DQO m⁻³ d⁻¹ para o TDH de 12 h, enquanto que o Reator PP obteve remoção máxima para a condição com TDH de 8 h e COV aplicada de 14 ± 1,1 kg DQO m⁻³ d⁻¹, removendo em média 11,2 kg DQO m⁻³ d⁻¹. A

Figura 5.4 apresenta as curvas de tendência da COV removida em função da COV aplicada aos reatores.

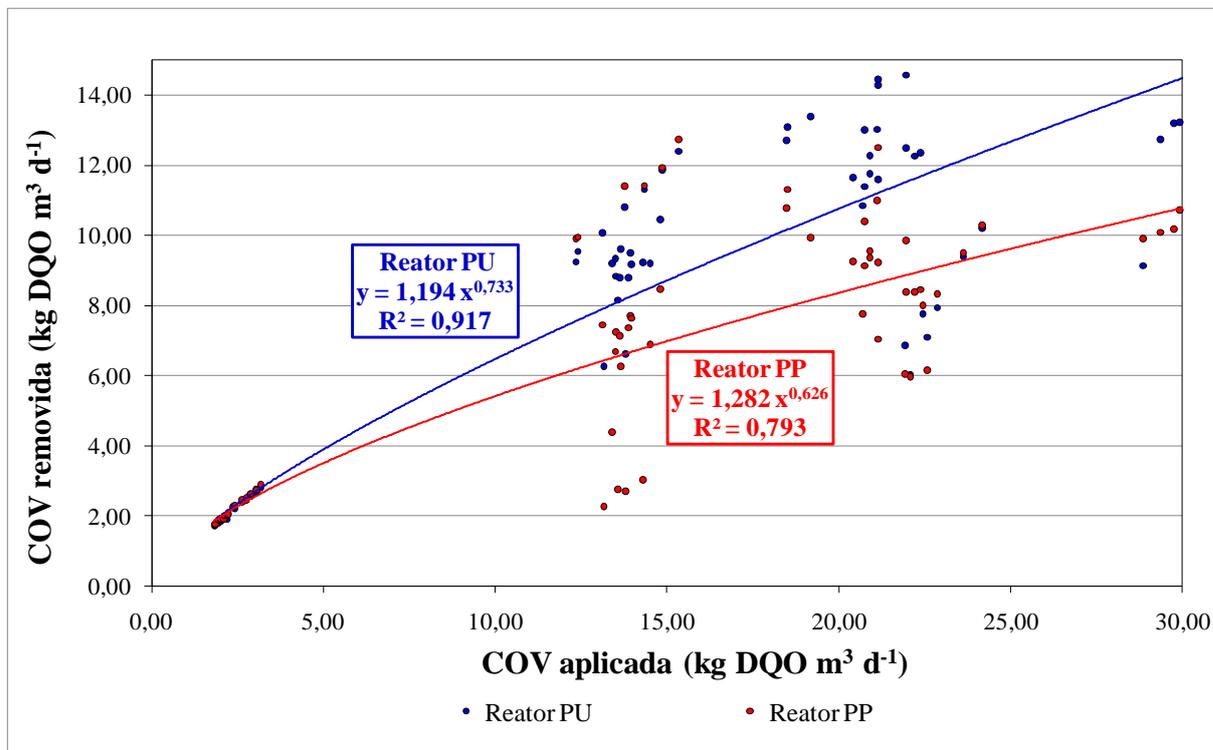


Figura 5.4 – Curvas de tendência da remoção de COV em função da COV aplicada.

As linhas de tendência mostram que para baixas COV aplicadas, os reatores tiveram um comportamento parecido em relação à remoção de COV. Entretanto, com o aumento da carga orgânica aplicada, o Reator PU mostrou uma melhor adaptação e obteve melhor desempenho na remoção de COV. Essa verificação demonstra que, para COV aplicadas relativamente altas, as matrizes de poliuretano apresentaram uma melhor eficácia como material suporte que as matrizes de polipropileno.

5.2. Produção de Biogás

A Figura 5.5 apresenta o perfil de produção de biogás ao longo da operação dos reatores. A composição do biogás foi predominantemente de CH₄ e CO₂ para os dois reatores em todas as fases operacionais. Os valores médios da fração de metano no biogás são apresentados na Tabela 5.3.

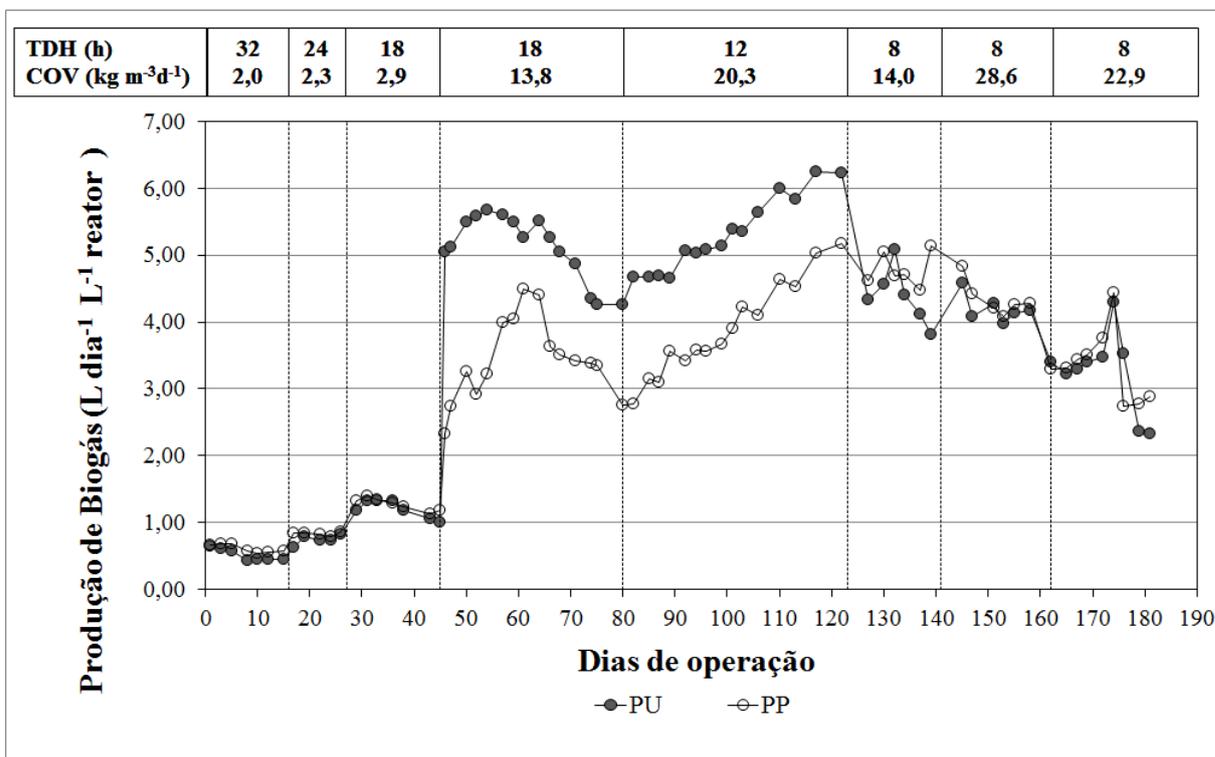


Figura 5.5 – Perfil de produção de biogás dos reatores ao longo da operação.

Tabela 5.3 - Fração de metano (%) no biogás para diferentes COV e TDH aplicados.

TDH (horas)	32	24	18	18	12	8	8	8
COV (kgDQO m⁻³ d⁻¹)	2,0 ± 0,1	2,3 ± 0,1	2,9 ± 0,2	13,8 ± 0,5	20,3 ± 1,3	14 ± 1,1	29,8 ± 0,6	22,7 ± 0,7
Reator PU	87,8 ± 1,8	86,3 ± 2,7	90,7 ± 0,7	87,7 ± 2,1	88,3 ± 3,0	80,1 ± 2,1	69,6 ± 6,8	78,1 ± 2,2
Reator PP	87,6 ± 1,2	88,1 ± 1,9	89,7 ± 1,6	86,8 ± 2,8	90,2 ± 0,9	80,0 ± 1,4	68,0 ± 6,1	76,4 ± 1,5

Observa-se que a maior produção volumétrica de biogás ocorreu entre o 40º e o 130º dia de operação dos reatores, no qual o reator PU obteve produção máxima de $5,31 \pm 0,56$ L dia⁻¹ por litro de reator para o TDH de 12 h e COV de $20,3 \pm 1,3$ kg DQO m⁻³ d⁻¹. Já o reator PP obteve produção máxima no TDH de 8 h e COV de $14 \pm 1,1$ kg DQO m⁻³ d⁻¹, gerando em média $4,78 \pm 0,26$ L dia⁻¹ por litro de reator. Vale ressaltar que, conforme verificado no item 5.1, as maiores produções volumétricas de biogás ocorreram nas condições em que houve maior remoção de COV.

Durante todo o período de operação, não foi possível observar diferenças significativas de produção de biogás entre os reatores, com exceção para as COV de $13,8$ kg DQO m⁻³ d⁻¹ e $20,3$ kg DQO m⁻³ d⁻¹, na qual o reator PU apresentou maior geração de biogás durante as duas condições, o que está diretamente relacionado com seu melhor desempenho na remoção de matéria orgânica nessas fases.

Em relação à fração de metano no biogás, obteve-se concentrações elevadas do início da operação até o TDH de 12 h, com a composição de metano no biogás variando-se entre 85 e 90%. Operando-se os reatores com TDH de 8 h, a fração de metano foi de aproximadamente 80 % em ambos os reatores para a COV de 14 kg DQO m⁻³ d⁻¹. Para cargas orgânicas maiores, verificou-se um aumento de CO₂ na composição do biogás, o que demonstra que a atividade metanogênica foi afetada pela alta carga orgânica aplicada.

O gráfico da Figura 5.6 apresenta o rendimento da produção de metano durante todo o período de operação dos reatores.

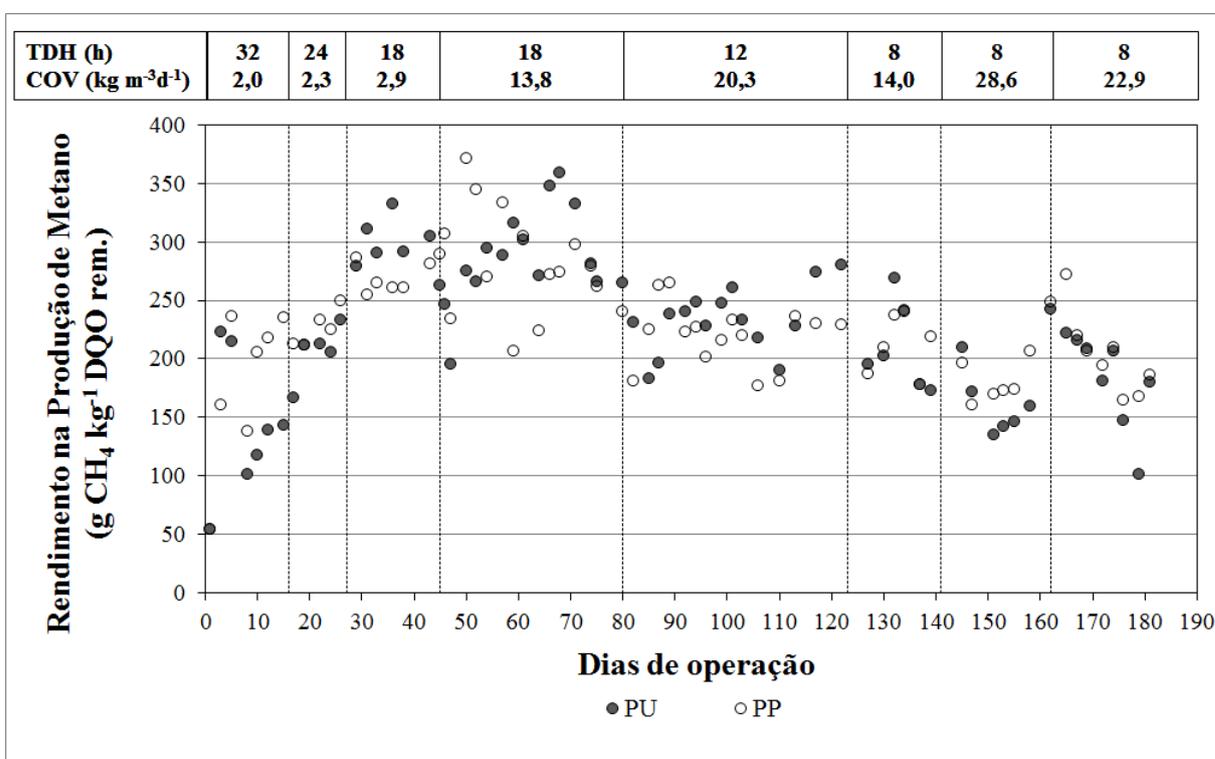


Figura 5.6 – Perfil de rendimento da produção de metano ao longo da operação.

Nota-se que houve um bom rendimento na geração do gás metano durante todo o período considerado. Contudo, foi no TDH de 18 h que obteve-se as maiores relações CH₄/DQO_{removida}, com rendimento médio de 296 ± 23 mg CH₄ g⁻¹DQO_{rem} no reator PU para COV de 2,9 kg DQO m⁻³ d⁻¹. Já o reator PP obteve rendimento máximo para a COV de 13,8 kg DQO m⁻³ d⁻¹, com um valor médio de 281 ± 46 mg CH₄ g⁻¹DQO_{rem}.

5.3. Monitoramento do pH e Ácidos Orgânicos

A concentração de ácidos orgânicos no afluente dos reatores apresentou grande variação ao longo da operação devido às características da água residuária coletada em cada período. A Figura 5.7 apresenta o perfil temporal da concentração de ácidos orgânicos totais afluentes e efluentes aos reatores.

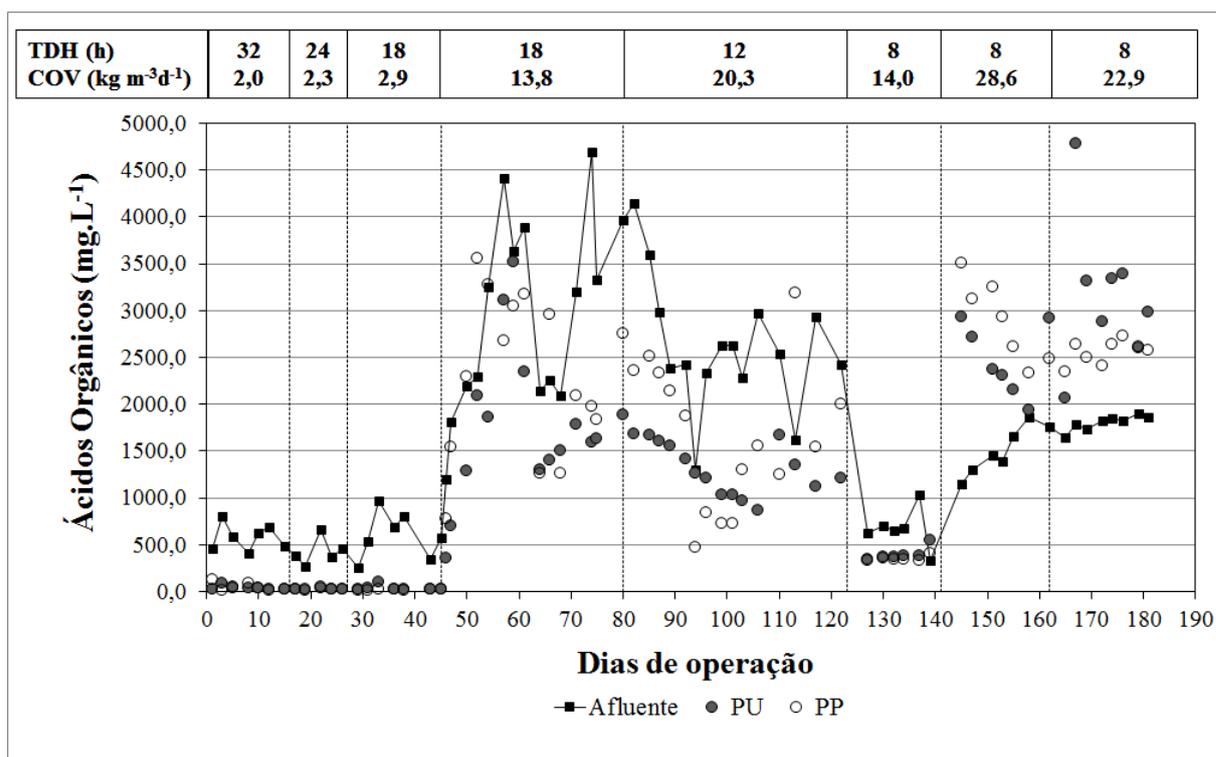


Figura 5.7 – Perfil de ácidos orgânicos totais ao longo da operação dos reatores.

Independentemente das variações afluente, observa-se que para os períodos com COV aplicada abaixo de 20,3 kg DQO m⁻³d⁻¹, em ambos os reatores houve consumo de ácidos orgânicos, evidenciando a predominância da atividade metanogênica. Contudo, para as condições de COV aplicada de 22,9 kg DQO m⁻³ d⁻¹ e 28,6 kg DQO m⁻³ d⁻¹ houve aumento da concentração de ácidos orgânicos no efluente dos reatores, principalmente dos ácidos acético (Figura 5.8), butírico (Figura 5.9) e capróico (Figura 5.11), evidenciando a predominância do processo acidogênico nestas fases operacionais.

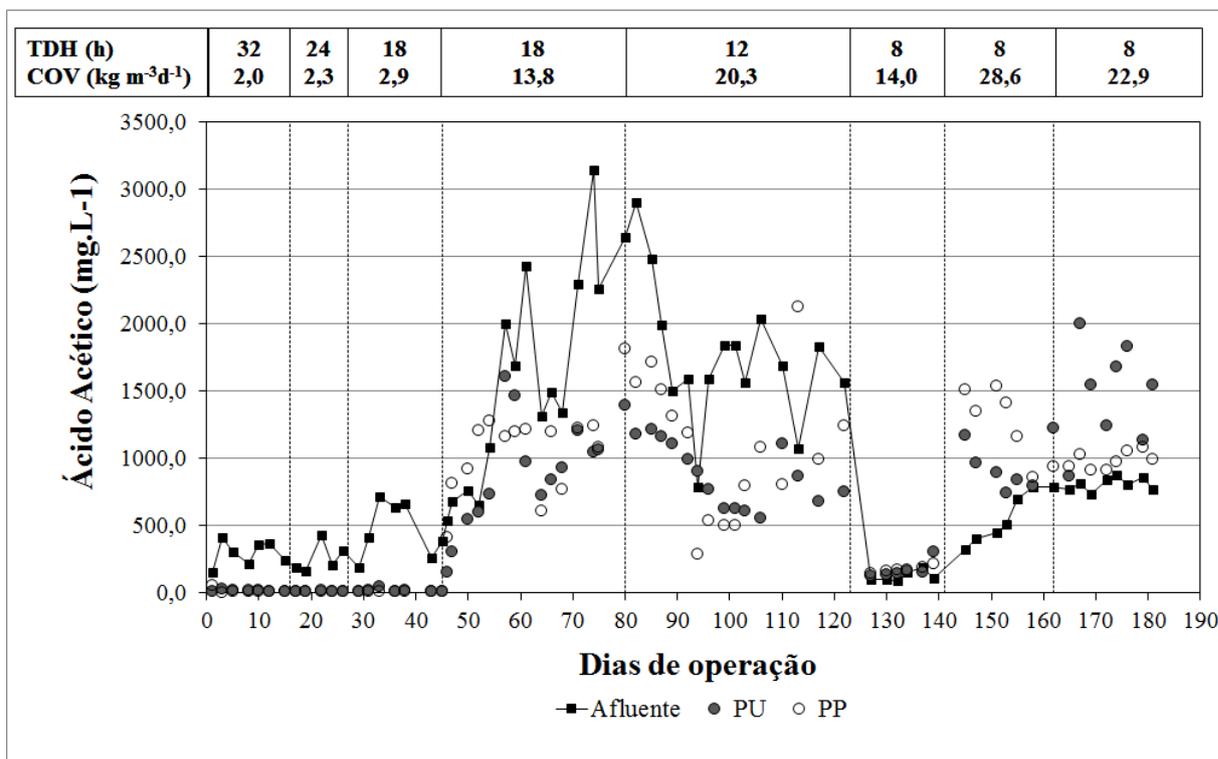


Figura 5.8 – Variação temporal da concentração de ácido acético no afluente e efluente dos reatores.

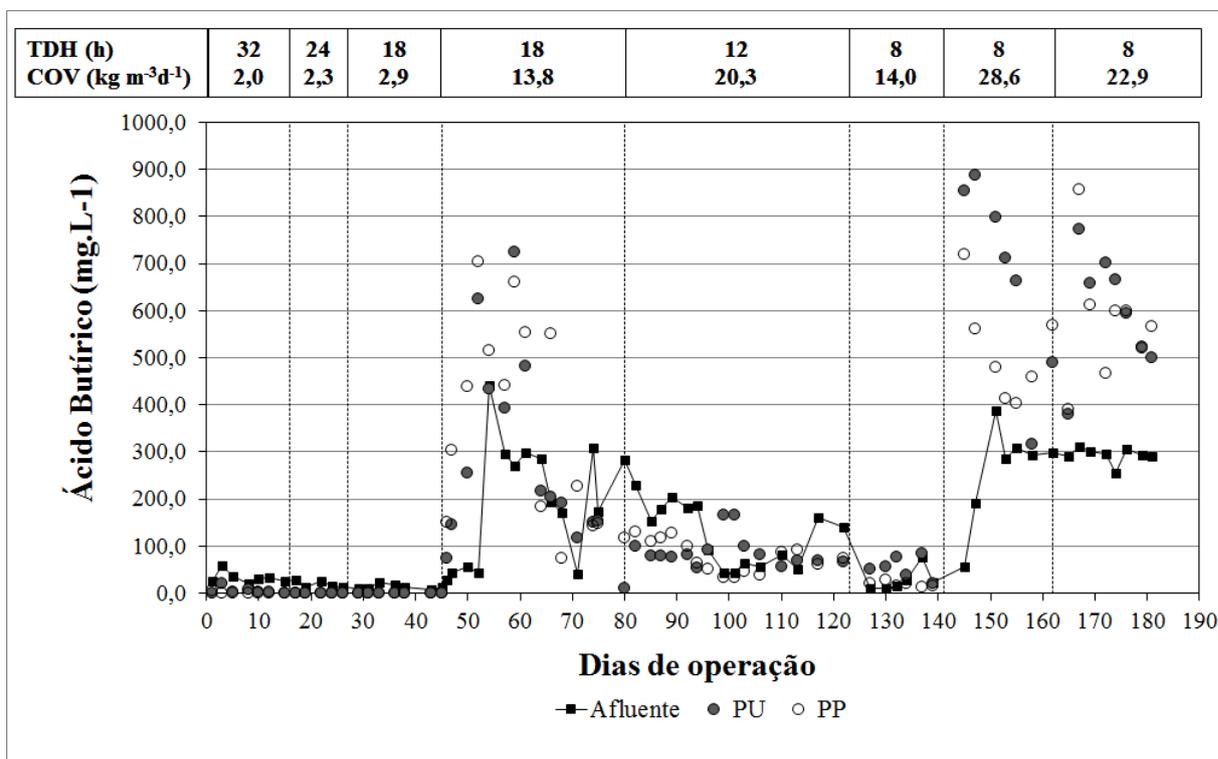


Figura 5.9 – Variação temporal da concentração de ácido butírico no afluente e efluente dos reatores.

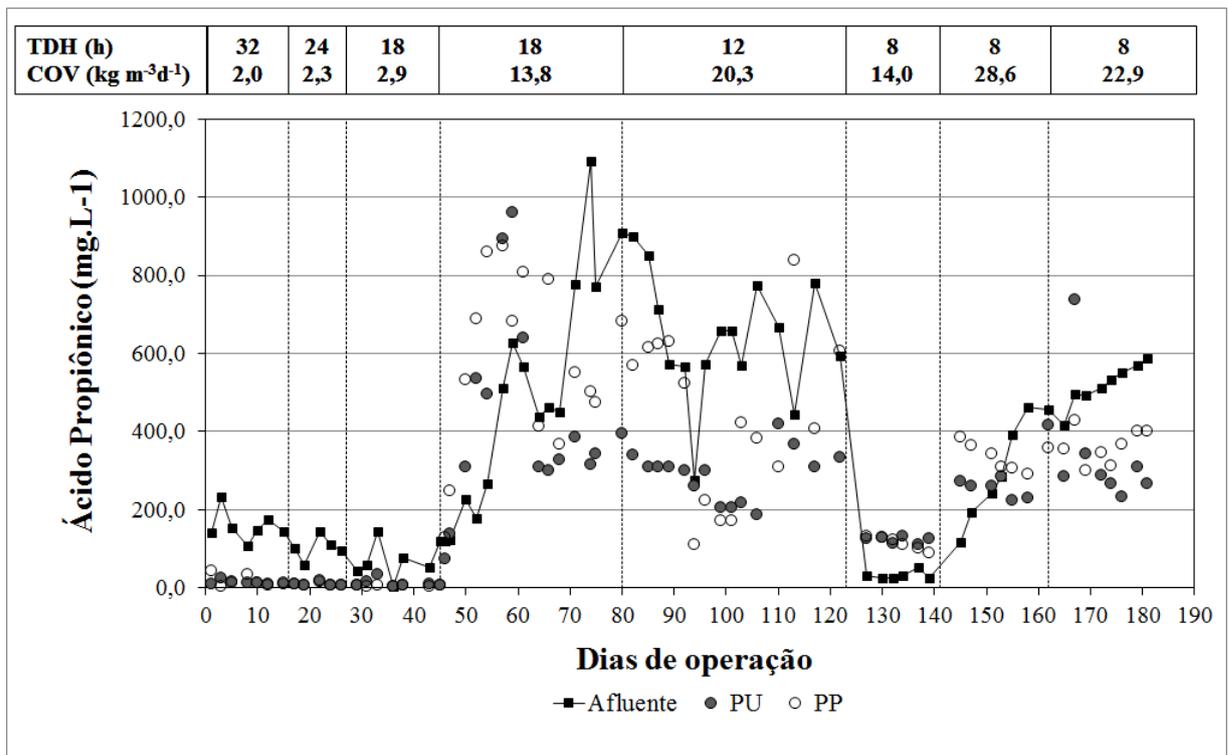


Figura 5.10 – Variação temporal da concentração de ácido propiônico no afluente e efluente dos reatores.

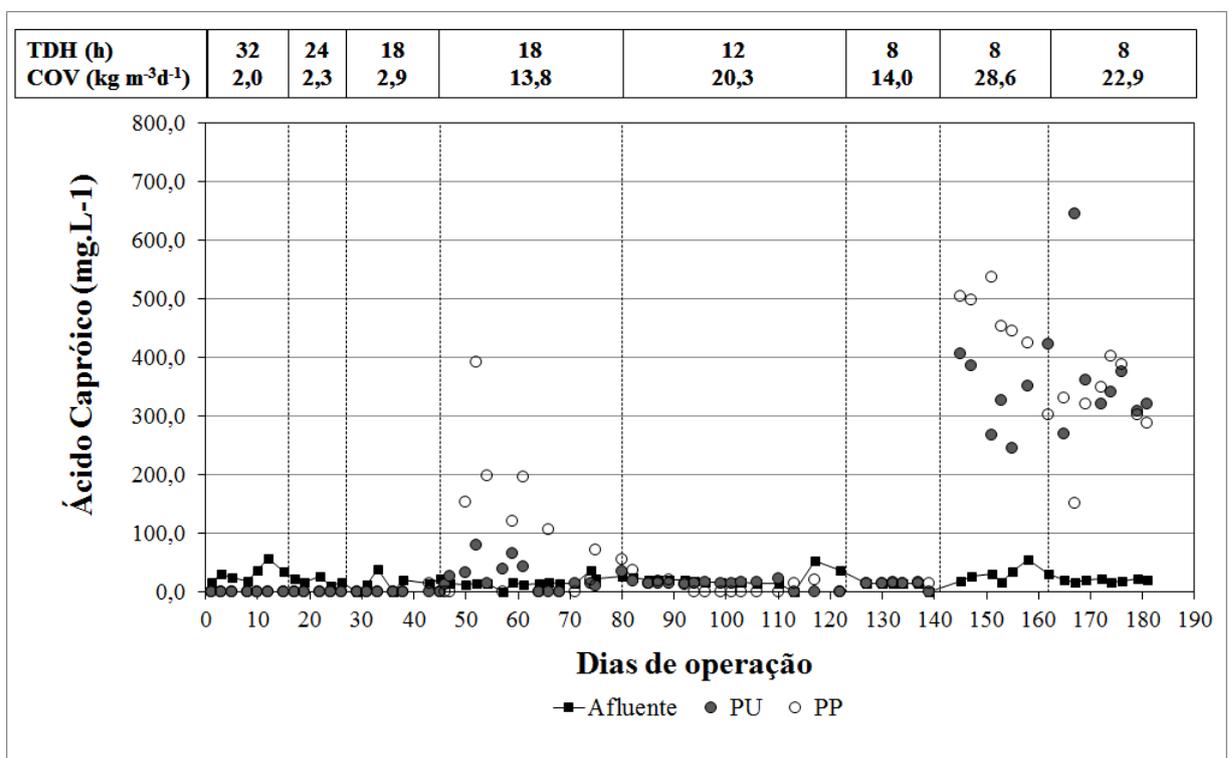


Figura 5.11 – Variação temporal da concentração de ácido capróico no afluente e efluente dos reatores.

Observou-se que valores de COV aplicada acima de $20,3 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ sobrecarregaram os reatores e a atividade metanogênica foi severamente afetada pela produção excessiva de ácidos orgânicos e acidificação do efluente (Figura 5.12), reduzindo consideravelmente a eficiência de remoção de matéria orgânica dos mesmos (Figura 5.2).

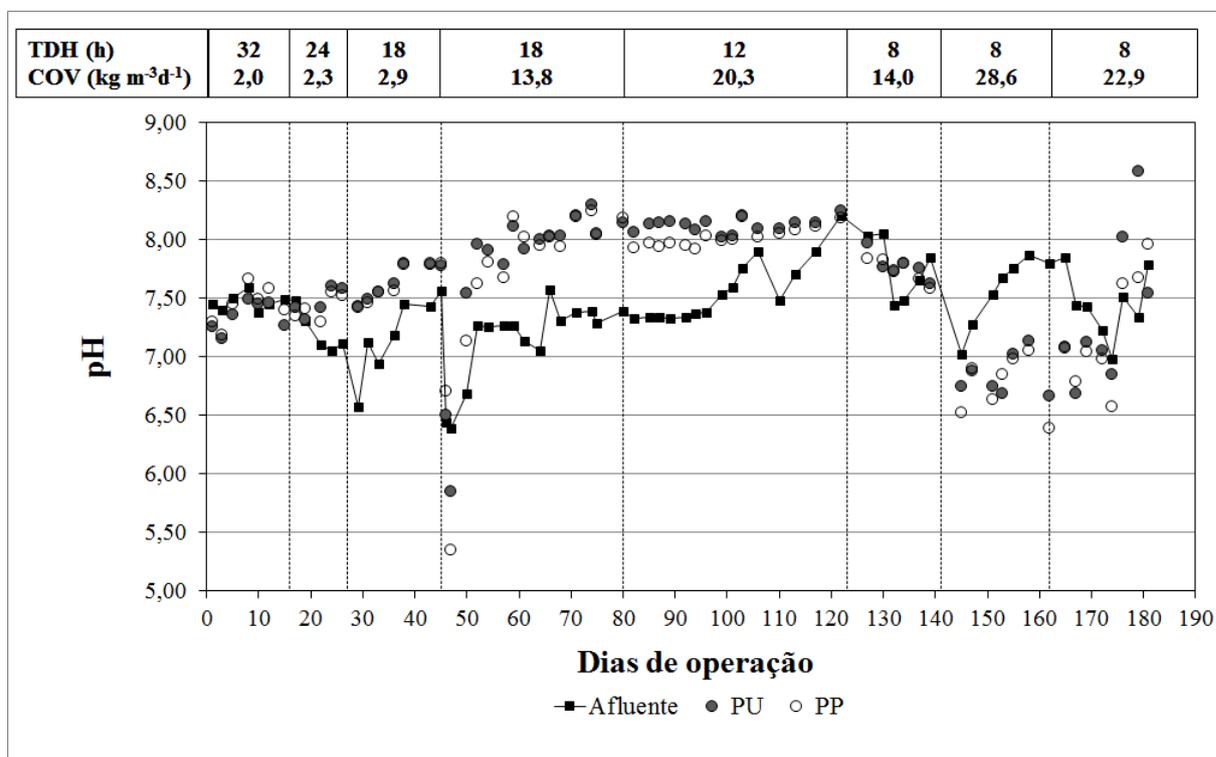


Figura 5.12 – Perfil do pH ao longo da operação dos reatores.

5.4. Biomassa Suspensa e Aderida

Com o objetivo de quantificar a biomassa fixa e em suspensão no leito dos reatores, análises de sólidos voláteis foram realizadas ao final da operação. Verificou-se a concentração de sólidos voláteis suspensos no meio líquido e aderidos aos materiais suportes, e através do volume líquido dos reatores e da quantidade de material suporte em cada reator, estabeleceu-se uma relação entre a massa de biomassa suspensa e aderida dentro de cada reator. A Tabela 5.4 apresenta os valores obtidos.

Tabela 5.4 – Relação entre biomassa suspensa e aderida dentro dos reatores.

Reator	Biomassa suspensa		Biomassa aderida	
	Massa (g)	Porcentagem (%)	Massa (g)	Porcentagem (%)
PU	26,5 ± 1,4	40,5	38,9 ± 10,6	59,5
PP	36,5 ± 6,6	46,3	42,4 ± 14,7	53,7

Verificou-se que, além do Reator PP apresentar uma maior massa de biomassa em seu interior, $78,9 \pm 21,3$ g, também houve maior massa de biomassa aderida em seus materiais suportes. Entretanto, a maior porcentagem de adesão de biomassa foi verificada nas espumas do Reator PU, com 59,5 % da biomassa aderida.

Observou-se que apesar da maior fração de biomassa estar aderida aos materiais suportes, uma grande massa encontrava-se suspensa no leito. Pode-se inferir que essa grande quantidade de biomassa suspensa ao final da operação se deve a não realização de descarte de biomassa do reator durante toda a operação. O alto teor de sólidos e carga orgânica aplicados na fase final da operação podem ter contribuído, também, para esse acúmulo de biomassa suspensa.

5.5. Considerações Finais

De maneira geral, ambos os reatores apresentaram resultados promissores para o tratamento de efluente industrial de cervejaria. Mesmo com tempo de detenção hidráulica considerado baixo para as cargas aplicadas (8 h), foi possível atingir boa eficiência de remoção de DQO para cargas orgânicas volumétricas aplicadas abaixo de $14,0 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, com valor médio de aproximadamente 80%.

Comparando-se com resultados de trabalhos publicados nos últimos anos sobre tratamento de efluente de cervejaria por reatores anaeróbios (Tabela 3.3), verificou-se que os reatores de leito fixo apresentaram melhor desempenho para cargas aplicadas muito maiores e tempos de detenção hidráulica menores, podendo originar em sistemas de tratamento muito mais compactos.

6. CONCLUSÕES

Como conclusões do trabalho, pode-se destacar:

- Os reatores apresentaram um excelente desempenho para cargas aplicadas abaixo de $14,0 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, apresentando eficiência de remoção de matéria orgânica e rendimento de produção de metano acima de 80 % e $200 \text{ g CH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \text{DQO}_{\text{rem}}$, respectivamente.
- Para TDH de 8 h e COV de $14,0 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, foi possível atingir boa eficiência de remoção de DQO com valor médio de aproximadamente 80% para ambos os reatores.
- Os reatores apresentaram desempenho parecido quando submetidos à COV aplicadas relativamente baixas. No entanto, para COV aplicadas maiores, o reator PU apresentou melhores eficiências de remoção de matéria orgânica e produção de biogás que o reator PP, demonstrando que as matrizes de poliuretano apresentaram uma melhor eficácia como material suporte que as matrizes de polipropileno para altas cargas orgânicas aplicadas.
- Valores de COV aplicada acima de $20,3 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ sobrecarregaram os reatores e a atividade metanogênica foi severamente afetada pela produção excessiva de ácidos orgânicos e acidificação do efluente, reduzindo consideravelmente a eficiência de remoção de matéria orgânica dos mesmos;
- Em ambos os reatores a fração de metano no biogás manteve-se acima de 80 % para todo o período com COV aplicada abaixo de $20,3 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Acima desse valor houve diminuição da concentração de metano e aumento de gás carbônico na composição do biogás.
- Em síntese, pode-se afirmar que os reatores anaeróbios de leito fixo estudados apresentaram excelente desempenho quando comparado com outros trabalhos publicados sobre tratamento de efluente de cervejaria por reatores anaeróbios, o que pode tornar o sistema tratamento dessa água residuária muito mais compacto e viável economicamente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN Y.; MIN K.; SPEECE R.E. (2001) Pre-acidification in anaerobic sludge bed process treating brewery wastewater. *Wat. Res.* Vol. 35, No. 18, pp. 4267–4276.

ALVARADO-LASSMAN A.; RUSTRIÁN E.; GARCÍA-ALVARADO M.A.; RODRÍGUEZ-JIMÉNEZ G.C.; HOUBRON E. (2008) Brewery wastewater treatment using anaerobic inverse fluidized bed reactors, *Bioresource Technology*, 99: 3009-301.

ARAUJO JR., M.M. (2006) Reator combinado anaeróbio-aeróbio de leito fixo para remoção de matéria orgânica e nitrogênio de água residuária de indústria produtora de lisina. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CETESB. (2005) Cervejas e Refrigerantes. Série P + L. São Paulo.

CHEN Y.; CHENG J. J.; CREAMER K. S. (2008) Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 4044-4064.

CHERNICHARO, C. A. L. (1997) Reatores anaeróbios. 5ª ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, V.5. p.245.

CRONIN C.; LO K. V. (1998) Anaerobic treatment of brewery wastewater using UASB reactors seeded with activated sludge. *Bioresource Technology* 64: 33-381.

DRIESSEN W.; VEREIJKEN T. (2003) Recent developments in biological treatment of brewery effluente. The institute and Guild of Brewing Convention, Livingstone, Zambia.

ENVIRONMENT CANADA. (1997) Technical pollution prevention guide for brewery and winery operations in the Lower Frasier Basin. Environment Canada. Vancouver, 101p.

FORESTI E.; FLORÊNCIO L.; VAN HAANDEL A.; ZAIAT M.; CAVALCANTI P.F.F. (1999) Fundamentos do Tratamento Anaeróbio. In: Campos, J.R. (Coord.).

Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo. Rio de Janeiro: ABES, p.29- 52.

HARPER S.R.; POHLAND, F.G. (1986) Recent developments in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, 28: 585-602.

IPEAIYEDA A. R.; ONIANWA P. C. (2009) Impact of brewery effluent on water quality of the Olosun river in Ibadan, Nigeria. *Chemistry and Ecology*. Vol. 25, No. 3, 189–204.

LETTINGA, G. (1995) Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie Leeuwenhoek* 67, 3–28.

METCALF, E.; EDDY, M. (2003) *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4^a ed. New York: McGraw-Hill, p.1.820.

MOSEY F.E. (1983) Mathematical Modelling of the Anaerobic Digestion Process: Regulatory Mechanisms for the Formation of Short-Chain Volatile Acids from Glucose. *Water Science & Technology*, Vol. 15 No 8-9 pp 209–232.

ÖKTEM Y.; TÜFEKÇI N. (2006) Treatment of brewery wastewater by pilot scale upflow anaerobic sludge blanket reactor in mesophilic temperature. *Journal of Scientific & Industrial Research*. Vol. 65, pp. 248 – 251.

PARAWIRA W.; KUDITA I.; NYANDOROH M.G.; ZVAUYA R. (2005) A study of industrial anaerobic treatment of opaque beer brewery wastewater in a tropical climate using a full-scale UASB reactor seeded with activated sludge. *Process Biochemistry* 40, pp 593–599.

SIMATE G.S.; CLUETT J.; IYUKE S.E.; MUSAPATIKA E.T.; NDLOVU S.; WALUBITA L.F.; ALVAREZ A.E. (2011) The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art, *Desalination*, 273: 235- 247.

SPEECE, R.E. (1996) *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Nashville, TN: Archae Press.

THIELE, J.H.; CHARTRAIN, M.; ZEIKUS J.G. (1988) Control of interspecies electron flow during anaerobic digestion. *Applied Environmental Microbiology*, 54: 10-19.

VARESCHE, M. B. A.; SAKAMOTO, I. K.; OLIVEIRA, L. L. (2013) *Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão*. Cap. 4. Comunidade Microbiana, 75 – 94.

XIANGWEN S.; DANGCONG P.; ZHAOHUA T.; XINGHUA J. (2008) Treatment of brewery wastewater using anaerobic sequencing batch reactor (ASBR). *Bioresource Technology* 99, 3182 – 3186.

YU H.; GU G. (1997) Biomethanation of brewery wastewater using anaerobic upflow blanket filter. *Journal of Cleaner Production* 4: 219-223.

ZAIAT, M. (2003) *Desenvolvimento e análise de biorreatores anaeróbios contendo células imobilizadas: Reator anaeróbio horizontal de leito fixo. Reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais*. (Livre Docência) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.