

Uso do melaço de soja como substrato para a digestão anaeróbia/aeróbia em reator compartimentado

Use of soybean molasses as a substrate for anaerobic/aerobic digestion in baffled reactor

DOI:10.34117/bjdv7n10-046

Recebimento dos originais: 07/09/2021

Aceitação para publicação: 04/10/2021

Bruna Sampaio de Mello

Engenheira Química (UEM). Mestre em Química (IQA/UNESP)
Instituto de Química (IQA) – UNESP
Rua Francisco Degni, 55 – Araraquara – SP - Brasil
E-mail: bruna.mello@unesp.br

Brenda Clara Gomes Rodrigues

Engenheira de Bioprocessos e Biotecnologia (UFT)
Mestre em Biotecnologia (IQA/UNESP)
Instituto de Química (IQA) – UNESP
Rua Francisco Degni, 55 – Araraquara – SP - Brasil
E-mail: brenda.clara@unesp.br

Rose Maria Duda

Engenheira Química (UFPR)
Doutora em Microbiologia Agropecuária (FCAV/UNESP/Jaboticabal)
Professora do Curso de Tecnologia de Biocombustíveis (FATEC/SP)
Faculdade de Tecnologia – FATEC
Av. Eduardo Zambianchi, 31 – Jaboticabal – SP - Brasil
E-mail: rose.duda@fatec.sp.gov.br

Arnaldo Sarti

Engenheiro Químico (UFSCAR)
Doutor em Hidráulica e Saneamento (EESC/USP)
Professor Assistente do Departamento de Engenharia Física e Matemática (IQA/UNESP) - Instituto de Química (IQA) – UNESP
Rua Francisco Degni, 55 – Araraquara – SP - Brasil
E-mail: arnaldo.sarti@unesp.br

RESUMO

A soja é o maior produto de exportação do Brasil. Dentre os diversos produtos e subprodutos da cadeia da soja, o melaço de soja, obtido como subproduto da produção de proteína concentrada de soja, ainda não possui um processo consolidado de reaproveitamento e disposição final. Neste estudo, o objetivo principal foi avaliar o potencial do tratamento biológico do melaço de soja a partir da digestão em um reator compartimentado anaeróbio/ aeróbio (RCAA) e a produção de biogás para aproveitamento energético. Para esta finalidade foi utilizado reator compartimentado, em escala de laboratório, composto de três câmaras anaeróbias e uma câmara aeróbia, sendo esta última para o polimento final do tratamento biológico. Nos

ensaios experimentais foram testadas sete diferentes cargas orgânicas volumétricas (0,31 até 3,76 kgDQO/m³ d), nas quais variou-se o tempo de detenção hidráulica (TDH = 36 e 27 horas) e concentração de matéria orgânica (600 a 6.000 mgO₂/L). Avaliou-se o desempenho do RCAA por 190 dias, com recirculação do efluente tratado, e os resultados obtidos demonstraram que o reator possui elevada capacidade de degradação do melão de soja com satisfatórias eficiências de remoção de matéria orgânica entre 55,6 a 90,2 %. A concentração de matéria orgânica do efluente final manteve-se entre 147 ± 30 mgO₂/L e 2.719 ± 454 mgO₂/L. Portanto, a utilização desse tipo de reator mostra-se eficaz para a solução de um problema em termos de destinação efetiva e sustentável desse subproduto da indústria da soja (melão de soja), cuja adequação principal atual é a queima em caldeiras nas referidas indústrias.

Palavras-chave: Reator compartimentado, Melão de soja, processos biológicos anaeróbio e aeróbio, recirculação de efluente, biogás.

ABSTRACT

Brazil soybean production generates a great number of by-products without an effective commercial value or sustainable destination. In this context, the main objective of this work was to evaluate the potential use of an anaerobic/aerobic baffled reactor with an aerobic chamber in the biogas generation and degradation of soybean molasses which is a by-product derived from concentrated soybean protein processing industry. The entire bench scale anaerobic/aerobic baffled reactor consisted of three anaerobic chambers, one aerobic chamber and one settling tank. The reactor was fed with soybean molasses as substrate (190 days) for several operating conditions (0.31 kgCOD/m³d to 3.76 kgCOD/m³d) in which the substrate concentration was gradually increased (600 to 6,000 mgO₂/L) and the hydraulic detention time (TDH) was maintained at 36 h and 27 h. The anaerobic system showed with effluent recirculation a satisfactory mean COD removal efficiency (55.6 – 90.2 %). The mean concentration of COD in effluent varied between 147 ± 30 mgO₂/L to 2719 ± 454 mgO₂/L, after the aerobic chamber. The results show that anaerobic/aerobic baffled reactor with an aerobic chamber has great potential for a sustainable destination of soybean molasses instead of burning in boilers.

Key-words: Anaerobic/Aerobic baffled reactor, Soybean molasses, combined anaerobic-aerobic process, effluent recirculation, biogas.

1 INTRODUÇÃO

A soja é uma das culturas de maior importância econômica no Brasil e no mundo. Durante a safra 2019/2020, o Brasil ocupou o posto de segundo maior produtor do grão no mundo, com uma produção em torno de 122,2 milhões de toneladas. Do total a ser colhido, aproximadamente 44 milhões de toneladas do grão são destinadas para o consumo interno, sendo 17 milhões de toneladas direcionadas para produção de farelo de soja (Companhia Nacional de Abastecimento, 2020).

A cadeia produtiva da soja (plantação, produção e comercialização) está vinculada à geração de diversos produtos de alto valor agregado tais como óleos vegetais, margarinas, extratos proteicos, embutidos, rações animais, tofu, proteína

(texturizada, concentrada, isolada), biodiesel, entre outros. Além disso, pode ser utilizada como matéria-prima em diferentes setores industriais, como de cosméticos, plásticos, veterinária, farmacêutica, química, vernizes e tintas.

Apesar de possuir um elevado valor comercial e grande importância sócio-econômica, o processamento da soja está vinculado à geração de uma gama de subprodutos e resíduos que não possuem, até o momento, destinação adequada ou efetivo valor comercial. Dentre eles, destaca-se o melaço de soja, subproduto da concentração de proteínas do farelo de soja. Estudos apontam sua utilização como matéria-prima para ração animal, como substrato em processo fermentativo e até mesmo como combustível em caldeiras industriais (LOMAN; JU, 2016).

Devido principalmente à composição deste subproduto, o processo de fermentação já foi estudado por diversos pesquisadores para a conversão dos carboidratos presentes no melaço de soja a bioprodutos tais como ácido lático (MONTELONGO; CHASSY; MCCORD, 1993) ácido málico e polimálico (CHENG et al., 2017), lipase (DE MORAIS et al., 2016); sorolipídios (SOLAIMAN et al., 2004), gomaxantana (SILVA, 2010), entre outros. Além disso, a produção de biocombustíveis como o etanol (LETTI et al., 2012) e butanol (QURESHI; LOLAS; BLASCHEK, 2001) também foram pesquisadas.

Como opção alternativa e sustentável, a produção de biogás por meio da digestão anaeróbia, tornou-se atraente uma vez que recentemente se verificou o potencial energético do melaço de soja (CITELLI et al., 2017; RODRIGUES; ARAUJO; SARTI, 2018). Esse subproduto agroindustrial, além de possuir alta concentração de açúcares, contém ainda macros (N e P) e micronutrientes como o potássio, fósforo, magnésio entre outros, sendo estes essenciais para a digestão anaeróbia.

Neste caso, com avanços na compreensão da microbiologia envolvida no processo anaeróbio, o controle e manutenção do mesmo, juntamente com o avanço das configurações dos reatores, esta biotecnologia passou a ser aplicada no tratamento e degradação de diversos resíduos e efluentes industriais de alta carga orgânica, tais como efluentes de indústrias alimentícias (leveduras, farinha de trigo, cervejarias), farmacêuticas, suinocultura, avicultura, entre outros (SPEECE, 1983; BALOCH, 2011).

Entretanto, com a crescente procura de fontes energéticas renováveis, o processo de digestão anaeróbia tem sido amplamente aplicado para conversão de resíduos orgânicos provindos de diversas fontes e prontamente biodegradáveis em biogás. Tal combustível pode ser utilizado para operar turbinas a gás combinadas com geradores

elétricos, substituir parte do combustível usado na agroindústria, no aquecimento de boilers para gerar vapor, como fonte de energia, gerando calor e eletricidade, entre outros processos (ACHINAS; ACHINAS; EUVERINK, 2017).

Em termos de configurações de reatores, os sistemas combinados que empregam reatores anaeróbios seguido por reatores aeróbios estão sendo cada vez mais sendo utilizados para uso em efluentes municipais e industriais (NOUR et al., 2020). Segundo Vera et al. (1999), processos anaeróbios-aeróbios podem reduzir em até oito vezes os custos de operação quando comparados com tratamento aeróbio somente, enquanto simultaneamente resultam em alta eficiência de remoção de matéria orgânica e reduzida geração de lodo aliada a produção de bioenergia.

O reator compartimentado anaeróbio (Anaerobic baffled reactor – ABR), ou simplesmente RCA, foi desenvolvido por McCarty e colaboradores na Universidade Stanford em 1981 (BACHMANN; BEARD; MCCARTY, 1985). O RCA é considerado um promissor reator de alta taxa, que nos últimos anos, suas inúmeras vantagens têm se destacado, como por exemplo, sua resistência a choques orgânicos e hidráulicos, além da capacidade de separação das fases do processo anaeróbio. Porém, ainda não é possível encontrar muitos exemplos em grande escala em funcionamento, ou seja, não é uma configuração consolidada (REYNAUD; BUCKLEY, 2016).

Devido a poucos estudos publicados até o momento relatarem a utilização de melão de soja para produzir biogás, o presente trabalho se propôs a avaliar o desempenho e o potencial da bioconversão do melão de soja em metano por meio da digestão anaeróbia em um reator compartimentado anaeróbio/aeróbio (RCAA). Nesse sentido, conhecendo-se as vantagens de se utilizar sistemas combinados (anaeróbio + aeróbio), em conjunto com as vantagens que um reator compartimentado foi avaliado a possibilidade de se obter elevada eficiência de remoção de matéria orgânica, juntamente com a geração de um efluente adequado a Legislação vigente.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 APARATO EXPERIMENTAL

O reator compartimentado anaeróbio/aeróbio (RCAA) era composto por três câmaras anaeróbias (C_1 , C_2 e C_3) e uma aeróbia (C_4) com volume líquida de 5L cada, perfazendo o volume útil total de 20L e o volume destinado ao “head-space” para as câmaras foi de 3L. As quatro câmaras de polietileno apresentavam dimensões idênticas (formato e volume), forma cilíndrica e com fundo cônico, sendo esta última

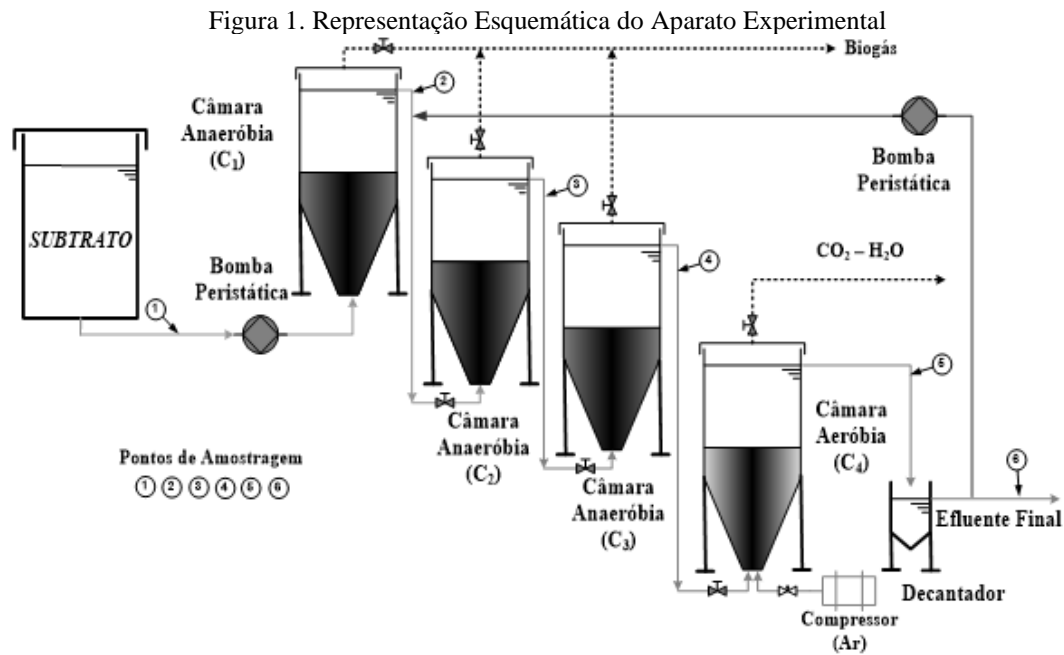
característica essencial para melhor sedimentação do lodo biológico. Estas câmaras foram conectadas por mangueiras cristal de plástico transparente (diâmetro de $\frac{3}{4}$ "') que permitia visualizar o volume e controle de nível das mesmas.

O sistema completo (Figura 1) consistia em um tanque de alimentação de substrato (20L), duas bombas dosadoras, RCAA, decantador (0,6L), compressor de ar e o tanque de recepção de efluente final (20L). Pontos de coleta do efluente de cada câmara foram instalados na interconexão entre elas, logo após a saída de cada uma, na parte superior da mesma. Após a instalação do decantador, o efluente final foi coletado na sua saída.

Nos primeiros dias de operação do RCAA notou-se visualmente no efluente final a presença, após a câmara aeróbia, de grande quantidade de sólidos sedimentáveis. Tal fato está relacionado com a rápida formação e baixa retenção de biomassa nessa câmara aeróbia. Para a solução deste problema, foi necessário instalar um decantador, de formato cônico, com o volume útil de 0,6 L.

O aparato experimental foi montado e instalado nas dependências do laboratório de pesquisas do IPBEN (Instituto de Pesquisas em Bioenergia), integrado ao Instituto de Química da UNESP – Araraquara (SP). O sistema foi mantido em temperatura ambiente (sala climatizada) e para a alimentação e recirculação de efluente no RCAA foram utilizadas bombas persalticas da Marca Grundfos (modelo DDE 6-10B). A alimentação foi mantida de forma contínua na primeira câmara anaeróbia de maneira ascendente, ou seja, pelo fundo da câmara C₁, sendo as câmaras subseqüentes alimentadas por gravidade (C₂, C₃ e C₄). As câmaras foram mantidas com uma diferença de altura de 30 cm (cota) cada para promover o fluxo por gravidade com reduzida perda de carga (Figura 2).

O fornecimento de oxigênio para a câmara aeróbia (C₄) foi realizado por meio de compressor de ar da Marca Maxxi Pro-2000 (0 – 5 L/min) para manutenção da concentração de oxigênio dissolvido (OD) entre 2,0 e 2,5 mg/L. Este valor foi monitorado constantemente por um medidor de OD portátil da Marca Lutrom (modelo DO - 5519).



Fonte: Autores, 2021

Figura 2. Vista Geral do RCCA em operação



Fonte: Autores, 2021

As câmaras anaeróbias (C_1 , C_2 e C_3) foram conectadas entre si pelo “head-space”, a fim de promover equilíbrio de pressão no sistema e nas conexões na parte superior destas câmaras foi adaptado o sistema de coleta e medição de biogás. O biogás ao ser gerado foi direcionado para a coleta no selo hídrico (Kitasato/500 mL) e depois o volume produzido era aferido por meio de medidor confeccionado de acordo com a metodologia proposta com modificações por Neto et al., (2014) e Falk, (2011). Mas houve grandes dificuldades na obtenção de valores de produção de biogás. Foram realizados testes de estanqueidade no início de operação e não foi detectado vazamentos

nas tampas, nem nas conexões entre as câmaras do reator. Mas, ao longo de toda a operação, não se conseguiu medir a produção de biogás com confiabilidade.

Este medidor, previamente calibrado (vazão definidas entre 0,1 e 70 mL/min), consistiu de tubo em “U” de vidro com uma válvula hidráulica para deslocamento de líquido e outra eletrônica por meio de placa “Arduíno” com aquisição de dados (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), o que permiti registrar a quantidade de gás necessário gerado para pressurizar o sistema e promover um ciclo de deslocamento de líquido. O tubo foi preenchido com solução de iodeto de potássio para exercer funções selante e ponte salina. Nele foram ainda inseridos dois elétrodos de titânio, separados fisicamente e utilizados como eletroválvulas ligados à placa para aquisição de dados. A partir do simples contato do líquido com os elétrodos, a plataforma “Arduíno” fazia o controle eletrônico registrando cada ciclo de deslocamento de líquido.

Figura 3. Medidor de biogás (Tubo “U”) conectado a placa “Arduíno”.



Fonte: Autores, 2020.

2.2 ASPECTOS OPERACIONAIS

Em relação à operação do sistema aplicaram-seno RCAA os valores de TDH de 36 horas durante as Fases de I a V e na Fase VII, sendo o TDH de 27 horas para a Fase VI. As cargas orgânicas volumétricas aplicadas (COV) mantiveram-se entre 0,31 e 3,76 kgDQO/md, conforme apresentado em termos de fases na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Tabela 1. Condições Operacionais projetadas para o RCAA

Fase	Período (d)	TDH (h)	DQO _{Total} (mgO ₂ /L)	COV (kgDQO/m ³ d)
I	15	36	500	0,25
II	23	36	1.500	0,85
III	39	36	3.000	1,50
IV	21	36	4.000	2,00
V	30	36	6.000	3,00

VI	19	27	6.000	3,85
VII	43	36	6.000	3,00

Fonte: Autores, 2021

A recirculação de efluente tratado após decantador foi mantida pela bomba persitáltica, sendo que esta bombeava o efluente do tanque final (após decantador) até ponto instalado entre a conexão das câmaras 1 (C₁) e 2 (C₂) (Figura 1). Foi adotada uma razão de recirculação de 50% do efluente final em todas as fases. Tal medida foi proposta para minimizar via diluição e com devido tamponamento, o impacto da elevada concentração de ácidos voláteis totais (AVT) provenientes da primeira câmara anaeróbia (C₁), que neste caso tornou-se nessa configuração estritamente fermentativa (fermentação natural prevista). Com a adoção do reciclo, o TDH do sistema completo também foi alterado de tal modo que a C₁ possuía um valor de TDH superior em relação às câmaras seguintes, conforme é apresentado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Tabela 2. Valores médios de vazões de alimentação, recirculação e TDH

Fases I – V e VII		Fase VI	
Vazão de alimentação:	0,42 L/h	Vazão de alimentação:	0,56 L/h
Vazão de recirculação:	0,21 L/h	Vazão de recirculação:	0,28L/h
Vazão total:	0,63 L/h	Vazão total:	0,83 L/h
TDH para C ₁ :	12 h	TDH para C ₁ :	9 h
TDH para C ₂ , C ₃ e C ₄ :	8h	TDH para C ₂ , C ₃ e C ₄ :	6 h
TDH total:	36 h	TDH total:	27 h

Fonte: Autores, 2019

2.3 SUBSTRATO (MELAÇO DE SOJA)

O melaço de soja “in natura” foi utilizado como principal fonte de matéria orgânica para o processo de digestão anaeróbia e aeróbia no reator RCAA. As principais características/composição do melaço de soja estão apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Tais características foram disponibilizadas pela Companhia Selecta S/A, produtora de farelo de soja e fornecedora do melaço de soja para o estudo.

Tabela 3 - Principais características do melaço de soja

Composição Básica		Açúcares		Minerais	
Parâmetro	Valor (g/kg)	Parâmetro	Valor (g/kg)	Parâmetro	Valor (mg/kg)
Proteína bruta	50	Estaquiose	119	Sulfito	500
Umidade	250	Rafinose	50	Manganês	5,5
Cinzas	150	Sacarose	199	Cálcio	100
Lipídios	5	Frutose	26	Ferro	462
Fibras	3	Galactose	0,4	Sódio	400
pH	5,45	Glicose	6	Cobalto	0,74
		Açúcares totais	400	Magnésio	1.300
		Carboidratos totais	5,32	Fósforo	4.150

Fonte: SELECTA S/A, 2018

Análises preliminares em relação à concentração a ser aplicada no reator foram obtidas por meio de análises de DQO, sendo realizadas oito análises para verificar que 1,0 g/L de melaço bruto corresponde ao valor médio de 817 ± 7 mgO₂/L. Tal informação foi utilizada para a composição do substrato de alimentação do reator RCAA.

O substrato do reator foi composto, além do melaço de soja, de bicarbonato de sódio, como alcalinizante (2,0 g/L) apenas no início de operação (“start-up”/Fase I) e gotas de detergente para compor cerca de 0,05 mg/L (fonte de fósforo). O melaço de soja foi diluído em água de abastecimento público e acondicionado em tanque de alimentação de 20L (substrato). As diluições foram realizadas para obtenção dos valores de DQO entre de 600 e 6.000 mgO₂/L de acordo com a carga orgânica a ser aplicada ao reator (Tabela 1).

2.4 INÓCULO

O inóculo biológico (lodo) utilizado era composto por biomassa complexa e rica em micro-organismos responsáveis pela digestão anaeróbia. A C₁ não recebeu inóculo prévio, mas foi mantida sob fermentação biológica natural do meio de alimentação, já que o melaço tem em sua composição alta concentração de açúcares (Tabela 3).

Esta câmara C₁ foi aberta e alimentada com água de abastecimento público juntamente com uma solução diluída de melaço de soja (1 g/L), totalizando 5 litros e mantida em repouso por 15 dias. Tal procedimento favorece a fermentação natural por

meio de microrganismos presentes na atmosfera (LEITE et al., 2008). Já as C₂ e C₃ receberam aproximadamente 2 L de lodo cada, totalizando 4 L. O lodo utilizado foi proveniente de reatores UASB da ETE da cidade de Matão – SP com concentração de sólidos de 96,4 gST/L e de 46,4 SV/L.

O processo de inoculação (C₂ e C₃) ocorreu da seguinte forma: as câmaras foram preenchidas com 2 L de lodo, e o volume total da câmara (5 L) foi complementado com água de abastecimento público, juntamente com uma solução diluída de melão de soja (DQO menor que 500 mg/L). As câmaras inoculadas permaneceram em repouso por aproximadamente 24 horas, antes de dar início à alimentação contínua do reator. Salienta-se que a câmara aeróbia (C₄) não foi inoculada.

2.5 MONITORAMENTO DO RCAA

O monitoramento e o desempenho do sistema foram avaliados por meio de análises da fase líquida, fase gasosa e do lodo conforme é apresentado na **Erro! Fonte de referência não encontrada..** Tais análises de monitoramento foram feitas a partir da coleta de afluente e efluente de todas as quatro câmaras para as diferentes condições impostas ao RCAA, bem como do efluente final após o decantador.

Tabela 4 – Parâmetros físico-químicos analisados (métodos e frequência de análises)

Parâmetros	Método de análise	Frequência	Referência
Temperatura (meiolíquido)	Termômetro de mercúrio	3x/semana	-
pH	4500 H+B	3x/semana	APHA (2005)
Alcalinidade a Bicarbonato (AB)	Titulação	3x/semana	Ripley et al.,(1986)
Ácidos voláteis totais (AVT)	Titulação	3x/semana	Dilallo e Albertson, (1961)
DQO (Total e Filtrada)	5220-B	3x/semana	APHA (2005)
Sólidos em suspensão totais (SST)	2540-C	2x/semana	APHA (2005)
Sólidos em suspensão voláteis (SSV)	2540-E	2x/semana	APHA (2005)
Sólidos totais (ST)	2540 - B	Inóculo	APHA (2005)
Sólidos voláteis (SV)	2540 -D	Inóculo	APHA (2005)

Fonte: Autores, 2021

Em virtude da dificuldade em quantificar a produção volumétrica de biogás ao longo da operação do reator, a produção de metano foi estimada por meio de cálculos teóricos conforme Chernicharo (2007). Para cada mol de metano, são necessários dois

mols de oxigênio para a completa oxidação a dióxido de carbono e água. Em condições normais de temperatura e pressão (0°C, 1 atm), 350 mL de CH₄ são produzidos por grama de DQO removida (COR). A Eq. 1 apresenta a expressão geral de produção teórica de metano (V_{metano}).

$$V_{\text{metano}} = \frac{\text{DQO}_{\text{removida}}}{K(t)} \quad (1)$$

Onde:

V_{metano}: Volume teórico de metano produzido (L);

DQO_{removida}: DQO removida no reator e convertida em metano (gO₂);

K(t): Fator de correção para a temperatura operacional do reator (gO₂/L).

O fator de correção K(t) foi obtido para a temperatura de operação do reator (Eq. 2).

$$K(t) = \frac{P K}{R T} \quad (2)$$

Onde:

P: Pressão atmosférica (1atm);

k: DQO correspondente a 1 mol de CH₄ (1 mol CH₄/ 64gDQO);

R: Constante dos gases ideais (0,08206 atm L/mol K);

T: Temperatura operacional do reator (K).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 MONITORAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DO RCAA

O reator foi monitorado continuamente por 190 dias e em temperatura ambiente (24,2 ± 1,6°C), sendo que diferentes cargas orgânicas foram aplicadas (0,31 até 3,76 kgDQO/m³ d). Os resultados de monitoramento do RCAA na presença do melão de soja podem ser visualizados nas Tabelas 5 e 6.

O início de operação (“start-up”) é uma etapa importante na operação de reatores anaeróbios de alta taxa e, portanto, requer maior atenção para manter as condições operacionais estabelecidas (VON SPERLING & CHERNICHARO, 2015). Entretanto, elevado TDH inicial e reduzida COV são necessários para melhor adaptação e aclimatação do inóculo ao substrato anaeróbio (BAI-HANG et al., 2010). No entanto,

após o período de aclimação do inóculo, a redução adequada do TDH e aumento da COV são indispensáveis para a otimização do processo biológico. De acordo com Chernicharo (2007), a etapa inicial de operação é uma etapa crítica para o desenvolvimento e estabelecimento da biomassa microbiana indispensável ao tratamento anaeróbio.

Tabela 5. Valores médios e desvios-padrão obtidos das variáveis de monitoramento do afluente em diferentes condições operacionais do RCAA. COV= carga orgânica volumétrica aplicada

Variáveis	Fases						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Temperatura (°C)	23±3	25±2	22±5	23±2	26±1	24±3	25±2
COV (kg DQO/m ³ d)	0,31±0,12	0,87±0,13	1,52±0,06	2,06±0,14	2,95±0,28	3,76±0,31	3,16±0,30
DQO _{Total} (mgO ₂ /L)	623±240	1.718±256	3.021±127	4.096±272	5.975±555	5.645±460	6.267±602
DQO _{Filtrada} (mgO ₂ /L)	543±237	1.224±212	2.317±328	2.487±333	4.349±322	4.607±550	5.057±760
AB (mgCaCO ₃ /L)	198±43	24±3	32±7	48±12	57±5	55±12	60±2
AVT (mgHac/L)	89±62	177±23	355±138	391±143	607±154	507±46	695±301
pH	5,41	4,90	4,67	4,76	4,38	4,27	5,01
SST (mg/L)	85±69	390±347	650±225	985±482	755±435	766±183	928±753
SSV (mg L ⁻¹)	59±43	381±349	619±206	920±491	713±421	755±181	875±715

Tabela 6. Valores médios e desvios-padrão obtidos das variáveis de monitoramento do efluente em diferentes condições operacionais do RCAA. COR= carga orgânica volumétrica removida

Variáveis	Fases						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Temperatura (°C)	24±2	23±1	24±2	25±1	24±3	25±2	23±1
COR (kg DQO/m ³ d)	0,23±0,8	0,75±0,11	1,37±0,21	1,82±0,18	2,48±0,24	2,56±0,28	1,76±0,39
DQO _{Total} (mgO ₂ /L)	147±30	227±121	294±68	475±176	1.039±296	1.736±628	2.719±454
Eficiência remoção (%)	74,2	85,7	90,2	88,4	85,0	68,1	55,6
DQO _{Filtrada} (mgO ₂ /L)	77±31	142±75	233±59	343±171	869±307	1.480±686	2.309±551
Eficiência remoção (%)	85,1	90,5	92,2	91,6	86,8	72,6	62,2
AB (mgCaCO ₃ /L)	74±47	63±31	338±72	215±73	225±52	267±106	247±123
AVT (mgHac/L)	26±5	49±40	62±28	88±48	307±247	736±262	954±369
pH	7,65	7,55	7,86	7,74	7,88	7,10	6,85
SST (mg/L)	50±42	72±69	59±23	98±47	120±32	162±27	234±117
SSV (mg/L)	49±32	60±57	48±14	75±37	105±26	147±22	210±95

No período de “start-up” (Fase I – 15 dias), o RCAA foi mantido em operação com recirculação e concentração inicial média (DQO) de 623±240mgO₂/L (total) e 543±237 mgO₂/L (filtrada), para o TDH de 36 h (COV=0,31 kgDQO/m³ d). Durante o período, em termos de eficiência média de remoção de matéria orgânica (DQO), os

valores atingiram as médias de 74,2% (DQO_{Total}) e 85,1% (DQO_{Filtrada}), sendo o efluente com valores médios de 147±30mgO₂/L (Total) e 77±31mgO₂/L (Filtrada).

As concentrações de sólidos suspensos foram baixas no efluente (50±42 mgSST/L e 49±32mgSSV/L), enquanto o afluente apresentou valores médios de 85±69 mgSST/L e 59±43mgSSV/L. As satisfatórias eficiências de remoção de DQO e a reduzida presença de sólidos suspensos no efluente indicaram arestrita perda de biomassa anaeróbia na etapa de “start up” (adaptação) com rápida assimilação do substrato pelo inóculo introduzido no RCAA.

Vale salientar que não foi notada a estabilidade do processo de digestão anaeróbiana Fase I em função da efetiva produção de AB e o consumo direto de AVT. As concentrações médias em termos de AB foram de 198±43 mgCaCO₃/L (afluente) e 74±47mgCaCO₃/L (efluente) e as concentrações médias de AVT atingiram 89±62 mgHac/L (afluente) e 26±5mgHac/L (efluente). Neste caso, não houve a geração de alcalinidade esperada relativa ao consumo de AVT ocorrida nessa Fase.

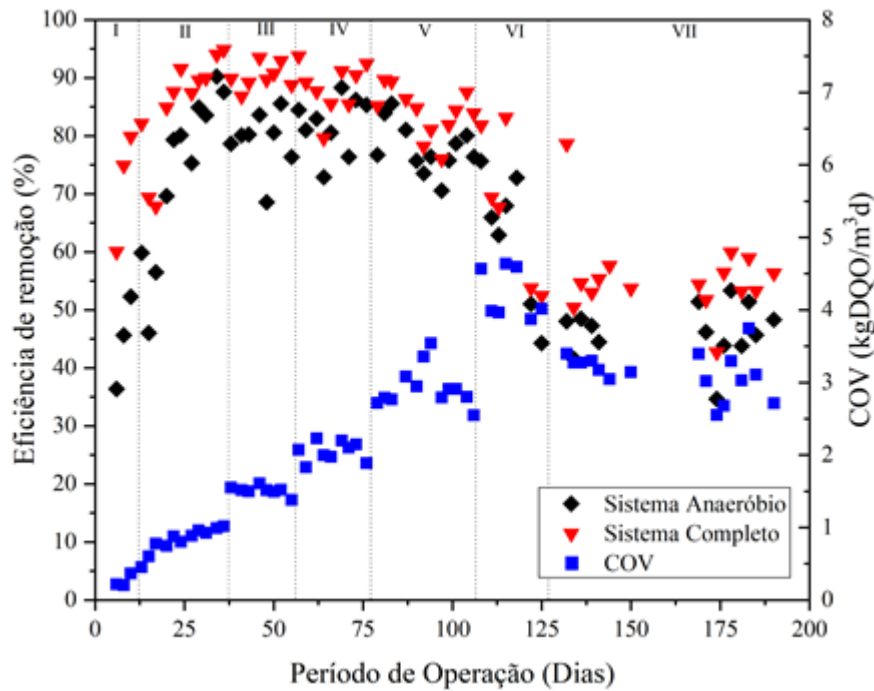
Nas Fases (I - VII) houve aumento progressivo de concentração de AVT no afluente e valores de pH entre 4,27 e 5,41, conforme visualizado na Tabela 5. Tal fato está diretamente relacionado ao comportamento de rápida degradação do substrato no frasco de alimentação do RCAA (melaço de soja + água de abastecimento - 20L). Esta elevada concentração de AVT foi ocasionada pela presença de açúcares fermentescíveis de cadeia curta na composição do melaço (Tabela 3).

O desempenho do RCAA em termos de variáveis físico-químicas durante a Fase II (23 dias), Fase III (39 dias), Fase IV (21 dias), Fase V (30 dias), Fase VI (19 dias) e Fase VII (43 dias) foi dependente das condições operacionais aplicadas (Tabela 1). Ressalta-se que a alteração de cada condição operacional foi realizada pela verificação da estabilidade do reator em função dos parâmetros físico-químicos, principalmente, em termos de eficiência de remoção de DQO, bem como a concentração de DQO e de AVT no efluente.

Na Figura 4 é observado o comportamento das eficiências de remoção de DQO_{Total} com incremento da COV ao longo de todas as Fases de operação do RCAA, tanto para sistema anaeróbio (C₁, C₂ e C₃) quanto para o sistema completo (C₄ e decantador), ou seja, relativas ao efluente final. Para o sistema anaeróbio, as eficiências médias de remoção de DQO atingiram na Fase IV, os valores de 82% (DQO_{Total}) e 88,5% (DQO_{Filtrada}) para TDH de 36 h (COV=2,06kgDQO/m³ d), enquanto na mesma Fase IV, no sistema completo chegou-se a valores médios de eficiência de 88,4% em

termos de DQO_{Total} e de 91,6% para $DQO_{Filtrada}$. Em relação à qualidade do efluente como DQO_{Total} foram obtidos valores médios de $227 \pm 121 \text{ mgO}_2/\text{L}$ (Fase II), $294 \pm 68 \text{ mgO}_2/\text{L}$ (Fase III), $475 \pm 176 \text{ mgO}_2/\text{L}$ (Fase IV), $1.039 \pm 296 \text{ mgO}_2/\text{L}$ (Fase V), $1.736 \pm 628 \text{ mgO}_2/\text{L}$ (Fase VI) e $2.719 \pm 454 \text{ mgO}_2/\text{L}$ (Fase VII)

Figura 4. Carga orgânica volumétrica aplicada (COV) e eficiências de remoção (DQO_{Total}) durante as Fases de operação do RCAA



Os dados referentes ao monitoramento de desempenho em termos de valores médios de concentração de DQO_{Total} e $DQO_{Filtrada}$ para cada divisão do RCAA (sistema anaeróbio, aeróbio e completo) ao longo do período de operação, estão apresentados na Tabela 7. Nela pode-se observar que as eficiências médias de remoção de DQO (Total e Filtrada) foram decrescentes a partir da Fase V ao longo do reator, apresentando valores já na Fase VII para o sistema completo de 55,6% e 62,2%, respectivamente. Nesse caso, a Fase V para $COV = 2,95 \pm 0,28 \text{ kg DQO}/\text{m}^3 \text{ d}$ ($DQO = 5.975 \pm 555 \text{ mgO}_2/\text{L}$) e TDH de 36 h foi considerada a etapa otimizada do reator em termos de condição operacional para este tipo de configuração de reator no tratamento de meloço de soja. Nesta Fase V para o sistema completo foram ainda alcançadas eficiências médias de remoção superiores a 85%.

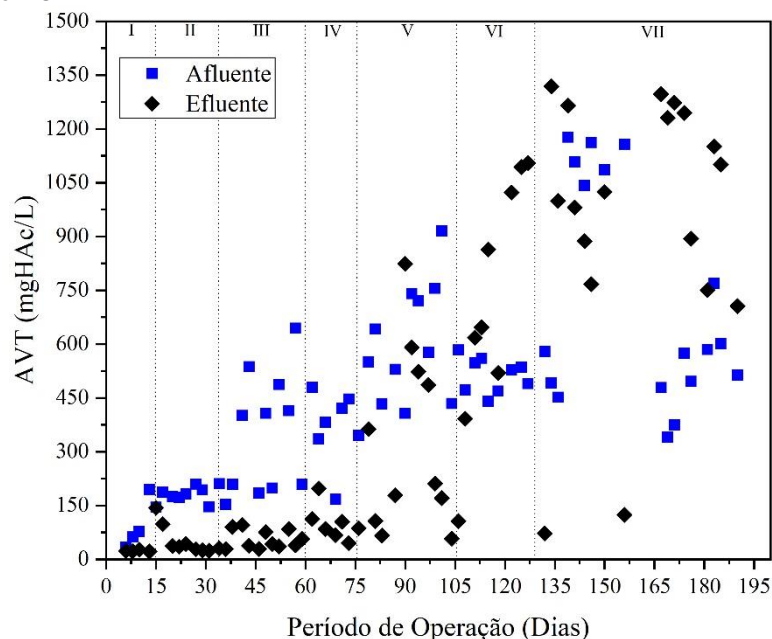
Tabela 7. Valores médios de eficiência de remoção para os sistemas anaeróbio, aeróbio e completo obtidos nas várias Fases de operação do RCAA

Fase	Sistema anaeróbio (C ₁ +C ₂ +C ₃)		Sistema aeróbio (C ₄)		Sistema completo (C ₁ +C ₂ +C ₃ +C ₄ + Decantador)	
	DQO _{Total}	DQO _{Filtrada}	DQO _{Total}	DQO _{Filtrada}	DQO _{Total}	DQO _{Filtrada}
I	48,5%	67,1%	51,0%	72,9%	74,2%	85,1%
II	75,3%	82,0%	43,4%	63,0%	85,7%	90,5%
III	79,2%	83,2%	51,9%	61,7%	90,2%	91,2%
IV	82,0%	88,5%	36,0%	55,0%	88,4%	91,6%
V	77,9%	82,3%	28,4%	41,6%	85,0%	86,8%
VI	62,9%	68,6%	19,3%	31,6%	68,0%	72,6%
VII	46,3%	55,1%	17,4%	28,5%	55,6%	62,2%

Fonte: Autores, 2021

Como pode ser observado na Figura 2 e Tabela 7, a partir da Fase V, a redução do TDH para 24 h implicou na queda na eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO_{Total} e DQO_{Filtrada}). Paralelamente, a partir desta mesma Fase houve um aumento na concentração média de AVT (efluente) de 307±247 mgHac/L para 954±369 mgHac/L na Fase VII, sendo acompanhada da redução de pH (7,88 – 6,85) e da baixa produção de AB com valores de 225±52 mgCaCO₃/L (Fase V) e de 247±123 mgCaCO₃/L (Fase VII). Os valores obtidos para a concentração de ácidos voláteis totais para o afluente e efluente ao longo do período de operação estão apresentados na Figura 5.

FIGURA 5. VALORES DE AVT DO AFLUENTE E AFLUENTE (SISTEMA COMPLETO) NAS VÁRIAS FASES DE OPERAÇÃO DO RCAA

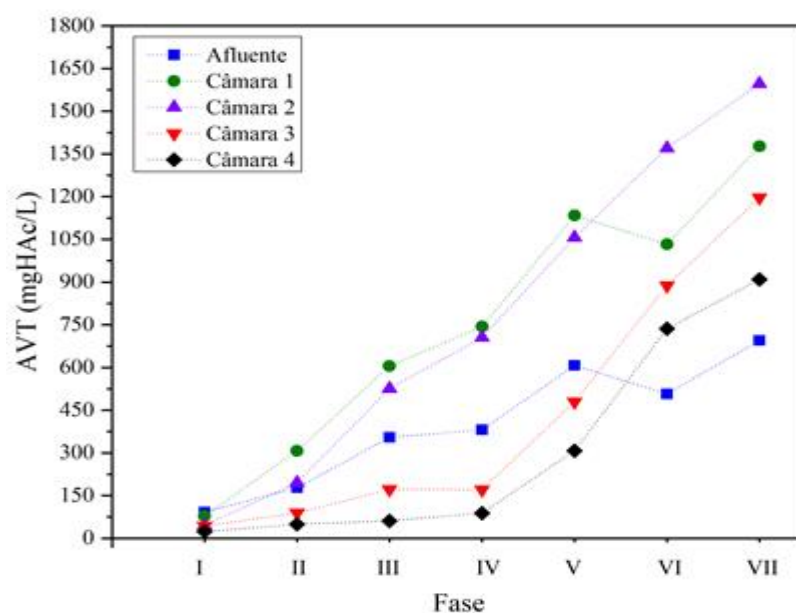


Fonte: Autores, 2021

A partir desta redução de eficiência, ressalta-se que o equilíbrio da concentração de AVT e a geração de BA estão interligados pela relação específica entre arqueas metanogênicas e as bactérias acidogênicas/acetogênicas para a manutenção das condições de ótimo funcionamento de reatores anaeróbios (SPEECE,1996). A inibição da digestão anaeróbia pela excessiva presença AVT está associada ao abaixamento do pH e ao reduzido consumo a ser efetuado arqueas metanogênicas, o que ocasiona o colapso de todo o processo biológico já estabelecido no reator (SOMASIRI et al., 2006). Provavelmente, o reator entrou em colapso, mesmo com o retorno na Fase VII do TDH de 36 h e concentração DQO (~ 6.000 mg/L) no afluente.

O comportamento da concentração média de AVT ao longo do RCAA para as várias Fases de operação está apresentado na Figura 6. De maneira geral, a concentração média de AVT diminuiu desde a primeira câmara C₁ até a C₄. A recirculação de efluente proposta foi eficiente até a Fase V, sendo que não houve uso alcalinizante para controlar a concentração de AVT originada na C₁ considerada totalmente fermentativa. A partir da Fase VI, a câmara C₂ apresentou concentrações médias de AVT superiores a câmara C₁. Por este motivo, ocorreu a introdução de bicarbonato de sódio (3,0 g/L) no frasco de alimentação (20 L), a fim de manter o sistema tamponado para evitar o colapso do RCAA, mas não foi suficiente para a manutenção do processo biológico anaeróbio equilibrado.

FIGURA 6. VALORES MÉDIOS DE AVT DO AFLUENTE E EFLUENTES DAS CÂMARAS NAS VÁRIAS FASES DE OPERAÇÃO DO RCAA

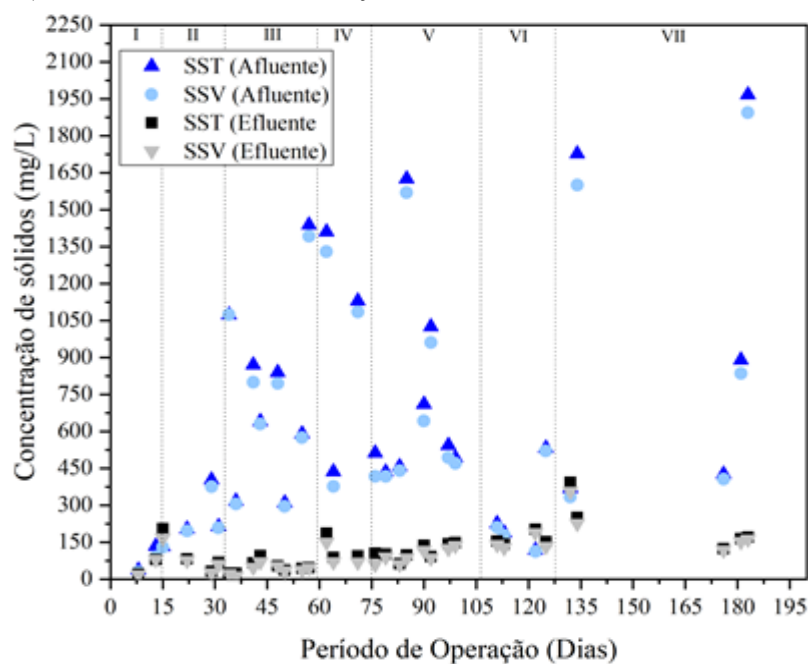


Fonte: Autores, 2021

No presente estudo, foi verificado que, para elevadas concentrações de matéria orgânica e AVT presente no afluente (substrato) do reator a recirculação para C₁, não foi eficiente no tamponamento efetivo do meio líquido para o desenvolvimento da digestão anaeróbia completamente. Salienta-se que a recirculação de efluente tratado seja uma estratégia operacional comumente empregada na operação de reatores anaeróbios que tratam efluentes concentrados (VUITIK et al., 2019).

Após o início de operação (“start-up”), o sistema completo demonstrou boa retenção da biomassa durante todas as Fases de operação (II – VII), com concentração média de sólidos suspensos no efluente entre 72 ± 69 mgSST/L e 60 ± 57 mgSSV/L (Fase II) e de 234 ± 117 mgSST/L e 210 ± 95 mgSSV/L (Fase VII). Como citado ocorreu anteriormente houve rápida degradação do substrato no frasco de alimentação (20 L) em função da presença de açúcares fermentescíveis. Tal fato implicou no aumento da concentração de AVT, bem como na formação de agregados sólidos no meio líquido, o que elevou as concentrações de sólidos suspensos no afluente do reator ao longo da operação. As concentrações médias de sólidos em suspensão no afluente mantiveram-se entre 390 ± 347 mgSST/L e 381 ± 349 mgSSV/L (Fase II) e de 928 ± 753 mgSST/L e 875 ± 715 mgSSV/L (Fase VII). Na Figura 7 está apresentado o comportamento das concentrações de SST e SSV no afluente e no efluente final ao longo do período de operação do RCAA.

FIGURA 7. VARIAÇÃO TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO DE SST E SSV NO AFLUENTE E EFLUENTE (SISTEMA COMPLETO) NAS VÁRIAS FASES DE OPERAÇÃO DO RCAA



Fonte: Autores, 2021

3.2 POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS (METANO)

Como citado previamente foram diversas as dificuldades em mensurar a produção volumétrica de biogás por meio do deslocamento de líquido com medidor tubo em “U”. Podemos citar o trabalho de Conceição (2016), que reportou a dificuldade em mensurar a produção de biogás ao operar um RCA com quatro câmaras separadas (volume total/20 L) no tratamento de vinhaça. Inclusive, o autor não conseguiu quantificar a geração de biogás, mesmo com a utilização de um medidor de vazão comercial (Ritter ®) muito empregado em reatores em escala de bancada.

No presente estudo optou-se por determinar a produção de biogás por meio de cálculo da produção teórica de metano gerado por gramade DQO_{Total} removida (média) em cada Fase, de acordo com a metodologia proposta por Chernicharo (2007). Para o cálculo da conversão de metano a biogás, foi considerado como referência, o biogás com concentração de 80% de metano, conforme descrito por Metcalf& Eddy (2004). Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** são mostrados os dados referentes ao monitoramento da produção teórica de biogás e de metano para o RCAA ao longo do período de operação.

Tabela 8.Cálculo teórico da produção (vazão) de biogás e metano durante as fases de operação do RCAA

Fase	DQO _{Total} removida (mgO ₂ /L)	V _{metano} (L/dia)	% CH ₄ (biogás)	Vazãobiogás (L/dia)	Rendimento (CH ₄) (mLCH ₄ /gDQO)
I	319	0,12	80	0,15	376
II	1.325	0,49	80	0,62	377
III	2.395	0,89	80	1,11	371
IV	3.363	1,25	80	1,57	370
V	4.558	1,70	80	2,13	373
VI	3.586	1,33	80	1,66	370
VII	2.916	1,08	80	1,34	369

Fonte: Autores, 2020

Teoricamente em condições normais de temperatura e pressão (0⁰C, 1 atm) podem ser gerados 350 mL de CH₄/gDQO removida como rendimento de produção de metano. Na Tabela 7 observa-se que foram obtidos elevados valores de produção de biogás (0,15 a 2,13 L/dia) e em termos de rendimento entre 369 – 376 mLCH₄/gDQO (24,2 ± 1,6°C; 1 atm). De fato, o RCAA apresentou eficiências médias de remoção de DQO nas câmaras anaeróbias suficientes para a obtenção de produção satisfatória de biogás (metano) em termos teóricos.

No contexto de biorrefinaria, a geração de eletricidade via motores acionados com biogás é destacada como a principal opção, uma vez que a tecnologia de conversão já é consolidada, fato esse que tende a maximizar o aproveitamento energético do biogás, bem como favorecer a aplicação na matriz energética da própria indústria transformadora da soja. Atrelado a isso, a eficiência de recuperação de energia desse sistema permite a utilização da energia gerada ao invés da queima direta do melaço de soja nas caldeiras.

Vale reforçar ainda que para o melhor aproveitamento energético, o biogás produzido sendo purificado para obtenção de concentrações de metano superiores a 90%, possui valor de poder calorífico inferior mais elevado ($PCI = 13.036 \text{ kcal/kg}$) com relação ao melaço de soja (“in natura”), quando este é utilizado para queima direta em caldeiras ($PCI = 2.792 \text{ kcal/kg}$). Consequentemente a queima do melaço em caldeira pode propiciar a geração de grande quantidade de cinzas, bem como a necessidade de outro combustível para manter o processo de queima.

4 CONCLUSÃO

A partir dos dados obtidos demonstrou-se que o melaço de soja pode ser convertido adequadamente a biogás por meio de digestão anaeróbia em reator RCAA em condição operacional maximizada (Fase V) com TDH de 36 h e concentração de substrato de $5.975 \pm 555 \text{ mgO}_2/\text{L}$ ($COV = 2,95 \pm 0,28 \text{ kg DQO/m}^3 \text{ d}$). Para as várias fases operacionais (I – V), o tratamento biológico anaeróbio/anaeróbiofoirealmente efetivo atingindo-se em termos de remoção de matéria orgânica valores médios de eficiência entre 80 e 92% e produção teórica máxima de biogás de 0,15 até 2,13 L/d. Portanto, é possível concluir que o melaço de soja é um substrato interessante para produção de biocombustível de forma sustentável pelo uso de processo anaeróbio, sendo complementado como efluente final pelo aeróbio. As reduzidas concentrações de matéria orgânica no efluente final permitem vislumbrar o usoda recirculação de líquido para a minimização da geração de AVT na primeira câmara, e por que não a diluição do próprio do melaço de soja “in natura”, ou seja, uma operação em circuito fechado com reposição eventual de água ou outro líquido de processo. Enfim, diferente destino pode ser dado a este resíduoao invés da incineração em caldeira. Para tanto, novos estudos deverão ser viabilizados para aplicação em sistemas anaeróbio/aeróbio de maior escala ea ampliação da quantidade de melaço de soja a ser utilizada com recirculação de líquido

ou diluição do substrato para a produção também de um efluente adequado a Legislação vigente.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP/PROCESSO nº 15/15880-1) para execução da pesquisa realizada e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES pelas Bolsas de estudo).

REFERÊNCIAS

- ACHINAS, S.; ACHINAS, V.; EUVERINK, G. J. W. A technological overview of biogas production from biowaste. **Engineering**, v. 3, n. 3, p. 299–307, 2017.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21st ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2005.
- BACHMANN, A.; BEARD, V. L.; MCCARTY, P. L. Performance characteristics of the anaerobic baffled reactor. **Water Research**, v. 19, n. 1, p. 99–106, 1985.
- BAI-HANG, Z. et al. Dynamic modeling the anaerobic reactor startup process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, 7193–7200, 2010.
- BALOCH, M. I. Methanogenic granular sludge as a seed in an anaerobic baffled reactor. **Water and Environment Journal**, v. 25, n. 2, p. 171–180, 2011.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **AGROSTAT: estatísticas de comércio exterior do agronegócio brasileiro**. Brasília: MAPA, 2020. Disponível em: <http://indicadores.agricultura.gov.br/index.htm> Acesso em: 10 jan. 2020.
- CHENG, C. et al. Polymalic acid fermentation by *Aureobasidium pullulans* for malic acid production from soybean hull and soy molasses: Fermentation kinetics and economic analysis. **Bioresource Technology**, v. 223, p. 166–174, 2017.
- CHERNICHARO, C. A. L. **Anaerobic reactors**. London: IWA, 2007.
- CITELLI, I. R. et al. Avaliação da geração de metano por diferentes inóculos utilizando glicerol e melão de soja como substrato. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA*, 12., 2017, São Carlos. **Anais [...]** São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2017. p. 1503–1508.
- DE MORAIS, W. G. et al. Optimization of the production and characterization of lipase from *Candida rugosa* and *Geotrichum candidum* in soybean molasses by submerged fermentation. **Protein Expression and Purification**, v. 123, p. 26–34, 2016.
- DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. **Water Pollution Control Federation**, v. 33, n. 4, p. 356–365, 1961.
- FALK, H. **Monitoring the anaerobic digestion process**. 2011. Thesis (Doctor of Philosophy in Biochemical Engineering) - Jacobs University, School of Engineering and Science, Bremen, 2011.
- LEITE, J. A. C. et al. Application of an anaerobic packed-bed bioreactor for the production of hydrogen and organic acids. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 2, p. 579–586, 2008.
- LETTI, L. A. J. et al. Ethanol production from soybean molasses by *Zymomonas mobilis*. **Biomass and Bioenergy**, v. 44, p. 80–86, 2012.

LOMAN, A. Al; JU, L. K. Soybean carbohydrate as fermentation feedstock for production of biofuels and value-added chemicals. **Process Biochemistry**, v. 51, n. 8, p. 1046–1057, 2016.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 4th. ed. New York: McGraw-Hill, 2004.

MONTELONGO, J. L.; CHASSY, B. M.; MCCORD, J. D. Lactobacillus salivarius for conversion into lactic Acid of soy molasses. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 4, p. 863–866, 1993.

NETO, J. G. et al. Quantificação de biogás em reatores anaeróbios através do método de deslocamento de volume de água. **Revista de Estudos Ambientais**, v. 16, n. 1, p. 45–53, 2014.

NOUR, E. A. A. et al. Use of combined system anaerobic filter followed with aerated biofilter submersed in the treatment of sanitary sewage containing formaldehyde. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 3, p. 10106–10117, 2020.

QURESHI, N.; LOLAS, A.; BLASCHEK, H. P. Soy molasses as fermentation substrate for production of butanol using *Clostridium beijerinckii* BA101. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 26, p. 290–295, 2001.

REYNAUD, N.; BUCKLEY, C. A. The anaerobic baffled reactor (ABR) treating communal wastewater under mesophilic conditions: A review. **Water Science and Technology**, v. 73, n. 3, p. 463–478, 2016.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 58, n. 5, p. 406–411, 1986.

RODRIGUES, B. C. G.; ARAUJO, M. L. G. C.; SARTI, A. Aproveitamento do melaço de soja para produção de biogás em reator UASB. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 22., 2018, São Paulo. **Anais [...]. [S.l.:s.n.]**, 2018.

SILVA, C. R. **Remoção de galactooligossacarídeos em melaço de soja para obtenção de produtos de interesse industrial**. 2010. Tese (*Doctor Scientiae*) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, Viçosa, 2010.

SOLAIMAN, D. K. Y. et al. Production of sophorolipids by *Candida bombicola* grown on soy molasses as substrate. **Biotechnology Letters**, v. 26, n. 15, p. 1241–1245, 2004.

SOMASIRI, W. et al. Decolourization of textile wastewater containing acid dyes in UASB reactor system under mixed anaerobic granular sludge. **Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry**, v. 5, 1224–1234, 2006.

SPEECE, R. E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 9, p. 416A-427A, 1983.

VERA, M. et al. Optimization of a sequential anaerobic-aerobic treatment of a saline

fishing effluent. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 77, n. 5, p. 275–290, 1999.

VON SPERLING, M.; CHERNICHARO, C. Biological wastewater treatment in warm climate regions. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.

VUITIK, G. A. et al. Effects of recirculation in anaerobic baffled reactors. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 36–44, 2019.