

II-331 – AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE REATORES ACIDOGÊNICOS POR MÉTODOS ANALÍTICOS E CROMATOGRÁFICOS

Ana Carolina de Oliveira Nobre ⁽¹⁾

Química pela Universidade Estadual do Ceará (UECE). Especialista em Educação Ambiental e Sustentabilidade (Instituto Prominas). Mestre em Recursos Naturais (UECE). Doutoranda em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

André Bezerra dos Santos ⁽²⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Especialista em Ecological Sanitation (Stockholm Environment Institute, Suécia). Mestre em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental (UFC). Doutor em Environmental Sciences (Wageningen University, Holanda).

Paulo Igor Milen Firmino ⁽³⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental (UFC). Doutor em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental (UFC).

Maria Zillene Franklin da Silva Oliveira ⁽⁴⁾

Técnica em Meio Ambiente pelo Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE). Graduada em Tecnologia em Saneamento Ambiental (IFCE).

Milena Maciel Holanda Coelho ⁽⁵⁾

Bolsista de iniciação científica voluntária no Laboratório de Saneamento Ambiental (LABOSAN, UFC). Graduada em Biotecnologia (UFC).

Endereço⁽¹⁾: Av. Mister Hull, s/n – Pici, Bloco 713, Centro de Tecnologia, Fortaleza, CE - CEP: 60451-970 - Brasil - Tel: +55 (85) 3366-9624 - e-mail: carolnobre1404@gmail.com

RESUMO

O presente trabalho tem como foco principal uma avaliação da perfilação de ácidos orgânicos produzidos em reatores anaeróbios acidogênicos tratando efluente sintético a base de glicose (Fase 1) e efluentes industriais da produção de biodiesel (glicerol residual) ou laticínio (Fase 2). Foram utilizados reatores do tipo UASB, e a supressão da metanogênese foi testada pelo acréscimo de uma solução de clorofórmio 0,05% no esgoto sintético da Fase 1 durante duas semanas consecutivas. O monitoramento do afluente e efluente foi realizado pelo uso de análises físico-químicas e cromatográficas. Foi possível a operação dos reatores acidogênicos nas condições operacionais testadas, com a produção inclusive de ácidos orgânicos de cadeia longa como o butírico, hexanoico (caproico) e heptanoico, a partir dos efluentes industriais glicerol residual e laticínios. Foi obtida uma boa supressão da metanogênese pelo acréscimo de uma solução de clorofórmio 0,05% no esgoto sintético da Fase 1 durante duas semanas consecutivas, se configurando como uma alternativa ao tradicional aquecimento do lodo antes da partida do reator. Contudo, deve-se avaliar se há a necessidade de novos pulsos deste inibidor, o tempo de dosagem contínua, assim como a frequência.

PALAVRAS-CHAVE: Ácidos Orgânicos, Acidogênese, Esgoto, Glicerol, Laticínio.

INTRODUÇÃO

Os reatores anaeróbios, em especial os de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB - *upflow anaerobic sludge blanket*), constituem um método atrativo de tratamento de águas residuárias devido às condições climáticas brasileiras e, de fato, o país assume posição de vanguarda no cenário mundial em relação à aceitação e disseminação de reatores anaeróbios. As vantagens de sua utilização incluem a estabilidade de monitoramento das condições operacionais, o fácil controle das etapas de crescimento microbiano e o baixo custo de implantação e operação. Nesse contexto, as etapas envolvidas na digestão anaeróbia envolvem dissolução de macromoléculas por bactérias hidrolíticas seguida da metabolização do substrato hidrolisado por alguns tipos de bactérias, entre as quais se destacam as acidogênicas, que produzem, a partir da fermentação, metabólitos simples, como ácidos orgânicos de cadeia curta – também denominados ácidos graxos voláteis (AGVs) – álcoois, ácido láctico e compostos inorgânicos, como CO₂, H₂, NH₃, H₂S, entre outros (AQUINO e CHERNICHARO, 2005).

Nesse sentido, os AGVs são ácidos carboxílicos com cadeia carbônica que varia de um a sete carbonos, de baixo peso molecular e de elevado caráter hidrofílico, correspondendo aos ácidos fórmico (C₁), acético (C₂), propiônico (C₃), butírico (C₄), valérico (C₅), caprótico (C₆) e heptanóico (C₇). No processo de fermentação acidogênica que ocorre no tratamento anaeróbio, os ácidos acético, propiônico e butírico são os mais importantes quantitativamente (CERQUEIRA *et al.*, 2011). Os AGVs são compostos orgânicos amplamente empregados na fabricação de uma vasta gama de produtos químicos, farmacêuticos e materiais ou são, ainda, utilizados como ácidos livres para, por exemplo, a conservação de alimentos para animais na indústria agrícola (BAUMANN e WESTERMANN, 2016), evidenciando-os como produtos de interesse comercial, sobretudo na indústria de alimentos, na qual funcionam como aditivos, agentes de processamento e conservantes.

Para produção de tais ácidos, uma alternativa econômica e ambientalmente viável é o uso de efluentes industriais que possam ser empregados no processo de fermentação acidogênica, como resíduos da indústria de laticínios, da produção de açúcar e de cerveja e subprodutos do biodiesel, como o glicerol. Assim, resíduos provenientes de indústrias teriam uma destinação correta, além de proporcionar a geração de compostos orgânicos usados em várias vertentes comerciais, conduzindo à elevação de potencial biotecnológico brasileiro nos âmbitos ambiental e industrial.

O presente trabalho tem como foco principal uma avaliação da perfilação de ácidos orgânicos produzidos em reatores anaeróbios acidogênicos tratando efluente sintético a base de glicose (Fase 1) e efluentes industriais da produção de biodiesel (glicerol residual) ou laticínio (Fase 2), a fim de maximizar a produção dos ácidos orgânicos de interesse comercial. Por fim, a supressão da metanogênese foi testada pelo acréscimo de uma solução de clorofórmio 0,05% no esgoto sintético da Fase 1 durante duas semanas consecutivas.

MATERIAIS E MÉTODOS

PARTIDA E OPERAÇÃO DO SISTEMA (FASE 1)

O experimento em fluxo contínuo foi conduzido no Laboratório de Saneamento (LABOSAN) do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) da Universidade Federal do Ceará (UFC), utilizando dois reatores anaeróbios de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB, *up-flow anaerobic sludge blanket*) acidogênicos, com volume útil de 3,3 L, feito a partir de tubos e conexões de PVC para esgoto (Figura 1). Os reatores tiveram as mesmas configurações e condições de operação, conforme ilustrado na Tabela 1.

Inicialmente, ambos os reatores foram inoculados com esgoto doméstico previamente filtrado, proveniente da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) Aracapé, Fortaleza, Ceará. No intuito de inibir a metanogênese, houve acréscimo de uma solução de clorofórmio 0,05% no esgoto sintético durante duas semanas consecutivas.

Os esgotos, sintético (Tabela 2) e real, afluentes aos reatores acidogênicos, foram mantidos sob refrigeração, durante todo o experimento, a uma temperatura de aproximadamente 5°C, a fim de evitar a proliferação de microrganismos e, portanto, sua degradação prematura. A alimentação do sistema foi realizada através de bomba peristáltica (*Minipuls 3*, Gilson, EUA) utilizando tubos flexíveis de Tygon® *Fuel and Lubricant (Cole-Parmer*, EUA), com vazões médias de aproximadamente 16 L/dia (TDH ~8h). As demais condições operacionais estão descritas na Tabela 1. O monitoramento do afluente e efluente foi realizado por análises físico-químicas e cromatográficas (Tabela 3).

O biogás gerado pelo reator era coletado e quantificado pelo método de deslocamento de líquido utilizando medidores de gás automáticos, e posteriormente caracterizado por cromatografia gasosa (CARNEIRO, 2012). A fração de biogás foi caracterizada em termos de ar (O₂ + N₂), e CH₄, por cromatografia gasosa com detecção por condutividade térmica (GC-TCD, *gas chromatography-thermal conductivity detection*) (GC-17A, Shimadzu Corporation, Japão). A amostra de biogás (1,0 mL) era injetada no modo *splitless*, e a separação cromatográfica era realizada em uma coluna Rt-QPLOT (polímero poroso de divinilbenzeno, 30 m, 0,53 mm D.I.) (Restek Corporation, EUA). As temperaturas do forno, do injetor e do detector eram 40, 50 e 200 °C, respectivamente. Hélio (White Martins, Brasil) era utilizado como gás de arraste em um fluxo de 0,7 mL·min⁻¹, e o tempo de corrida, 5 minutos.



Figura 1: Reatores tipo UASB1 e UASB2, respectivamente.

Tabela 1: Condições operacionais dos reatores UASB 1 e UASB 2.

| <i>CONDIÇÕES OPERACIONAIS</i> | <i>UASB 1</i> | <i>UASB 2</i> | <i>UNIDADE</i> |
|-------------------------------|---------------|---------------|---------------------------|
| TDH | 8 | 8 | H |
| Volume Útil | 3,30 | 3,30 | L |
| Volume Total | 3,80 | 3,80 | L |
| Vazão | 16 | 16 | L/dia |
| COV | 5,24 | 5,24 | kgDQO/m ³ .dia |
| DQO | 2000 | 2000 | mg O ₂ /L |

Tabela 2: Composição do esgoto sintético utilizada.

| <i>SOLUÇÃO</i> | <i>CONCENTRAÇÃO</i> | <i>UNIDADE</i> |
|----------------------|-----------------------|---------------------------|
| Glicose | 2000 | mgDQO.L ⁻¹ |
| Micronutrientes | 1 | mL.L ⁻¹ |
| Macronutrientes | 10 | mL.L ⁻¹ |
| Bicarbonato de Sódio | 0 – 2000 ppm (testes) | ppm (mg.L ⁻¹) |

A DQO, o pH e a alcalinidade foram determinadas de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 2005), os ácidos graxos voláteis (AGV) pelo método de Kapp (RIBAS, MORAES, FORESTI, 2007) e por cromatografia líquida, conforme metodologia proposta por De Sá et al. (2011). Para isso, utilizou-se um cromatógrafo líquido Shimadzu (20A Prominence) com detector por arranjo de diodo (SPD-M20A) (215 nm), três bombas (LC-20AT), forno (CTO-20A), degaseificador (DGU-20A3), coluna Hichrom5 C18 (25 cm x 4,6 mm D.I, 0,4 µm), com eluição isocrática (solução H₂SO₄ 0,005 mol/L previamente filtrada em membrana Milipore 0,45 µm), fluxo constante de 1,0 mL·min⁻¹, temperatura do forno mantida em 55 °C e o volume de injeção de 20 µL. O preparo da amostra ocorria por ajuste de pH em torno de 3,0 a 4,0, seguida de filtração do sobrenadante em membrana Milipore 0,45 µm.

O meio basal consistia de macronutrientes (Tabela 4) e 1 mL/L de elementos traço (micronutrientes) (Tabela 5) (DOS SANTOS, 2005b).

Tabela 3: Parâmetros físico-químicos, frequência e métodos de análise.

| <i>PARÂMETROS</i> | <i>FREQUÊNCIA</i> | <i>MÉTODO</i> | <i>REFERÊNCIA</i> |
|-------------------|-------------------|---------------|-------------------------------|
| DQO | 3 x por semana | 5220 C | APHA (2005) |
| Alcalinidade | 3 x por semana | 2320 B | APHA (2005) |
| Micropoluentes | 3 x por semana | Cromatografia | Vidal (2014) |
| AGV | 2 x por semana | Cromatografia | De Sá (2011) |
| AGV | 3 x por semana | Kapp | Ribas, Moraes, Foresti (2007) |

Tabela 4: Solução de macronutrientes

| <i>NUTRIENTE</i> | <i>CONCENTRAÇÃO (mg/L)</i> |
|--------------------------------------|----------------------------|
| NH ₄ Cl | 280 |
| K ₂ HPO ₄ | 250 |
| MgSO ₄ ·7H ₂ O | 100 |
| CaCl ₂ ·2H ₂ O | 10 |

Tabela 5: Solução de micronutrientes (elementos traço)

| <i>NUTRIENTE</i> | <i>CONCENTRAÇÃO (mg/L)</i> |
|--|----------------------------|
| H ₃ BO ₃ | 50 |
| FeCl ₂ ·4H ₂ O | 2000 |
| ZnCl ₂ | 50 |
| MnCl ₂ ·4H ₂ O | 500 |
| CuCl ₂ ·2H ₂ O | 38 |
| (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O | 50 |
| AlCl ₃ ·6H ₂ O | 90 |
| CoCl ₂ ·6H ₂ O | 2000 |
| NiCl ₂ ·6H ₂ O | 92 |
| NaSeO ₃ ·5H ₂ O | 162 |
| EDTA | 1000 |
| HCl 36% | 1 |

USO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS COMO AFLUENTES (FASE 2)

Após interdição da etapa metanogênica, o reator UASB2 foi alimentado com efluente de uma indústria de laticínios da Região Metropolitana de Fortaleza-CE, mantendo-se a DQO de entrada em torno de 2000 ppm. O reator UASB1 teve sua alimentação trocada, sendo o reator alimentado com glicerol residual proveniente de uma indústria de biodiesel do interior do estado do Ceará, permanecendo, também, as mesmas condições operacionais. A Fase 2 ocorreu entre os meses de janeiro a abril de 2017.

CARACTERIZAÇÃO DOS AFLUENTES

Inicialmente, foram coletados 10 L de glicerol residual da indústria de biodiesel e 20 L de efluente da indústria de laticínios. As amostras foram caracterizadas conforme os parâmetros descritos na Tabela 6. A análise de DQO foi estabelecida como principal critério para determinação da quantidade de afluente a ser inserida, sendo que, conforme os dados encontrados (Tabela 7), a diluição de glicerol ocorreu na ordem de 1:4000, enquanto que a diluição do efluente de laticínios foi na ordem de 1:5 (a fim de que a DQO de entrada permanecesse em torno de 2000 mg/L).

Como a DQO encontrada para o glicerol manteve-se em um valor elevado, a frequência de coleta para essa amostra deu-se apenas no início. Contrariamente, a taxa de coleta foi quinzenal para o efluente da indústria de laticínios. A análise de DQO foi realizada semanalmente, a fim de monitorar os valores de carga orgânica a serem inseridos nas alimentações.

Da mesma forma da Fase 1, os reservatórios com os afluentes de alimentação e os efluentes industriais puros eram mantidos sob refrigeração a uma temperatura de aproximadamente 5°C, a fim de evitar a proliferação de microrganismos e, portanto, sua degradação prematura.

Tabela 6: Parâmetros físico-químicos para caracterização dos afluentes

| <i>PARÂMETROS</i> | <i>FREQUÊNCIA</i> | <i>MÉTODO</i> | <i>REFERÊNCIA</i> |
|----------------------|-------------------|-------------------------|----------------------------------|
| DQO | Semanal | 5220 C | APHA (2005) |
| Alcalinidade | Inicial | 2320 B | APHA (2005) |
| Amônia | Inicial | 4500-N _{org} C | APHA (2005) |
| AGV | Inicial | Kapp | Ribas, Moraes, Foresti (2007) |
| Nitrogênio Amoniacal | Inicial | 4500-N _{org} C | APHA (2005) |
| Total | | | |
| Sulfeto | Inicial | 4500- S ²⁻ F | APHA (2005) |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES INDUSTRIAIS

A fim de se obter um maior conhecimento químico das amostras a serem utilizadas como afluentes, os efluentes industriais foram caracterizados (Tabela 7) conforme os parâmetros explícitos na Tabela 6. A partir dos dados apresentados, é possível observar altos valores de DQO para o glicerol residual em comparação ao efluente de laticínio, este prioritariamente de soro de leite.

Outro aspecto relevante foi concentrações satisfatórias de alcalinidade total para o glicerol, fornecendo bom tamponamento de pH no meio, e, assim, evitando variações bruscas de acidez. Além disso, os efluentes exibiram já no afluente elevada quantidade de AGV total, a qual foi adicionada à quantidade formada a partir da degradação anaeróbia da elevada DQO afluente.

Tabela 7: Resultados da caracterização físico-química dos efluentes industriais

| <i>PARÂMETROS</i> | <i>AMOSTRAS</i> | | <i>UNIDADE</i> |
|-------------------------------|-----------------|------------------------------|------------------------|
| | <i>GLICEROL</i> | <i>EFLUENTE DE LATICÍNIO</i> | |
| DQO | 1.180,768 | 10.600 | mg O ₂ /L |
| F ⁻ | 140,6 | n.a. | ppm |
| Cl ⁻ | 5.243 | 1.121 | ppm |
| Br ⁻ | 645,1 | n.a. | ppm |
| NO ₃ ⁻ | 1.040,8 | n.a. | ppm |
| PO ₄ ³⁻ | 395,1 | 53,9 | ppm |
| SO ₄ ²⁻ | 1.120 | 17,6 | ppm |
| NH ₃ | 25,2 | 10,6 | ppm |
| S ²⁻ | 0 | 13,2 | ppm |
| Alcalinidade Total | 612,5 | 47,5 | mgCaCO ₃ /L |
| pH | 6,9 | 4,5 | - |
| AGV | 3.005,0 | 577,2 | ppm |

REMOÇÃO DE DQO

Nas duas etapas dos experimentos monitorou-se a DQO afluente e efluente aos reatores, bem como a eficiência de sua remoção do sistema. Na Tabela 8 são apresentados os valores médios, na Figura 2 observa-se a variação das componentes ao longo do tempo para o reator UASB1.

Tabela 8: Concentrações afluentes e efluentes médias e eficiências de remoção de DQO (UASB1)

| FASES DE OPERAÇÃO | CONCENTRAÇÃO MÉDIA DQO (mg O ₂ /L) | | EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO |
|-------------------|--|-----------|--------------------------|
| | AFLUENTE | EFLUENTE | |
| I | 2.277 (56) | 1124 (14) | 55 (7) |
| II | 2.216 (215) | 1314 (34) | 50 (6) |

Notas: o desvio padrão encontra-se indicado à direita das médias correspondentes. As médias utilizadas foram obtidas a partir da análise de 30 e 33 amostras, respectivamente, para as fases I e II.

A Figura 2 ilustra as concentrações de DQO para as amostras analisadas durante as fases, mostrando valores médios entre 900 e 2100 mg/L para o efluente e 1800 a 3400 mg/L para o afluente. Tais resultados corroboram com pesquisas de Beal e Monteggia (1997) e Moterani (2010), cujos valores de DQO total obtidos para efluentes de reatores UASB acidogênicos foram, em média, 1.370 e 1.185 mg/L, respectivamente, no tratamento de efluentes de curtume e líquidos da suinocultura.

Tabela 9: Concentrações afluentes e efluentes médias e eficiências de remoção de DQO (UASB2)

| FASES DE OPERAÇÃO | CONCENTRAÇÃO MÉDIA DQO (mg O ₂ /L) | | EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO |
|-------------------|--|-----------|--------------------------|
| | AFLUENTE | EFLUENTE | |
| I | 2.277 (59) | 1154 (15) | 60 (4) |
| II | 2.641 (220) | 1959 (24) | 55 (5) |

Notas: o desvio padrão encontra-se indicado à direita das médias correspondentes. As médias utilizadas foram obtidas a partir da análise de 30 e 33 amostras, respectivamente, para as fases I e II.

Um monitoramento semelhante de Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi realizado para o reator 2, ilustrado na Figura 3. O efluente UASB2 mostrou valores próximos ao UASB1, no entanto, com maiores eficiências de remoção.

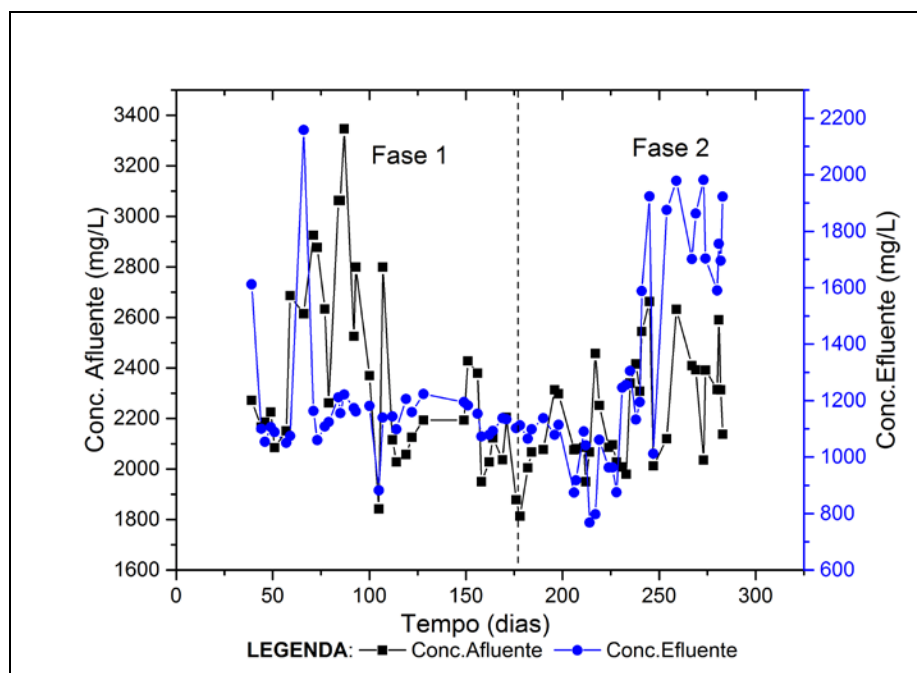


Figura 2: Concentração de DQO afluente e efluente do sistema UASB1.

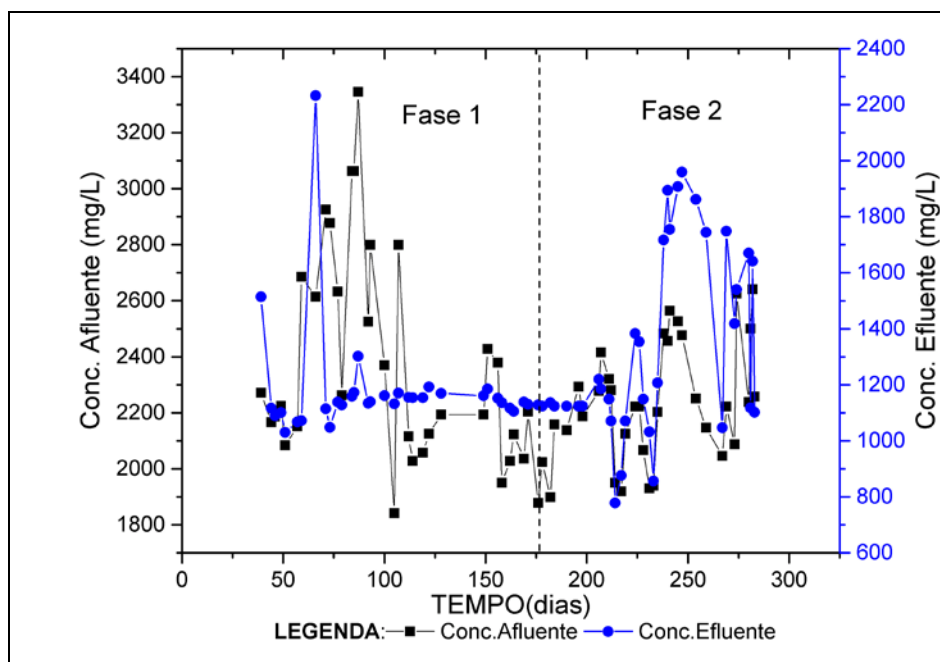


Figura 3: Concentração de DQO afluente e efluente do sistema UASB2.

DESEMPENHO QUANTO PH E ALCALINIDADE

Alguns parâmetros de controle operacional dos sistemas nas fases 1 e 2 são mostrados nas Tabelas 10 e 11. Pode-se verificar um valor de pH efluente adequado para a produção de ácidos orgânicos em sistemas anaeróbios, assim como um acúmulo de AGVs, o que representa uma boa resposta, já que os mesmos não estão sendo convertidos em metano, contrário às hipóteses do experimento. Assim, aparentemente a adição clorofórmio 0,05% no esgoto sintético da Fase 1 durante duas semanas consecutivas resultou em uma eficiente estratégia de supressão da metanogênese.

Tabela 10: Desempenho dos sistemas durante a Fase 1.

| Reator | DQO (mg/L) | Remoção de DQO (%) | pH | AT (mg/L) | AGV (mg/L) | AGV/AT |
|----------------|------------|--------------------|------------|------------|-------------|----------|
| R ₁ | 2277 (59) | 55,2 (7,3) | 6,29 (0,4) | 844 (42,3) | 2909 (52,8) | 3 (0,02) |
| R ₂ | 2277 (220) | 59,7 (4,1) | 6,35 (0,7) | 815 (60,4) | 2820 (54,3) | 4 (0,04) |

DQO, demanda química de oxigênio; AT, alcalinidade total; AGV, ácidos graxos voláteis.
O desvio padrão é exibido entre parênteses.

Tabela 11: Desempenho dos sistemas durante a Fase 2.

| Reator | DQO (mg/L) | Remoção de DQO (%) | pH | AT (mg/L) | AGV (mg/L) | AGV/AT |
|----------------|------------|--------------------|------------|------------|-------------|----------|
| R ₁ | 2216 (215) | 50,1 (6,0) | 5,80 (0,5) | 655 (45,1) | 2511 (54,4) | 4 (0,05) |
| R ₂ | 2641 (59) | 55,4 (5,2) | 6,18 (0,9) | 976 (50,9) | 3340 (58,4) | 3 (0,03) |

DQO, demanda química de oxigênio; AT, alcalinidade total; AGV, ácidos graxos voláteis.
O desvio padrão é exibido entre parênteses.

QUANTIFICAÇÃO DOS AGVs POR HPLC

A perfilação de ácidos orgânicos produzidos em reatores anaeróbios acidogênicos tratando efluente sintético a base de glicose (Fase 1) e efluentes industriais da produção de biodiesel (glicerol residual) ou laticínio (Fase 2) são mostrados nas Tabelas 12 e 13 e Figuras 4 e 5. Dentre os AGVs mais frequentemente detectados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), estão os ácidos: fórmico, acético, propiônico, butírico, hexanoico (caproico) e heptanoico. Entre suas diversas aplicações, os ésteres de cadeia curta têm destaque como aromatizantes em produtos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos (SKORONSKI et al., 2013). O ácido acético, encontrado em altas concentrações nos reatores, é um dos mais importantes ácidos orgânicos e apresenta uma variedade de utilizações, sendo componente na fabricação de papéis hidrofóbicos e lipofóbicos na indústria de polímeros, reagente na produção de polietileno e ingrediente de preservação na indústria alimentícia (SENGUN e KARABIYIKLI, 2011).

Tabela 12: Concentrações médias dos principais ácidos produzidos em cada fase da operação do reator UASB1. Os valores seguidos de \pm representam o desvio padrão.

| FASE | CONCENTRAÇÃO (g/L) | | | | | | |
|------|--------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|---------------|---------------|
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 | C7 |
| I | 2,1 \pm 0,4 | 2,8 \pm 1,7 | 0,9 \pm 0,5 | 0,2 \pm 1,2 | 0,4 \pm 0,2 | 0,3 \pm 0,1 | 0,8 \pm 0,8 |
| II | 0,7 \pm 0,7 | 0,5 \pm 1,3 | 0,3 \pm 0,6 | 0,6 \pm 1,1 | 0,09 \pm 0,3 | 1,5 \pm 0,3 | 0,2 \pm 0,1 |

Nota: C1, C2, C3, C4, C5, C6 e C7 representam os ácidos fórmico, acético, propiônico, butírico, valérico, caproico e heptanoico, respectivamente.

Tabela 13: Concentrações médias dos principais ácidos produzidos em cada fase da operação do reator UASB2. Os valores seguidos de \pm representam o desvio padrão.

| FASE | CONCENTRAÇÃO (g/L) | | | | | | |
|------|--------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 | C7 |
| I | 1,3 \pm 0,7 | 2,3 \pm 1,5 | 0,5 \pm 0,2 | 0,1 \pm 1,0 | 0,2 \pm 0,9 | 0,1 \pm 0,8 | 0,06 \pm 0,1 |
| II | 0,8 \pm 0,5 | 0,6 \pm 1,1 | 0,5 \pm 0,1 | 0,2 \pm 1,1 | 0,5 \pm 0,4 | 0,4 \pm 0,8 | 0,6 \pm 0,2 |

Nota: C1, C2, C3, C4, C5, C6 e C7 representam os ácidos fórmico, acético, propiônico, butírico, valérico, caproico e heptanoico, respectivamente.

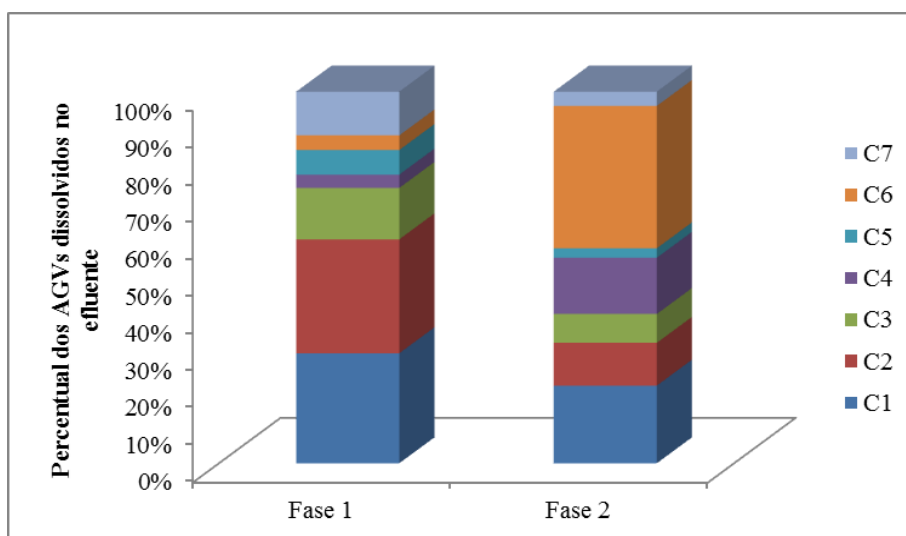


Figura 4: Concentração de DQO afluente e efluente do sistema UASB1.

Nota: C1, C2, C3, C4, C5, C6 e C7 representam os ácidos fórmico, acético, propiônico, butírico, valérico, caproico e heptanoico, respectivamente.

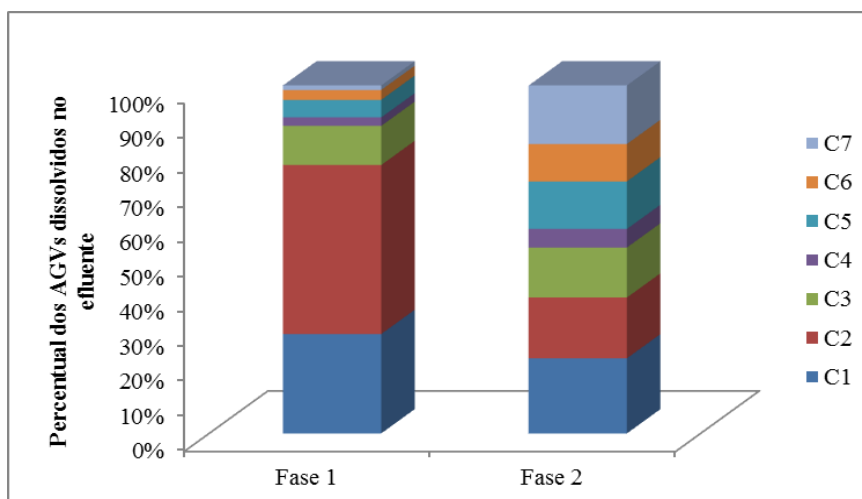


Figura 4: Concentração de DQO afluente e efluente do sistema UASB2.

Nota: C1, C2, C3, C4, C5, C6 e C7 representam os ácidos fórmico, acético, propiônico, butírico, valérico, caproico e heptanóico, respectivamente.

QUANTIFICAÇÃO DO BIOGÁS PRODUZIDO

Os valores de composição de biogás nas duas etapas avaliadas são mostrados nas Tabelas 14 e 15. Percebe-se baixos valores de metano no biogás, confirmando mais uma vez a supressão da metanogênese principalmente pela adição de clorofórmio, já que algumas arqueias metanogênicas ainda conseguem produzir metano em pH em torno de 6. Contudo, deve-se avaliar a necessidade de novos pulsos de clorofórmio, de maneira a garantir eventuais conversões dos AGVs.

Tabela 14: Percentual de nitrogênio, metano e gás carbônico (UASB1)

| VARIÁVEIS | ETAPAS | |
|-----------------------------------|-------------|-------------|
| | I | II |
| % N ₂ + O ₂ | 35,3% (2,1) | 63,9% (0,9) |
| % CH ₄ | 11,2% (3,0) | 1,7% (1,6) |
| % CO ₂ | 53,5 (2,1) | 34,5% (0,7) |

Nota: % - média percentual v/v dos compostos listados presentes no biogás; o desvio padrão encontra-se indicado à direita das médias correspondentes; as médias utilizadas foram obtidas a partir da análise de 38 e 34 amostras, respectivamente, para as fases I e II.

Tabela 15: Percentual de nitrogênio, metano e gás carbônico (UASB2)

| VARIÁVEIS | ETAPAS | |
|-----------------------------------|-------------|-------------|
| | I | II |
| % N ₂ + O ₂ | 37,1% (1,8) | 57,9% (0,8) |
| % CH ₄ | 12,3% (2,9) | 5,3% (1,4) |
| % CO ₂ | 50,5% (3,0) | 36,9% (1,6) |

Nota: % - média percentual v/v dos compostos listados presentes no biogás; o desvio padrão encontra-se indicado à direita das médias correspondentes; as médias utilizadas foram obtidas a partir da análise de 38 e 34 amostras, respectivamente, para as fases I e II.

CONCLUSÕES

Foi possível a operação dos reatores acidogênicos nas condições operacionais testadas, com a produção inclusive de ácidos orgânicos de cadeia longa como o butírico, hexanoico (caproico) e heptanoico, a partir dos efluentes industriais glicerol residual e laticínios.

Foi obtida uma boa supressão da metanogênese pelo acréscimo de uma solução de clorofórmio 0,05% no esgoto sintético da Fase 1 durante duas semanas consecutivas, se configurando como uma alternativa ao tradicional aquecimento do lodo antes da partida do reator. Contudo, deve-se avaliar se há a necessidade de novos pulsos deste inibidor, o tempo de dosagem contínua, assim como a frequência.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de doutorado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AQUINO, S.F., CHERNICHARO, C.A.L. *Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle*. Engenharia Sanitária e Ambiental, p. 152-161, 2005.
2. BAUMANN, I., WESTERMANN, P. *Microbial Production of Short Chain Fatty Acids from Lignocellulosic Biomass: Current Processes and Market*. BioMed Research International, v. 2016, 2016.
3. BEAL, L.L., MONTEGGIA, L.O. *Avaliação de processo anaeróbio em duas fases tratando efluente de curture*. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997, Foz do Iguaçu. Anais do Congresso, v.1, n.2, p.296-307, 1997.
4. BRAGA, A.F.M. *Desenvolvimento de reator anaeróbio para tratamento de efluentes de rápida acidificação*. Campo Grande, 2010. Dissertação de mestrado - Departamento de Hidráulica e Transportes- Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, 2010.
5. CARNEIRO, P.M. *Remoção de BTEX em biorreatores anaeróbios sob condições metanogênicas, desnitrificantes e sulfetogênicas*. 2012. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, 2012.
6. CERQUEIRA, M.B.R., DIAS, A.N., CALDAS, S.S., SANTANA, F.B., D'OCA, M.G.M., PRIMEL, E.G. *Validação de método para determinação de ácidos orgânicos voláteis em efluentes de reatores anaeróbios empregando cromatografia líquida*. Química Nova, v. 1, n. 34, p.156-159, 2011.
7. CHERNICHARO, C.A.L. *Reatores anaeróbios*. 2. ed. Belo Horizonte, MG: UFMG.DESA, c1997. 245p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias; v. 5).
8. DE SÁ, L. R. V., DE OLIVEIRA, M. A. L., CAMMAROTA, M. C., Matos, A., & FERREIRA-LEITAO, V. S. (2011). *Simultaneous analysis of carbohydrates and volatile fatty acids by HPLC for monitoring fermentative biohydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 36(23), 15177-15186.
9. DOS SANTOS, A. B. *Aplicação conjunta de tratamento anaeróbio termofílico por lodo granular e de mediadores redox na remoção de cor de águas residuárias têxteis*. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 10, p. 253-259, 2005.
10. GREENBERG, Arnold E. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. *Standard methods: for the examination of water and wastewater*. 21 ed. Washington, D.C.: APHA - American Public Health Association, 2005.
11. MOTERANI, F. *Monitoramento biológico e físico-químico de reatores anaeróbios (RAC-UASB) no tratamento de efluentes líquidos da suinocultura*. Lavras, 2010. Dissertação de Mestrado - Pós-Graduação em Engenharia Agrícola - Universidade Federal de Lavras, 2010.
12. RIBAS, M. M. F.; MORAES, E. M.; FORESTI, E. *Avaliação da acurácia de diversos métodos para determinação de ácidos graxos voláteis e alcalinidade a bicarbonato para monitoramento de reatores anaeróbios*. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 12, nº. 3, p. 240-246, 2007.
13. RODRIGUES, J.C.; RODRIGUES, V.F.A; DE JESUS NUNES, V. *Diagnóstico Ambiental sobre Lançamento de Cloreto Proveniente de uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE)*. IV Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 25 a 28 de novembro de 2013. Salvador, Bahia.

14. SANTOS, A.R.L., AQUINO, S.F., CARVALHO, C.V., VIEIRA, L.A., GONTIJO, E.S.J. *Caracterização e tratabilidade biológica dos efluentes líquidos gerados em cabines de pintura de uma indústria moveleira*. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 15, n. 4, p. 357 – 366, 2010.
15. SENGUN, Ilkin Yucel; KARABIYIKLI, Seniz. *Importance of acetic acid bacteria in food industry*. Food Control, v. 22, n. 5, p. 647-656, 2011.
16. SKORONSKI, E., JOÃO, J.J., CECHINEL, A.P., FERNANDES, M. *Otimização da esterificação de ácido hexanóico com n-butanol empregando lipase (Termomyces lanuginosus) imobilizada em queratina*. Química Nova, v.36, n.3, p. 364-367, 2013.
17. VIDAL, 2015. *Desreguladores endócrinos presentes em matrizes ambientais: análise por SPE-HPLC e remoção com argila pilarizada*. Fortaleza, 2015. Tese de doutorado – Pós-Graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal do Ceará, 2015.