

TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM REATOR ANAERÓBIO UPFLOW ANAEROBIC SLUDGE BLANKET (UASB)

Tayane Miranda Silva de Castro¹; Eduardo Ferreira Jr.¹; Priscila Lopes Florido²; Magali Christe Cammarota¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Laboratório de Tecnologia Ambiental - <u>tayanemiranda@hotmail.com</u>; <u>eduardo jr89@yahoo.com.br</u>; <u>christe@eq.ufrj.br</u>

² Tecnologias em Tratamento e Reúso de Águas/CENPES/PETROBRAS - <u>priscillalf@petrobras.com.br</u>

RESUMO

Efluentes gerados na produção de biodiesel apresentam elevada concentração de óleos e graxas, colóides, matéria orgânica e sais dissolvidos, sendo necessário um tratamento físico-químico e biológico integrado. A elevada concentração de matéria orgânica solúvel no efluente após tratamento físico-químico indica um processo biológico anaeróbio como melhor opção para o tratamento subsequente. No entanto, processos anaeróbios são muito sensíveis à presença de tóxicos como sais e metanol presentes no efluente. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o tratamento biológico anaeróbio de efluente gerado em usina de biodiesel, via catálise básica, após tratamento físico-químico, em um reator de bancada do tipo UASB (upflow anaerobic sludge blanket) operado durante 272 dias, a 30°C. Observou-se que, na faixa de carga orgânica volumétrica (COV) estudada (0,74 – 2,91 kg DQO/m³.d), o aumento desta resultava em acúmulo temporário de ácidos graxos voláteis (AGV), queda do pH e inibição da produção de biogás, porém contornáveis mediante um melhor tamponamento pela adição de bicarbonato. Após recuperar a estabilidade, o reator apresentou remoções de DQO acima de 80% e produção específica de metano (PEM) de até 281 NmL CH4/g DQO removida, o que indica um tratamento muito eficiente em termos de aproveitamento energético, pois a PEM é 80% do valor teórico máximo obtido.

Palavras-chave: biodiesel, efluente, tratamento biológico anaeróbio, reator UASB.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é pioneiro mundial no uso de energias renováveis. Em 2015, cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil foram fornecidos através de energias renováveis [ANP, 2015; BERMANN, 2008]. E está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2013, de 2,9 bilhões de litros e uma capacidade

instalada, no mesmo ano, para cerca de 7,9 bilhões de litros [ANP, 2015; BRASIL, 2007]

Em janeiro de 2005, a Lei nº 11.097 introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da ANP, que passou a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis [ANP, 2015; BRASIL, 2007]. Em novembro de 2014, o



Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estabeleceu um aumento de 5% para 7% de biodiesel no óleo diesel comercializado em todo o Brasil [ANP, 2014 e 2015].

Os biocombustíveis são combustíveis derivados de biomassa renovável (matéria orgânica de origem vegetal ou animal) e uma fonte de energia biodegradável, provocando menor impacto ambiental ao substituírem, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia [BRASIL, 2007].

A produção do biodiesel é feita através da transesterificação de óleo vegetal ou gordura animal, que ocorre por adição de álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (NaOH ou KOH). O produto da transesterificação é uma massa constituída por duas fases, que podem ser separadas por decantação ou centrifugação. O método mais barato é o de decantação, pois o glicerol formado, sendo mais denso que o biodiesel, decanta facilmente e também arrasta outras impurezas presentes na mistura.

Após a decantação, para a retirada destas impurezas os ésteres gerados precisam passar por uma etapa de lavagem com água, removendo-se resíduos de sabão de sódio ou potássio, glicerina, ácidos graxos e outros contaminantes que podem comprometer a pureza do óleo e as especificações

correspondentes. Cada litro de biodiesel produzido pode consumir três vezes mais água [DE BONI *et al.*, 2007]. Além disto, a esta água de lavagem ainda se somam outras correntes do processo, originando o efluente da produção do biodiesel [ATADASHI *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2013; TAKETA *et al.*, 2009].

O efluente gerado após a etapa de purificação é aquoso, esbranquiçado, e contem basicamente resíduos de sabões de sódio ou potássio, além dos ácidos graxos, glicerina, alcoóis (metanol ou etanol) e outros contaminantes, sendo desta forma inadequada para descarte nos corpos hídricos, segundo padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011.

Existem vários tratamentos físicoquímicos e biológicos adequados para este efluente [DE BONI et al., 2007, BEDOR, 2015; PALOMINO et al., 2012]. Para a remoção de sólidos em suspensão e/ou flotáveis e ajuste do pH os processos mais sedimentação, comuns são: coagulação/ floculação e flotação [BEDOR, 2015; METCALF & EDDY, 2003]. Para a remoção orgânicos biodegradáveis compostos dissolvidos, empregam-se processos biológicos aeróbios e anaeróbios.

A elevada carga orgânica dos efluentes da produção de biodiesel torna o processo biológico anaeróbio mais adequado para seu



tratamento, embora esta alternativa ainda seja pouco utilizada nas usinas [METCALF & EDDY, 2003; BEDOR, 2015]. Tais processos apresentam diversas vantagens, como menor produção de sólidos, consumo de energia e nutrientes, menor demanda de área e custos de implantação, além da produção de metano, gás combustível de elevado calorífico, que pode ser usado em substituição a combustíveis fósseis, reduzindo o consumo destes e consequente aumento da concentração de CO₂.

Dentre as desvantagens, estão à remoção insatisfatória de nutrientes patógenos e, geralmente a produção de efluente com qualidade insuficiente para atender os padrões ambientais, exigindo alguma forma de pós-tratamento. E ainda, um alto controle operacional com fatores que afetam a condição ideal, logo, a estabilidade crescimento microbiano, como exemplo: nutrientes, temperatura, pH, acidez alcalinidade [CHERNICHARO, BEDOR, 2015].

Devido à suscetibilidade dos microrganismos anaeróbios à presença de tóxicos, faz-se necessária uma avaliação do comportamento do reator frente a alterações de condições de operação a fim de se estabelecer a condição de maior eficiência e estabilidade, sendo este o objetivo principal do presente estudo.

2. METODOLOGIA

2.1. Origem e características do efluente

O tratamento biológico anaeróbio do efluente gerado em usinas de biodiesel foi avaliado em amostras coletadas na Usina de Candeias (Salvador, Bahia) após as etapas de separação água/óleo (SAO) e coagulação/floculação com 60 mg/L de FeCl₃.6H₂O no pH do efluente.

Este efluente foi submetido a uma caracterização físico-química, empregando métodos descritos no Standard Methods [APHA, 2005; ABNT, 2012 – para metanol], conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Caracterização do efluente.

Parâmetro	Média ± DP		
pН	2,9±0,9		
DQO (mg/L)	34211±12356		
Metanol (g/L)	10,6±8,3		
Nitrogênio Total (mg/L)	2,1±2,1		
Fósforo (mg/L)	148,0±80,9		

2.2. Biorreator anaeróbio

Foi empregado um biorreator do tipo UASB (upflow anaerobic sludge blanket), construído em acrílico, com volume útil 4,9 l (13 cm de diâmetro e 37 cm de altura - Figura 1).

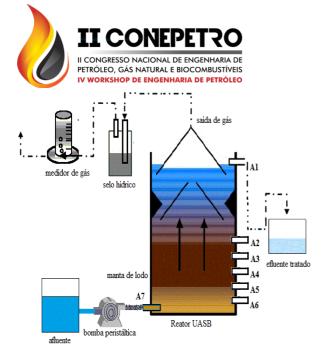


Figura 1: Esquema experimental empregado.

Este biorreator opera com um leito de biomassa (lodo) concentrado na base do mesmo (entre os pontos A7 e A5) na forma granular, pelo qual percola um fluxo ascendente de efluente, alimentado na base do reator (ponto A7) por bomba peristáltica. O topo do reator é equipado com um separador sólido-líquido-gás, separando as bolhas de gás do lodo e efluente. Cinco pontos de amostragem (A2, A3, A4, A5 e A6 na Figura 1) estão localizados ao longo da altura do retirada reator para de amostras quantificação da biomassa.

A saída de efluente se dá após passagem por um tubo em U invertido (ponto A1) 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 para determinação da composição deste por cromatografia em fase gasosa.

2.3. Condições de operaç<mark>ão do</mark> biorreator

O reator foi operado a 30°C. Cerca de 2 L de lodo coletado em reator anaeróbio industrial (SVT 26 g/l) foi utilizado como inóculo. Carregado com efluente diluído suplementado, foi deixado em batelada por 7d para adaptação, sendo em seguida iniciada a alimentação contínua com efluente diluído suplementado com NH₄Cl e KH₂PO₄ para uma relação DQO:N:P de 350:5:1 e solução de micronutrientes (1ml/L) [CHERNICHARO, 2007).

Cinco regimes de operação foram avaliados, sendo os valores aproximados de carga orgânic<mark>a volumétrica (COV – kg</mark> DQO/m³.d), tempo de retenção hidráulica (TRH - dias), DQO média de alimentação (mg/L) e tempo de operação visu<mark>alizados na Tabela 2. A</mark> estratégia de operação adotada foi aumentar a COV, aumentando a DQO na alimentação do biorreator e reduzindo o TRH, mantendo a concentração de metanol abaixo de 1 g/l. Ensaios anteriores, conduzidos em batelada e no primeiro contato do lodo com o composto, indicaram que concentrações de metanol de até 4 g/l não reduziram a produção de metano em comparação à condição Controle. No entanto, o fornecimento contínuo de altas concentrações de metanol levou à inibição da produção de metano [BEDOR, 2015].



Para o monitoramento do reator foram medidos: temperatura, pH, vazão, demanda química de oxigênio total e solúvel (DQO), ácidos voláteis totais, alcalinidade total, volume e composição de biogás [APHA, 2005].

Tabela 2: Parâmetros observados ao longo dos 272 dias de operação do reator UASB em regime contínuo.

Regime	COV	DQO	TRH	Duração
1	0,74	2000	2,4	96
2	1,22	3000	2,4	34
3	1,93	3000	1,5	47
4	1,77	1500	0,7	49
5	2,91	1500	0,5	46

COV (kg DQO/m³.d), DQO (mg/L), TRH (d), duração (d).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Características do efluente

O efluente apresenta pH muito ácido em função da adição de ácido para melhor separação de óleo livre e emulsionado, necessitando de ajuste com NaHCO₃ para valores próximos de 7,0 antes dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia.

A concentração de matéria orgânica é elevada após o tratamento físico-químico, por encontrar-se predominantemente na forma solúvel (96% no efluente após tratamento físico-químico). Esta DQO solúvel se deve ao metanol não recuperado no processo. Vários autores citam relações mássicas metanol:

DQO de 1:3 no efluente [OLIVEIRA, 2013; CHAVALPARIT e ONGWANDEE, 2009], conforme observado neste estudo. Elevadas concentrações de metanol podem causar inibição dos microrganismos anaeróbios. O aumento da carga de metanol de 15 para 32 g metanol/L.d. na alimentação de um reator UASB reduziu a eficiência de remoção de 84% para 70% [BHATTI et al., 1993]. No reator do presente estudo, a carga de metanol foi mantida ≤ 1 g metanol/L.d, bem abaixo dos valores operados pelos autores. No entanto, os autore<mark>s mencionam que</mark> em torno do 40º dia de op<mark>eração do reator ocor</mark>reu um descontrole do processo com o pH caindo para 5,5 por dois ou três dias. Como as concentrações obtidas nos efluentes produção de biodiesel em algumas remessas atingem valores superiores a 10 g/L, deve-se considerar o efeito de sua presença nos ensaios de biodegradabilidade.

Os níveis de nitrogênio e fósforo são baixos e apontam para a necessidade de suplementação destes macronutrientes no tratamento biológico [CHERNICHARO, 2007].

3.2. pH, ácidos voláteis e alcalinidade

A variação de pH, ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade (Alc) ao longo da



operação é apresentada na Figura 2.

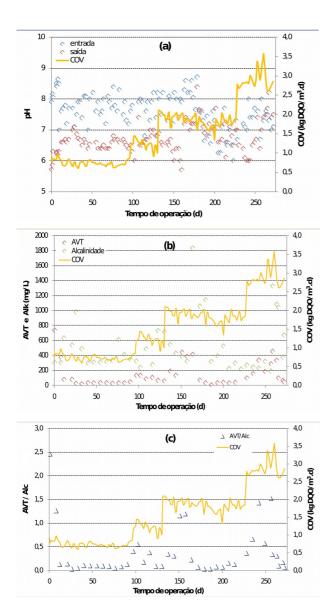


Figura 2: pH (a), AVT e alcalinidade (b) e da relação AVT/Alc (c) ao longo da operação do biorreator

O pH do reator se manteve entre 6 e 7 (média de $6,6 \pm 0,3$) até o regime 3, quando apresentou queda para valores de até 5,7 em função do acúmulo de ácidos voláteis. O aumento da alcalinidade (adição de NaHCO₃

no regime 3) e a redução da DQO (nos regimes 4 e 5) na alimentação do reator permitiram a recuperação de valores adequados de pH (6,6 – 7,4) para a degradação anaeróbia [CHERNICHARO, 2007] já no regime 3.

A instabilidade observada no reator se deve à redução do TRH de 2,4 para 1,5 d, que se recupera mediante uma alimentação com menor DQO. No regime 5, a instabilidade volta a aparecer com a redução do TRH de 0,7 para 0,5 d, mas é contornada pelo aumento de alcalinidade na alimentação. A relação AVT/Alc apresentou valores abaixo de 0,5 à exceção dos primeiros dias de operação, e de períodos de instabilidade nos regimes 3 e 5 com a redução do TRH.

3.3. **DQO**

Na Figura 3 são <u>ap</u>resentados resultados de DQO sob diferentes COV aplicadas. Observa-se que, após um curto período de adaptação, o reator apresenta elevada remoção de DQO no regime 1 (95,0 ± 2,6 % para DQO total). No entanto, o reator se torna mais instável e a remoção cai com o aumento da COV nos regimes 2 (87,3 \pm 4,2%) e 3 (79,9 ± 7,4 %). A queda de remoção de DQO está relacionada à inibição da metanogênese, provavelmente em função de maior introdução de sais e metanol nas maiores COV, com o consequente aumento da



AVT no reator [BEDOR, 2015; CHERNICHARO, 2007].

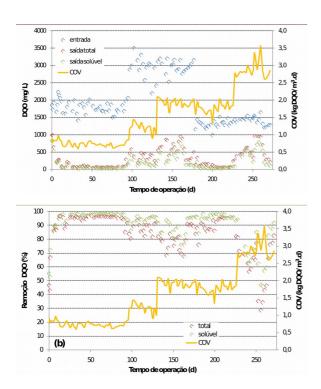


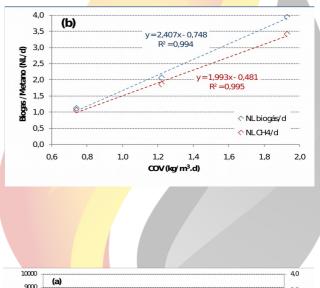
Figura 3: Valores de DQO na entrada e saída do reator (a) e remoção de DQO (b) ao longo da operação do biorreator.

Uma maior diluição do efluente (regime 4) permitiu a recuperação do reator (com remoções de DQO total de 90,8 ± 5,4 %). Voltando a aumentar a COV na mesma DQO, mas com menor TRH (regime 5), o reator volta a apresentar queda de remoção de DQO, seguida de rápida recuperação. Neste último regime, o reator permaneceu em batelada, sem alimentação, por um período de 6 meses. Ao ser retomada a alimentação, o mesmo apresentou perda de sólidos e remoções de

DQO mais baixas (dias 252 a 264), atingindo ao final do regime, valores próximos a 80%.

3.4. Biogás e Metano

A produção de biogás foi monitorada somente até o regime 3, sendo interrompida por conta de problemas operacionais. Verifica-se, no período monitorado, uma correlação positiva entre volume diário de biogás e a COV aplicada, conforme apresentado na Figura 4. A produção de metano também aumenta com a COV aplicada no reator, mas a uma taxa menor por conta da redução do % CH₄ no biogás, que é de (94,7±1,9), (90,0±1,2) e (86,2±4,0) nos regimes 1, 2 e 3, respectivamente.



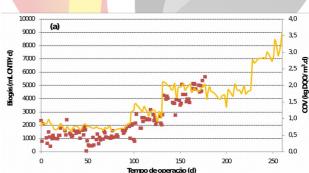




Figura 4: Produção de biogás (CNTP) ao longo do tempo (a) e correlação entre volumes diários de biogás e metano com a COV aplicada (b).

Esta redução provavelmente se deve a



www.conepetro.com .br

(83) 3322.3222 contato@conepetro.com.br



um aumento progressivo da inibição das arqueias metanogênicas devido a maiores concentrações de sais e metanol e COV, semelhante ao item anterior. Uma condição essencial para manutenção da estabilidade do reator anaeróbio é a manutenção de baixas concentrações de sais e metanol na alimentação do mesmo [BEDOR, 2015].

Na Figura 5 é apresentada uma correlação entre volume diário acumulado de biogás e DQO removida acumulada diariamente, cujo coeficiente angular de retas tangentes à curva de cada um dos três regimes avaliados fornece a produção específica de biogás (PEB).

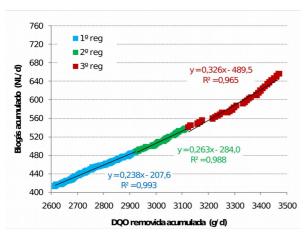


Figura 5: Correlação entre volume diário acumulado de biogás e DQO removida diariamente acumulada.

Verifica-se que a PEB foi de 238, 263 e 326 NmL biogás/g DQO removida nos regimes 1, 2 e 3, respectivamente.

Considerando os percentuais médios de

metano obtidos em cada regime, pode-se estimar a produção específica de metano (PEM), que foi de 225, 237 e 281 NmL CH₄/g DQO removida. Portanto, apesar do percentual de metano diminuir com a COV, a assimilação completa de carbono (medido como DQO) pelos microrganismos metanogênicos aumenta, provavelmente em função de adaptação dos mesmos aos constituintes do efluente com o tempo.

3.5. Re<mark>circulação</mark> e suplem<mark>entação</mark>

Duas condições de operação foram avaliadas durante o monitoramento do reator: a operação c<mark>om recirculação de par</mark>te do efluente tratado e a suplementação com esgoto sanitário gerado na própria usina de biodiesel. A recirculação foi avaliada em parte do regime 1, mediante diluição do efluente bruto no efluente tratado, condição operação em escala industrial para obtenção de COV compatível com a configuração do reator. Verifica-se, na Tabela 3, que a r<mark>ecirculação de e</mark>fluente tratado não alterou a eficiência do reator, que manteve baixa relaç<mark>ão AVT/Alc</mark> e elevada remoção de DQO. mesmo pode ser afirmado para a suplementação com esgoto sanitário, avaliada durante o regime 4, indicando que é possível suprimir as fontes de macro e micronutrientes



com adição de esgoto sanitário ao efluente e com isso uma redução de custo operacional.

Tabela 3: Resumo de resultados obtidos com e sem recirculação e suplementação com esgoto.

Parâmetros	1º regime	1º regime c/ recirculação	4º regime	4º regime c/ esgoto
TRH (d)	2,4±0,2	2,5±0,1	0,7±0,0	0,7±0,0
COV (kg DQO/m³.d)	0,77±0,10	0,71±0,06	1,79±0,18	1,72±0,12
pH entrada	7,8±0,5	$7,7\pm0,4$	$6,8\pm0,5$	$7,4\pm0,7$
pH saída	6,5±0,3	6,5±0,1	$6,8\pm0,4$	7,3±0,5
AVT/ALC	0,09±0,05 a	0,09±0,03	0,12±0,05	$0,05\pm0,03$
Remoção DQO total (%)	94,8±2,4 a	95,2±2,9	93,2±4,5	87,6±5,1
Remoção DQO solúvel (%)	96,9±2,0 a	97,9±1,3	96,4±1,5	94,8±4,2

^a no período de estabilidade.

4. CONCLUSÕES

O aumento da COV na faixa de 0,74 a 2,91 kg DQO/m³.d resultou em curtos períodos de instabilidade, com acúmulo de ácidos voláteis, decréscimo do pH e inibição das metanogênicas.

O reator, no entanto, recupera sua estabilidade mediante um maior controle de pH e concentração de bicarbonato na alimentação, apresentando remoções de DQO acima de 80% e produção específica de metano (PEM) de até 281 NmL CH₄/g DQO removida.

A recirculação de efluente tratado e a suplementação nutricional com esgoto sanitário se mostraram viáveis, reduzindo problemas de sobrecarga e custos operacionais em escala industrial.

5. AGRADECIMENTOS

Ao LABTARE – Laboratório de Tratamento de Água e Reúso de Efluentes, da Escola de Química, UFRJ, pela realização do tratamento físico-químico. À PETROBRAS, pelo fornecimento do efluente e recursos para desenvolvimento da pesquisa.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Determinação de metanol por cromatografia gasosa. 4a Ed. ABNT NBR 15343:2012, 2012

ANP. *Biodiesel- Introdução*. Disponível em: http://www.anp.gov.br/?
pg=73292&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps



=&1462223754461>. 2014. Data de acesso 03 de maio de 2016.

ANP. *Biocombustíveis*. Disponível em: http:<//www.anp.gov.br/?id=470>. 2015. Data de acesso 03 de maio de 2016.

APHA/AWWA/WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21^a Ed. American Public Health Association, 2005.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. **Refining technologies for the purification of crude biodiesel**. Applied Energy, v. 88, n.12, p. 4239-4251, 2011.

BEDOR, P. B.A., *Tratamento de efluente da produção de biodiesel*. 2015, 113 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Rio de Janeiro, RJ.

BERMANN, C. *Crise ambiental e as energias renováveis*. Ciência e Cultura. v. 60, n. 3, p. 20-29, 2008.

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, p. 218-223, 1993.

BRASIL, Petrobras. *Biocombustíveis: 50* perguntas e respostas sobre este novo mercado. Petrobras, 2007.

CHAVALPARIT, O.; ONGWANDEE, M. Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. Journal of Environmental Sciences, v.21, p.1491–1496, 2009.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios** - Edição Revisada e Ampliada.

Departamento de Engenharia Sanitária e

Ambiental, Universidade Federal de Minas

Gerais (UFMG), 2007.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução n.º 430, de 13 de Maio de 2011 - Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. 2011.

DE BONI, L. A. B., GOLDANI, E., MILCHAREK, C. D.; DOS SANTOS, F. A.. *Tratamento Físico-Químico da Água de Lavagem Proveniente da Purificação do Biodiesel*. Periódico Tchê Química, v. 4, n. 7, p. 41-50, 2007.



METCALF & EDDY. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4^a Ed. McGraw-Hill, 2003.

OLIVEIRA, H. B., Tratamento de efluente da indústria de biodiesel visando o aproveitamento energético. 2013, 113p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Tecnologia Químicos de **Processos** Bioquímicos. Rio de Janeiro, RJ.

OLIVEIRA, J. S.; ANTONIASS, R.; DE FREITAS, S. C.; MÜLLER, M. D. Composição química da glicerina produzida por usinas de biodiesel no Brasil e potencial

de uso na alimentação animal. Ciência Rural, v.43, n.3, p.509-51, 2013.

PALOMINO-ROMERO, J.; LEITE, O.; EGUILUZ, K.; SALAZAR-BANDA, G.; SILVA, D.; CAVALCANTI, E. *Tratamentos dos efluentes gerados na produção de biodiesel*. Química. Nova, v. 35, n. 2, p. 367-378, 2012.

TAKETA, T. B.; FERREIRA, M. Z. GOMES, M. C. S.; PEREIRA, N. C. *Produção de biodiesel por transesterificação etílica de óleos vegetais e sua separação e purificação por membranas cerâmicas*. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2009.