

II-597 - PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE BIODIESEL

Priscilla Braga Antunes Bedor⁽¹⁾

Licenciada em Biologia pelo Instituto de Biologia da UFRJ. Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Escola de Química da UFRJ.

João Victor Roza Cruz

Graduando em Engenharia de Bioprocessos pela Escola de Química da UFRJ.

Priscilla Lopes Florido

Química de Petróleo Pleno do Petróleo Brasileiro S/A. Doutora em Engenharia Metalúrgica pela PUC Rio.

Lidia Yokoyama

Professora Associada III do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química da UFRJ. Doutora em Química pela PUC-Rio.

Magali Christe Cammarota

Professora Associada IV do Departamento de Engenharia Bioquímica da Escola de Química da UFRJ. Doutorado em Bioquímica pela UFRJ.

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Av. Horacio Macedo 2030, Centro de Tecnologia - Bloco E - Sl. 203 - Ilha do Fundão - CEP 21941-909 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil - e-mail: christe@eq.ufrj.br.

RESUMO

O biodiesel produzido por transesterificação alcalina passa por uma etapa de lavagem, repetida de duas a cinco vezes dependendo da quantidade de impurezas presentes (resíduos de glicerina, ácidos graxos e sabões) para ser enquadrado aos parâmetros desejáveis. A água de lavagem resultante deste processo de purificação é somada a outras correntes, constituindo o efluente do processo, que contém resíduos de sabões de sódio e potássio, ácidos graxos, glicerina, álcool (metanol ou etanol), dentre outros poluentes. Elevadas concentrações de óleos e graxas, material em suspensão na forma coloidal e matéria orgânica dissolvida requerem um tratamento físico-químico seguido de biológico. A elevada carga orgânica desses efluentes torna o processo biológico anaeróbio muito mais adequado para seu tratamento, embora esta alternativa ainda seja pouco utilizada nas usinas. Assim, o tratamento biológico anaeróbio foi aplicado ao efluente após tratamento físico-químico. O tratamento em reator UASB de bancada foi avaliado por 298 dias a 30°C e tempo de retenção hidráulica de 3d, sob diferentes cargas orgânicas volumétricas (COV). Os resultados obtidos mostraram que somente com o menor valor de COV avaliado (0,6 kg DQO/m³.d) foi possível manter a estabilidade e a remoção de DQO. Nesta condição obteve-se um efluente tratado com DQO média de 129 mg/L e uma produção média de 1,4 L CH₄ (CNTP)/d.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, Biogás, Efluente, Tratamento Biológico Anaeróbio, Reator UASB.

INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda por combustíveis, maior conscientização ambiental e rigidez das legislações ambientais, a procura por combustíveis ecologicamente corretos, os biocombustíveis, aumentou muito nos últimos anos. O biodiesel é um biocombustível alternativo ao diesel convencional, pois libera menos gases poluentes (CO e CO₂) e partículas sólidas na atmosfera, além de seu processo de produção ser considerado mais limpo (ANP, 2012).

Este biocombustível pode ser produzido utilizando-se matéria orgânica oleaginosa (geralmente sementes e grãos, mas podendo ser de algas) ou gordura animal no processo de transesterificação, no qual o óleo é convertido em ésteres, na presença de um catalisador alcalino, ácido ou enzimático (MATA *et al.*, 2010; SHELL, 2014). Após a transesterificação, os ésteres produzidos precisam passar por uma etapa de lavagem para remover possíveis resíduos de sabões de sódio ou potássio (produzidos pelos catalisadores alcalinos usados no processo), glicerina, álcool (metanol ou etanol), ácidos graxos e outros poluentes que podem diminuir a pureza do óleo e a sua eficácia (PALOMINO-ROMERO *et al.*, 2012).

Em comparação com a produção de combustíveis fósseis, de fato, a de biocombustíveis tende a ser menos poluidora; no entanto, são necessários tratamentos para a água residuária remanescente do processo, para que esta possa ser lançada nos corpos d'água (MENESES *et al.*, 2011). Tal tratamento visa a remoção preliminar de óleos e graxas e matéria suspensa por processos de coagulação/floculação e/ou flotação antes do tratamento biológico (SUEHARA *et al.*, 2005; ARAÚJO, 2011).

Rattanapan *et al.* (2011) e Siles *et al.* (2011) avaliaram os processos de flotação por ar dissolvido e coagulação/floculação no tratamento físico-químico de efluente de biodiesel, obtendo elevada remoção de óleos e graxas. No entanto, a remoção de DQO não foi superior a 50% nos estudos de Rattanapan *et al.* (2011) e a 63% nos de Siles *et al.* (2011). Neste último, o tratamento biológico subsequente ao físico-químico levou a uma remoção de DQO superior a 90%.

Estudos anteriores avaliaram os processos de coagulação/floculação utilizando coagulantes sulfato de alumínio, cloreto férrico e policloreto de alumínio e flotação por ar dissolvido (FAD), sob diferentes condições operacionais. Melhores resultados foram obtidos com FAD seguida de coagulação/floculação, utilizando sulfato de alumínio a 950 mg/L como coagulante e pressão de 4 bar, com remoções de DQO e Óleos e Graxas de 68% e 84,8%, respectivamente (ARAÚJO, 2011). Mesmo após o tratamento físico-químico, os valores de DQO ainda permaneciam bastante elevados, indicando a necessidade de um tratamento biológico para reduzir esses valores.

A elevada carga orgânica desses efluentes torna o processo biológico anaeróbio muito mais adequado para seu tratamento, embora esta alternativa ainda seja pouco utilizada nas usinas. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o tratamento biológico anaeróbio do efluente gerado na produção de biodiesel via catálise básica, após tratamento físico-químico, que permita a geração de um efluente adequado para despejo em corpos hídricos.

METODOLOGIA

COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Cinco amostras do efluente gerado na Usina de Candeias (Salvador, Bahia) foram coletadas após o separador água /óleo (SAO) da planta de tratamento de efluentes. Uma alíquota era separada para caracterização e o restante empregado no tratamento físico-químico, que consistiu de uma etapa de acidificação com HCl a pH < 2 para separação de óleo livre, seguido de coagulação/floculação com 150 mg/L de cloreto férrico a pH 6 para redução de turbidez e coloides, nas mesmas condições adotadas por Oliveira (2013).

Os efluentes bruto (após SAO) e após tratamento físico-químico foram caracterizados e armazenados sob refrigeração a 4°C até o momento de sua utilização. A caracterização foi realizada com métodos físico-químicos conduzidos sob condições padrão, segundo o Standard Methods (APHA, 2005), a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2012), Ripley *et al.* (1986) e British Standards (2003).

TRATAMENTO BIOLÓGICO ANAERÓBIO EM REATOR UASB

Um reator do tipo UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*) de volume útil 6L, foi construído em acrílico com acessórios em inox e teflon, sendo constituído de um tanque cilíndrico, com 13 cm de diâmetro e 37 cm de altura. A alimentação foi introduzida na base do reator através de bomba peristáltica. Para melhor distribuição da alimentação, a base do reator foi preenchida com uma camada de cerca de 2 cm de peças plásticas usadas como meio suporte em reatores de biomassa fixa. O topo do reator foi equipado com um separador sólido-líquido-gás constituído de quatro placas inclinadas a 30° e fixadas a um eixo central com um espaçamento de 1,5 cm uma da outra. As placas são dotadas de uma abertura, posicionada alternadamente no eixo para encaminhar o fluxo de efluente em diferentes direções, separando as bolhas de gás do lodo e efluente. Cinco pontos de amostragem estão localizados ao longo da altura do reator para retirada de amostras e quantificação da biomassa. A saída de efluente se dá após passagem por um tubo em U invertido para formar um selo hídrico e evitar perdas de biogás. A saída de gás do biorreator foi ligada a um medidor de biogás da marca Ritter (Milligascounter). Amostras do biogás foram coletadas em bolsas para biogás para quantificação da composição deste por cromatografia gasosa.

O lodo anaeróbio utilizado como inóculo foi coletado de um reator UASB em escala industrial, e apresentava concentração de SVT de 26.130 mg/L. Cerca de 2 L deste lodo (1/3 do volume útil) foram transferidos para o reator e o restante do volume completado com efluente diluído suplementado. Após a etapa de ambientação do lodo à temperatura da sala climatizada (7 dias), foi iniciada a alimentação contínua com efluente diluído para uma DQO inicial de 10.000 mg/L e suplementado com NH_4Cl e KH_2PO_4 para uma relação DQO:N:P de 350:5:1 e solução de micronutrientes (1 mL/L), conforme sugerido por Chernicharo (2007).

O reator foi instalado em sala climatizada com temperatura relativamente constante ao longo de todo o período de operação, oscilando entre 28°C e 32°C. Apesar da temperatura não ser medida diretamente dentro do reator, o material de construção do mesmo (acrílico) permite uma troca eficiente de temperatura. Desta forma, a temperatura da sala é praticamente a mesma do conteúdo do reator. O reator foi monitorado através de medidas de temperatura, pH, vazão, sólidos suspensos totais, fixos e voláteis, demanda química de oxigênio total e solúvel, ácidos voláteis totais, alcalinidade total, cloretos, metanol e produção e composição de biogás (APHA, 2005). O reator operou por 291 dias, divididos em cinco regimes de acordo com a carga orgânica volumétrica aplicada. Valores aproximados de carga orgânica volumétrica (COV), tempo de retenção hidráulica (TRH), DQO de alimentação e tempo de operação, podem ser visualizados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros observados nos 291 dias de operação do reator UASB em regime contínuo.

| Regime | COV (kg/m ³ .d) | DQO aproximada (mg/L) | TRH (dias) | Duração (dias) |
|--------|-------------------------------|-----------------------------|---------------|-------------------|
| 1 | 4,54 | 10000 | 2,3 | 32 |
| 2 | 1,88 | 5000 | 2,6 | 53 |
| 3 | 2,52 | 6500 | 2,6 | 104 |
| 4 | 1,53 | 4000 | 2,6 | 54 |
| 5 | 0,63 | 2000 | 2,9 | 48 |

RESULTADOS

O efluente após o tratamento físico-químico apresenta pH ácido (1,2 – 4,2), necessitando de ajuste com NaHCO_3 para valores próximos de 7,0 antes do tratamento biológico anaeróbio. A concentração de matéria orgânica é elevada e se encontra predominantemente na forma solúvel (DQO total de 35 – 183 g/L e DQO solúvel de 30 – 179 g/L), provavelmente devido ao metanol não recuperado no processo (7,8 – 128,0 g/L). O efluente apresentou-se límpido, com cor amarelo claro, sendo os sólidos detectados na caracterização predominantemente dissolvidos. A salinidade do efluente, com cloretos (600 – 7.098 mg/L) e sódio (5000 mg/L), é uma preocupação para o tratamento biológico, pois a presença de sais em altas concentrações também pode inibir a atividade microbiana (SPEECE, 1996). As baixas concentrações de ácidos graxos voláteis (345 – 540 mg/L) e nitrogênio amoniacal (0 – 2,8 mg/L) indicam que o efluente apresenta-se pouco deteriorado, provavelmente em decorrência dos baixos valores de pH, que inibem a ação de microrganismos. Os níveis de nitrogênio total (4,6 – 11,7 mg/L) e fósforo (2,3 – 129,0 mg/L) são baixos e apontam para a necessidade de suplementação destes macronutrientes no tratamento biológico.

Com base nos resultados obtidos em experimentos conduzidos em respirômetro (dados não apresentados), foram estabelecidas as seguintes condições para a partida do reator: DQO na alimentação em torno de 12.000 mg/L e TRH de 3 d, para uma carga orgânica volumétrica (COV) de 4 kg DQO/m³.d. Em função do preparo da alimentação do reator três vezes por semana e do ajuste diário da vazão da bomba de alimentação, ocorreram variações na DQO de alimentação e no TRH, resultando nas médias e desvios-padrão apresentados na Tabela 2, que também apresenta um resumo dos resultados obtidos durante a operação do reator UASB de bancada nos cinco regimes de operação avaliados. Os resultados dos experimentos conduzidos em frascos penicilina e em respirômetro (dados não apresentados) indicaram valores de TRH em torno de 2 a 3 d. Assim, procurou-se manter estes valores de TRH, com pequenas variações em função de alterações da vazão da bomba de alimentação.

No primeiro regime manteve-se uma COV média de 4,5 kg DQO/m³.d, que resultou no decaimento da eficiência de remoção de DQO após cerca de 20 d de operação. A COV foi então reduzida no segundo regime para 1,9 kg DQO/m³.d, o que resultou na recuperação da eficiência de remoção de DQO por quase 30 dias, decaindo em seguida. No terceiro regime tentou-se um aumento menor da concentração de DQO, passando-se para uma COV média de 2,5 kg DQO/m³.d, que resultou em um período de boa remoção de DQO (entre o 120° e 140° dia de operação), novamente seguido de queda da eficiência de remoção de DQO. No quarto regime, já com conhecimento da concentração de metanol no meio de alimentação, reduziu-se a COV para uma média de 1,5 kg DQO/m³.d, resultando na recuperação da eficiência do reator por mais de 40 d, decaindo em seguida. No quinto e último regime a COV foi reduzida ainda mais para uma média de 0,6 kg DQO/m³.d, com o reator se recuperando e mantendo uma boa remoção de DQO por cerca de 40 d.

Os valores de pH observados nos cinco regimes de operação permaneceram, em geral, dentro da faixa recomendada para uma operação estável (entre 6,5 e 8,0), à exceção de alguns períodos de instabilidade, mais adiante relacionados com o aumento da acidez no meio (Figura 1A). No terceiro regime, o pH do reator decaiu consideravelmente, chegando a atingir valores abaixo de 6,0. Em valores de pH muito baixos o metabolismo da maioria das metanogênicas é inibido e a produção de ácidos orgânicos pelas bactérias hidrolíticas leva a uma redução ainda maior do pH e à interrupção da fermentação (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2011). No quarto regime a alimentação teve o pH ajustado para valores próximos de 8,4 a fim de aumentar a alcalinidade do meio e o pH do reator. No entanto, tal procedimento não prejudicou de fato o reator, já que a remoção de DQO manteve-se acima dos 90% (Tabela 2). Já no quinto regime o pH da alimentação pôde ser reduzido (em média 7,7) para valores dentro da faixa recomendada, pois a produção e acúmulo de ácidos também foram reduzidos em função de uma menor COV aplicada.

Tabela 2: Resumo dos resultados obtidos durante a operação do reator.

| Parâmetros | 1° regime | 2° regime | 3° regime | 4° regime | 5° regime |
|---|-------------|------------|------------|------------|-------------|
| Dias de operação | 32 | 53 | 104 | 54 | 48 |
| T (°C) | 31,6±0,5 | 30,5±0,9 | 30,2±0,4 | 30,0 | 30,4±1,0 |
| TRH (d) | 2,3±0,2 | 2,6±0,4 | 2,6±0,2 | 2,6±0,2 | 2,9±0,2 |
| COV (kg DQO/m ³ .d) | 4,5±0,7 | 1,9±0,4 | 2,5±0,4 | 1,5±0,2 | 0,6±0,1 |
| pH entrada | 7,9±0,6 | 7,8±0,5 | 7,8±0,6 | 8,4±0,6 | 7,7±0,5 |
| pH saída | 7,2±0,4 | 7,4±0,6 | 6,4±0,5 | 6,5±0,3 | 6,5±0,3 |
| AVT (mg HAc/L) ^a | 373,3±241,1 | 32,4±15,6 | 115,8±53,2 | 52,8±41,2 | 46,0±26,3 |
| ALC (mg CaCO ₃ /L) ^a | 640,0±69,3 | 133,3±49,3 | 249,5±87,1 | 278,0±54,5 | 540,7±250,8 |
| AVT/ALC ^a | 0,6±0,3 | 0,2±0,1 | 0,5±0,2 | 0,2±0,2 | 0,09±0,05 |
| DQO total entrada (mg/L) ^a | 10146±918 | 5184±637 | 6456±926 | 3814±314 | 1825±210 |
| DQO total saída (mg/L) ^a | 1324±591 | 261±132 | 568±186 | 156±58 | 129±78 |
| DQO solúvel saída (mg/L) ^a | 660±173 | 142±67 | 416±187 | 109±67 | 93±76 |
| Remoção DQO total (%) ^a | 86,8±6,2 | 94,8±2,5 | 91,1±3,0 | 95,9±1,5 | 93,1±3,8 |
| Remoção DQO solúvel (%) ^a | 93,5±1,7 | 97,2±1,4 | 93,6±2,7 | 97,1±1,7 | 95,1±3,8 |
| Produção Biogás _{CNTP} (L/d) ^{a,b} | 5,8 | 3,1 | 2,0 | 2,5 | 1,5 |
| CH ₄ (%) | -- | 93,6 | 89,6±8,6 | 95,9±2,7 | 93,6±1,8 |
| Produção Metano _{CNTP} (L CH ₄ /d) ^a | -- | 2,9 | 1,8 | 2,4 | 1,4 |
| PEM _{CNTP} (mLCH ₄ /g DQO _{remov}) ^c | -- | 142 | 83 | 198 | 254 |

^a = no período estável; ^b determinada em gráfico de volume acumulado x tempo; ^c determinada em gráfico de volume acumulado x DQO removida acumulada.

A concentração de ácidos graxos voláteis (AGV) e a alcalinidade (Alk), de início elevadas, caíram consideravelmente após a partida do reator (Figura 1B), indicando que os AGV produzidos nas etapas acidogênica e acetogênica foram consumidos na etapa metanogênica, sem acúmulo. A alcalinidade, no entanto, de início elevada, diminuiu após 15 d de operação e se manteve nas médias apresentadas na Tabela 2. Esta queda reduziu a capacidade de tamponamento do reator e permitiu que a relação AGV/Alk sãsse dos limites recomendados na literatura para a digestão anaeróbia, entre 0,1 e 0,5 mg HAc/mg CaCO₃ (CHERNICHARO, 2007), ao final do primeiro regime.

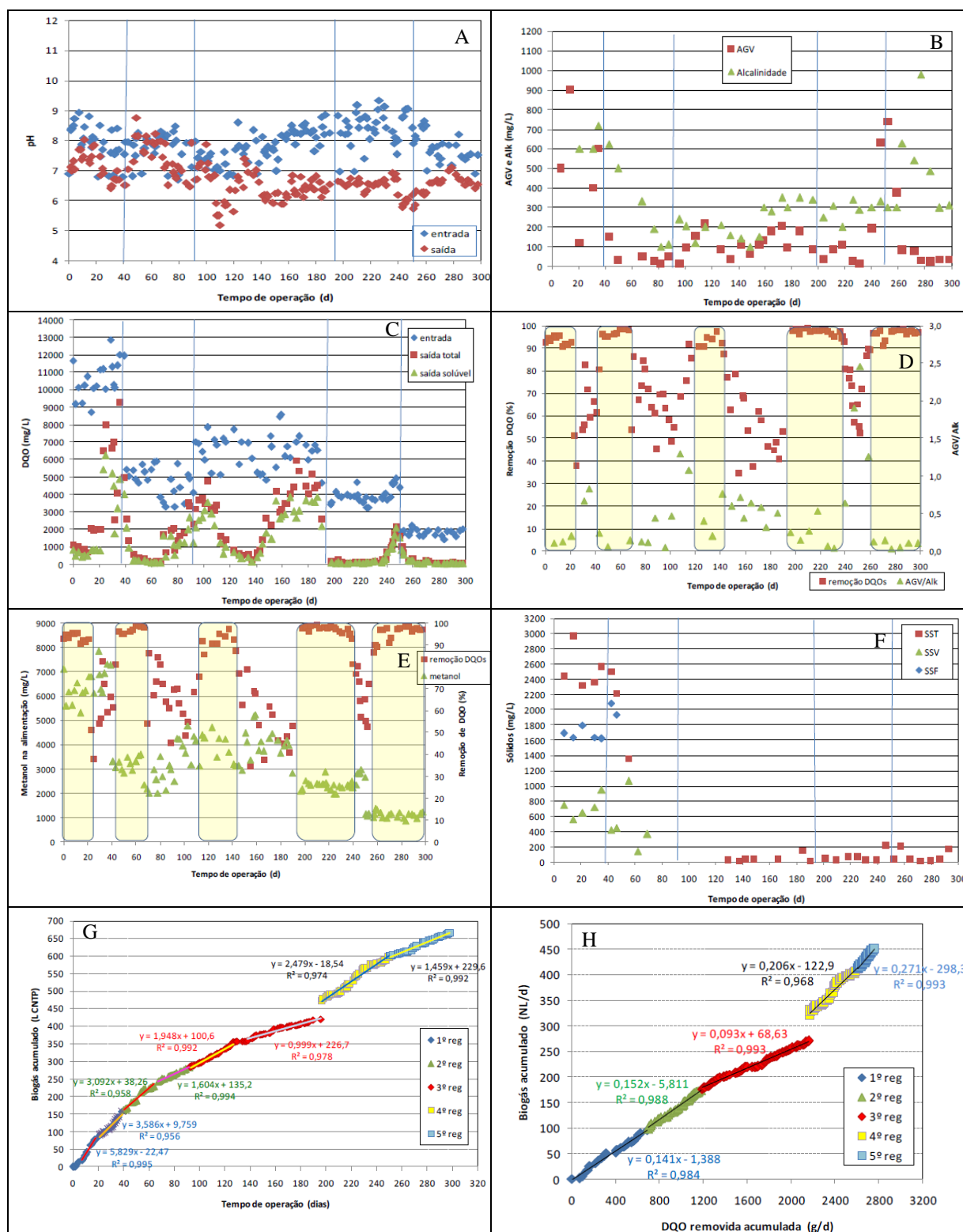


Figura 1: Resultados do monitoramento do reator UASB ao longo da operação. As linhas verticais em azul marcam os cinco regimes de operação avaliados.

Com a redução da DQO na alimentação no segundo regime, a produção de ácidos diminuiu e o reator retomou sua capacidade de tamponamento, com relações AGV/Alk dentro dos valores recomendados. Ao se aumentar a DQO de alimentação no terceiro regime para cerca de 6500 mg/L, entre os dias 100^o e 120^o ocorreu uma forte redução da capacidade de tamponamento do reator, levando a relação AGV/Alk novamente para valores acima de 1,0. Em função de algumas interrupções da alimentação, o reator teve a concentração de AGV reduzida e recuperou sua capacidade de tamponamento, que voltou a se perder em torno de 160 d de operação. No quarto e quinto regimes a DQO da alimentação foi reduzida para 4000 e 2000 mg/L, respectivamente, na tentativa de reduzir os episódios de instabilidade, que cessaram no último regime avaliado. Após os primeiros 10 d, o reator recuperou sua estabilidade, que se manteve até o fim da operação.

No primeiro regime o reator operou com DQO média na alimentação de 10146 ± 918 mg/L, mantendo uma remoção acima de 90% nos primeiros 11 d (DQO solúvel na saída de 561 ± 155 mg/L), que caiu para cerca de 80% do 14^o ao 21^o dia (DQO solúvel na saída de 808 ± 37 mg/L). Daí por diante, a remoção de DQO se manteve em valores reduzidos até que a alimentação do reator teve sua DQO reduzida para valores de 5184 ± 637 mg/L a fim de reduzir uma provável inibição por metanol. Neste segundo regime, a remoção de DQO estabilizou a partir do 6^o dia, apresentando novamente valores acima de 90% e acompanhando a redução da relação AGV/Alk (Figura 1C). No entanto, após cerca de 20 d de operação estável, a remoção de DQO tornou a cair. Uma nova tentativa de aumento gradual da DQO de alimentação foi feita no terceiro regime, e o mesmo comportamento se repetiu: após um curto período de estabilidade com DQO média de 6456 ± 926 mg/L na alimentação, a remoção tornou a cair e não foi recuperada mesmo após um período em batelada no 156^o dia. No quarto regime, com DQO média na alimentação de 3814 ± 314 mg/L, a remoção de DQO se manteve elevada por cerca de 40 d, quando a relação AGV/Alk voltou a apresentar valores elevados. No quinto regime, com redução da DQO de alimentação para 1825 ± 210 mg/L, o reator recuperou a remoção de DQO concomitantemente com a redução da relação AGV/Alk.

Uma análise dos resultados obtidos em termos de remoção de DQO e da relação AGV/Alk (Figura 1D) revelou que os períodos de melhor desempenho do reator ocorreram após períodos de operação em batelada e com menor relação AGV/Alk. Enquanto os períodos de instabilidade e baixa eficiência coincidiram com o acúmulo de AGV, inibição da atividade das metanogênicas e menor produção de biogás. Nos períodos de pior desempenho do reator - entre os dias 70 e 110 do segundo para o terceiro regime, e entre os dias 150 e 190 do terceiro regime - as amostras do efluente após o tratamento físico-químico apresentavam 50,08 e 128,04 g metanol/L, respectivamente. Considerando a diluição necessária para reduzir a DQO aos valores de operação, a alimentação do reator apresentava concentrações de metanol de 4,2 a 5,0 g/L.

Os resultados da literatura (LETTINGA *et al.*, 1979; BHATTI *et al.*, 1993) demonstram que a operação do reator deve ser monitorada com mais cuidado em termos de pH e concentração de bicarbonato na alimentação. A operação com menor COV (no 5^o regime) permitiu a manutenção do pH do reator em uma faixa mais adequada (entre 6,6 e 7,1 no período de estabilidade - Figura 1A) e boas eficiências de remoção de DQO total e solúvel (Figura 1D), 93% e 95%, em média.

Com base na determinação de metanol e DQO em amostras de efluente bruto estabeleceu-se uma relação entre este dois parâmetros, que permitiu a verificação da relação entre a concentração de metanol e os resultados de operação do reator em termos de remoção de DQO. Verifica-se na Figura 1E que a concentração de metanol não tem uma relação tão forte com a remoção de DQO solúvel, e que se obtém elevadas remoções de DQO com concentrações de metanol variando de 1000 a 7000 mg/L. No entanto, à exceção do período de partida do reator, quando o lodo ainda se encontrava em período de adaptação aos constituintes do efluente, maiores remoções de DQO e maior estabilidade só seriam observadas nos períodos de menor concentração de metanol (abaixo de 4000 mg/L). Tal comportamento corrobora os resultados observados nos ensaios realizados em respirômetro (dados não apresentados), de que um contato prolongado com maiores concentrações de metanol poderiam levar a alguma inibição do processo de degradação anaeróbia. Na verdade, os períodos de melhor operação do reator coincidem com períodos após redução da DQO de alimentação (e, portanto, da carga de metanol), interrupção da alimentação (operação em batelada) e melhor controle do pH no reator.

A concentração de sólidos suspensos no efluente do reator se manteve relativamente alta e constante no 1^o regime (Figura 1F), decaindo no 2^o regime e mantendo-se em níveis muito baixos do 3^o regime em diante. Considerando que a vazão de alimentação não foi alterada do 1^o para o 2^o regime, esta queda se deve a um arraste quase total de partículas de lodo de menor tamanho no 1^o regime. Os valores de sólidos suspensos voláteis e fixos apresentaram valores próximos de zero, desde o 2^o regime.

No 1º regime de operação do reator, a produção de biogás foi de 5,8 L/dia (CNTP) do início da operação em regime contínuo até o 18º dia de operação e, após este dia, reduziu para 3,6 L/dia (CNTP), conforme pode ser visualizado na Figura 1G, que ilustra a produção acumulada de biogás no decorrer da operação. O declínio acentuado da produção de biogás no 1º regime pode ser associado a um acúmulo de AGV no reator, que reduziu a assimilação da matéria orgânica, conforme observado para a DQO na Figura 1C. Com uma maior diluição do efluente no 2º regime, esta inibição foi reduzida e o reator retomou a produção de biogás a uma velocidade similar à obtida no regime anterior, apesar da menor COV (3,1 L/d – CNTP). A produção de biogás caiu à metade (1,6 L/d) após cerca de 20 d de operação neste regime. No 3º regime, ao se aumentar a COV novamente, a produção aumenta para quase 2 L/d mas voltou a cair à metade após cerca de 40 d de operação (para 1 L/d). No 4º e 5º regimes, com COV mais baixa, a produção de biogás se manteve em 2,5 e 1,4 L/d, respectivamente.

A produção específica de biogás média foi calculada para cada regime através de gráficos de taxa de produção de biogás acumulado versus DQO removida acumulada, como apresentado na Figura 1H. Verifica-se que esta apresenta valores menores até o 3º regime, provavelmente devido a sucessivos episódios de inibição da degradação completa de matéria orgânica. No 4º e 5º regime, com períodos mais prolongados de operação estável, esta já apresenta valores bem maiores. Os valores de produção específica de biogás foram usados, juntamente com os percentuais de metano apresentados na Tabela 2 para estimar a produção específica de metano (PEM). No 2º e 3º regimes, a PEM foi de 142 mL CH₄(CNTP)/g DQO_{removida} e 83 mL CH₄(CNTP)/g DQO_{removida}, respectivamente. Os dois regimes apresentaram valores muito aquém do valor estequiométrico (350 mL CH₄/g DQO nas CNTP) (CHERNICHAHO, 2007). Já no 4º e 5º regimes, a PEM foi de 198 e 254 mL CH₄(CNTP)/g DQO_{removida}, respectivamente. Este resultado comprova que a alimentação do reator com baixa cargas, associada a um controle rigoroso do pH melhora consideravelmente a atuação das metanogênicas, que respondem com uma maior produção de metano.

Uma boa correlação entre COV aplicada e produção de biogás foi obtida nos períodos de operação estável do reator, descartando o valor obtido para o 3º regime, no qual a instabilidade se manteve por quase todo o regime (Figura 2). Este resultado é indicativo de que nestes períodos de operação estável, a população microbiana mantinha as mesmas taxas de conversão de matéria orgânica, produzindo biogás proporcionalmente à matéria orgânica fornecida.

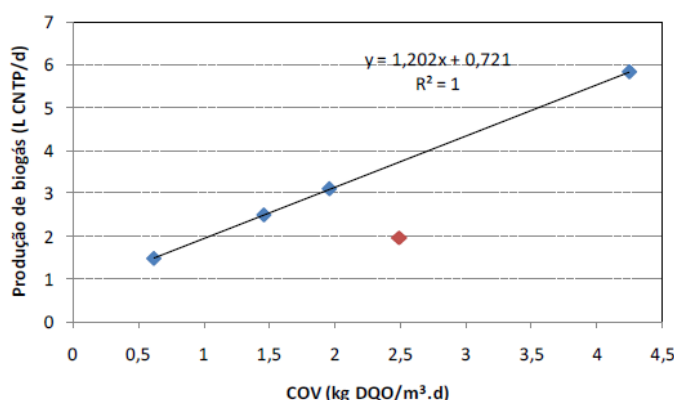


Figura 2: Correlação entre COV aplicada e produção de biogás (L CNTP/d) no reator.

Em resumo, na operação do reator UASB por 291 dias, a 30°C, com TRH de 3d e diferentes COV constatou-se que a alimentação contínua do reator com COV de 1,5 a 4,5 kg DQO/m³.d resultou em curtos períodos de estabilidade e boa remoção de DQO, seguidos de perda de eficiência de remoção de DQO. A operação nestas COV levou a um acúmulo dos ácidos voláteis, decréscimo do pH e inibição das metanogênicas. O melhor desempenho do reator ocorreu após períodos de operação em batelada e com menor relação AGV/Alk. Enquanto os períodos de instabilidade e baixa eficiência coincidiram com o acúmulo de AGV, inibição da atividade das metanogênicas e menor produção de biogás. A operação do reator deve ser monitorada com mais cuidado em termos de pH e concentração de bicarbonato na alimentação, e a alimentação com menor COV (0,6 kg DQO/m³.d) permitiu a manutenção do pH do reator em uma faixa mais adequada (entre 6,6 e 7,1 no período de estabilidade) e boas eficiências de remoção de DQO total e solúvel (93% e 95%, em média).

CONCLUSÕES

Conclui-se que o tratamento biológico anaeróbio após o tratamento físico-químico pode ser uma alternativa viável na adequação do efluente da indústria de produção de biodiesel para descarte. Pôde ser observado também que o biorreator se mostra muito eficaz com a alimentação com menor COV (0,6 kg DQO/m³.d), o que permitiu a manutenção do pH do reator em uma faixa mais adequada e boas eficiências de remoção de DQO total e solúvel. Outra observação importante foi sobre a necessidade de um monitoramento cuidadoso em termos de pH e concentração de bicarbonato na alimentação do reator.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT. Determinação de metanol por cromatografia gasosa. 4ª edição. ABNT NBR 15343, 2012.
2. ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=60467&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1380460143236>>. Acessado em: 28/09/2013.
3. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Eds: L.S. Clesceri. A.E. Greenberg. A.D. Eaton. E.W. Rice). American Public Health Association. American Water Works Association and Water Environment Federation. Washington DC, 2005.
4. ARAÚJO, A.B.L. Tratamento do efluente da produção de biodiesel a partir do rejeito de óleo de fritura. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 89 p., 2011.
5. BHATTI, Z.I., FURUKAWA, K., FUJITA, A.M. Treatment performance and microbial structure of a granular consortium handling methanolic waste. Journal of Fermentation and Bioengineering v.76, n.3, 218-223, 1993.
6. BRITISH STANDARD, Fat and oil derivatives, fatty acid methyl esters (FAME). Determination of sodium by atomic absorption spectrometry, BS EN 14109:2003, p.1-12, 2003.
7. CHERNICHARO, C.A.L. Reatores anaeróbios- Edição revisada e ampliada. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, 379 p., 2007.
8. DEUBLEIN, D., STEINHAUSER, A. Biogas from waste and renewable resources. 2nd Ed., Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011.
9. LETTINGA, G., VAN DER GEEST, T.H.A., HOBMA, S., LAAN, V.D.J. Anaerobic treatment of methanolic wastes. Water Research, v.13, n.8, 725-737, 1979.
10. MATA, T.M., MARTINS, A.A., CAETANO, N.S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. v.14, n.1, 217-232, 2010.
11. MENESES, J.M., VASCONCELOS, R.F., FERNANDES, T.F., ARAÚJO, G.T. Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais. Química Nova, v.35, n.2, 235-240, 2012.
12. OLIVEIRA, H.B. Tratamento de efluente da indústria de biodiesel visando o aproveitamento energético. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 75 p., 2013.
13. PALOMINO-ROMERO, J.A., LEITE, O.M., EGUILUZ, K.I.B., SALAZAR-BANDA, G.R., SILVA, D.P., CAVALCANTI, E.B. Tratamento dos efluentes gerados na produção de biodiesel. Química Nova v.35, n.2, 367-378, 2012.
14. RATTANAPAN, C., SAIWAN, A., SUKSAROJ, T., SUKSAROJ, C. Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes. Desalination, v.280, n.1-3, 370-377, 2011.
15. RIPLEY, L.E., BOYLE, W.C., CONVERSE, J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digester of high-strength wastes. Journal Water Pollution Control Federation, v.58, n.5, 406-411, 1986.
16. SHELL. Disponível em: <<http://s02.static-shell.com/content/dam/shell-new/local/country/idn/downloads/shell-for-businesses/commercial-fuels/biodiesel-english.pdf>>, acesso em 17/02/2014.
17. SILES, J.A., GUTIÉRREZ, M.C., MARTÍN, M.A., MARTÍN, A. Physical-chemical and biomethanization treatments of wastewater from biodiesel manufacturing. Bioresource Technology. v.102, n.10, 6348-6351, 2011.
18. SPEECE, R.E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. Archae Press, USA, p. 566-588, 1996.

19. SUEHARA, K., KAWAMOTO, Y., FUJII, E., KOHDA, J., NAKANO, Y., YANO, T. Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. Journal of Bioscience and Bioengineering. v.100, n.4, 437-442, 2005.