

BRENDA CLARA GOMES RODRIGUES

**Aproveitamento do Melaço de Soja para Produção de Biometano em Reator
UASB**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em
Biotecnologia.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Lúcia Gonsales da Costa Araújo

Co-orientador: Prof. Dr. Arnaldo Sarti

Araraquara
2019

FICHA CATALOGRÁFICA

R696a Rodrigues, Brenda Clara Gomes
Aproveitamento do melaço de soja para produções de
biometano em reator UASB / Brenda Clara Gomes Rodrigues.
– Araraquara : [s.n.], 2019
84 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química

Orientador: Maria Lúcia Gonsales da Costa Araújo

Coorientador: Arnaldo Sarti

1. Biogás. 2. Reatores UASB. 3. Digestão anaeróbia.
4. Resíduos orgânicos. 5. Metano. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Aproveitamento do melaço de soja para produção de biometano em reator UASB"

AUTORA: BRENDA CLARA GOMES RODRIGUES

ORIENTADORA: MARIA LUCIA GONSALES DA COSTA ARAUJO

COORIENTADOR: ARNALDO SARTI

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em BIOTECNOLOGIA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. ARNALDO SARTI
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Profª Drª LORENA OLIVEIRA PIRES
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. GUSTAVO HENRIQUE RIBEIRO DA SILVA
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP - Bauru

Araraquara, 08 de março de 2019

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Brenda Clara Gomes Rodrigues

e-mail: brenclaragr@gmail.com

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química, Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP. Rua Prof. Francisco Degni, 55, Bairro Quitandinha, CEP: 14800-060 – Araraquara, SP

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2010-2016: Bacharelado em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia

Universidade Federal do Tocantins – *Campus Gurupi*.

Monografia: *Sensibilidade In Vitro de Sclerotium rolfsii à Farinha de Mostarda Etíope*

Orientador: Prof. Dr. Gil Rodrigues dos Santos

2014-2015: Graduação Sanduiche (Biotecnologia Industrial)

Università di Pisa – UNIPI/Italia

Bolsa: CAPES

2017-2019: Mestrado em Biotecnologia

Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, Araraquara.

Dissertação: *Aproveitamento do Melão de Soja para produção de biometano em reator UASB*.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Lucia Gonsales da Costa Araújo

Bolsa: CAPES

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Apresentações de trabalhos

1. ALMEIDA, A. F. de; TEIXEIRA, W. F. A.; RODRIGUES, B. C. G.; CARVALHO, L. P.; SANTOS, C. A. A. Development of mixed-culture using filamentous fungus or plant cell wall degrading-enzymes production in solid state cultivation. VIII Congresso Brasileiro de Micologia, 2016, Florianópolis.
2. RODRIGUES, B.C.G.; SARTI, A.; ARAUJO, M.L.G.C. Aproveitamento do melão de soja para produção de biogás em reator UASB. XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, 2018, São Paulo.

*Ao meu avô José de Azevedo Gomes, minha
inspiração e meu mentor, para sempre.*

*A minha avó Maria José Clara Gomes, meu norte
e minha força diária.*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A mais de dois anos atrás, fiz algumas escolhas das quais a única certeza era que nada poderia ser previsto. Mais uma vez, novas-velhas rotinas se repetiam: muda de casa, muda de cidade, muda de Estado e por vezes de país. Muda de vida. Dois anos depois, mergulhada nessas escolhas e feliz por tê-las tomado, feliz pelas novas certezas e incertezas.

A pesquisa que desenvolvi ao longo desses dois anos pode não ser a melhor de todas (na área) ou de grande valor para os críticos, pesquisadores e aprendizes (como eu), mas até aqui esse foi o meu trabalho mais importante. Isso porque ele não é só meu... esse trabalho tem abraços, ligações, cartas, várias pausas para o café, churrascos aos domingos, sorrisos pelos corredores, muitas explicações químicas, passos apressados, viagens aos fins de semana, mensagens no celular, saidinhas nas quartas-feiras e muita saudade. Esse trabalho foi feito de apoio, mesmo quando não parecia se tratar dele.

A pós-graduação nunca será um ciclo fácil para ninguém, mas isso não quer dizer que nunca poderá ser maravilhoso. Costumo dizer que tive sorte, porque eu nunca estive só. Eu espero que durante toda a minha vida eu consiga agradecer com gestos todos aqueles que, inconscientemente, seguraram a minha mão e me ampararam ao longo desse processo.

A minha família, meu bem mais precioso, me concederam os melhores e maiores títulos que eu possa vir a ter: valores de vida tão nobres. Aos meus avós, minha mamis, meus irmãos, minhas tias e tios, meus primos, vocês são meus primeiros exemplos de força, empatia, respeito e meu maior orgulho é fazer parte do que somos, ser quem somos. É imensurável a admiração que tenho por vocês e esse trabalho é mais uma conquista nossa.

Falando em família, não é incomum ouvir por ai que tenho amigos no mundo inteiro, mas o que seria de mim sem essas almas transeuntes tão distintas e ao mesmo tempo tão iguais a minha? Acredito que eu seria um deserto, caminhando em círculos no meu umbigo. Aos meus amigos, gostaria de falar que a singularidade de cada um alimenta a minha alma. A família que me escolheu e eu escolhi, que me aceita e me recebe, sempre e em qualquer lugar, vocês são os complementos decisivos dos títulos obtidos em casa.

Em especial, gostaria de agradecer a Amanda, a amiga que a pós me deu e que se não tivesse sido aqui, a gente teria se encontrado em algum momento dessa vida. Eu me sinto mais forte quando temos que ser fortes juntas migs. Ao Guilherme, amigo de graduação e que a pós nos uniu novamente, bem mais que meros encontros, meu irmão de vida e que fez parte ativamente desse trabalho. Gui você foi, é e sempre será fundamental na minha jornada, aqui o trabalho não para. Vocês dois tem morada nessa dissertação e no meu coração.

Além da minha família e amigos, ao longo da vida tive vários mentores, “ídolos” e exemplos de profissionais que aprendi a admirar, dos quais alguns ainda se mantem. Hoje, tenho uma fada-sensata-acessível como orientadora, ela que por vezes acha que não contribuiu muito com meu trabalho, ela que pensa. Profa Maria Lúcia, você é uma mulher incrível e exemplo para nós, suas alunas, continuar a trilhar esses caminhos do mundo, tão cheios de machismo e extremismo. Obrigada por ter aceitado cruzar o meu caminho.

Ainda nesses dois anos de mestrado, conheci vários pesquisadores da área (lendo trabalhos, principalmente), muitos me tornei grande admiradora. Mas, dentre todos, não existe nenhum “van” ou “von” que eu tenha mais admiração do que o Arnaldo Sarti, meu maior ídolo, meu orientador, por vezes co-orientador (rsrs), meu amigo, parceiro de ideias mirabolantes, que foi meu freio em vários momentos, mas que sempre me incentivou a voar e pensar alto. Foi ele que sempre acreditou mais em mim que eu, que me provoca incansavelmente com desafios que só torna o trabalho ainda mais interessante.

Sarti, obrigado por ter feito desses dois anos o mais leve possível, por ser tão humano com seus alunos em um meio em que as hierarquias são mais importantes do que as relações humanas. A sua filosofia de trabalho que me mantém firme e forte no caminho, acreditando no que fazemos. Quando se gosta do que faz, ir no laboratório aos finais de semana é o melhor programa.

Diante de tantas pessoas fundamentais que estiveram presentes nesse período ou que sempre estiveram na minha vida, existem aquelas que comumente chamamos de colaboradores. Costumo pensar nos meus colaboradores como a malha ferroviária da Europa, eles tornaram meu caminho em direção aos meus objetivos mais fácil, leve e cheio de conhecimento de forma eficiente. Minha eterna admiração ao Juliano que viabilizou uma etapa extremamente importante desse trabalho, a Zilda com sua disposição e alegria em sempre resolver meus problemas mais triviais e a toda equipe do Instituto de Química que zela tão bem por quem aqui passa. Da janela do meu vagão, vocês me proporcionaram as mais belas paisagens e me levaram a lugares incríveis.

E assim, sigo acreditando, que mesmo nos meus momentos mais solitários e nos trabalhos mais individuais, eu nunca estarei sozinha. Obrigada.

Agradeço a CAPES, pelo fomento.

*“Triste, louca ou má
Será qualificada
Ela quem recusar
Seguir receita tal*

*A receita cultural
Do marido, da família
Cuida, cuida da rotina*

*Só mesmo, rejeita
Bem conhecida receita
Quem não sem, dores
Aceita que tudo deve mudar*

*Eu não me vejo na palavra
Fêmea: Alvo de caça
Conformada vítima*

*Prefiro queimar o mapa
Traçar de novo a estrada
Ver cores nas cinzas
E a vida reinventar*

*E um homem não me define
Minha casa não me define
Minha carne não me define
Eu sou meu próprio lar*

*Ela desatinou
Desatou nós
Vai viver só.”*

Francisco, el Hombre.

RESUMO

A produção de biogás a partir da digestão anaeróbia (DA) com resíduos industriais e agroindustriais tem se tornado bastante atrativa devido às suas vantagens econômicas, principalmente energética, pelo reaproveitamento do biogás. Nessa pesquisa foi utilizado o melaço de soja (subproduto da produção de proteína de soja) como substrato em reator anaeróbio de manta de lodo (UASB). Foram investigadas duas etapas subdivididas em fases com distintas condições operacionais ao UASB. A Etapa I foi subdividida em 6 fases, nas quais aumentou-se gradualmente a concentração de substrato (500 a 4.000 mgO₂L⁻¹) e reduziu-se o tempo de detenção hidráulica (TDH) (de 48, 24 e 12 horas). Nessas condições atingiu-se eficiências médias de remoção em termos de DQO entre 70 e 85%, sendo obtidos valores de DQO no efluente de 100 a 1.200 mgO₂L⁻¹ e foi obtido produção de biogás superior a 2,0 Ld⁻¹. Posteriormente, a unidade de tratamento foi investigada sob a Etapa II, subdividida em 4 fases, utilizando-se maiores concentrações de substrato (4.000 a 8.000 mgO₂L⁻¹) e TDH fixado em 24 horas, essas novas condições operacionais foram adotadas a partir dos resultados da Etapa I. A eficiência média de remoção de DQO manteve-se em torno de 80%, ressaltando-se que o aumento da carga orgânica, além de não ter inibido o processo, resultou em elevada média de produção de biogás (10,0 Ld⁻¹), atingindo máxima produção de 24,5 Ld⁻¹ com concentração de metano superior a 70%. Desta forma, os resultados obtidos indicam que tanto a produção de biogás como o tratamento biológico foram efetivos, demonstrando o excelente potencial do melaço de soja como substrato para a produção de altas concentrações de metano em reator UASB.

Palavras-Chave: Biogás. Reator UASB. Digestão Anaeróbia. Melaço de Soja.

ABSTRACT

Biogas production from anaerobic digestion (AD) of agro-industrial waste has been attracting significant interest due its economic advantages, especially as mean to offer a sustainable bioenergy source. In this work, soybean molasses (agro-industrial byproduct of soybean meal industry) was used as substrate in an anaerobic sludge blanket reactor (UASB). The research was divided in two parts and overall ten distinct phases according to operation conditions applied to the UASB reactor. The first part was subdivided into six phases. From phase 1 to 6, the substrate concentration gradually increased from 500 to 4.000 mgO₂L⁻¹ and hydraulic retention time (HRT) was reduced (48, 24 and 12 hours). During these phases, under stable operating conditions, the mean values of total COD removal varied between 70 to 85%, COD effluent values obtained varied between 100 to 1.200 mgO₂L⁻¹ and biogas production achieved was up to 2Ld⁻¹. On part two, the HRT was fixed on 24 hours and it was subdivided on four phases on which substrate concentration ranged from 4.000 to 8.000 mgO₂L⁻¹. The mean values of total COD removal were stabilized at around 80%, even with the increased organic load applied to the reactor as well as did not inhibited the biomass. In fact, the biogas production reached a maximum value of 24,5 Ld⁻¹ with methane concentration higher than 70%. The excellent results have demonstrated the potential applicability of this reactor configuration for treating soybean molasses. Moreover, they allowed the feasibility of the use of soybean molasses for biogas production.

Keywords: Biogas. UASB Reactor. Anaerobic Digestion. Soybean Molasses.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma do processamento dos grãos de soja.....	18
Figura 2: Fluxograma da produção de farelo concentrado proteico e obtenção do melaço de soja.....	20
Figura 3: Principais rotas metabólicas da Digestão Anaeróbia.....	24
Figura 4: Esquema de um reator UASB.....	34
Figura 5: Esquema do UASB utilizado no experimento.....	40
Figura 6: Unidade de tratamento utilizada no experimento.....	40
Figura 7: Medidor de biogás em tubo U.....	46
Figura 8: Placa eletrônica Arduíno.....	46
Figura 9: Esquema do medidor de biogás em tubo U e placa eletrônica.....	48
Figura 10: Meio suporte de fitas de PVC.....	53
Figura 11: Variação da concentração de DQO total e filtrada no afluente e efluente.....	54
Figura 12: Variação da eficiência de remoção de DQO total e filtrada.....	54
Figura 13a: Proliferação de algas no interior do reator UASB durante fase 5.....	57
Figura 13b: Reator UASB após a limpeza.....	57
Figura 14: Manta de lodo durante fase 6.....	58
Figura 15: Variação da concentração de SST e SSV no afluente e efluente.....	60
Figura 16: Variação da concentração de AB e AVT no afluente e efluente.....	62
Figura 17: Variação da produção de biogás em função da COV aplicada.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química dos grãos de soja.....	17
Tabela 2: Composição do melaço de soja.....	21
Tabela 3: Composição do melaço de soja utilizado nesse estudo.....	41
Tabela4: Condições operacionais da Etapa I.....	43
Tabela 5: Condições operacionais da Etapa II.....	44
Tabela 6: Parâmetros físico-químicos analisados e frequência de análises.....	45
Tabela 7: Condições operacionais para realização dos perfis temporais durante a Etapa II...48	
Tabela 8: Concentrações de ST, SV e ST do lodo ao longo do período experimental.....	50
Tabela 9: Valores médios do monitoramento físico-químico ao longo da Etapa I.....	52
Tabela 10: Produção de biogás durante Etapa I.....	64
Tabela 11: Valores médios de monitoramento físico-químico da fase 1.....	65
Tabela 12: Concentração de ácidos orgânicos.....	68
Tabela 13: Composição média do biogás analisado durante a Etapa II.....	70

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Soja	16
1.2 Melão de Soja	19
1.3 Digestão Anaeróbia	23
<i>1.3.1 Potencial do Biogás Gerado a partir da Digestão Anaeróbia</i>	<i>27</i>
1.4 Reatores Anaeróbios de Alta Taxa	29
<i>1.4.1 Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo (UASB)</i>	<i>31</i>
<i>1.4.2 Princípios e Aspectos de Funcionamento do Reator UASB</i>	<i>34</i>
2 OBJETIVOS	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo (UASB)	39
3.2 Inóculo	41
3.3 Melão de Soja	41
<i>3.3.1 Pré-tratamento e Tamponamento do Meio de Alimentação</i>	<i>42</i>
3.4 Procedimento Experimental	42
<i>3.4.1 Etapa I: Condições Experimentais</i>	<i>43</i>
<i>3.4.2 Etapa II: Condições Experimentais</i>	<i>43</i>
3.5 Metodologia Analítica para Monitoramento do Reator	44
<i>3.5.1 Análises Físico-Químicas de Monitoramento</i>	<i>44</i>
<i>3.5.2 Medição do Volume de Biogás Produzido</i>	<i>45</i>
<i>3.5.3 Composição do Biogás</i>	<i>48</i>
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 Inóculo	50
4.2 Desempenho do Reator	51
<i>4.2.1 Etapa I</i>	<i>51</i>
<i>4.2.1.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)</i>	<i>53</i>
<i>4.2.1.2 Retenção de Sólidos</i>	<i>59</i>
<i>4.2.1.3 Alcalinidade a Bicarbonato e Ácidos Orgânicos Voláteis</i>	<i>61</i>
<i>4.2.1.4 Produção de Biogás – Etapa I</i>	<i>63</i>
<i>4.2.2 Etapa II</i>	<i>64</i>
<i>4.2.2.1 Fase 1</i>	<i>65</i>
<i>4.2.2.2 Fases 2, 3 e 4</i>	<i>67</i>

4.2.2.3 Produção de Biogás – Etapa II.....	69
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	73
REFERÊNCIAS.....	74

1. INTRODUÇÃO

A economia brasileira, atualmente, é considerada uma das principais potências econômicas mundiais baseadas na agricultura, produzindo e exportando variados grãos, gramíneas, frutas, entre outros (MAPA, 2015). Por outro lado, com o crescimento populacional mundial, os recursos naturais responsáveis pela vida na Terra a partir do fornecimento de alimentos, vestimentas, insumos energéticos, dentre outros, encontram-se em constante diminuição, ao passo que a demanda desses recursos é crescente ao passar dos anos (ONU, 2012).

A ascensão por décadas na industrialização de alimentos, a crescente produção de biocombustíveis de primeira geração e a mudança do comportamento de consumo humano, geram enormes montantes de resíduos, principalmente no setor agroindustrial, devido à alta produtividade agrícola que cresce de acordo com as proporções em que as fronteiras agrícolas avançam também (ONU, 2012).

Dentro desse cenário econômico, a soja é o principal produto da agricultura brasileira, pois é um grão versátil que dá origem a diversos produtos e subprodutos de interesse das agroindústrias, indústrias químicas, farmacêuticas e de alimentos (INCOPA, 2017). De acordo com o relatório trimestral da FIESP (2018), o Brasil é o quarto maior consumidor, o maior produtor e o principal exportador mundial de soja.

Projeções da FAO (2016) estimam que até 2025, o Brasil continuará a ser o maior produtor mundial com cerca de 135 milhões de toneladas de grãos de soja produzido por safra. Contudo, a produção de subprodutos sem interesse comercial e resíduos, também serão gerados, pois cerca de 79% da soja produzida no Brasil é destinada para a fabricação de rações animais e tem adquirido importância crescente na alimentação humana, 18% para produção de óleo de soja e 1% é considerado sem destinação (MAPA, 2015).

De acordo com Yang e Yu (2013), com a produção de farelo concentrado de soja (72% de proteína), que é um produto de grande interesse comercial no ramo alimentício, é produzido como subproduto final o melaço de soja, que é o líquido concentrado remanescente da extração com etanol do farelo de soja. Para cada 1 tonelada de farelo de soja, é produzido 768,1kg de farelo concentrado de soja e 231,9kg de melaço de soja (SIQUEIRA et al., 2008). Esse subproduto já vem sendo visado por pesquisadores e indústrias devido a sua composição rica em carboidratos (OBENDORF et al., 2011), sendo estudada como matéria prima para vários processos fermentativos para obtenção de produtos de valor agregado como etanol,

ácido láctico, goma xantana, ácido málico (SIQUEIRA et al., 2008; SILVA, 2010; LETTI et al., 2012; CHENG et al., 2017), recuperação de lecitina residual (emulsificante) (FERREIRA, 2008) e como fonte de geração de energia para as indústrias, pelo processo de queima em caldeiras.

No entanto, ainda não existem processos consolidados para a utilização do melão de soja devido aos polissacarídeos e fibras insolúveis presentes em sua composição, que necessitam de um pré-tratamento para liberação dos monômeros fermentescíveis. Isso gera um aumento significativo de custos no processo industrial e limitaria a sua utilização como matéria prima para fins industriais (CHENG et al., 2017).

Dessa forma, com a expansão da produção e consumo de soja e seus derivados, faz-se necessário o descarte ecologicamente correto desses subprodutos ainda sem perspectivas de mercado, que é o caso do melão de soja, que pode ser utilizado como substrato em processos biológicos de digestão anaeróbia (DA) para a geração de biometano.

Com a crescente procura de fontes energéticas renováveis e na preocupação em diminuir a dependência de processos que gerem energia a partir de combustíveis fósseis, o processo de DA tem sido constantemente aplicado para conversão de resíduos orgânicos provindos de diversas fontes prontamente biodegradáveis em biometano, que é então utilizado como fonte de energia, gerando calor e eletricidade (KAMDEM et al., 2011). DA é um bioprocessamento em que o resíduo orgânico é biodegradado em biogás por um complexo de microrganismos em um sistema livre de oxigênio; o biogás como produto, consiste principalmente de metano e dióxido de carbono (ABUDI et al., 2016).

De acordo com Evans et al. (2010), a energia gerada a partir da DA apresenta diversas vantagens em relação a outras energias renováveis, como o armazenamento do biogás que pode ser feito, ao contrário da energia eólica ou solar, as quais a capacidade de geração de energia flutua muito ao longo do dia. Assim, existe uma estabilidade sobre a energia gerada, o que pode contribuir consistentemente para a matriz energética do país. Em termos de bioenergia, a produção de biogás por meio da digestão anaeróbia é um processo bem conhecido, aplicado em muitas instalações de tratamento de resíduos em grande escala, com baixo custo de operação e necessidades energéticas.

Dessa forma, tem-se utilizado reatores anaeróbios no processo de DA, em especial o reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), devido a sua capacidade de tratar diversos tipos de águas residuárias de alta carga, permitindo a produção de biometano na maioria dos casos. Nas últimas décadas, o reator UASB vem sendo amplamente utilizado

em escala plena no tratamento de águas residuárias, sendo encontrado em várias indústrias que fazem seu próprio tratamento de efluentes ou parte dele (LI et al., 2014).

Uma característica interessante do UASB é o seu desempenho na manutenção de concentrações elevadas de biomassa, podendo reter os micro-organismos em forma de grânulos, flocos ou biomassa suspensa na sua parte inferior (SARTI et al., 2001). De acordo com Liu et al. (2015), a efetiva formação de grânulos pode melhorar significativamente a capacidade dos reatores UASB de tratar as altas concentrações de matéria orgânica, além de ter uma versatilidade em tratar diversos substratos, inclusive compostos recalcitrantes ou tóxicos.

Os estudos publicados até o momento não relataram a utilização de melaço de soja para produzir biogás pelo processo de digestão anaeróbia em reator UASB. Portanto, este trabalho busca testar a viabilidade de aplicação do reator anaeróbio (UASB), cuja tecnologia é consolidada, para um subproduto agroindustrial ainda não estudado para produção de biometano.

1.1. Soja

A soja (*Glycine Max L.*), assim como outras leguminosas como o feijão, a ervilha e outras leguminosas fazem parte da classe das dicotiledôneas. De origem asiática, o grão de soja tem sua composição química considerada única (Tabela 1), rico em proteína (35 a 45%), carboidratos (30 a 35%) e óleo (18 a 20%), além de conter cerca de 5% da sua composição de minerais, como fosforo, magnésio, ferro, potássio, dentre outros (EMBRAPA, 2019). A soja possui características de fácil adaptação a climas e solos diversos, em conjunto com seu alto valor nutricional e versatilidade de produtos derivados, tornou-se assim uma *commodity* com grande demanda mundial, o que valorizou a sua produção e atualmente é uma das culturas de maior importância agrícola no mundo, estando entre os 10 alimentos mais consumidos mundialmente. (MAPA, 2015; MISSÃO, 2006).

A diversidade de aplicações em que a soja pode ser utilizada colabora para justificar sua crescente procura e produção. A oleaginosa e seus subprodutos podem ser utilizados como matérias-primas em várias vertentes industriais de cosméticos, de plásticos, veterinária, farmacêutica, química e tintas. Pode ainda ser utilizados na fabricação de fibras, emulsificantes, adubos, dentre outros (HOFMANN, 2012).

O setor alimentício é o que mais demonstra interesse na soja, pois apresenta ampla funcionalidade, sendo encontrado na composição de embutidos, papinhas de crianças,

temperos prontos, cereais, pães, biscoitos, massas, chocolates, misturas para bebidas, sucos e leite a base de soja. Além disso, o farelo é largamente utilizado para produção de rações animais (peixes, suínos, bovinos, aves, etc.). O óleo extraído para produção da farinha de soja é utilizado para produção de óleos utilizados na alimentação humana, maioneses e margarinas. A lecitina, obtida durante o refino do óleo, é um agente estabilizador e emulsificante utilizado para produção de sorvetes, barras de cereais, salsichas e produtos congelados (HOFMANN, 2012; MISSÃO, 2006).

Tabela 1: Composição química dos grãos de soja

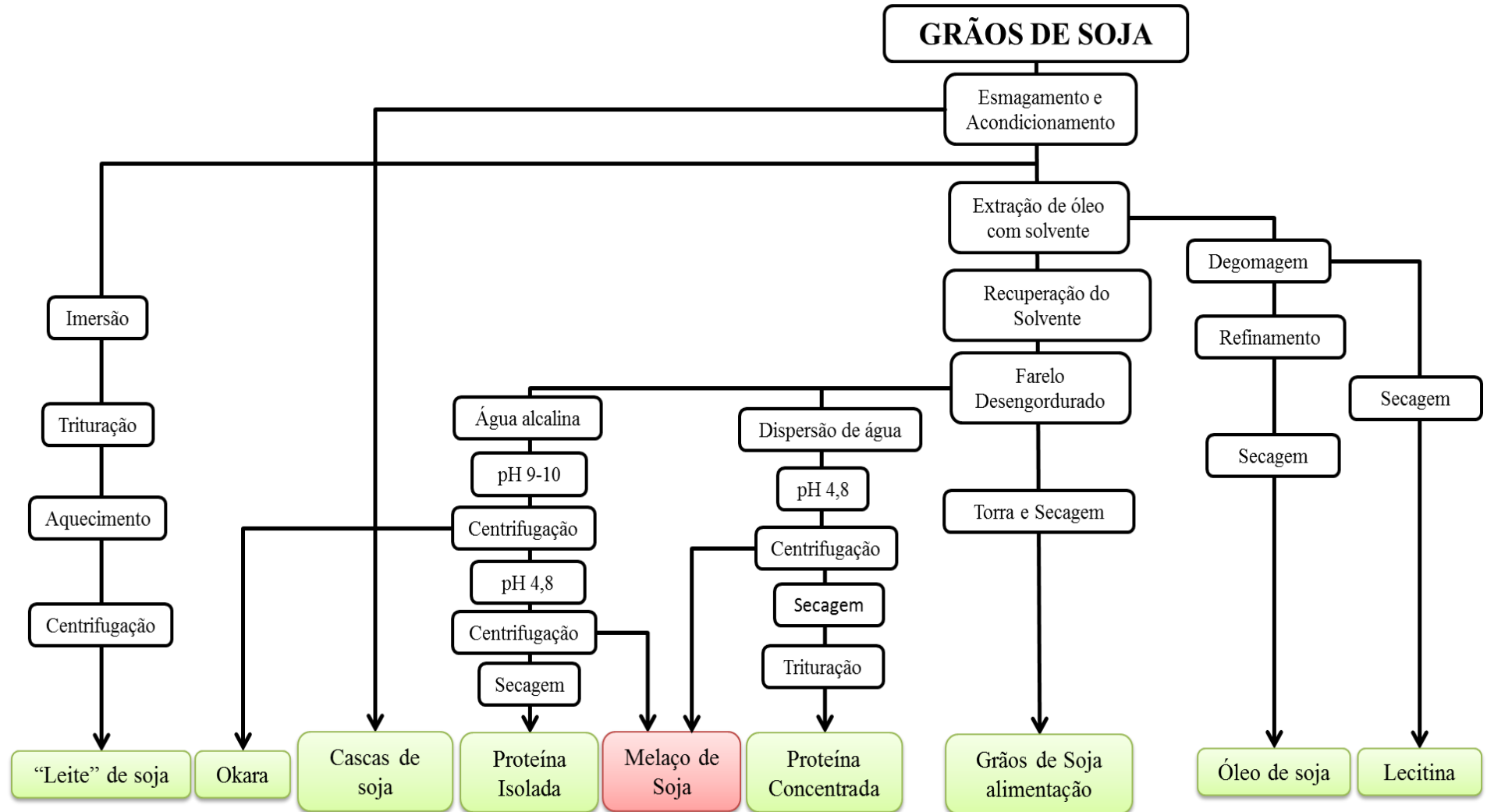
COMPOSIÇÃO	UNIDADE	CONCENTRAÇÃO MÉDIA
Carboidratos Totais	%	32,01
Proteína	%	39,52
Fibra	%	5,75
Óleo	%	23,04
Cinzas	%	5,41
Ferro	mg/100mL	16,50
Cálcio	mg/100mL	231,90
Fósforo	mg/100mL	472,70
Magnésio	mg/100mL	232,40
Potássio	mg/100mL	1.717,50
Manganês	mg/100mL	2,41
Sódio	mg/100mL	11,90

Fonte: Adaptado de EMBRAPA (2019).

Além da larga utilização da soja nos mais diversificados setores industriais e a qualidade nutricional, vários estudos tem sugerido que a soja possa ter outros aspectos benéficos a saúde. Segundo Liu (1997), a soja é uma fonte rica em fitoquímicos, apresentando teores superiores a outros alimentos, como isoflavonóides e compostos como vitamina E que são importantes para a prevenção de doenças crônicas. Barnes et al. (1999) relata a indicação do consumo de soja para tratamentos de vários problemas de saúde ligados ao período peri e pós-menopausa. Bau et al. (2000) relaciona a ingestão de produtos de soja com a prevenção de câncer de próstata em homens. Guias dietéticos citam a inclusão de produtos e grãos de soja para a saúde do coração (ANDERSON et al., 1999).

A soja também é considerada uma fonte de proteína de boa qualidade e de baixo custo, a proteína de soja na sua forma pura é equivalente em qualidade a proteína de origem animal (LIU, 1997), o que gera grande interesse por parte da indústria alimentícia na obtenção desse produto. Na Figura 1 está demonstrado um diagrama de fluxo do processamento da soja e seus vários produtos e subprodutos gerados.

Figura 1: Fluxograma do processamento dos grãos de soja.



Fonte: Adaptado de Loman e Ju (2016)

O farelo de soja, rico em proteínas, contém grandes proporções de carboidratos e a maioria destes são polissacarídeos estruturais e oligossacarídeos, como rafinose e estaquiase (SANNI et al., 1997). A presença desses açúcares de cadeia longa reduz o valor nutricional do farelo de soja, pois os seres humanos e os animais não possuem enzimas (α -galactosidase) necessárias para hidrolisar esses compostos à base de monômeros de galactose. A falta dessa enzima faz com que a digestão desses oligossacarídeos não ocorra, causando desconforto intestinal e flatulências. Assim, a presença desses carboidratos indesejáveis presentes na composição da soja, geram restrições ao uso como fonte proteica na alimentação humana e animal (PRICE et al., 1988; GUIMARÃES et al., 2001).

Dessa forma, a remoção de carboidratos indesejáveis para o enriquecimento proteico do farelo de soja vem sendo feito para melhorar a digestibilidade e seu teor nutricional. Com o processamento do farelo de soja para obter concentrados proteicos, grandes quantidades de melaço de soja, subproduto rico em carboidratos, é gerado e por vezes considerado como resíduo ou como fonte de energia em caldeiras (SIQUEIRA et al., 2008). Esse subproduto, a base de carboidratos, possui baixo valor agregado, isso devido à falta de metodologias efetivas e de larga escala para aplicações que resultem na valorização e empregabilidade sustentável dessa biomassa.

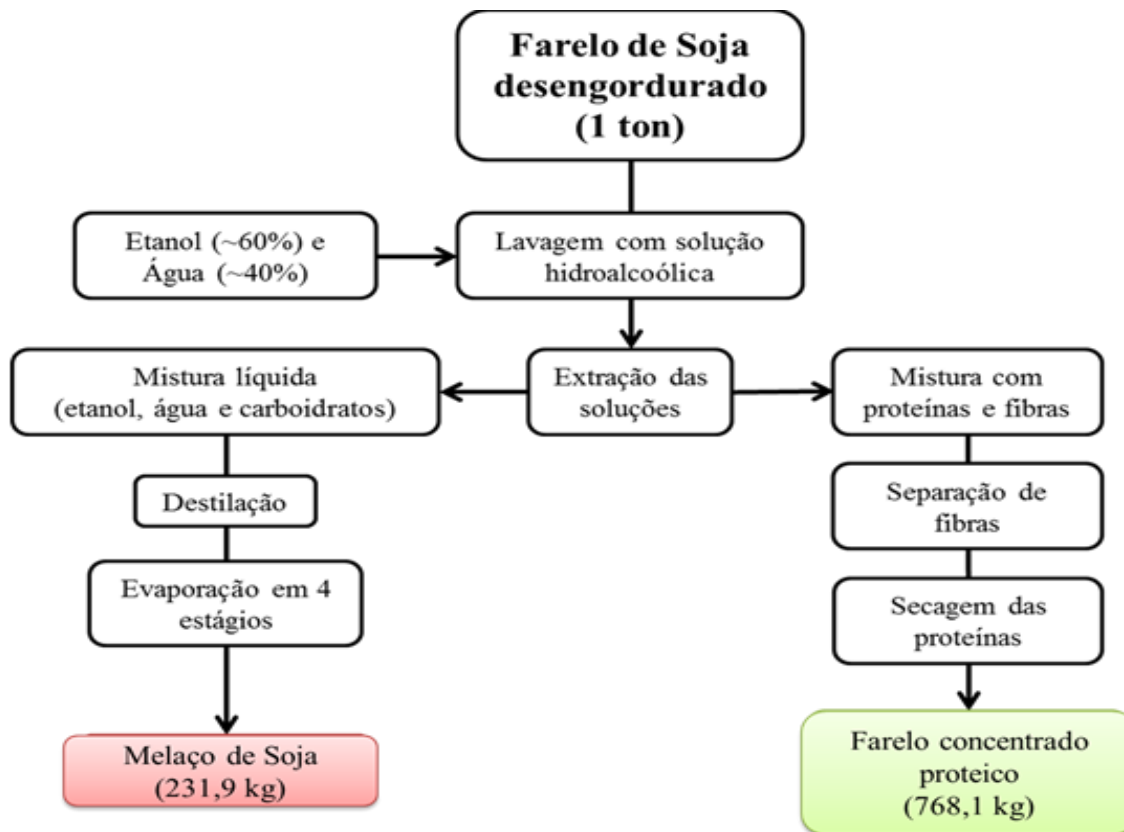
1.2. Melaço de Soja

O melaço de soja é um subproduto gerado durante o processamento do farelo desengordurado de soja para produção de concentrados proteicos a base de soja, que resulta em cerca de 30% do farelo de soja processado (SIQUEIRA et al., 2008). O enriquecimento proteico do farelo de soja é feito a partir da extração hidroalcoólica dos carboidratos presente no farelo. O processo consiste na lavagem do farelo de soja com uma mistura de cerca de 60% de etanol e 40% água, com isso é resultante duas frações: uma contendo as proteínas de soja e fibras insolúveis e outra contendo uma mistura de etanol, água e principalmente os carboidratos da soja, na forma de xarope marrom (JOHNSON et al., 1992).

Dessa forma, a fração contendo as proteínas é enviada para secagem, o qual torna-se um farelo concentrado proteico (cerca de 70% de proteína) e com valor comercial para a indústria. O xarope marrom passa por um processo de destilação para recuperação do etanol e posteriormente evaporação da água residual, gerando assim o melaço de soja, único subproduto resultante da extração de proteínas com etanol (JOHNSON et al., 1992;

MACHADO, 1999; YANG E YU, 2013; GUEDES, 2015). Na Figura 2 está apresentado o fluxograma da obtenção de proteína concentrada e melão de soja.

Figura 2: Fluxograma da produção de farelo concentrado proteico e obtenção do melão de soja.



Fonte: Adaptado de Guedes (2015).

Devido a sua composição rica em carboidratos, o melão de soja é considerado um subproduto com grande potencial de mercado, podendo ser precursor de vários processos na obtenção de produtos com valor agregado em diferentes setores industriais (GUEDES, 2015).

Estudos a respeito da composição química do melão de soja descrevem de forma semelhante que ele é constituído de cerca de 60% de carboidratos. Porém, apenas cerca de 35% dos carboidratos são relatados como digeríveis por animais e humanos, por terem sua composição de sacarose, glicose, frutose e galactose, os outros açúcares (cerca de 25%) estão nas suas formas não digeríveis em monogástricos, constituído de rafinose e estaquiose (GUEDES, 2015; SIQUEIRA et al., 2008; MONTAVANI, 2013). Na Tabela 2 está descrita a composição do melão de soja descrito na literatura.

Tabela 2: Composição do melaço de soja.

Composição	Concentrações (%)		
	Siqueira et al. (2008)	Montavani (2013)	Guedes (2015)
Carboidratos	57,30	53,20	36,40
Proteína bruta	9,44	4,60	5,30
Extrato etéreo	21,20	2,80	5,80
Fibra bruta	5,70	0,60	22,60
Cinza	6,36	12,50	5,80
Umidade	-	26,30	24,10

Fonte: Autora, 2019.

Esses açúcares quando utilizados na alimentação de animais e humanos não são digeríveis, fazendo-os entrar em contato com bactérias anaeróbias no intestino grosso, convertendo esses açúcares em grandes quantidades de gases, fato também conhecido como flatulências intestinais, que podem causar mal estar e outros sintomas de desconforto intestinal (SNYDER e KWON, 1987; SUAREZ et al, 1999). Dessa forma, varias pesquisas desenvolvidas ao longo dos anos vem investigando a conversão do melaço de soja em bioprodutos mais valiosos.

Cheng et al. (2017) relatam altos índices de produção de ácido málico por fermentação ($\sim 70\text{gL}^{-1}$) com leveduras de melaço de soja em relação a outros substratos de baixo custo (casca de soja e milho). Além da alta produtividade de ácido málico, os autores ainda relatam que a utilização do melaço de soja diminuiria os custos de produção, já que o substrato utilizado nesse tipo de processo custa cerca de 50% dos custos de produção e o melaço de soja é um dos substratos mais baratos relatados neste trabalho. Porém, o autor ainda relata que o desafio para tornar o melaço de soja competitivo para produção industrial de ácido málico é a redução do tempo de fermentação (cerca de 260h), isso devido aos oligossacarídeos (rafinose e estaquiose) que precisam ser hidrolisados para liberação dos monômeros fermentescíveis.

Qureshi et al. (2001) utilizaram melaço de soja para produção de butanol, acetona e etanol. No entanto, os autores relatam que dos 746 gkg^{-1} de açúcares totais presente no melaço de soja utilizado, apenas 434 gkg^{-1} eram fermentescíveis aos produtos de interesse relatados no trabalho. Isso indica que cerca de 300 gkg^{-1} de açúcares não foram utilizados.

Montelongo et al. (1993) utilizaram melaço de soja como substrato para produção de ácido láctico. O autor relata que com a utilização do melaço de soja e a suplementação do meio com extrato de levedura, foi possível reduzir de 36h para 10h o tempo de fermentação com aumento de 30% de rendimento. Caldeirão et al. (2015) relatam a utilização de melaço de soja para produção de bactérias lácticas, os autores avaliaram o desenvolvimento dessas

bactérias em melaço de soja e constataram que todas as estipes utilizadas (comerciais) cresceram satisfatoriamente, indicando que esse substrato é indicado para essa finalidade.

Moreira et al. (2016) utilizaram melaço de soja para produzir hidrogênio por fotofermentação em batelada (84h) a partir de culturas puras de bactérias. Os autores relatam que o longo período de fotofermentação se deu devido à adaptação das bactérias ao substrato. No entanto, 85% dos açúcares presente no melaço foram convertidos, ressaltando que apenas a frutose presente não foi consumida em sua totalidade.

Morais et al. (2016) otimizaram a produção de lipase por *Candida rugosa* e *Geotrichum candidum* em melaço de soja por fermentação submersa. Foram obtidos resultados significativos quando a fermentação foi mantida com pH a 3,5 e temperatura a 35°C, essas condições possibilitaram concentração e atividade das lipases de 300 gL⁻¹ e 11,55±0,05 UmL⁻¹, respectivamente. Esse valores estão dentro da faixa citada na literatura que os autores usaram de comparação, em que a atividade lipásica varia entre 0,35 a 19,51 UmL⁻¹, demonstrando que o melaço de soja é um bom candidato de baixo custo para esse tipo de processo.

Montavani (2013) utilizou o melaço de soja para recuperação de compostos isoflavonas. O autor relata que foi possível fazer a recuperação e a bioconversão de isoflavonas glicosídicas em agliconas. Porém, varias técnicas dispendiosas foram utilizadas para que o melaço se tornasse um substrato viável para essa funcionalidade. Técnicas de ultrafiltração, seleção de micro-organismos, comparação entre solventes para extração, dentre outras metodologias. O autor ainda relata que é necessário fazer alguns estudos de otimização para reduzir o tempo de bioconversão das isoflavonas e sua atividade antioxidante.

A utilização do melaço de soja para produção de bioetanol é o mais relatado na literatura, isso obviamente devido a sua composição rica em açúcares prontamente fermentescíveis. A rota metabólica utilizada é a fermentação alcoólica, utilizando leveduras, principalmente do gênero *Saccharomyces*. Machado (1999) utilizou melaço de soja *in natura* como substrato para fermentação alcoólica com *Saccharomyces cerevisiae* comercial. O autor relata que mais de 50% do melaço de soja foi convertido a etanol com pH e temperaturas controlados, 6,0 e 30°C, respectivamente. Porém, apenas os açúcares mais simples foram convertidos, sendo que a rafinose e a estaquiose não foram convertidas, o autor ainda indica que o melaço de soja pode ser utilizado como um aditivo da fermentação de caldo de cana para produção de etanol. Siqueira et al. (2008) também utilizaram melaço de soja *in natura* para conversão a etanol de forma escalonada (bancada, piloto e industrial), os autores relatam

os mesmos problemas enfrentados por Machado (1999), em que os oligossacarídeos não foram convertidos pelas leveduras durante a fermentação.

Romão et al. (2012) apresentaram conversão superior a 70% do melaço de soja a etanol. No entanto, foi necessário efetuar um pré-tratamento por hidrólise ácida do melaço de soja para posteriormente ser realizado o processo de fermentação. Silva (2011) comparou o rendimento da produção de etanol por melaço de soja *in natura* e hidrolisado enzimaticamente com α -glicosidase. A autora constatou que quando hidrolisado, a utilização do melaço de soja como substrato para fermentação alcoólica, aumenta significativamente o rendimento do processo.

Yang et al. (2018) utilizaram melaço de soja como substrato para produção de ácido propiônico. A escolha do melaço de soja nesse trabalho se deve a utilização de uma fonte de carbono e nitrogênio de baixo custo. Neste caso, devido a sua composição foi feita uma investigação para a possível substituição da glicose pura e extrato de levedura, componentes essenciais para geração do ácido propiônico, que correspondem a 30% dos custos de produção do ácido propiônico. Os autores notaram que a produção foi semelhante a de outras fontes de substrato, indicando assim que o melaço de soja pode ser um forte candidato para produção de baixo custo de ácido propiônico. No entanto, no estudo é ainda relatado que maior suplementação de nitrogênio no processo pode melhorar a sua eficiência.

Como é possível notar, o melaço de soja tem sido tratado como um potencial substrato para uma diversidade de aplicações industriais por vários anos. Mas é possível observar que a maior dificuldade para consolidar metodologias para a sua utilização é a presença dos oligossacarídeos da família rafinose, os quais necessitam ser hidrolisados por enzimas específicas e assim liberar monômeros que podem ser utilizados em vários bioprocessos. Etapas de pré-tratamentos ou hidrólises (ácidas, básicas, enzimáticas e físico-químicas) podem aumentar significativamente os custos de produção.

A utilização do melaço de soja em processos de digestão anaeróbia para geração de bioenergia ainda não é relatado na literatura, o qual pode ser uma alternativa simples e eficaz para destinação desse subproduto.

2.2 Digestão Anaeróbia

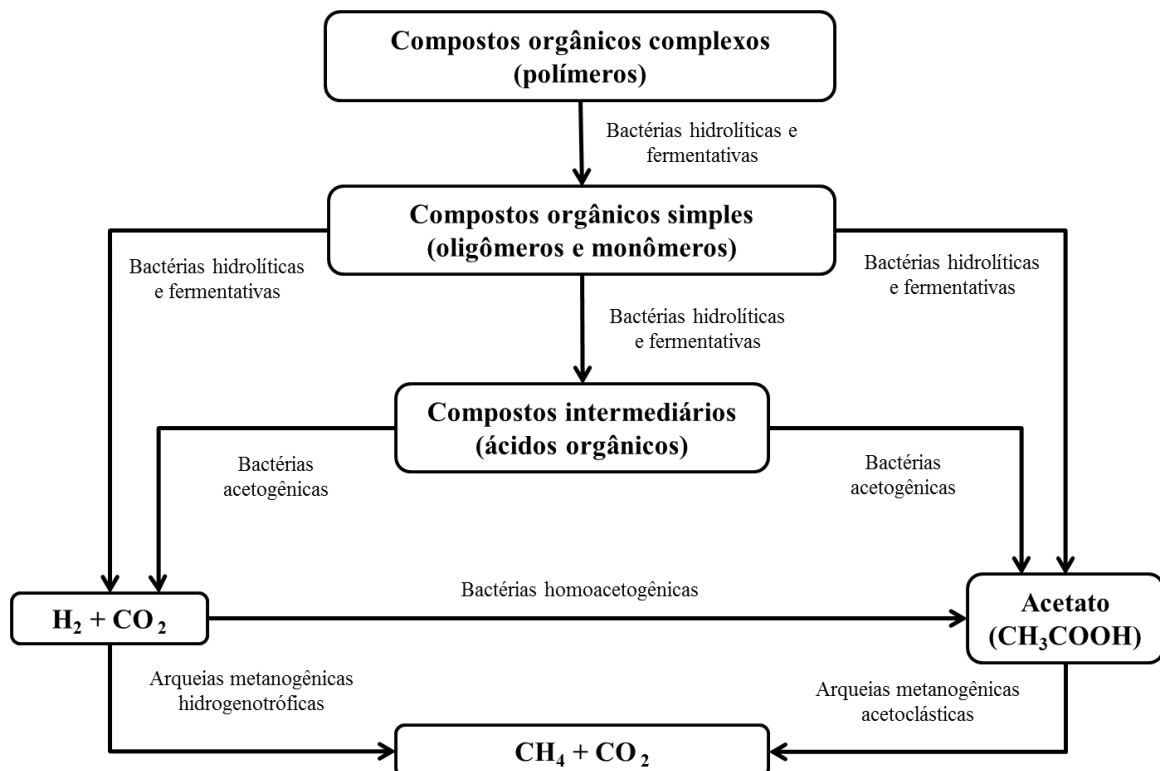
A digestão anaeróbia é um bioprocessos que ocorre naturalmente e atua na degradação da matéria orgânica na ausência de oxigênio livre, gerando biogás, que consiste numa mistura

gasosa, formada principalmente por metano (~70%) e dióxido de carbono (~30%). Esse processo é resultante da atividade sintrófica de uma diversidade populacional de micro-organismos, o qual garante uma bioconversão efetiva (FUESS, 2017).

Harpen e Pohland (1986) relatam que existem pelo menos nove mecanismos bioquímicos distintos envolvidos na degradação de substratos complexos durante a digestão anaeróbia, que ocorrem sequencialmente ou em paralelo. Para cada um desses mecanismos é necessário uma população microbiana específica e que esteja adaptada às condições do meio, de forma que o bioprocessamento ocorra plenamente. Porém, como as vias metabólicas no sistema anaeróbio são tão variadas tanto quanto a quantidade de micro-organismos envolvidos, o conhecimento em detalhes deste bioprocessamento é muito complexo, sendo consideradas de forma resumida, quatro principais etapas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, de modo que pelo menos cinco grupos microbianos estão envolvidos na digestão anaeróbia.

Na Figura 3 está apresentada as quatro principais rotas metabólicas e os subprodutos gerados durante cada etapa da digestão anaeróbia.

Figura 3: Principais rotas metabólicas da Digestão Anaeróbia.



Fonte: Adaptado de Fuess (2017).

No início da digestão anaeróbia, os polissacarídeos são expostos a bactérias hidrolíticas, que convertem esses compostos a monossacarídeos, e fermentativas que

convertem os monossacarídeos em compostos de cadeia curta (ácidos graxos voláteis, álcoois, CO₂ e H₂) que são mais facilmente absorvidos através da parede celular microbiana. Esses compostos mais simples são degradados por bactérias acetogênicas, produzindo principalmente ácido acético, H₂ e CO₂. Esses compostos são, por fim, utilizados como substrato pelas *arqueias* metanogênicas para produção de biogás, pelo processo de metanogênese (McCARTY e SMITH, 1986).

As *arqueias* metanogênicas são comumente designadas como hidrogenotróficas, que convertem o H₂ e CO₂ em metano, e as acetoclásticas que utilizam o acetato. A maior parte do metano produzido durante a digestão anaeróbia provém das vias metabólicas utilizadas pelas *arqueias* metanogênicas acetoclásticas. Porém, como a reação de conversão de acetato em H₂ e CO₂ não é termodinamicamente favorável em equilíbrio, apresentando ΔG° com valor positivo (+104 kJmol⁻¹), a presença das *arqueias* metanogênicas hidrogenotróficas é de extrema importância para a manutenção das reações de conversão a metano, uma vez que esses micro-organismos controlam a pressão parcial de hidrogênio a níveis muito baixos, favorecendo o deslocamento do sentido da reação de produção de H₂ e CO₂, caracterizando a relação sintrófica entre esses organismos (THAUER et al., 1977).

Rosa (2009) relata que nas etapas de hidrólise, acidogênese e acetogênese englobam tanto bactérias anaeróbias obrigatórias quanto facultativas. Os micro-organismos dessas etapas mais frequentemente isolados em reatores anaeróbios são *Clostridium spp.*, *Peptococcus anaerobus*, *Bifidobacterium spp.*, *Micrococcus spp.*, *Bacillus spp.*, *Desulphovibrio spp.*, *Corynebacterium spp.*, *Lactobacillus*, *Actinomyces*, *Staphylococcus spp.*, *Escherichia coli*, dentre outros (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003; CHERNICHARO, 2007).

As *arqueias* metanogênicas são estritamente anaeróbias, ou seja, na presença de oxigênio (O₂) seu crescimento é inibido. Esse grupo de micro-organismos é considerado como limitante durante o processo devido a baixa taxa de crescimento, por possuir características físico-químicas desfavoráveis ao seu crescimento, o que causa alta sensibilidade a mudanças ambientais, principalmente temperatura e pH.

Dessa forma, o sucesso da digestão anaeróbia requer controle ambiental rigoroso e que privilegiem os requisitos da população metanogênica. Os principais grupos de *arqueias* metanogênicas incluem *Methanobacterium*, *Methanobacillus*, *Methanococcus*, *Methanospirillum*, *Methanosaeta*, *Methanothrix* e *Methanosarcina*, sendo os três últimos formados por micro-organismos acetoclásticos. Muito desses micro-organismos identificados em reatores anaeróbios se assemelham àqueles encontrados em sedimentos de corpos d'água,

em estômago de ruminantes e de seres humanos (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003; CHERNICHARO, 2007).

Vale ressaltar que as *arqueias* metanogênicas são de extrema importância para o processo anaeróbico, pois sem sua participação a matéria orgânica não seria degradada totalmente. Os ácidos orgânicos gerados em etapas anteriores à metanogênese possuem similar concentração de matéria orgânica original ao substrato em termos de DQO (Demanda Química de Oxigênio), sendo que estes seriam acumulados no meio líquido na ausência deste grupo específico de microrganismos. Sendo assim, as *arqueias* realizam papel fundamental na estabilização da matéria orgânica presente no substrato (WIEGANT, 1986).

Speece (1996) relata que a formação microbiológica para a geração de metano pode ocorrer em uma ampla faixa de temperatura e pH. Entretanto, são relatados que o intervalo de temperatura ideal é entre 25 a 55 °C, que compreende as faixas mesofílicas e termofílicas (LETTINGA, 1996; CHERNICHARO, 1997). Apesar de possuir um amplo intervalo de temperatura, Moraes et al. (2015) relataram que os maiores índices de remoção em termos de DQO foram observados em reatores mesofílicos. No entanto, foram necessários longos tempos de detenção hidráulica, o que não seria interessante para aplicações industriais de larga escala industrial.

A respeito da manutenção do pH, o intervalo ótimo considerado é entre 6,5 a 8,2, devido a alta sensibilidade das *arqueias* metanogênicas a esse fator. Valores de pH fora dessa faixa, principalmente valores inferiores a 5,5 podem acidificar o meio, o que implica na necessidade de adequação do pH para neutralizar os ácidos formados no processo, pois estes podem inibir de forma irreversível o consórcio microbiano.

Não foram relatados problemas operacionais quando o processo anaeróbico apresentou pH superior a 8,0, já que a digestão anaeróbia gera alcalinidade naturalmente devido a conversão de ácidos voláteis intermediários. Na literatura a adição de álcali é extremamente recomendada para aplicação da digestão anaeróbia em reatores submetidos à altas cargas orgânicas, conseqüentemente a alta taxa de açúcares fermentescíveis (SPEECE, 1996; CHERNICHARO, 1997). Os sais, que fornecem alcalinidade a bicarbonato diretamente, mais utilizados para fazer o controle do pH podem ser NaOH, NaHCO₃, NH₄HCO₃ e os que reagem com gás carbônico para produzir alcalinidade bicarbonato são CaO, Ca(OH)₂ e NH₃ (LONGO, 2015).

Assim, quando em total equilíbrio, a digestão anaeróbia pode apresentar conversões significativas da porção inicial de matéria orgânica em biogás (superior a 60%). O metano é o

principal produto final do metabolismo do consórcio complexo anaeróbio, que pode ser utilizado principalmente para geração de energia (SPEECE, 1996).

Dessa forma, a utilização da digestão anaeróbia é uma alternativa para o aproveitamento de subprodutos como substratos para geração de bioenergia por produção de biogás rico em metano. Esse bioprocessos apresenta vantagens por ser considerado um processo industrial consolidado, economicamente viável (baixa demanda de energia) e efetivo meio de remoção da carga orgânica, sendo este estudado e utilizado por décadas (WILKIE et al., 2000). A geração de outros resíduos (lodo biológico) durante a digestão anaeróbia, em comparação a outros tratamentos aeróbios convencionais, é tida como vantagem por produzir baixas quantidades de biomassa, sendo que 50% da DQO convertida durante o processo anaeróbio é de biogás, enquanto nos tratamentos aeróbios essa mesma proporção é convertida em lodo biológico, o qual necessita de um pós-tratamento (SPEECE, 1996).

1.3.1. Potencial do biogás gerado a partir da Digestão Anaeróbia

A utilização do biogás para o aproveitamento energético apresenta uma sinergia importante com o saneamento básico, devido às vantagens ambientais e energéticas, uma vez que pode ser obtido a partir do tratamento de resíduos provenientes de áreas rurais, urbanas e de agroindústrias, auxiliando no gerenciamento desses resíduos. Além disso, a produção controlada e uso do biogás contribuem para a redução de emissões fugitivas de metano durante o tratamento desses resíduos (COELHO et al., 2018).

A digestão anaeróbia apresenta importantes vantagens a respeito da geração de energia a partir do biogás em relação a outras tecnologias sustentáveis. A capacidade de geração de energia por biodigestão gira em torno de 50 a 60% em relação ao potencial mínimo e médio que poderiam ser obtidos por meio da combustão do biogás em plantas industriais (BORZACCONI et al., 1995). Dessa forma, cerca de 90% da matéria orgânica utilizada no processo de digestão anaeróbia poderia ser convertida a metano sob condições operacionais ótimas (PANT e ADHOLEYA, 2007; WILKIE, 2008; CHERNICHARO, 1997).

Diversas são as possibilidades da utilização do biogás, mesmo com poucos estudos na literatura que estimem seu potencial (FUESS, 2017). Entre as principais aplicações do biogás para geração de bioenergia, incluem (SALOMON et al., 2011; MORAES et al., 2014; NOGUEIRA et al., 2015):

- Eletricidade, a partir da aplicação em acionadores primários;

- Calor ou vapor, por meio da queima em caldeiras;
- Injeção na rede de gás natural;
- Combustível automotivo, em substituição ao gás natural;

No entanto, Jeong et al. (2009) relatam que, dentre as opções, a utilização do biogás para geração de eletricidade é a melhor opção para maximizar o aproveitamento energético do biogás, em especial a plantas industriais que já possuem disponibilidade de tecnologias consolidadas e infraestrutura, podendo utilizar a eletricidade gerada e comercializar o excedente produzido.

Apesar da potencialidade que o biogás apresenta a sua utilização como bioenergia ainda não é difundida no Brasil, possuindo poucas usinas e indústrias que reaproveitam o biogás como fonte de energia (SOUZA et al., 1992; EPE, 2018). Garcilasso e Ferraz Jr. (2018) indicam que os maiores obstáculos para o uso do biogás no Brasil são:

1. Alto custo, devidos a investimentos iniciais necessários;
2. Condições imprevisíveis do mercado de biogás;
3. Incentivos governamentais direcionados;
4. Dificuldade da comercialização de créditos de carbono por pequenas unidades;
5. Falta de informação e financiamento para os agricultores;
6. Estudo de caso direcionado;
7. Falta de estudos especializados na literatura visando avaliação de viabilidade econômica.

Dentro desse cenário, vale destacar que em 2017 foi sancionada a Lei nº 13.576/2017 que cria a RenovaBio, que é a Política Nacional de Biocombustíveis. Essa nova política tem três principais objetivos:

- i. Fornecer uma importante contribuição para o cumprimento dos compromissos determinados pelo Brasil no âmbito do Acordo de Paris (COP 21);
- ii. Promover a adequada expansão dos biocombustíveis na matriz energética, com ênfase na regularidade do abastecimento de combustíveis;
- iii. Assegurar previsibilidade para o mercado de combustíveis, induzindo ganhos de eficiência energética e de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa na produção, comercialização e uso de biocombustíveis.

Essa nova política estabelece metas nacionais anuais de descarbonização para o setor de combustíveis, incentivando o aumento da produção e da participação de biocombustíveis

na matriz energética do Brasil. A expectativa é que, quando consolidada, a RenovaBio dinamize o segmento e saneie os obstáculos do setor (ANP, 2019).

Segundo a Associação Brasileira de Biogás e Biometano (ABIOGÁS) (2019), o biometano é o único biocombustível com pegada negativa de carbono quando todo o ciclo de vida é analisado. O biogás oriundo de dejetos e de rejeitos agrossilvipastoris, por exemplo, é o biocombustível com o maior valor de descarbonização, com a RenovaBio. Neste caso, a produção do biogás será incentivada, não só de resíduos agrossilvipastoris, mas também de resíduos sólidos-urbanos e plantas de agroindústrias. Consequentemente, as plantas de agroindústrias que produzem biometano serão valorizadas por isso.

Pelo biometano ser um combustível mais competitivo, quando se trata de descarbonização, este acaba se tornando uma outra receita para o impulsionamento da produção do biogás. Assim, além de vender combustível, ter CO₂ e ter o biofertilizante oriundo do lodo digerido, terá o CBIO (Crédito de Descarbonização por Biocombustíveis) que vai ser outra fonte de receita para as usinas de geração de biogás, permitindo maior competitividade (ABIOGÁS, 2019).

Como a literatura ainda não contempla relatos da utilização de melaço de soja para geração de biogás, o seu potencial como substrato para geração de biogás ainda era uma incógnita até o presente trabalho.

1.4. Reatores Anaeróbios de Alta Taxa

Um dos primeiros reatores anaeróbios descritos na literatura para tratamentos de águas residuárias municipais foi projetado por Karl Imhoff em 1905 e até nos dias atuais ainda é utilizado em várias partes do mundo, principalmente em regiões com clima tropical. Mas a utilização de reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias industriais começou a ser investigado seriamente na década de 1920, por Arthur M. Buswell (van LIER, 2015). Buswell elucidou as reações bioquímicas de oxido-redução que ocorrem durante a digestão anaeróbia, o que possibilitou o entendimento básico do processo. van Lier (2015) relata que a partir dos estudos de Buswell, também foi possível calcular a geração teórica de metano de acordo degradação da matéria orgânica conhecida.

No início do desenvolvimento dos reatores anaeróbios e seu funcionamento, a capacidade de conversão anaeróbia estava estritamente associada à taxa de crescimento dos micro-organismos, já que o tempo de detenção hidráulica foi semelhante ao tempo de

retenção de sólidos (BUSWELL e SOLLO, 1948). Dessa forma, como a taxa de crescimento microbiano era muito baixa, os reatores anaeróbios eram muito grandes, o que foi considerada a maior desvantagem destes reatores denominados de baixa taxa. Os sistemas predominantemente utilizados até a década de 1960 foram os CSTR (do inglês *continuous stirred-tank reactor model*) ou reatores de batelada com mistura completa (RITTMANN e McCARTY, 2001; van LIER et al., 2008).

Com a necessidade de tornar viável a utilização de reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias, a alternativa foi desassociar o tempo de detenção hidráulica do tempo de retenção celular, caracterizando os reatores anaeróbios de alta taxa. Essa prática permitiu reduzir o volume operacional dos reatores anaeróbios, tornando o sistema interessante para tratamentos de resíduos domésticos e efluentes industriais com boa relação custo-benefício (van LIER, 2015).

Os reatores anaeróbios de alta taxa são geralmente classificados de acordo com o tipo de processo de imobilização de biomassa utilizado para permitir maior tempo de retenção celular. Esta imobilização pode ser natural pela formação de grânulos ou biofilmes ou imobilização física por meio de suportes inertes. A imobilização física é frequentemente utilizada quando grânulos ou biofilmes não ocorrem naturalmente devido a características específicas da água residuária (KHANAL, 2008). Com o aperfeiçoamento dessa tecnologia foi possível obter uma retenção de biomassa adequada ao sistema anaeróbio, e conseqüentemente viabilizaram o funcionamento de reatores anaeróbios com altas concentrações de biomassa, podendo ser aplicada altas taxas de carga orgânica volumétrica nessas unidades (LETTINGA et al., 2001).

A implantação efetiva de reatores anaeróbios de alta taxa se deu na década de 1970 na Europa Ocidental, a qual coincidiu com leis ambientais mais rígidas e a crise energética que elevou os preços da energia. Essas mudanças legislativas afetaram diretamente indústrias alimentícias, farmacêuticas, de papel e celulose, dentre outras, pois grandes quantidades de águas residuárias altamente concentradas eram geradas diariamente e necessitavam de tratamentos (van LIER, 2008).

Na operação das primeiras instalações anaeróbias foi possível observar que durante o tratamento dos efluentes, quantidades consideráveis de biogás eram geradas e que este poderia ser recuperado em energia útil para uso na própria planta industrial, além da baixa produção de lodo em relação a tratamentos aeróbios, que foi de extrema importância para a implementação das unidades. O excesso de lodo gerado no processo, do tipo granular, ganhou

valor comercial e é vendido no mercado para inoculação (van LIER, 2008; ERSAHIN et al., 2011).

Nas últimas quatro décadas várias configurações de reatores anaeróbios de alta taxa foram desenvolvidas e atualmente mais de 90% dos tratamentos de águas residuárias no mundo são caracterizados pela tecnologia com a presença de manta de lodo anaeróbia, ou seja, o emprego do reator UASB (CHERNICHARO et al., 2014). van Lier (2015) fez um levantamento a respeito da aplicação de tecnologia anaeróbia para efluentes industriais no mundo. O autor estimou que o número atual de reatores anaeróbios de alta taxa instalados é superior a 4.000 (quatro mil), e este ainda ressalta que atualmente são tratadas águas residuárias que antes não eram consideradas viáveis via processo anaeróbio, como efluentes químicos tóxicos ou composições complexas.

1.4.1. Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo (UASB, do inglês Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor)

No final da década de 1970, uma equipe de pesquisadores da Universidade de Wageningen na Holanda, comandada pelo professor Gatzke Lettinga desenvolveram um reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo, comumente chamado de UASB, sigla do inglês *upflow anaerobic sludge blanket reactor* (LETTINGA et al., 1980). No Brasil o uso de reatores UASB foi introduzido na década de 1980, por meio de pesquisas nacionais e de engenheiros que atuavam no setor de saneamento em conjunto com o professor Lettinga (CHERNICHARO et al., 2014). Este reator é considerado a principal configuração em termos de sistema de tratamento anaeróbio com aplicação para uma diversidade de águas residuárias industriais e agroindustriais.

De acordo com Metcalf e Eddy (2014), o desenvolvimento e aplicação do reator UASB se destaca como umas das principais tecnologias para o avanço de tratamento anaeróbio de efluentes de alta carga orgânica (alta taxa), além de poder ser utilizado para tratamentos de águas residuárias domésticas. Buuren (1996) relata que os reatores anaeróbios de alta taxa, em especial o reator UASB, são tecnologias reconhecidas como eficazes na proteção e preservação ambiental, pois é considerado um sistema sustentável e apropriado para países em desenvolvimento e com climas tropicais.

Por exemplo, Hulshoff Pol et al. (1997) investigaram a aplicabilidade do reator UASB para tratamento de efluentes petroquímicos (ácido tereftálico). Os autores observaram que foi

possível alcançar eficiência de remoção de cerca de 90% quando aplicado uma COV máxima de $4,4 \text{ kgDQOm}^{-3}\text{d}^{-1}$ contendo apenas ácido tereftálico em TDH de 24h, porém os autores relatam que o período para se obter esses valores foi superior a 100 dias, sugerindo que longos períodos de adaptação podem ser requeridos pelo processo para atingir resultados satisfatórios, de acordo com o substrato utilizado.

Já Santos et al. (2016) investigaram a remoção de cor e DQO de água residuária de indústria têxtil rica em corante verde malaquita em reator UASB, nesse caso os autores observaram, após 70 dias, eficiência de remoção superior a 80 e 96% de DQO e cor, respectivamente. Os autores utilizaram COV de $1,5 \text{ kgDQOm}^{-3}\text{d}^{-1}$ em TDH de 24h e verificaram a estabilidade do sistema após 35 dias. Nesse estudo, a utilização da tecnologia do reator UASB demonstrou ser adequado para remoção de DQO e cor de água residuária com características tóxicas e recalcitrantes.

Em contrapartida, Campos (2010) avaliou a eficiência do reator UASB para tratamento de efluente de laticínios. Diferente dos outros trabalhos já citados, os autores observaram eficiência de remoção em termos de DQO abaixo de 55%, o que foi considerado insuficiente para reatores UASB. Os autores utilizaram COV na faixa de 0,34 a $1,57 \text{ kgDQOm}^{-3}\text{d}^{-1}$ e variaram o TDH entre 20 e 12h, a melhor eficiência de remoção em termos de DQO (52%) foi observada quando aplicada COV de $0,41 \text{ kgDQOm}^{-3}\text{d}^{-1}$ em TDH de 18h. Os autores alegam que a baixa eficiência do reator UASB nesse projeto foi devido ao substrato utilizado que era rico em óleos e graxas, o que dificultou a granulação e sedimentação da manta de lodo. Os autores ainda relataram que o ponto positivo apresentado pelo sistema foi a sua condição de tamponamento natural, o que diminuiria os custos e ressalvam que unidades de polimento (pós-tratamento) devem ser consideradas para aumentar a eficiência de remoção de matéria orgânica.

Essa versatilidade de aplicabilidade do reator UASB está ligada diretamente no aperfeiçoamento do tratamento anaeróbio de altas cargas orgânicas presente no efluente, (COSTA, 2007). São aconselhados para reatores UASB em escala plena a aplicação de cargas orgânicas volumétricas de até $15 \text{ kgDQOm}^{-3}\text{d}^{-1}$, além disso, as características do efluente devem ser analisadas previamente para uma melhor adequação do sistema (LETTINGA et al., 1980; MOLETTA, 2005; van LIER et al., 2015). No entanto, na literatura existem vários relatos da utilização de cargas orgânicas volumétricas superiores ao recomendado, principalmente em estudos com o objetivo de produção de biogás como fonte energética sustentável.

Rodrigues et al., (2010) utilizaram COV entre 1,1 a 17,5 kgDQOm⁻³d⁻¹ em reator UASB de escala real (11,5 m³) para tratamento de águas residuárias de suinocultura com TDH entre 1,7 a 4,1 dias. Apesar dos autores não especificarem em quais condições foram obtidos os melhores resultados a respeito da eficiência de remoção de matéria orgânica, eles relatam que a média de eficiência do reator UASB foi de 85%. Porém, os autores citam que a adaptação do sistema ocorreu em 15 dias, já que utilizaram inóculo oriundo de lagoa anaeróbia de tratamento de rejeitos suínos. Fernandes e Oliveira (2006) também utilizaram reatores UASB para tratamento de águas residuárias de suinocultura com COVs superiores ao recomendado (0,11 a 34,40 kgDQOm⁻³d⁻¹) com TDH entre 0,75 e 2,25 dias, sendo que as eficiências médias de remoção obtidas variaram de 55 a 90%.

Ferraz Jr. et al. (2016) investigaram o tratamento de vinhaça de cana-de-açúcar em condições termofílicas (55°C). Os autores utilizaram COV entre 15 a 25 kgDQOm⁻³d⁻¹ com TDH que variou entre 56 a 23h. O reator UASB apresentou média de eficiência de remoção de 72%, e para essas condições específicas. Neste trabalho os autores conseguiram demonstrar que a tecnologia do reator UASB pode ser empregada em COVs superiores as recomendadas e obter resultados satisfatórios.

Como já mencionado, o pleno funcionamento de um reator UASB irá depender das características do substrato utilizado, podendo ou não ser aplicado para cargas orgânicas superiores a 15 kgDQOm⁻³d⁻¹. Contudo, o reator UASB, além de atender uma enorme gama de águas residuárias e suportar elevadas cargas orgânicas, ainda apresenta vantagens que justificam a crescente demanda de estudo a respeito da sua utilização.

Dentre as vantagens estão: baixo custo de implantação, operação e manutenção, baixa produção de excesso de lodo e pequena área de construção em comparação a sistemas convencionais aeróbios. Além disso, gera subprodutos como biofertilizante e bioenergia (metano), o que o torna atrativo economicamente para processos agroindustriais e pequenos agropecuaristas (KALOGO e VERSTRAETE, 1999). No entanto, de acordo com van Haandel e Lettinga (1994) o efluente do UASB exige um pós-tratamento para adequar as características de qualidade sanitária, porém, os autores ainda ressaltam que as quantidades dos nutrientes são adequadas, tanto no lodo gerado para utilização em compostagens, como do efluente líquido na fertirrigação.

Em questão de processo biológico de tratamento, o reator UASB apresenta como principais vantagens a capacidade de reter grandes quantidades de biomassa com elevada atividade microbiana e aplicação de baixos tempos de detenção hidráulica (TDH), sendo

recomendado 6h por Chernicharo (2007), mas pelas normas ABNT: NBR 12209:2011 (2011) é recomendado TDH médio de 8h. Tais vantagens estão ligadas às características hidrodinâmicas que favorecem a granulação da biomassa, sendo que esse processo de formação de grânulos possibilita desvincular o tempo de retenção celular do tempo de detenção hidráulica como já citado anteriormente. Neste caso, no reator podem ser aplicadas elevadas concentrações de carga orgânica volumétricas em curtos períodos de tempo com sucesso, dependendo das condições operacionais e das características do afluente (FORESTI, 1994).

Dentre as principais limitações que o reator UASB pode apresentar estão fatores que interferem no processo de granulação da biomassa, como elevadas concentrações de sólidos em suspensão no afluente e salinidade nas águas residuárias, cujas limitações podem prejudicar severamente o processo de digestão anaeróbia (LETTINGA e HULSHOFF POL, 1991).

A aplicação de elevadas concentrações de carga orgânica e elevados TDHs (baixa pressão hidráulica seletiva) podem dificultar a granulação da biomassa, o que favorece a lavagem da biomassa não granular (suspensa) (van LIER, 2015; WIEGANT et al., 1986). A presença de sólidos suspensos voláteis (SSV) no afluente também pode prejudicar o desenvolvimento do lodo granular, sendo que esta limitação causa maior efeito em tratamentos de resíduos sólidos, esterco, lodos e águas residuárias com presença de altas concentrações de sólidos em suspensão, como esgoto sanitário e de suinoculturas (OLIVEIRA, 1997).

1.4.2. Princípios e Aspectos de Funcionamento do Reator UASB

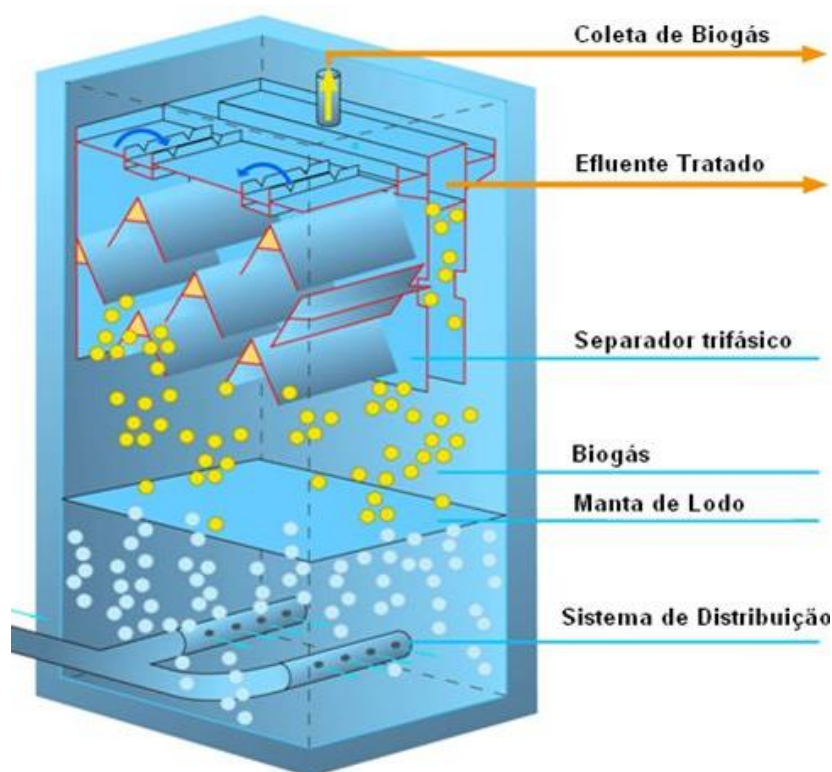
O reator UASB se baseia principalmente por suas características estruturais, possuindo um corpo principal e um secundário, e o fluxo em que a água resíduaria percorre seu interior. O reator apresenta basicamente duas zonas de manta de lodo acomodada no corpo principal do reator. A primeira zona é localizada no fundo do reator e formada por grânulos com elevada capacidade de sedimentação (leito de lodo) e a segunda zona é localizada acima do leito de lodo e se estende até próximo do corpo secundário do reator, sendo um lodo mais disperso e menos denso (manta de lodo) (CHERNICHARO, 2007).

Durante a alimentação do reator, a trajetória do afluente é ascendente, ou seja, o reator UASB é alimentado pela parte inferior (fundo) entrando em contato inicialmente com o lodo

no fundo do reator e depois percorrendo toda a manta de lodo, zonas com elevada atividade microbiana. Nestas zonas ocorrem todos os processos que compreendem a digestão anaeróbia, ocorrendo a estabilização da matéria orgânica, resultando na geração de biogás e no crescimento microbiano. O biogás e o efluente gerado seguem a trajetória ascendente até atingir o topo do reator (CAMPOS, 2004).

O corpo secundário geralmente é denominado de decantador interno, pois favorece a decantação de sólidos em suspensão no efluente arrastados pelo biogás gerado e pelo TDH. Na parte superior do reator, ainda é acomodado o separador trifásico (sólido/liquido/gás) com formato de funil invertido, essa estrutura garante a eficiência da recuperação de biogás, facilita a sedimentação de sólidos em suspensão por forças físicas e permite o escoamento de um efluente de maior qualidade, esse deixa o reator no topo, acima do separador trifásico (CAMPOS, 2004). A configuração descrita pode ser observada na Figura 4.

Figura 4: Esquema de um reator UASB.



Fonte: Hidrosul (2018)

Todas essas características do reator UASB permitem um bom desempenho no tratamento de águas residuárias com elevadas cargas orgânicas e a turbulência natural gerada pelo fluxo ascendente e biogás gerado no interior do reator garantem a mistura do meio,

permitindo um melhor contato entre o afluente (substrato) com a biomassa do reator (HEERTJES e MEER, 1978).

Porém, de acordo com Speece (1996), os micro-organismos envolvidos no processo de digestão anaeróbia são extremamente sensíveis a algumas condições ambientais, principalmente pH, temperatura, compostos tóxicos, dentre outros. Dessa forma, o monitoramento e o controle do processo no início da partida do reator UASB são de extrema importância (von SPERLING, 2006). Campos (1990) relata que o tempo de partida de reatores UASBs pode ser relativamente curto se o inóculo anaeróbio granular disponível estiver adequado e microbiologicamente ativo.

Quando o reator UASB está em plena operação, ou seja, quando as fases acidogênicas e metanogênicas estão em equilíbrio, o principal produto gerado é o metano que pode apresentar concentrações superiores a 60% (SPEECE, 1996). Com a facilidade de recuperação e armazenamento do biogás que reatores do tipo UASB possuem, atualmente, são cada vez mais comuns pesquisas que utilizam essa configuração de reator para produção de bioenergia (metano) gerada a partir de uma diversidade de águas residuárias e condições operacionais.

Ndobeni et al. (2019) utilizaram um reator UASB de 46L para produção de biogás a partir do melaço de cana-de-açúcar. Os autores aplicaram uma média de $4,1 \text{ gO}_2\text{L}^{-1}$ em TDH de 49h, no qual foram obtida vazões em termos de biogás de $1,1 \text{ Ld}^{-1}$ (66 a 71% de CH_4) e eficiência de remoção de matéria orgânica superior a 75%.

Já Hampannavar et al. (2010) e Cruz-Salomón et al. (2017) utilizaram reatores UASB em escala de bancada (máximo de 8 L) para geração de biogás a partir do efluente de agroindústria sucroalcooleira. Neste trabalho foi aplicada carga orgânica máxima de $16 \text{ kgDQOm}^{-3}\text{d}^{-1}$ com TDH entre 48 a 6h, atingindo eficiência de remoção em termos de DQO acima de 90% e produção de biogás acima de $4,0 \text{ Ld}^{-1}$ com concentrações de metano superiores a 80%.

Longo (2015) também utilizou resíduo de agroindústria sucroalcooleira (vinhaça de cana de açúcar) em reator UASB em escala piloto para geração de biogás. O autor variou a concentração de carga orgânica entre 0,7 a $7,0 \text{ kgDQOm}^{-3}\text{d}^{-1}$, atingindo eficiências de remoção superiores a 90%. A maior concentração de metano obtida no biogás (70%) foi com aplicação de carga orgânica entre 1,0 a $5,6 \text{ kgDQOm}^{-3}\text{d}^{-1}$ com produção de $5,0 \text{ m}^3\text{CH}_4\text{m}^{-3}$. No caso quando aplicado ao reator cargas superiores observou-se o aumento da concentração de ácidos orgânicos (AVT) no meio, o que acarretou na queda de eficiência (56%) e diminuição da produção de biogás.

Jiraprasertwong et al. (2019) investigaram a produção de biogás a partir de efluentes de mandioca utilizando um reator UASB. Os autores avaliaram diferentes concentrações de matéria orgânica (5,0 a 18,0 kgDQOm⁻³d⁻¹) e obtiveram níveis de eficiência de remoção superiores a 90%. Foi observada pelos autores a máxima produção de biogás foi atingida quando aplicada carga orgânica de 15,0 kgDQOm⁻³d⁻¹, com produção diária de 110,0 L e concentrações de metano superiores a 80%.

Prado (2007) obteve concentrações de metano bem inferiores aos estudos citados acima, com produção de biogás de 0,545 a de 0,602 m³kg⁻¹DBO₅ e concentrações de metano entre 48,60 a 68,14%. Investigou-se no trabalho a produção de biogás a partir do tratamento de águas residuárias do processamento de café coco em reator UASB com volume útil de 12,54 L e a concentração de carga orgânica aplicada variou de 0,14 a 20,29 kgDQOm⁻³d⁻¹ em TDH entre 69,67 a 8,04h. Os autores relatam que a eficiência de remoção de matéria orgânica no reator UASB variou entre 33 a 93%.

Rosa et al. (2018) avaliaram o potencial de fontes de energia renováveis (biogás e lodo) em uma estação de tratamento de esgoto (ETE) em UASB de escala real. A ETE citada no trabalho atende uma população de 70 mil habitantes e possui 4 reatores UASB com volume útil de 605m³, sendo estes mantidos com mantidos carga orgânica aplicada ao redor de 0,8 kgDBOm⁻³d⁻¹ e TDH médio de 8h. Os autores relataram que durante o monitoramento dos reatores, foi possível verificar que durante o processo era gerado 78 Ls⁻¹ de biogás com concentrações de 78% de metano. O potencial energético foi avaliado e considerado a eficiência de 30% do biogás em termos de poder calorífero, ou seja, a quantidade de energia que pode ser gerada. Com os valores obtidos, de acordo com os autores, seria possível suprir quase 60% da demanda energética das instalações da empresa que administra o saneamento básico da cidade em questão.

Dessa forma, a partir dos dados literários levantados, é possível observar que a utilização de reator UASB para tratamento de águas residuárias e resíduos agroindustriais ainda sem tratamento, visando a recuperação de bioenergia simultaneamente é uma boa alternativa economicamente e ecologicamente para diferentes setores industriais. Como não existem relatos na literatura sobre a utilização do melaço de soja para geração de metano como fonte energética, o presente trabalho traz novos levantamentos a respeito da utilização do reator UASB e do seu comportamento em relação à eficiência de geração de energia sustentável.

2. OBJETIVOS

- **Objetivo geral**

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial do melaço de soja como principal fonte de carbono para produção de biometano por meio da digestão anaeróbia (DA) em reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*).

- **Objetivos específicos**

- Avaliar o desempenho (eficiência de remoção de matéria orgânica e produção de biogás) de um reator UASB em escala de bancada para um substrato ainda não investigado com tal tecnologia, por meio da aplicação de diferentes concentrações de melaço de soja aplicadas e tempos de detenção hidráulicos (48, 24 e 12 h).

- Efetuar o monitoramento da produção de biogás com sistema de medição de baixo custo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no período de Julho/2017 a Março/2018 em duas etapas subdivididas em fases, sendo considerados 200 dias operacionais totais do reator UASB com o melaço de soja como única fonte de carbono.

O aparato experimental foi instalado no Laboratório do Instituto de Pesquisa em Bioenergia (IPBEN) dentro do Instituto de Química - UNESP/Araraquara. A pesquisa foi realizada para avaliar o desempenho de um reator UASB submetido a diferentes condições operacionais para produção de biogás e o tratamento deste subproduto agroindustrial (melaço de soja).

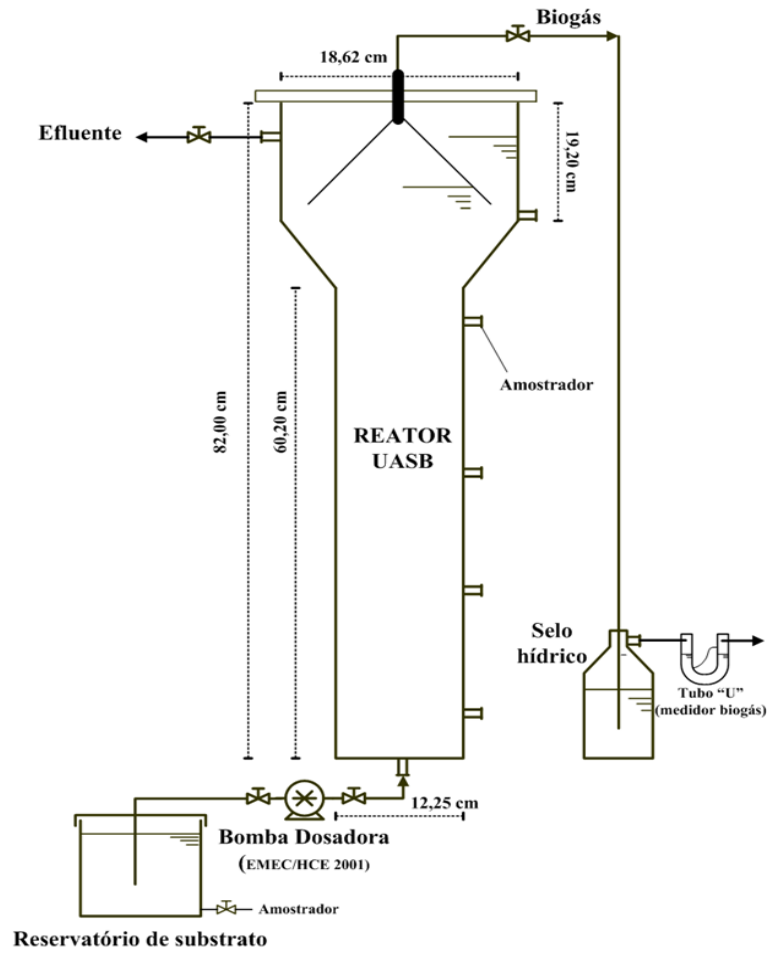
3.1. Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo (UASB)

Para o tratamento do melaço de soja com objetivo de produção de biogás foi utilizado um reator UASB em escala de bancada (volume útil = 10,20 L) construído em acrílico. A alimentação do reator foi realizada por bomba dosadora Grundfos DDE 6-10, sendo o substrato armazenado em recipiente de vidro de 20,0 L. Para medição da vazão de biogás, foi utilizado um medidor específico em “U” com deslocamento de líquido acoplado ao selo hídrico do UASB. O esquema experimental é ilustrado na Figura 5.

O reator possuía uma altura total de 82,0 cm, sendo o corpo principal do reator, destinado à manta de lodo com 60,20 cm de comprimento e 12,25 cm de diâmetro. A parte superior, logo acima do corpo principal, tinha comprimento de 19,20 cm e 18,62 cm de diâmetro (Figura 5). O separador trifásico (gás-líquido-sólido) de vidro foi alocado na região superior do reator no formato de cone invertido, cuja principal função era manter o selo líquido no interior da unidade para separação do biogás e dos sólidos. A saída do separador trifásico era conectada ao selo hídrico que consistia de Kitasato (1,0 L) com água, sendo o biogás posteriormente encaminhado para o medidor de biogás.

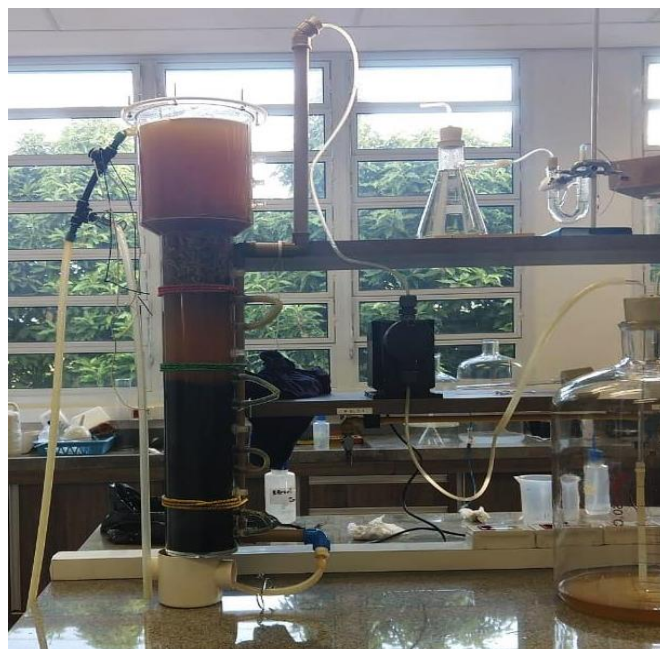
Para evitar que o biogás gerado (bolhas) arrastasse a biomassa granular, que seria inoculada, para o separador trifásico, foi introduzido acima da manta de lodo um material suporte composto de fitas de PVC (3,0 mm) entrelaçadas para a “quebra” das bolhas de biogás, o que minimizou o arraste da biomassa granular para o topo do reator e conseqüentemente, um efluente praticamente livre de sólidos. Na Figura 6 (foto) está apresentado o aparato experimental utilizado para o tratamento do melaço de soja.

Figura 5: Esquema do UASB utilizado no experimento.



Fonte: Autora, 2018.

Figura 6: Unidade de tratamento utilizada no experimento.



Fonte: Autora, 2018.

3.2. Inóculo

O inóculo anaeróbio utilizado foi proveniente de um reator UASB utilizado na Estação de Tratamento de Águas Residuárias da Avícola Dacar de Tietê-SP. A biomassa inoculada era de característica granular cuja concentração de sólidos totais (ST) e de sólidos voláteis (SV) foram de 28,5 gL⁻¹ e 24,4 gL⁻¹, respectivamente. O volume inoculado de biomassa foi de 1/3 do volume útil do reator UASB, ou seja, cerca de 3,5 L.

3.3. Melaço de Soja

O melaço de soja utilizado no experimento foi cedido pelo Grupo Caramuru de Alimentos S/A, situada na cidade de Sorriso/MT, sendo este o principal substrato para o processo de digestão anaeróbia. A composição do melaço de soja “*in natura*” fornecido para este trabalho está descrita na Tabela 3.

Tabela 3: Composição do melaço de soja utilizado nesse estudo.

COMPOSIÇÃO	UNIDADE	CONCENTRAÇÃO ^(*)
Glicose	g/L	9,40
Frutose	g/L	10,10
Galactose	g/L	4,93
Sacarose	g/L	76,20
Rafinose	g/L	26,19
Estaquiiose	g/L	80,60
Cálcio	mg/100mL	24,55
Fósforo	mg/100mL	60,16
Magnésio	mg/100mL	302,97
Potássio	mg/100mL	2.211,00
Enxofre	g/100mL	0,33
Sódio	mg/100mL	526,70
Cobre	mg/100mL	2,14
Zinco	mg/100mL	4,98
Proteína bruta	g/kg (mín)	50,00
Extrato etéreo	g/kg (máx)	5,00
Fibra bruta	g/kg (máx)	3,00
Cinza	g/kg (máx)	150,00

Fonte: Caramuru Alimentos S.A.

Nota: (*) Dados não disponíveis para consulta aberta.

O melaço de soja foi recebido em frascos plásticos (1,0 L), mantido ao abrigo da luz e em temperatura ambiente. O melaço “*in natura*” apresentou uma concentração média de 570±33 mgO₂L⁻¹ (8 amostras analisadas) e pH de 5,6.

3.3.1. Pré-tratamento e Tamponamento do Meio de Alimentação

O melão de soja “*in natura*” apresenta reduzida quantidade de alcalinidade em função do baixo pH (5,6) e para o efetivo tamponamento do substrato de alimentação foi utilizado o bicarbonato de sódio (NaHCO_3). O incremento de alcalinidade com adição de bicarbonato de sódio no meio de alimentação foi realizado para manter as condições osmóticas nas células dos micro-organismos atuantes no processo de DA, bem como reduzir os efeitos deletérios da degradação do melão no frasco de alimentação (LONGO, 2015).

A utilização do bicarbonato, além da função de alcalinizante do meio de alimentação, auxiliou no pré-tratamento do melão de soja por processo termofísico com auxílio de uma autoclave (100°C, 121 atm e 30 min) para diminuir as concentrações de fibras insolúveis, proteínas e açúcares de cadeias longas presentes na sua composição (Tabela 3).

A quantidade de bicarbonato de sódio utilizada variou de 3,0 a 4,0 gL^{-1} , sendo este utilizado durante o experimento iniciais, sendo retirado momentaneamente durante a primeira fase da Etapa II a ser comentado no item 4.2.2.1. Vale ressaltar ainda que devido à composição do melão “*in natura*”, não se fez necessário adição de suplementação de micro ou macronutrientes (Tabela 3).

3.4. Procedimento Experimental

A operação do reator UASB em escala de bancada foi baseada em procedimentos de partida para reatores anaeróbios, com escalonamento da vazão de alimentação para disponibilizar tempo de adaptação do inóculo ao acréscimo de carga orgânica proveniente do melão de soja, conforme recomendado por van LIER (2015). As mudanças de condições operacionais (aumento de vazão e carga orgânica) ocorreram quando o reator encontrava-se em estado estacionário dinâmico (steady-state). Essas mudanças estavam vinculadas principalmente na manutenção da variação dos seguintes parâmetros: DQO e concentração de ácidos orgânicos voláteis (AVT) do efluente.

Além disso, o controle operacional de reatores anaeróbios depende do monitoramento de parâmetros como o pH e alcalinidade a bicarbonato (AB) para se ter um controle mais preciso. A variação expressiva da concentração de AB pode indicar instabilidade no processo de digestão anaeróbia (CAMPOS, 1990).

3.4.1. Etapa I: Condições Experimentais

Para melhor apresentação dos resultados toda a fase experimental foi dividida em duas Etapas. A Etapa I teve duração total de 134 dias e foi subdividida em 6 fases, compreendendo a fase de adaptação (fase 1) do inóculo ao substrato para concentração de $500 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$ com TDH de 48h. Ressaltando, que o elevado valor de TDH deve-se muito em função do melaço de soja ser um produto ainda não aplicado para tratamento biológico anaeróbico.

A Tabela 4 descreve todas as fases conduzidas durante esse período (Etapa I) em relação à concentração de substrato (melaço de soja) em termos de DQO e TDH.

Tabela 4: Condições operacionais da Etapa I.

Fases Operacionais	Duração (dias)	DQO (mgL^{-1})	TDH (h)	COV ($\text{kgDQOm}^{-3}\text{d}^{-1}$)
1	52	500	48	0,28
2	21	1.000	48	0,46
3	16	2.000	48	1,00
4	14	2.000	24	1,88
5	19	4.000	24	3,91
6	12	4.000	12	6,98

Fonte: Autora, 2018.

Nessa Etapa I, com objetivo de se atingir as concentrações desejadas (Tabela 4), foi necessário diluir o melaço de soja em água do sistema de abastecimento público. Após o melaço de soja ser diluído para cada concentração, foi adicionado bicarbonato de sódio (3 a 4 gL^{-1}) ao meio líquido e autoclavado em temperatura de 100°C , a pressão de 121 atm por cerca de 30 minutos.

3.4.2. Etapa II: Condições Experimentais

A Etapa II teve duração total de 66 dias e foi subdividida em 4 fases, essa etapa teve início com concentração de $4.000 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$ e TDH de 24h. Tais condições iniciais foram impostas a partir dos resultados obtidos durante a Etapa I. A Tabela 5 descreve as fases conduzidas durante esse período em relação à concentração de substrato (melaço de soja) em termos de DQO e TDH.

Durante essa etapa o TDH foi mantido fixo em 24h e considerado como parâmetro ideal para este trabalho e será discutido no item 4.2.2. Assim como na Etapa I, o melaço de soja foi diluído em água do sistema de abastecimento público para alcançar as concentrações

de cargas orgânicas necessárias e incrementado bicarbonato de sódio. Porém, nessa etapa o melaço “*in natura*” não foi autoclavado, sendo que a adição de bicarbonato de sódio durante a Etapa II teve função apenas de tamponar o sistema.

Tabela 5: Condições operacionais da Etapa II

Fases Operacionais	Duração (dias)	DQO (mgL ⁻¹)	TDH (h)	COV (kgDQOm ⁻³ d ⁻¹)
1	42	4.000		3,76
2	8	6.000	24	5,59
3	8	7.000		7,02
4	8	8.000		7,82

Fonte: Autora, 2018.

Vale ressaltar que durante a fase 1 desta Etapa II, o bicarbonato de sódio foi retirado momentaneamente para verificação da viabilidade de geração de alcalinidade natural proporcionada pela digestão anaeróbia.

3.5. Metodologia Analítica para Monitoramento do Reator

3.5.1. Análises Físico-Químicas de Monitoramento

Para o acompanhamento do desempenho da unidade de tratamento, foram coletadas amostras do afluente e efluente do reator e feitas análises de Temperatura, pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO) bruta e filtrada (membrana de fibra de vidro de 1,2 µm), Sólidos em Suspensão Totais (SST), Sólidos em Suspensão Voláteis (SSV), Alcalinidade a Bicarbonato (AB) e Ácidos Voláteis Totais (AVT). Para acompanhar o desenvolvimento e qualidade da manta de lodo foram feitas análises de Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis (SV) e Sólidos Fixos (SF), bem como do lodo de inóculo. Além do acompanhamento físico-químico monitorou-se a produção e a composição de biogás e a vazão de alimentação do reator. A frequência das análises e suas respectivas referências estão apresentadas na Tabela 6.

Foi possível quantificar os ácidos orgânicos presentes no afluente e efluente pela via cromatográfica no final do experimento. Tais amostras para as análises dos ácidos orgânicos foram coletadas durante a Etapa II – fase 4. Foram coletadas 3 amostras para afluente e efluente. Estas amostras foram filtradas em membranas de 0,45 e 0,22 µm e posteriormente utilizados cartuchos C18 para purificar estas amostras de possíveis contaminantes.

A composição e quantificação dos ácidos orgânicos foi analisada utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) Shimadzu (modelo LC-20AT) e detector de índice de refração (RID-10A); coluna aminex HPX-87X (300 m x 7,8 mm); temperatura do forno de 60°C. A fase móvel utilizada foi 100% de H₂SO₄ 0,01N com fluxo da coluna de 0,60 mLmin⁻¹.

Tabela 6: Parâmetros físico-químicos analisados e frequência de análises.

ANÁLISES	FREQUÊNCIA	MÉTODO	REFERÊNCIAS
pH	Três vezes/semana	4500 H+B	APHA (2005)
Vazão	Três vezes/semana	Proveta graduada e cronômetro	-
Temperatura	Três vezes/semana	Termômetro de máximo e mínimo	-
DQO Total/Filtrada	Três vezes/semana	5220-B	APHA (2005)
SST/SSV	Duas vezes/semana	2540-C e 2540-E	APHA (2005)
AB/AVT	Três vezes/semana	Titulométrico	Ripley et al. (1986); Dilallo & Albertson (1961)
LODO			
SF/ST/SV	Etapas I (fases 1, 2, 3 e 5) e II (fase 4)	2540-C e 2540-E	APHA (2005)
BIOGÁS			
Produção	Diária	Deslocamento de líquido	Neto et al. (2014); Falk (2011)
Composição	Etapa II	Cromatografia gasosa	Adorno et al. (2014)

Fonte: Autora, 2018.

3.5.2. Medição do Volume de Biogás Produzido

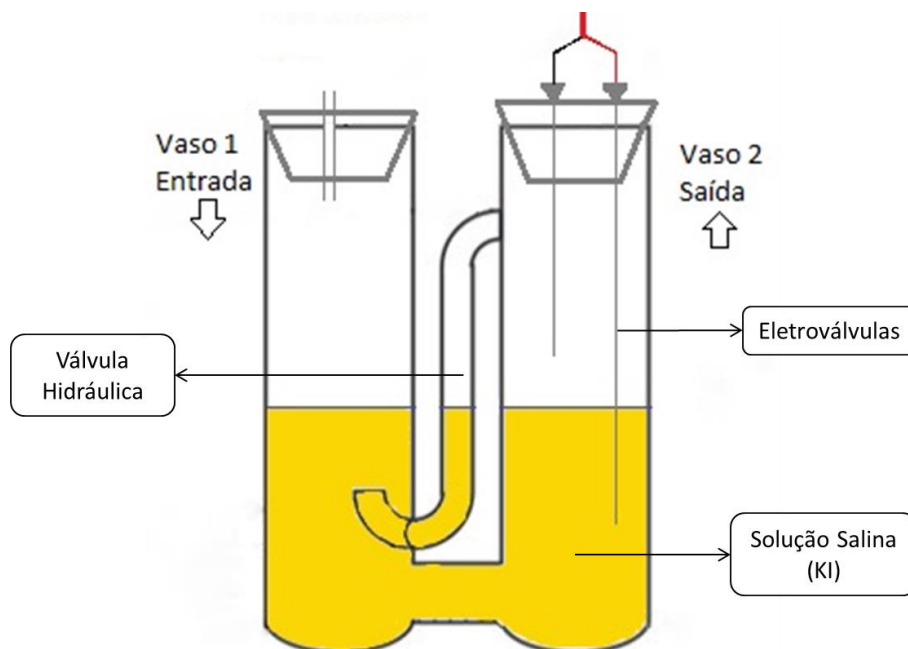
O medidor de biogás foi confeccionado baseado nas referências de Neto et al. (2014) e Falk (2011) com adaptações para melhor se adequar ao trabalho realizado.

O sistema de medição foi construído para atender a necessidade de mensurar o volume de biogás gerado no reator UASB na faixa de produção aproximada de 120 – 3.500 mLd⁻¹. Essa faixa específica foi considerada devido as concentrações de DQO mínima e máxima

estipuladas para todo o experimento (500 e 8.000 mgL⁻¹) em função do cálculo teórico de produção de biogás proposto por Chernicharo (1997).

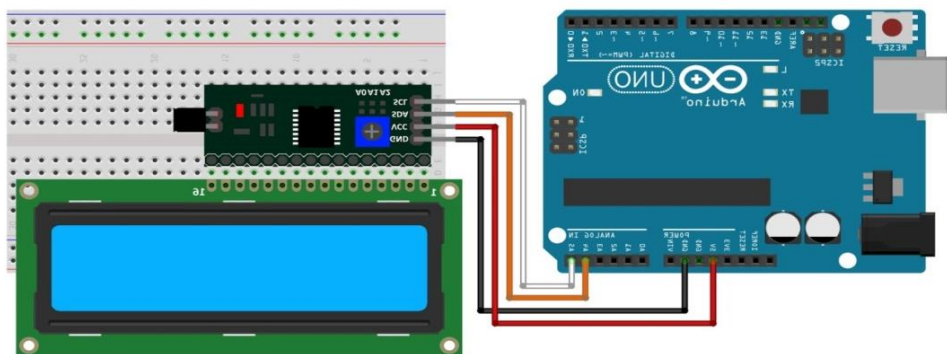
O medidor consistiu de um tubo de vidro em forma de "U" e uma conexão entre os seus vasos por uma válvula hidráulica em forma de "J". Este tubo foi preenchido com líquido para exercer funções selante e ponte salina (KI). Nele foram ainda inseridos dois elétrodos de titânio separados fisicamente utilizados como eletroválvulas e ligados a uma placa Arduino. Tal placa consiste de uma plataforma de prototipagem eletrônica de código aberto com interface amigável, hardware e software de fácil utilização. A Figura 7 ilustra esquematicamente o medidor de biogás e a Figura 8 a placa Arduino.

Figura 7: Medidor de biogás em tubo U.



Fonte: Modificado de Neto et al. (2014)

Figura 8: Placa eletrônica Arduino



Fonte: Arduino, 2018.

Essa configuração de vasos comunicantes permitiu mensurar o volume de biogás produzido a partir do princípio de deslocamento de líquido. A saída do selo hídrico (erlemeyer – 1,0 L) foi ligada ao medidor na entrada do vaso 1 do tubo em “U”, o qual era vedado para a atmosfera. A pressão crescente exercida pelo biogás no vaso 1 proporcionava o deslocamento da coluna de líquido no interior do tubo até entrar em contato com os elétrodos, os quais foram acomodados no vaso 2 e era aberto para a atmosfera.

No caso, quando o líquido atingia os elétrodos, simultaneamente ocorria a recirculação pela válvula hidráulica (“J”) e um volume fixo de biogás era liberado para a atmosfera pela mesma válvula e o sistema voltava ao equilíbrio, ou seja, mesmo volume de líquido nos vasos do tubo em “U”. Assim, o sistema estava pronto para o próximo ciclo de deslocamento. O ciclo completo foi estipulado para o deslocamento de 2,5 mL no tubo em “U”.

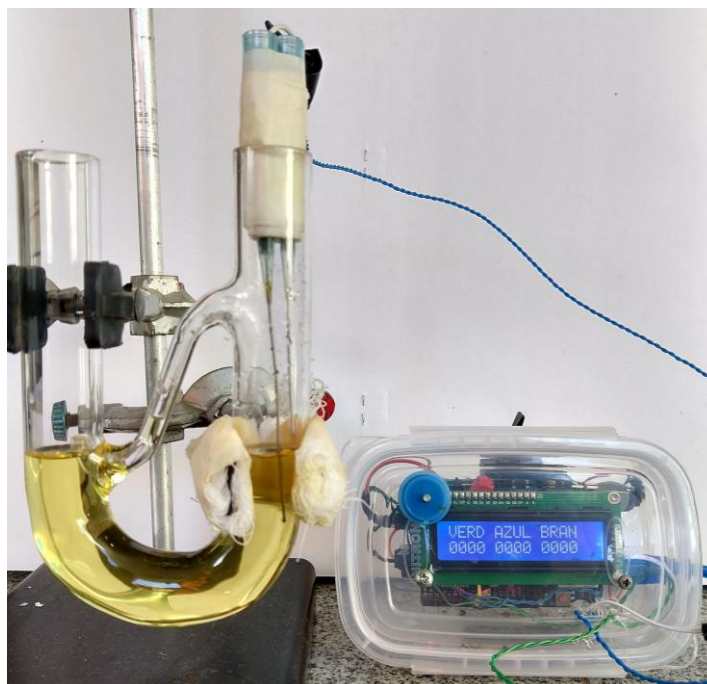
A partir do simples contato do líquido com os elétrodos, a plataforma Arduino fazia o controle eletrônico registrando cada ciclo e o intervalo entre um ciclo e outro sem interrupções. Ela também exibia os dados de quantidade de ciclos, sendo o armazenamento destes realizados por meio de um computador.

O líquido utilizado inicialmente como selante e ponte salina consistiu-se de uma solução saturada de NaCl (Cloreto de Sódio) e posteriormente solução concentrada de KI (Iodeto de Potássio), essa mudança foi necessária porque o NaCl não apresentou boa condutividade ao longo do processo. Estipulou-se o volume fixo de 37,0 mL dessas soluções no tubo em “U” para adequação da quantidade estimada de biogás a ser produzido.

Elétrodos a base de fios titânio foram utilizados por causa das suas características de resistência a corrosão e sua durabilidade, pois os elétrodos foram colocados em contato direto com a solução salina.

A calibração do sistema de medição foi feita conforme proposto por Neto et al. (2014), sendo a vazão de biogás máxima e mínima para o equipamento definidos entre 0,10 e 70,0 mLmin⁻¹, respectivamente. O medidor de biogás de baixo custo construído durante o experimento está apresentado na Figura 9.

Figura 9: Esquema do medidor de biogás em tubo U e placa eletrônica.



Fonte: Autora, 2018.

3.5.3. Composição do Biogás

A composição do biogás gerado no reator UASB foi analisada apenas na Etapa II, pois havia limitações técnicas para efetuar análises cromatográficas constantemente durante todo o experimento. Dessa forma, como nessa Etapa a produção foi mais eficiente, foram analisados seis perfis temporais da composição do biogás. Na Tabela 7 está descrito as condições operacionais em que as amostras foram coletadas para análise cromatográfica.

Tabela 7: Condições operacionais para realização dos perfis temporais durante a Etapa II.

Perfil	Fases/dia	TDH (h)	DQO (mgL ⁻¹)	COV (kg DQOm ⁻³ d ⁻¹)
1	1/40		4.000	3,76
2	3/8		7.000	7,02
3	4/1	24	8.000	7,82
4	4/3		8.000	7,82
5	4/5		8.000	7,82
6	4/7		8.000	7,82

Fonte: Autora, 2018.

Para cada perfil foram coletadas 4 amostras em dias predeterminados, conforme apresentado na Tabela 7. Durante o dia de coleta, as duas primeiras amostras foram coletadas no período da manhã (8:30 e 11:30h) e as outras duas no período da tarde (14:30 e 17:30h).

Os dois primeiros perfis foram feitos no final de suas respectivas fases (1 e 3) e os quatro últimos perfis em dias alternados da fase 4.

As amostras de biogás foram coletadas com um escalpe acoplado a um adaptador padrão de agulha em tubos fechados a vácuo, os tubos com biogás foram armazenados em congelador até as análises em CG serem efetuadas.

A análise da composição do biogás foi realizada em cromatógrafo a gás (CG) Shimadzu (modelo GC 2014), com detector de condutividade térmica e coluna HP-PLOT Q (30 m x 0,53 mm x 40 µm); temperatura do injetor de 160°C; temperatura do detector de 170°C; temperatura do forno de 35 °C (2 min) a 170 (1,0 min), a 60°Cmin⁻¹ (5,25 min de corrida cromatográfica); Split de 5 e fluxo da coluna de 5,0 mL. O hidrogênio foi usado como gás de arraste (ADORNO, 2014).

As análises foram feitas no Laboratório de Processos Biológicos (LPB) – EESC/USP, situado na USP São Carlos – Campus II.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Inóculo

Anteriormente foi mencionado (item 3.2) que a biomassa utilizada para operação do reator UASB era do tipo granular e que foram adicionados cerca de 3,5 L. A caracterização do lodo anaeróbio utilizado como inóculo em termos de sólidos totais (ST, SV e SF), bem como o efetivo comportamento destas concentrações ao longo de todo o experimento estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Concentrações de ST, SV e ST do lodo ao longo do período experimental.

Variável (gL ⁻¹)	Inicial (Inóculo)	Etapa I			Etapa II
		Fase 2	Fase 3	Fase 5	Final
Sólidos Totais (ST)	28,60	25,30	34,10	48,80	37,80
Sólidos Totais Voláteis (SV)	24,40	21,60	28,60	43,10	29,50
Sólidos Totais Fixos (SF)	4,20	3,70	5,50	5,70	8,20

Fonte: Autora, 2018.

De acordo com Speece (1996) é recomendado para este tipo de reator, concentrações de biomassa de até 80,0 gL⁻¹, dessa forma é possível observar que os valores obtidos estavam abaixo do máximo recomendado. Em relação às concentrações de ST, SV e SF nota-se que desde a inoculação a biomassa era composta de 85% de SV em relação ao ST, o que indicou um inóculo composto principalmente por biomassa viável, ou seja, biomassa com elevada atividade microbiana.

A proporção (~85%) de SV/ST presente na biomassa se manteve ao longo de todo o experimento. Tal característica para a manta de lodo garante adaptação mais rápida em relação ao substrato e, em caso de sobrecarga orgânica, uma recuperação do sistema mais eficiente, conforme indicado por Campos (1990).

A concentração de SF, quando em grandes quantidades (superiores ao SV), pode prejudicar a manutenção da granulação da biomassa durante o processo anaeróbio em reator UASB e proporcionar o acúmulo de sólidos em suspensão no efluente, conforme relatado por Fuess (2017). Nesse estudo, como observado na Tabela 8, a concentração de SF foi extremamente inferior a de SV, confirmando a utilização de um inóculo com boa atividade microbiana e sua manutenção ao longo do experimento.

4.2. Desempenho do Reator

Durante todo o experimento (200 dias), o reator UASB foi mantido em temperatura ambiente, com as médias registradas de $23,1 \pm 1,1^\circ\text{C}$ e $26,5 \pm 2,2^\circ\text{C}$ em relação às temperaturas mínima e máxima, respectivamente. Essa faixa de temperatura indica que o reator esteve em condições mesófilas. Porém, na literatura é citado que a temperatura ótima para este tipo de sistema é em torno de 30°C a 35°C (METCALF e EDDY, 2003).

No entanto, não foram observados problemas no experimento devido à temperatura está abaixo da considerada ótima. Mas, pode-se supor que em temperaturas mais próximas ao recomendado e controladas permitiriam a obtenção de maiores taxas de conversão, por proporcionarem condições ideais ao sistema. Entretanto, a não utilização de dispositivos de controle de temperatura teve como objetivo reproduzir condições reais a respeito das oscilações de temperatura ambiente.

Os valores médios de pH do afluente (6,5 a 7,5) e efluente (7,5 a 8,5) ficaram próximo a 7,0 durante todo o experimento. Vale ressaltar que o valor do pH do melaço de soja fornecido era de 5,8, mas em laboratório foi verificado o valor de 5,3. Como o intuito principal do trabalho era a produção de biometano a partir desse substrato, foi utilizado bicarbonato de sódio como alcalinizante do meio da alimentação, pois, de acordo com Speece (1996), a faixa de pH ideal para reatores anaeróbios e principalmente para as *arqueias* metanogênicas é de 6,5 - 8,2.

O substrato utilizado era rico em compostos facilmente biodegradáveis (Tabela 3), sendo que o acúmulo de ácidos voláteis via degradação do meio já era esperado. Dessa forma a utilização de alcalinizante (NaHCO_3) no preparo do substrato foi fundamental para o bom funcionamento do UASB e adequação do pH do sistema.

4.2.1. Etapa I

A Etapa I teve duração total de 134 dias e foi subdividida em 6 fases. As análises de DQO começaram a ser realizadas a partir do 4º dia de experimento e as análises de SST, SSV, AB e AVT começaram a partir do 20º dia de operação. Na Tabela 9 está apresentado os valores médios das análises físico-químicas de monitoramento do reator UASB, obtidos durante as fases 1 (adaptação) a 6.

Tabela 9: Valores médios do monitoramento físico-químico ao longo da Etapa I.

Variáveis Operacionais	Fases operacionais						
		1	2	3	4	5	6
pH	^(*) A	7,7	7,6	7,4	7,3	7,5	7,8
	^(*) E	7,6	7,6	7,7	7,6	7,9	7,8
AB (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	A	147 ±52	172 ±61	234 ±82	371 ±116	950 ±300	1193 ±302
	E	201 ±29	309 ±81	653 ±171	942 ±150	1841 ±200	2112 ±50
AVT (mgCH ₃ COOH L ⁻¹)	A	96 ±27	172 ±68	583 ±96	639 ±80	873 ±141	785 ±123
	E	81 ±21	177 ±62	228 ±71	259 ±58	272 ±135	219 ±57
DQO bruta (mgL ⁻¹)	A	515 ±80	947 ±71	1903 ±147	1951 ±278	4038 ±604	4089 ±511
	E	107 ±23	189 ±42	326 ±100	387 ±88	899 ±340	1219 ±131
Eficiência de Remoção DQO bruta (%)	-	79	80	83	80	77	70
DQO Filtrada (mgL ⁻¹)	A	384 ±92	753 ±88	1506 ±168	1529 ±140	3483 ±669	3569 ±763
	E	75 ±18	146 ±29	230 ±46	243 ±57	683 ±200	1036 ±200
Eficiência de Remoção DQO filtrada (%)	-	85	84	88	88	83	75
SSV (mgL ⁻¹)	A	81 ±38	115 ±93	251 ±131	176 ±24	265 ±164	303 ±175
	E	33 ±7	34 ±7	65 ±38	81 ±22	102 ±56	154 ±15
SST (mgL ⁻¹)	A	71 ±46	127 ±104	276 ±130	186 ±21	298 ±193	323 ±199
	E	32 ±15	37 ±7	73 ±39	87 ±28	120 ±60	171 ±14
Eficiência de Remoção SST (%)	-	57	65	75	53	60	24

Fonte: Autora, 2018.

Nota: (*) A = Afluente; E = Efluente.

Simultaneamente ao monitoramento dessas variáveis, foram feitos testes de adequação do sistema de medição de biogás. No início da fase de adaptação (fase 1), foi observado que o biogás gerado dentro do reator se acumulava na manta de lodo em forma de bolhas e quando se desprendiam tinham um alto poder de arraste dos grânulos. Sendo assim, para evitar a perda de lodo e o aumento da quantidade de sólidos em suspensão no efluente, foi inserido um meio suporte de fitas de PVC entrelaçadas, que está apresentado na Figura 10, com o intuito de reduzir o tamanho dessas bolhas de biogás, reduzir arraste de sólidos no efluente e minimizar a formação de espuma no topo do reator.

Figura 10: Meio suporte de fitas de PVC.



Fonte: Autora, 2018.

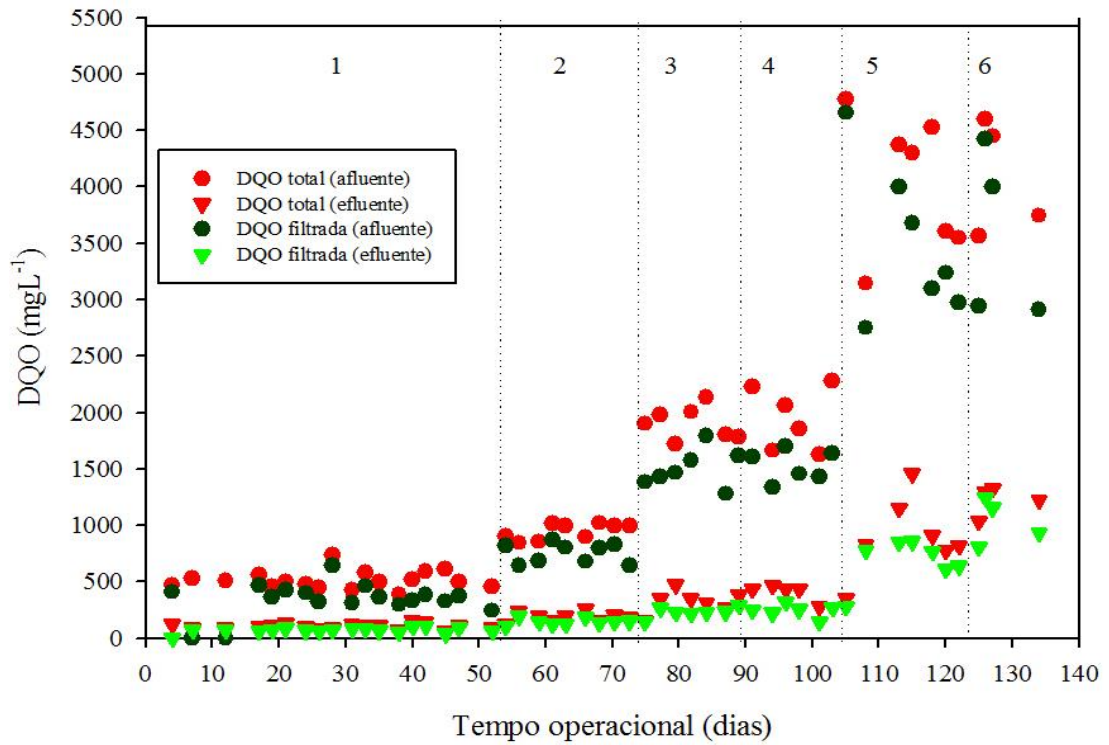
4.2.1.1. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

O experimento foi iniciado pela fase de adaptação (fase 1) com intuito de propiciar a aclimatação do lodo anaeróbico ao novo substrato, já que este lodo era proveniente de um reator UASB aplicado no tratamento de águas residuárias de abatedouro de aves. Essa fase teve duração de 52 dias, com alimentação média em termos de DQO de $515 \pm 81 \text{ mgO}_{2(\text{total})} \text{L}^{-1}$ e $384 \pm 92 \text{ mgO}_{2(\text{filtrada})} \text{L}^{-1}$ com TDH de 48h.

Em relação à eficiência de remoção em termos de DQO durante esse período, o efluente apresentou valores médios de $107 \pm 23 \text{ mgO}_{2(\text{Total})} \text{L}^{-1}$ e $75 \pm 18 \text{ mgO}_{2(\text{Filtrada})} \text{L}^{-1}$, o que correspondeu as médias de remoção de 79% (DQO_{Total}) e 85% (DQO_{Filtrada}). A variação temporal da concentração de matéria orgânica e eficiência de remoção em termos de DQO estão apresentadas nas Figuras 9 e 10.

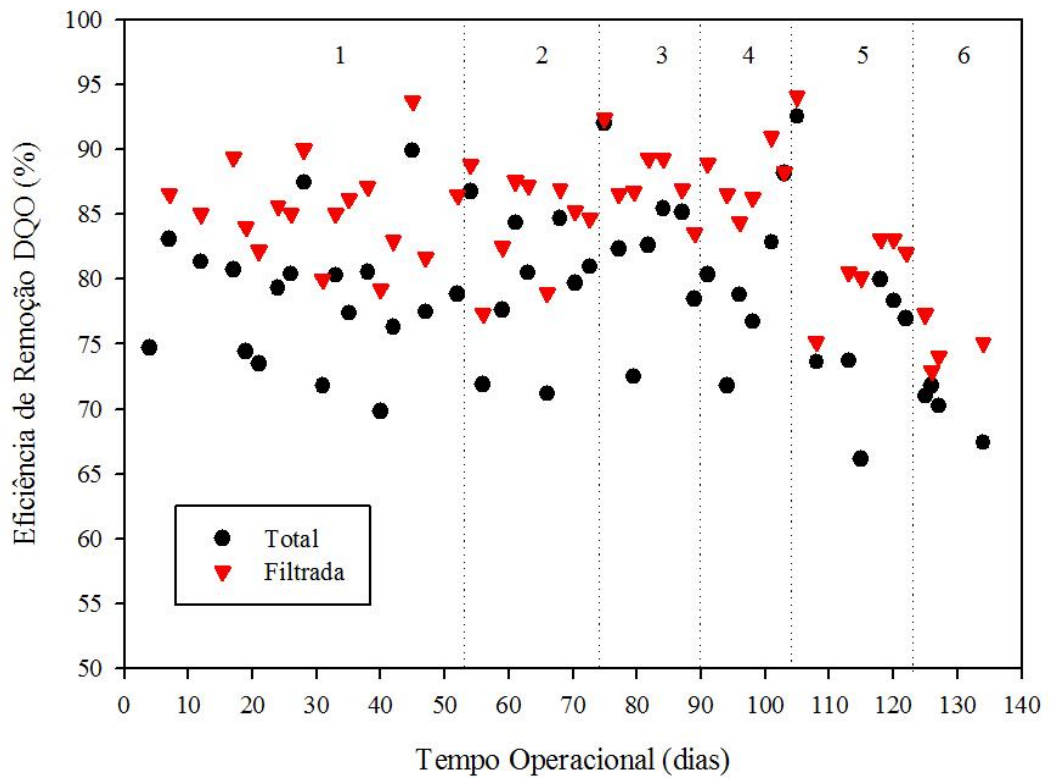
Já as fases 2, 3 e 4 tiveram duração de 21, 16 e 14 dias, respectivamente. Estas foram discutidas em conjunto, pois o desempenho do reator foi similar ao comportamento obtido na fase de adaptação (fase 1). Vale ressaltar que as mudanças de fases operacionais (Tabela 4) foram feitas a partir da constatação da estabilidade do sistema por meio dos parâmetros físico-químicos, principalmente, em termos de DQO e AVT.

Figura 11: Variação da concentração de DQO total e filtrada no afluente e efluente durante a Etapa I.



Fonte: Autora, 2018.

Figura 12: Variação da eficiência de remoção de DQO total e filtrada.



Fonte: Autora, 2018.

A qualidade do efluente em termos de DQO para essas três fases apresentaram médias de eficiências de remoção acima de 80%, tanto para DQO total como para a filtrada, conforme apresentado na Tabela 9. Para essas fases obteve-se valores médios entre 189 ± 42 (fase 2) e $387 \pm 88 \text{ mgO}_2(\text{Total})\text{L}^{-1}$ (fase 4), e 146 ± 29 (fase 2) e $243 \pm 57 \text{ mgO}_2(\text{Filtrada})\text{L}^{-1}$ (fase 4). Comparativamente, os valores obtidos de DQO total e filtrada estão muito próximos, o que indica que houve baixa concentração de DQO particulada no efluente (sólidos em suspensão), indicando que durante as fases de 2 a 4, houve reduzida perda de biomassa no reator.

Ainda é possível observar na Figura 12 que ao longo das 4 primeiras fases, alguns resultados em termos de remoção apresentaram valores abaixo de 75%. Isso é observado principalmente durante as mudanças de condições operacionais, sendo que estas podem ocasionar instabilidade momentânea devido ao aumento da concentração de matéria orgânica, e a maior presença de sólidos no efluente (Figura 15).

Campos et al. (2004) atribuiu à variação de sólidos em suspensão no efluente de um reator UASB (escala de bancada tratando água residuária de laticínio) a carga hidráulica aplicada e a produção de biogás, os quais podem acarretar o arraste de sólidos em reator UASB devido ao fluxo ascendente de acordo com a condição operacional imposta. No entanto, as oscilações observadas no presente trabalho foram breves e não afetou de forma negativa a estabilidade do reator (metanogênese/acidogênese) durante o período (4 primeiras fases).

Santos et al. (2016) utilizaram um reator UASB de escala de bancada para tratamento de concentrações de matéria orgânica semelhantes ao utilizado entre as fases 1 a 4 deste trabalho em TDH de 24h. Os autores atingiram eficiências superiores a 80%, porém o período de adaptação do trabalho citado foi superior ao deste experimento, indicando que uma boa partida do reator depende do substrato utilizado.

Moletta (2005) relata que a concentração de carga orgânica pode influenciar o processo anaeróbio e dependendo das características da água residuária é possível obter altas eficiências, mesmo com concentrações acima de $15.000 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$. Ao contrário, águas residuárias (efluente de laticínios ou outras, por exemplo) em baixas cargas orgânicas (baixas concentrações de substrato) podem ser de difícil tratamento, requerendo longos tempos de operação.

A partir de vários trabalhos analisados por Lobato et al. (2018), o valor típico segundo esses autores para a eficiência média de remoção de matéria orgânica em reatores UASB está em torno de 70%. No presente trabalho realizado em escala de laboratório, a eficiência de

remoção em termos de DQO com o incremento de carga orgânica (500 para 2.000 $\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$) e redução do TDH de 48 para 24h (Etapa I) não acarretou em distúrbios pela sobrecarga aplicada, o que poderia prejudicar a efetividade do tratamento anaeróbio.

As fases 5 e 6 apresentaram alguns problemas operacionais e estes afetaram diretamente a eficiência do reator. Assim, os resultados dessas fases foram abordados individualmente para melhor compreensão do andamento do experimento.

Na fase 5 (19 dias) verificou-se o declínio na eficiência de remoção em termos de DQO em relação às fases anteriores. Os valores médios obtidos no efluente durante essa fase foram de $899\pm340 \text{ mgO}_{2(\text{Total})}\text{L}^{-1}$ e $683\pm200 \text{ mgO}_{2(\text{Filtrada})}\text{L}^{-1}$, com eficiências médias de remoção de 77% (total) e 83% (filtrada). Nota-se que no efluente, a DQO total apresentou valores muito superiores à DQO filtrada, o que pode indicar a maior presença de sólidos em suspensão (DQO particulada). Para esta fase os valores médios de afluente foram de $4.038\pm604 \text{ mgO}_{2(\text{Total})}\text{L}^{-1}$ e $3.483\pm669 \text{ mgO}_{2(\text{Filtrada})}\text{L}^{-1}$.

No entanto, no 115º dia de experimento (11º dia da fase 5), a eficiência de remoção atingiu valor reduzido para DQO total de 66%, enquanto em termos de DQO filtrada manteve-se em 80%. A princípio, tal fato poderia ser associado à qualidade da manta de lodo granular e sua perda devido ao longo período de experimento (superior a 100 dias).

Entretanto, notou-se a grande proliferação de algas no interior do reator (Figura 13a), mesmo este sendo mantido coberto (escuro). Tal fato pode ter colaborado com a formação de biomassa (algas), o que implicaria no aumento da concentração de sólidos em suspensão no efluente observados a partir da maior diferença entre a DQO total e filtrada conforme citado. Os resultados que corroboram com este fato podem também ser relacionados com concentração de AVT e SS no efluente e que serão apresentados nos itens 4.2.1.2. e 4.2.1.3., respectivamente.

Pela redução da eficiência de remoção de matéria orgânica durante a fase 5, foi necessário fazer uma paralisação momentânea do sistema para a realização de uma limpeza efetiva do reator UASB (Figura 13b). O reator foi esvaziado e a limpeza do seu interior foi efetuada com água sanitária e detergente, com o auxílio de um escovão. A parte líquida presente no reator foi descartada e a manta de lodo reservada, para posterior reintrodução no interior do reator. Após essa manutenção (que teve duração de cerca de 2 horas) e o retorno da operação do reator, a eficiência de remoção em termos de DQO total voltou a apresentar valores superiores a 75% (Figura 12).

Figura 13: a) Proliferação de algas no interior do reator UASB; b) Reator após limpeza.

a)



b)



Fonte: Autora, 2018.

Após a verificação da estabilização do reator UASB (8 dias após a limpeza), iniciou-se a fase 6 (Etapa I), com duração de 12 dias. Esta fase foi considerada crítica do experimento, devido ao acúmulo excessivo de espuma observado visualmente no topo do reator. As médias de eficiência de remoção foram de 70% para $DQO_{(Total)}$ e 75% para $DQO_{(Filtrada)}$, sendo obtidos valores médios no efluente de $1.219 \pm 131 \text{ mgO}_2_{(Total)}$ e $1.036 \pm 200 \text{ mgO}_2_{(Filtrada)}$. Duas hipóteses foram levantadas a respeito da queda da eficiência ao longo dessa fase: i) a idade da manta de lodo, que influencia a atividade da biomassa anaeróbia granular e ii) sobrecarga orgânica devido a redução do TDH de 24 para 12h.

A primeira hipótese foi descartada, pois de acordo com a análise de ST e SV na manta de lodo feita ao final da fase 5 apresentou já na fase 6, concentrações similares as obtidas ao inoculo inicial (88% como SV), conforme Tabela 8. Vale salientar o aumento da quantidade de biomassa presente no reator ao longo do experimento até esse período.

A produção de biogás também foi um indicativo que a manta de lodo estava ativa, produzindo cerca de $2,0 \text{ Ld}^{-1}$. Dessa forma levou-se em consideração que o arraste da manta de lodo ocorreu por sobrecarga gerada pela redução do TDH de 24 para 12h, indicando que o aumento da vazão do afluente, realmente influenciou na formação de espuma e acúmulo de sólidos em suspensão no efluente.

Com o aumento da vazão a velocidade ascensional (v) aplicada foi estimada na fase 6 de $0,062 \text{ mh}^{-1}$ e carga orgânica volumétrica (COV) de $6,98 \text{ kgDQOm}^{-3}\text{d}^{-1}$. Em relação a fase 5, o valor obtido era de $0,033 \text{ mh}^{-1}$, sendo este valor 50% do obtido na fase 6. Tal dado implica que nas condições desse experimento e tipo de substrato (melaço de soja), a velocidade ascensional igual ou superior a $0,060 \text{ mh}^{-1}$, pode influenciar na capacidade de sedimentação da manta de lodo, afetando diretamente a eficiência de remoção em termos de DQO. Porém, o incremento de COV (concentração de substrato) não afetou a sedimentação do lodo, pois durante a subsequente etapa (Etapa II) foram utilizados valores superiores ao da fase 6 (Tabela 5 - Etapa I), e neste caso não causaram acúmulo de espuma (grânulos da manta de lodo que foram arrastados) no topo do reator.

Esta espuma formada era composta de grânulos que se desprenderam da manta de lodo para o topo do reator. A possível explicação para tal fato se deve as características do substrato em relação a presença de extrato etéreo (gordura insolúvel) e proteína bruta conforme Tabela 4. Esses compostos podem ter aderido na superfície dos grânulos ao longo do tempo operacional, não permitindo a difusão do substrato de forma eficiente para o interior do granulo em TDH de 12h (fase 6). Na Figura 12 é possível visualizar a biomassa granular se despreendendo da manta de lodo e envolta de possíveis compostos presentes no substrato durante a fase 6.

Figura 14: Fotos da Manta de lodo no reator UASB (fase 6).



Fonte: Autora, 2018.

Couras et al. (2014) avaliaram choques de carga orgânica (TDH e COV) a partir de águas residuárias de laticínio (alto teor de gordura), e na produção de biogás com cargas

aplicadas de 2,5 a 10,0 kgDQOm⁻³d⁻¹. Os autores observaram que para sistemas como o UASB (escala de bancada) houve perda de lodo granular atribuída ao efeito combinado da alta velocidade de fluxo ascendente (TDH = 6h) e da presença de compostos do substrato de alimentação (vinhaça de cana de açúcar) aderidos na superfície dos grânulos, o que também acarretou a diminuição da eficiência de remoção de matéria orgânica e de produção de biogás.

Pereira-Ramirez et al. (2004) também relataram a perda de lodo granular em UASB (16,0 L) com velocidade ascensional próxima de 0,35 mh⁻¹. Tais valores ocasionaram arraste de sólidos e, conseqüentemente, impedindo a hidrólise integral do substrato, influenciando diretamente na eficiência do reator e produção de biogás.

Esses trabalhos corroboram com a hipótese de que ocorreu sobrecarga orgânica no sistema diante da redução do TDH para 12h, devido às características do substrato utilizado, gerando impacto negativo no processo anaeróbio em termos de remoção de matéria orgânica e produção de biogás.

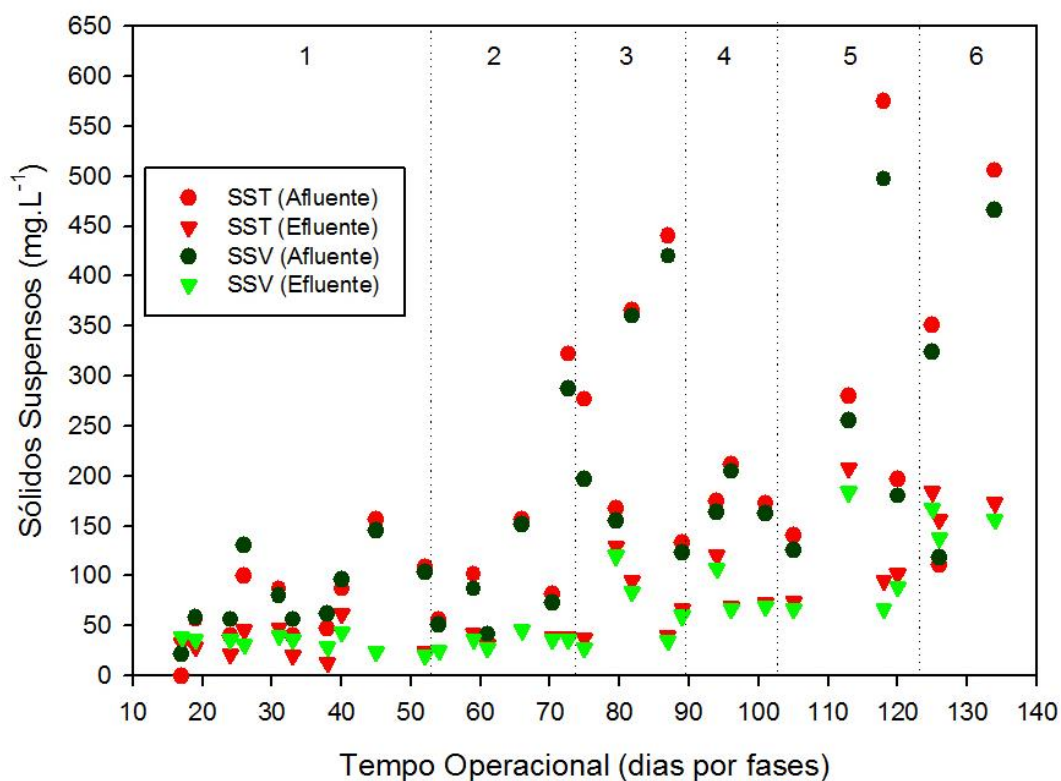
4.2.1.2. Sólidos em suspensão (Totais e Voláteis)

O monitoramento se baseou nas concentrações afluente e efluente de sólidos em suspensão totais e voláteis. A importância do acompanhamento desse parâmetro se deve ao fato de águas residuárias com alto teor de sólidos estarem relacionadas a limitações relacionadas com processo de retenção de sólidos efetuada pelos reatores UASB (METCALF e EDDY, 2014).

Para fins de comparação, de acordo com a Resolução CONAMA nº 357 de 2005, a presença de sólidos totais em efluente para lançamento em corpos d'água classes 1, 2 e 3 devem ter valor máximo de 500 mgL⁻¹ de sólidos em suspensão totais (SST). A variação temporal da concentração de SST e SSV no afluente e efluente está apresentada na Figura 15.

Dessa forma, durante a fase de adaptação (fase 1), o afluente apresentou valores médios de 71±46 mgSST L⁻¹ e 81±38 mgSSV L⁻¹, e o efluente 32±15 mgSST L⁻¹ e 33±7 mgSSV L⁻¹. As baixas concentrações de sólidos em suspensão presentes no efluente durante a fase de adaptação (fase 1) indicam baixa perda de biomassa e rápida assimilação do inóculo ao substrato.

Figura 15: Variação Temporal da concentração de SST e SSV no afluente e efluente



Fonte: Autora, 2018.

Durante as fases 2, 3 e 4, os valores médios de SST e SSV (Tabela 9) reforçam como já relatado, que havia baixas concentrações de DQO particulada no efluente. Isso indicou que o sistema manteve alta retenção de sólidos e pouca perda de biomassa durante o período total das fases 2, 3 e 4. Este comportamento resultou na eficiência média de remoção em termos de SST de 65% (fase 2), 75% (fase 3) e 53% (fase 4). A presença de sólidos no afluente provavelmente se deve a fibras insolúveis presentes na composição do melaço de soja.

Vale ressaltar que a fase 4 foi a primeira a ter mudança de TDH, com a redução de 48h para 24h, o que poderia ter provocado instabilidade pontual no sistema e causado pequeno declínio na qualidade do efluente final. Entretanto, a baixa eficiência de remoção de sólidos, não impactou negativamente no processo anaeróbico durante a essa fase, já que foi obtida eficiência de remoção média superior a 80% em termos de DQO.

Na fase 5, a eficiência de remoção de SST atingiu média de 60%, não apresentando diferença significativa em relação às fases anteriores (fases 1 a 4). Porém, a concentração de sólidos em suspensão no efluente teve aumento significativo, com médias de 87 ± 28 mgSST L⁻¹ (fase 4) para 120 ± 60 mgSST L⁻¹ (fase 5).

Como já discutido previamente (item 4.2.1.1.), a proliferação de algas no interior do reator comprometeu a qualidade do efluente. Assim, os valores obtidos foram de 280 mgSST L⁻¹ e 256 mgSSV L⁻¹ no afluente, e 207 mgSSTL⁻¹ e 184 mgSSVL⁻¹ no efluente. Após a limpeza do reator, os valores de sólidos em suspensão no efluente se mantiveram abaixo de 100 mgSST L⁻¹ para essa fase.

A fase 6 apresentou média de eficiência de remoção de 24% em termos de SST, essa queda acentuada ocorreu devido ao arraste de sólidos da manta de lodo e formação de espuma no topo do reator, como já foi apresentado. A queda de eficiência foi observada no 4º dia da fase 6 (126º dia operacional), quando foi constatado que havia concentrações de sólidos em suspensão no efluente (156 mgSST L⁻¹ e 138mgSSV L⁻¹) superiores ao afluente (110 mgSST L⁻¹ e 118mgSSV L⁻¹), conforme observado na Figura 13.

Tal fato indicou perda de lodo (~500 mL) e dificuldade da retenção de sólidos e, assim, comprometendo a estabilidade do sistema, impactando na qualidade do efluente em termos de DQO e SST. Nesse caso, corrobora com os dados obtidos de DQO total e filtrada (queda na eficiência), em que as condições impostas ao sistema durante a fase 6, como redução do TDH para 12 e a influencia das características do substrato em relação a presença de extrato etéreo (gordura insolúvel) e proteína bruta (aderência nos grânulos). Essa característica do substrato já foi discutida anteriormente.

4.2.1.3. Alcalinidade a Bicarbonato e Ácidos Orgânicos

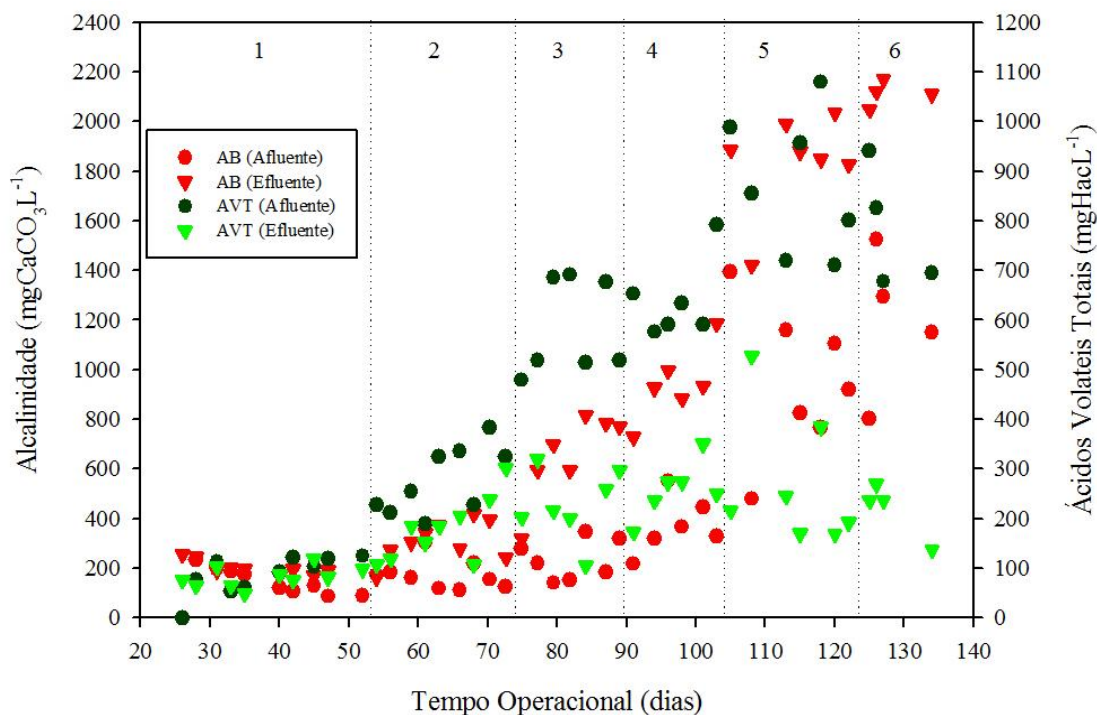
De forma a monitorar a estabilidade do processo anaeróbio, por meio da capacidade de tamponamento do meio e consumo de ácidos orgânicos, foram analisados os valores de alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis do melaço de soja no afluente e efluente do reator. A variação temporal da geração de AB e consumo de AVT durante a Etapa I pode ser vista na Figura 16.

Durante a fase de adaptação (fase 1) não foi possível afirmar que houve, efetivamente, geração de AB e consumo de AVT durante o processo. As concentrações médias obtidas a respeito de AB foram de 147±52 mgCaCO₃ L⁻¹ (afluente) e 201±29 mgCaCO₃ L⁻¹ (efluente) e para AVT foram de 96±27 mgHacL⁻¹ (afluente) e 81±21 mgHacL⁻¹ (efluente). Os valores médios de pH para afluente e efluente durante a adaptação foram de 7,7 e 7,6, respectivamente, demonstrando que a adição de bicarbonato manteve o sistema tamponado.

A fase 2 apresentou comportamento semelhante ao da fase de adaptação (Figura 16),

com valores médios de $172 \pm 61 \text{ mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$ e $172 \pm 68 \text{ mgHAcL}^{-1}$ para afluente e $310 \pm 81 \text{ mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$ e $178 \pm 62 \text{ mgHAcL}^{-1}$ para efluente.

Figura 16: Variação da concentração de AB e AVT no afluente e efluente.



Fonte: Autora, 2018.

A partir da fase 3 foi possível acompanhar a geração de AB e consumo de AVT de forma mais efetiva. O comportamento de geração de AB caracteriza-se pelo consumo de AVT presente no reator, sendo caracterizado pelo equilíbrio entre os micro-organismos acidogênicos e metanogênicos, conforme indicado por Chernicharo (2007). As fases 3 e 4 apresentaram uma maior geração de alcalinidade, enquanto a concentração de AVT foi praticamente constante em relação ao afluente. Isto pode ser visualizado na Figura 16, com concentrações médias de $653 \pm 172 \text{ mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$ e $228 \pm 71 \text{ mgHAcL}^{-1}$ (fase 3), e $942 \pm 150 \text{ mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$ e $259 \pm 58 \text{ mgHAcL}^{-1}$ (fase 4).

Nesse caso, as respostas aos aumentos de concentrações de substrato e de carga orgânica foram positivas para o processo anaeróbico, já que elevadas concentrações de matéria orgânica poderia conduzir a uma inibição microbiana por excesso de substrato (ELEFSINIOTIS et. al, 2005). Dessa forma, de acordo com os dados obtidos, é possível afirmar que durante as quatro primeiras fases, o sistema manteve-se estável em relação às variáveis de DQO, SST e SSV, AB e AVT.

Os dados obtidos de AB e AVT durante a fase 5 apresentaram valores médios no efluente de $1.841 \pm 200 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ e $272 \pm 135 \text{ mgHAc L}^{-1}$. Esses dados contribuem com o fato que a presença de algas no interior do reator durante esse período prejudicou a qualidade do efluente em termos de DQO e SST, já que é possível observar que o sistema manteve-se consumindo AVTs e gerando AB (Figura 16). Vale ressaltar que no dia em que o reator atingiu 66% (11º dia da fase 5) de remoção em termos de DQO, os valores no efluente foram de $1.456 \text{ mgO}_{2(\text{Total})} \text{ L}^{-1}$ e 169 mgHAcL^{-1} . Desta forma, é possível concluir que não houve um acúmulo de AVT, o qual poderia impactar negativamente a qualidade do efluente e a inibição microbiana.

Como na fase 5 e durante a fase 6, os valores obtidos em relação à AB e AVT, indicam que o desequilíbrio operacional durante esse período (fase 6) ocorreu de fato pela redução do TDH (12h), já que os valores médios foram de $2.112 \pm 50 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ e $219 \pm 57 \text{ mgHAcL}^{-1}$ no efluente, não sendo, portanto, observado instabilidade do consórcio microbiano anaeróbio, ou seja, o equilíbrio entre as fases metanogênica e acidogênica.

O monitoramento de um reator anaeróbio por meio da avaliação da geração de alcalinidade e concentração de ácidos voláteis deve ser procedido com cautela. A variação de seus valores não depende exclusivamente dos parâmetros de entrada no reator, mas também do equilíbrio entre as fases do metabolismo anaeróbio (hidrolíticas, acidogênicas, acetogênicas e metanogênicas), sendo este não somente removido, mas também produzido no processo (SPEECE, 1996).

Sendo assim, foi possível observar que durante toda a Etapa I, o complexo microbiano da digestão anaeróbia manteve-se em equilíbrio em relação à geração de AB e consumo de AVT. Isto indicou que a rota metabólica anaeróbia não sofreu sobrecarga orgânica quando ocorreu o aumento da concentração de substrato e redução do TDH, e que o sistema foi afetado por outras circunstâncias operacionais como a proliferação de algas e formação de espuma, mas que puderam ser contornadas.

4.2.1.4. Produção de Biogás – Etapa I

Na Tabela 10 está apresentado os valores médios, máximos e mínimos de produção de biogás da fase 1 (adaptação) até a fase 6. É possível notar que a produção de biogás aumentou de acordo com o aumento da COV aplicada em cada fase, com dados de $0,28 \text{ kgDQOm}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (fase 1) a $6,98 \text{ kgDQOm}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (fase 6). Devido o desenvolvimento do equipamento de medição

de biogás ao longo do experimento, não foi possível efetuar a quantificação da produção de biogás em período integral de cada fase da Etapa I, dessa forma a quantificação foi feita a partir da mensuração de dias consecutivos de cada fase.

Tabela 10: Produção de biogás durante Etapa I.

Fases	Período de Medição (dias consecutivos)	Produção Média (mLd ⁻¹)	Produção Máxima (mL)	Produção Mínima (mL)
1	6	12±5	16,5	4,5
2	12	47±30	90	7,5
3	9	202±161	447	25
4	11	313±162	465	135
5	5	1519±333	1.822	1.000
6	4	1456±1226	2.747	307

Fonte: Autora, 2018.

Salienta-se que o aumento da COV devido à concentração do substrato aplicado, teve mais impacto na geração de biogás que o aumento da COV gerado pela redução do TDH em função do aumento da velocidade ascensional. Isso pode ser observado durante as mudanças de fases entre 3 e 4 (redução do TDH), bem como nas fases 4 e 5 (aumento da concentração de substrato). Em cada uma dessas mudanças, a COV foi duplicada, porém, entre as fases 4 e 5 obteve-se o aumento de produção de biogás de cerca de 80%, enquanto na mudança de fase de 3 para 4, o aumento foi de aproximadamente 55% na geração de biogás.

Na fase 6, a média de produção foi menor que na fase 5, isso ocorreu devido a problemas gerados no sistema pela mudança de TDH já relatados. Neste caso, o sistema teve que ser paralisado e, conseqüentemente, a produção e monitoramento de biogás também foi interrompido. No entanto, durante essa fase foi registrada produção máxima de 2.747 mLd⁻¹ de biogás, enquanto a fase 5 a máxima produção foi de 1.822 mLd⁻¹.

4.2.2. Etapa II

A Etapa II teve duração total de 66 dias e foi subdividida em 4 fases. A partir dos dados obtidos durante a Etapa I, foram feitas algumas alterações na condução do experimento.

Com as perdas da manta de lodo no final da Etapa I (fase 6), antes da partida do reator UASB, foi feita uma reposição da mesma biomassa com acréscimo de cerca de 500 mL. Após a reposição de lodo, o reator foi preenchido com substrato (melaço de soja) na concentração de 4.000 mgO₂L⁻¹ em seu volume útil (10,2 L) e deixado em repouso durante duas semanas para adaptação e aclimatação do inóculo adicionado.

Outras condições operacionais foram efetuadas nessa Etapa II, como a utilização de melação de soja “*in natura*” (sem pré-tratamento) para preparação do meio de alimentação e a utilização de TDH fixado em 24h, devido a perda de sólidos da manta de lodo ocorrida na Etapa I (fase 6). O monitoramento em relação à DQO, SST, SSV, AB e AVT foi feito apenas durante a fase 1. Nas fases 2, 3 e 4 foram monitoradas apenas por análise de DQO (total e filtrada) com intuito de avaliar diretamente a produção de biogás pelo equipamento de baixo custo e a sua composição.

4.2.2.1. Fase 1

O reator foi mantido nessa fase com concentração média de $3.894 \pm 464 \text{ mgO}_{2(\text{Total})}\text{L}^{-1}$ e duração de 42 dias. As análises de monitoramento em relação à AB, AVT, SST e SSV foram iniciadas a partir do 10º dia e estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11: Valores médios de monitoramento físico-químico da fase 1

Variáveis Operacionais		Fase 1
pH	Afluente	7,4
	Efluente	7,7
AB ($\text{mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$)	Afluente	954 ± 507
	Efluente	1.730 ± 479
AVT ($\text{mgCH}_3\text{COOHL}^{-1}$)	Afluente	535 ± 197
	Efluente	157 ± 26
DQO bruta (mgL^{-1})	Afluente	3.894 ± 464
	Efluente	917 ± 203
Eficiência de Remoção DQO bruta (%)	-	76
DQO Filtrada (mgL^{-1})	Afluente	3.073 ± 116
	Efluente	639 ± 123
Eficiência de Remoção DQO filtrada (%)	-	83
SSV (mgL^{-1})	Afluente	324 ± 208
	Efluente	129 ± 20
SST (mgL^{-1})	Afluente	352 ± 225
	Efluente	143 ± 21
Eficiência de Remoção SST (%)	-	60

Fonte: Autora, 2018.

A respeito do desempenho do UASB nessa fase, as eficiências de remoção foram semelhantes às obtidas na fase 5 (Etapa I) em mesmas condições operacionais, com valores médios de 76% ($\text{DQO}_{\text{Total}}$) e 83% ($\text{DQO}_{\text{Filtrada}}$). O efluente manteve-se com concentrações

médias de $917 \pm 203 \text{ mgO}_2(\text{Total})\text{L}^{-1}$ e $639 \pm 123 \text{ mgO}_2(\text{Filtrada})\text{L}^{-1}$ e baixas concentrações de sólidos em suspensão ($143 \pm 21 \text{ mgSSTL}^{-1}$ e $129 \pm 20 \text{ mgSSVL}^{-1}$), respectivamente.

Vale destacar que a utilização do melão de soja “*in natura*” proporcionou o aumento da concentração de sólidos em suspensão no afluente (Tabela 11), já que esse apresenta em sua composição fibras insolúveis que eram reduzidos com o pré-tratamento (uso de autoclave). No entanto, o melão “*in natura*”, não interferiu o desempenho do UASB e geração de biogás, diminuindo assim uma etapa do processo, ou seja, não haveria necessidade de pré-tratamento do melão de soja.

Em termos de alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais, o sistema apresentou geração de AB e consumo de AVT durante esse período (Tabela 11). Os valores médios obtidos no efluente foram de $1.730 \pm 479 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ e $157 \pm 26 \text{ mgHAc L}^{-1}$, indicando estabilidade no sistema entre as fases acidogênicas e metanogênicas.

Com a verificação dessa estabilidade, no 21º dia dessa fase (155º dia de experimento), o bicarbonato de sódio foi retirado do preparo do meio de alimentação para verificação da capacidade de tamponamento natural do sistema. A alcalinidade natural de sistemas de tratamento anaeróbio é gerada a partir da conversão de ácidos voláteis intermediários (WILKIE et al., 2000).

Dessa forma, após 3 dias sem a utilização de bicarbonato de sódio, o afluente apresentou pH de 5,51 e foi constatado desequilíbrio operacional dando indicações de que o reator encaminhava-se para seu “colapso”, muito em função da não geração de alcalinidade. Conseqüentemente notou-se a perda de biomassa no efluente (157 mgSST L^{-1} e 142 mgSSV L^{-1}) e neste caso, pode ser explicada pela interferência do baixo pH do substrato. Salienta-se que as bactérias anaeróbias metanogênicas são extremamente sensíveis a valores abaixo de 6,5 (SPEECE, 1996).

Pelos parâmetros de monitoramento, a geração de AB realmente foi comprometida com a redução de aproximadamente $1.150 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (de $1.927 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (com alcalinizante) para $778 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (sem alcalinizante)). Mas não houve acúmulo expressivo de AVT no efluente durante esse período ($177,6 \text{ mgHAc L}^{-1}$ e pH 7,5), sendo o valor no afluente de 288 mgHAc L^{-1} .

Nesta fase também foi constatada a queda significativa de produção de biogás no período em que não houve a adição de bicarbonato. Durante essa fase, a média de produção de biogás foi de $3.054 \pm 1711 \text{ mLd}^{-1}$ e no 3º dia sem adição de bicarbonato foi registrado produção de 1.387 mLd^{-1} . Como era nítido que o reator iria entrar em “colapso”, o

bicarbonato de sódio foi novamente introduzido na alimentação do reator para adequar o pH, afim de proporcionar novamente a estabilidade do processo biológico e dar continuidade ao experimento.

Na literatura é extremamente recomendada a utilização de um alcalinizante para aplicação da digestão anaeróbia em reator UASB, quando submetido a altas cargas orgânicas, principalmente quando a água resíduaria a ser tratada é composta por açúcares fermentescíveis (CHERNICHARO, 1997), o que acarreta em pH abaixo do ideal para as *arqueias* metanogênicas, devido a sua alta sensibilidade a esse fator, prejudicando a rota metabólica da conversão dos ácidos orgânicos em biogás (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

Para esse estudo foi possível verificar que a adição de um alcalinizante é de extrema importância para a aplicação da digestão anaeróbia no melaço de soja em grandes concentrações, devido à presença de carboidratos altamente biodegradáveis e fermentescíveis e que o sistema não foi capaz de gerar alcalinidade natural devido a essas características.

Para trabalhos futuros, pode-se pensar em unidade com recirculação de efluente para manter o pH adequado ou experimentos para verificação de quantidades mínimas necessárias de alcalinizante para utilização desse substrato.

4.2.2.2. Fases 2, 3 e 4

A fase 2 teve duração de 8 dias e consistiu, basicamente, no primeiro aumento de carga orgânica aplicada após a fase 5 (Etapa I) e na verificação de produção de biogás, de forma efetiva e contínua. Os ajustes feitos no equipamento de medição de biogás ao longo de todo o experimento, fez com que fosse possível quantificar a produção de biogás durante toda essa fase, o que na Etapa I na fase 1 (Etapa II) não foi realizada de forma contínua.

O reator foi mantido com concentração média de $5.812 \pm 310 \text{ mgO}_{2(\text{Total})} \text{ L}^{-1}$, com média de eficiência de remoção de 71% ($\text{DQO}_{(\text{Total})}$). A produção de biogás teve média de $4.085 \pm 1556 \text{ mLd}^{-1}$ e produção máxima de 6.737 mLd^{-1} . Durante essa etapa verificou-se que o aumento da carga orgânica não afetou a resposta de eficiência de remoção e que a produção de biogás aumentou, indicando que a alta concentração de substrato beneficiou a produção de biogás.

Esses resultados são semelhantes aos obtidos por Hampannavar et al. (2010) e Cruz-Salomón et al. (2017). Tais autores utilizaram reatores UASBs em escala de bancada e produziram biogás acima de $4,0 \text{ Ld}^{-1}$, a partir de efluente de agroindústria sucroalcooleira,

com TDH de 24h e COV máxima de 16,0 kgDQOm⁻³d⁻¹. No entanto, o presente trabalho atingiu produção superior a 6,0 L por dia com concentrações inferiores de carga orgânica aplicada, demonstrando que o melão de soja é um substrato que pode ser consumido de forma eficiente durante o processo de digestão anaeróbia.

Durante as fases 3 e 4, as concentrações em termos de DQO total (afluente) foram de 7.303±204 e 8.127±368 mgO₂ L⁻¹ e apresentaram eficiências de remoção médias de 77% e 80%, respectivamente. Esses resultados demonstraram que o sistema estava bem adaptado ao substrato e que o aumento da concentração de carga orgânica não influenciou na bioconversão do melão de soja para biogás com produções médias de 5.141±1.411 mLd⁻¹ (fase 3) e 13.669±7.925 mLd⁻¹ (fase 4).

Nos últimos três dias da fase 4 foram feitas análises em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), para identificação dos ácidos orgânicos presente no meio líquido do afluente e efluente. Na Tabela 12 estão apresentados os resultados obtidos em termos de concentração de ácidos orgânicos via HPLC.

Tabela 12: Concentração de ácidos orgânicos via HPLC.

Ácidos Orgânicos	AMOSTRA 1		AMOSTRA 2		AMOSTRA 3	
	Afluente (mgL ⁻¹)	Efluente (mgL ⁻¹)	Afluente (mgL ⁻¹)	Efluente (mgL ⁻¹)	Afluente (mgL ⁻¹)	Efluente (mgL ⁻¹)
Ac. Acético	125,10	103,40	238,90	467,00	412,80	604,10
Ac. Propiônico	ND	243,20	11,20	226,00	32,40	175,60
Ac. Butírico	ND	308,70	ND	533,40	77,10	415,30
Ac. Fórmico	207,30	ND	250,70	ND	647,10	ND
Ac. Iso-valérico	ND	24,80	ND	23,70	ND	ND
Ac. Valérico	ND	46,90	ND	52,10	ND	33,70

Fonte: Autora, 2018.

ND: Não Detectado.

O ácido acético é considerado o mais importante precursor da metanogênese e a concentração deste composto no efluente do reator UASB estava presente em maior quantidade em relação aos outros ácidos orgânicos provenientes da digestão do melão de soja (Tabela 12). A formação de ácido acético resulta na produção de grande quantidade de hidrogênio, podendo ocasionar o decréscimo do pH do meio (ELEFSINIOTIS et. al, 2005).

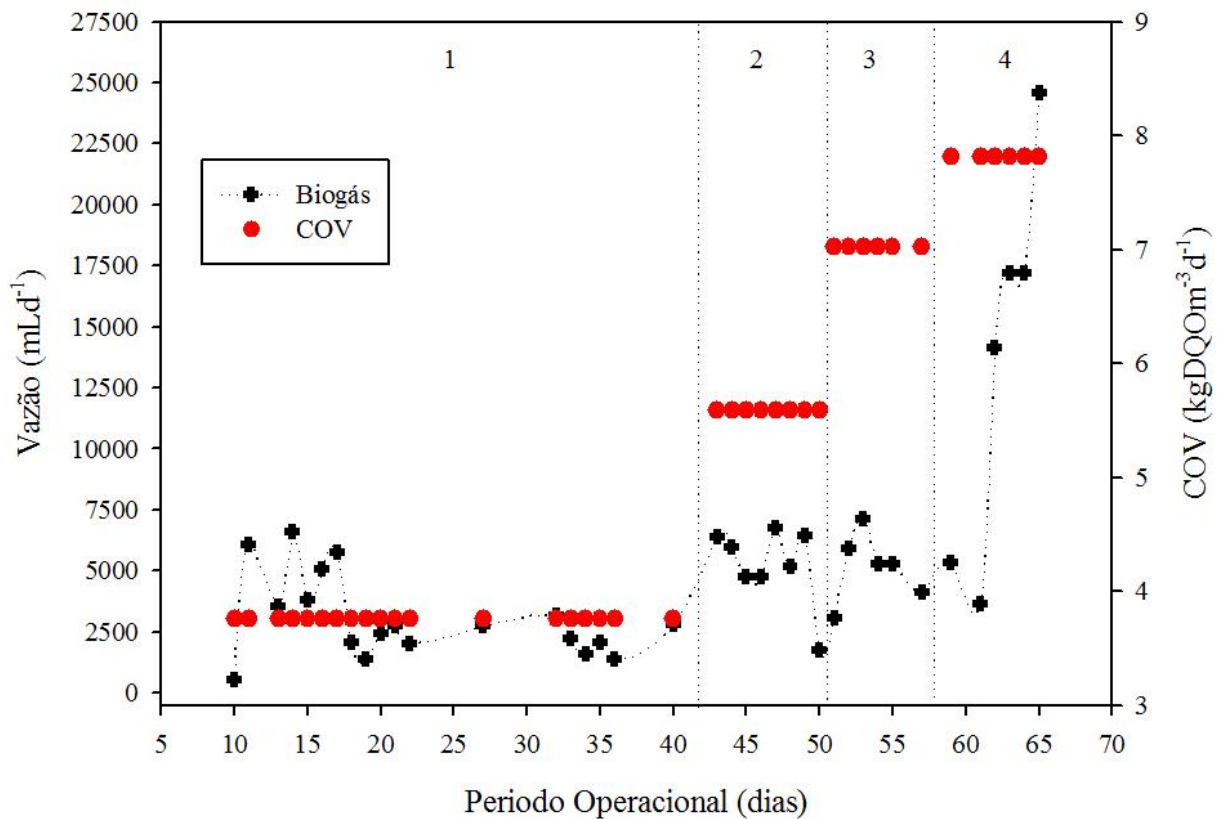
Já a formação de ácido propiônico e butírico podem indicar desequilíbrio no processo anaeróbio, pois esses compostos, em grandes quantidades (>200 mgL⁻¹), em efluente de reatores anaeróbios, podem prejudicar a atividade metanogênica, refletindo negativamente na produção de biogás (WANG et al., 1999). Com o aumento da concentração de substrato,

ocorreu o aumento da concentração desses ácidos no efluente, já que durante a degradação da matéria orgânica no processo de DA é produzido esses compostos como resultado das etapas de acidogênicas/acetogênicas. No entanto, a presença desses ácidos orgânicos (ácido acético, propiônico e butírico) não provocou a queda do pH do efluente durante todo o período experimental no reator UASB, isso indica que as fases acidogênicas e metanogênicas estavam em equilíbrio e que a utilização de alcalinizante (bicarbonato de sódio) pode ter contribuído para essa estabilização.

4.2.2.3. Produção de Biogás – Etapa II

Durante a Etapa II, a quantificação da produção de biogás foi mais eficiente, pois foi possível efetuar a quantificação em tempo integral das fases 2, 3 e 4. Na Figura 17 está apresentada a variação temporal da produção de biogás ao longo de toda a Etapa II (66 dias), subdividida em suas 4 fases, apenas monitoradas nesse período em termos de DQO total.

Figura 17: Variação da produção de biogás em função da COV aplicada.



Fonte: Autora, 2018.

A COV aplicada durante a Etapa II variou entre 3,76 e 7,82 kgDQOm⁻³d⁻¹, com TDH fixado em 24h. É possível notar que a produção de biogás aumentou consideravelmente de acordo com o aumento da COV. Porém, na fase 3 apresentou valor médio de produção similar a fase 2, com dados de produção de 5.141±1.411 e 5.245 ±1.607 mLd⁻¹, respectivamente. No entanto, com o aumento subsequente da COV na etapa 4, o reator voltou a produzir quantidades significativas de biogás, demonstrando o retorno da alta eficiência do sistema na produção de biogás.

A produção de metano é um importante parâmetro para monitorar o desempenho de um reator anaeróbio, pois indica a atividade metabólica do sistema metanogênico (LONGO, 2015). A composição média do biogás produzido durante a Etapa II está descrita na Tabela 13 conforme metodologia apresentada na Tabela 7 (perfis temporais).

Tabela 13: Composição média do biogás analisado durante a Etapa II.

Perfil	COV (kg DQO m ⁻³ d ⁻¹)	CH ₄ (mmol L ⁻¹)	CO ₂ (mmol L ⁻¹)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
1	3,76	3,0±0,2	5,0±0,2	37	63
2	7,02	3,0±0,4	5,0±1	35	65
3	7,82	6,0±0,9	4,0±0,4	61	39
4	7,82	5,0±0,2	4,0±0,1	56	44
5	7,82	5,0±0,9	1,9±0,6	72	28
6	7,82	7,0±0,1	2,7±0,2	72	28

Fonte: Autora, 2018.

Os perfis 1 e 2 foram analisados no final das etapas 1 e 3, respectivamente. Nesses perfis as produções foram de 2,8 L_{Biogás}d⁻¹ e 1,03 L_{Metano}d⁻¹ (perfil 1 – 40º dia), e 7,1 L_{Biogás}d⁻¹ e 2,5 L_{Metano}d⁻¹ (perfil 2 – 53º dia). Enquanto os demais perfis foram analisados durante a fase 4 (últimos 8 dias de experimento, sendo o intervalo de 1 dia para cada perfil), com vazões de 5,3, 14,1, 17,2 e 24,5 Ld⁻¹ de biogás, e 3,2, 7,9, 12,4 e 17,7 Ld⁻¹ de metano para os perfis 3, 4, 5 e 6, respectivamente.

Nota-se que nos perfis 1 e 2, a concentração de CH₄ foi inferior a de CO₂ (Tabela 13), o que indicaria o desequilíbrio entre o sistema metabólico que envolve os micro-organismos acidogênicos e metanogênicos para a conversão a metano. Isso pode ter ocorrido devido aos problemas operacionais já citados anteriormente, como o arraste de sólidos (perda de biomassa) e paralisação do sistema no final da fase 6 (Etapa I), bem como a reposição e nova aclimação do lodo, além da acidificação do meio de alimentação durante o início da Etapa II (fase 1), a qual foi retirado momentaneamente o alcalinizante.

Contudo, pode-se inferir que o processo biológico anaeróbio não estava totalmente adaptado para geração de biogás de qualidade (maior concentração de metano) e o decaimento

do pH no substrato (fase 1) pode ter retardado o equilíbrio da rota metabólica metanogênica. A maior produção de CO₂ em relação ao CH₄, foi a utilização do bicarbonato como alcalinizante do sistema, que conseqüentemente gera produção de gás carbônico, e como o meio foi suplementado com grandes quantidades de bicarbonato (~4,0 gL⁻¹), principalmente para a recuperação do reator na fase 1, é plausível e esperado a maior geração de CO₂ no sistema.

Ficou evidente que o reator, durante o período em que foram feitos os perfis 1 e 2, apesar de demonstrar eficiência na produção de biogás, ainda não havia atingido a estabilidade operacional ideal para geração de biogás com alto potencial calorífero, ou seja, maior teor de CH₄ em relação a CO₂.

Nota-se ainda, que com o aumento da COV nos últimos 4 perfis, não ocorreu sobrecarga no sistema, o que poderia gerar acúmulo de AVT no meio e houve aumento considerável da concentração de CH₄ no biogás produzido. Isso corrobora com os resultados obtidos pelas análises de DQO, onde o reator atingiu média de 80% de eficiência de remoção da DQO Total durante a fase 4.

Vale ressaltar que na literatura são relatados diversos resultados a respeito da produção de biogás/metano em relação à COV aplicada. Longo (2015) relata decaimento de 58% da produção de metano durante o aumento da COV numa faixa de 1,0 a 7,0 kgDQOm⁻³d⁻¹ em reator UASB devido ao acúmulo de AVT pelo aumento da COV. Porém, em concentrações mais baixas o autor relata que foi alcançado rendimento de metano médias de 79% no biogás gerado.

Hampannavar et al. (2010) e Cruz-Salomón et al. (2017) utilizaram reatores UASB em escala de bancada (8,0 L) para geração de biogás a partir do efluente de agroindústria sucroalcooleira. Nestes trabalhos foram aplicadas COV máxima de 16,0 kgDQOm⁻³d⁻¹ com TDH entre 48 a 6h, atingindo eficiência de remoção em termos de DQO acima de 90% e produção de biogás acima de 4,0 Ld⁻¹ com concentrações de metano superiores a 80%.

No trabalho desenvolvido por Uellendahl et al. (2010), diferentes condições operacionais foram testadas em reatores UASB em escala piloto no tratamento de águas residuárias de agroindústria sucroalcooleira. Os maiores rendimentos em metano, para condição mesofílica, foram obtidos com COV de 15,4 kgDQOm⁻³d⁻¹, e a produtividade ótima de metano (1.200 LCH₄m⁻³d⁻¹) foi obtida em COV 13,6 kgDQOm⁻³d⁻¹.

Ndobeni et al. (2019) aplicaram concentrações de carga orgânica e TDH (média de 4,0 gO₂L⁻¹ com TDH de 48h) em reator UASB (46,0 L) para tratamento de melaço de cana-

de-açúcar. Em relação ao trabalho aqui proposto, os valores que os autores relatam foram inferiores aos obtidos durante esse experimento para condições semelhantes. Os autores relatam produção de $1,1 \text{ Ld}^{-1}$ e concentração máxima de CH_4 de 71%.

Em comparação com outros trabalhos citados na revisão bibliográfica apresentada, a possibilidade de relacionar os parâmetros COV, TDH, tipo de inóculo e substrato torna-se difícil pela diversidade, principalmente a respeito dos substratos utilizados em reatores UASB. As várias condições operacionais utilizadas por esses autores nessa unidade de tratamento utilizam substratos estudados extensivamente (por exemplo vinhaça, melaço de cana e soro de leite), enquanto neste trabalho o substrato utilizado (melaço de soja) não foram encontrados estudos aplicados no tratamento anaeróbio deste resíduo agroindustrial. Por isso o ineditismo da proposta de pesquisa.

Portanto, em relação ao tipo de reator e inóculo utilizado pode-se afirmar que comparado com a Literatura conseguiu-se produzir biogás de boa qualidade a partir do melaço de soja. Esse substrato poderá ter um destino mais sustentável para geração de bioenergia, o qual é comumente utilizado no processo de queima em caldeiras e poderá ser destinado para produção de biogás.

Dessa forma, para obtenção de bons resultados a respeito da produção de metano a partir do melaço de soja em reator UASB, é necessário realmente o acompanhamento das principais variáveis que afetam o sistema (DQO, SST, SSV, AVT, AB). Para assegurar um processo mais eficiente, que suporte altas concentrações de carga orgânica sem interferir na produção e na qualidade do biogás, assim como garantir a qualidade do efluente.

5. CONCLUSÕES

Conclui-se que a manutenção de alta eficiência de remoção de compostos orgânicos e produção de biogás, no reator UASB, alimentado com melaço de soja, dependeram do controle da variação de cargas orgânicas aplicadas.

Teve-se TDH de 24h como ótimo para as condições operacionais, sendo que a redução dessa variável acarretou em sólidos em suspensão e perda de biomassa devido à velocidade ascensional e compostos presentes no substrato que se aderiram nos grânulos.

Com o acréscimo dos valores de carga aplicada até COV máxima de 7,8 kgDQOm⁻³dia⁻¹ foi realizado com base no monitoramento do reator por meio da relação entre os parâmetros: eficiência de remoção de DQO, SST, SSV, AB, AVT e qualidade do biogás. Com isso, foi verificado que a produção de biogás aumentou significativamente (24,0 Ld⁻¹) quando aplicada elevadas concentrações de melaço de soja, melhorando também sua qualidade (teor de metano superior a 70%).

A utilização de alcalinizante no meio de alimentação demonstrou-se indispensável quando utilizado reator UASB alimentado com melaço de soja, o que garantiu a estabilidade do sistema ao longo do experimento.

O equipamento de medição de biogás de baixo custo (cerca de 150,00), desenvolvido ao longo do experimento se demonstrou um equipamento eficiente quando em pleno funcionamento.

Dessa forma, o melaço de soja demonstrou ser um resíduo agroindustrial com potencial para produção de CH₄ de boa qualidade em reator UASB.

REFERÊNCIAS

- ABIOGAS (Associação Brasileira de Biogás e de Biometano). **Renovabio**. Disponível em: <<https://www.abiogas.org.br/renovabio>>. Acesso em: 23 de Janeiro de 2019.
- ABUDI, Z. N. et al. Batch anaerobic co-digestion of OFMSW (organic fraction of municipal solid waste), TWAS (thickened waste activated sludge) and RS (rice straw): Influence of TWAS and RS pretreatment and mixing ratio. **Energy**. v 107. p 131 – 140. 2016.
- ADORNO, M.A.T. et al. Development and validation of a method (GC/TCD) to determine N₂, CH₄, CO₂ e H₂S in biogás. **XI Taller y Simposio Latinoamericano de Digestión Anaerobia, Havana/Cuba**. 2014.
- ANDERSON, J.J.B. et al. Effects of phytoestrogens on tissues. **Nutrition Reviews**. v 12. p 75-116. 1999.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). **RenovaBio**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/renovabio>>. Acesso em: 23 de Janeiro de 2019.
- APHA; AWWA; WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **American Public Health Association, Washington**. 21 ed. 2005.
- ARDUINO. **Placas Arduino**. Disponível em: <<https://www.arduino.cc/>>. Acessado em: 30 de Agosto de 2018.
- BARNES, S. KIM, H. XU, J. Soy in the prevention and treatment of chronic diseases. **In: Anais Congresso Brasileiro de Soja, Londrina, EMBRAPA-SPI**. p 295-308. 1999.
- BAU, H.M. VILLAUME, C.H. MÉJEAN, L. Effects of soybean (Glycine max) germination on biologically active components, nutritional values of seeds, and biological characteristics in rats. **Nahrung**. v 44. p 2-6. 2000.
- BORZACCONI, L. LÓPEZ, I. VIÑAS, M. Application of anaerobic digestion to the treatment of agroindustrial effluents in Latin America. **Water Science Technology**. v 32. p 105-111. 1995.
- BUSWELL, A.M. SOLLO, F.W. The Mechanism of the Methane Fermentation. **Journal of the American Chemical Society**. v 70. n 5. p 1778–1780. 1948.

BUUREN, J.C.L. Anaerobic wastewater treatment in developing countries: a sustainable core technology. In: **workshop on sustainable municipal wastewater treatment systems, Leusden**. 1996.

CALDEIRÃO, L. et al. Avaliação do Desenvolvimento de Bactérias Lácticas em Melão de Soja. V **Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia, Londrina**. v 55. n 43. p 369–369. 2015.

CAMPOS, C.M.M. et al. Avaliação da eficiência do reator UASB tratando efluente de laticínio sob diferentes cargas orgânicas. **Ciência e Agrotecnologia**. v 28. n 6. p 1376–1384. 2010.

CAMPOS, C.M.M. **Physical aspects affecting granulations in UASB reactors**. Thesis (PhD) - University of Newcastle upon Tyne, Newcastle. 1990.

CAMPOS, C.M.M.; SALÉH, B.B.; CARMO, F.R. do. Determinação de parâmetros cinéticos utilizando reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) em escala laboratorial para remoção da carga orgânica de efluentes de suinocultura. **Ciência e Agrotecnologia**. v 29. n 5. p 1045-1051. 2004.

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 23. p 166–174. 2017.

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. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Reatores Anaeróbios. 2 ed. **Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG**. Belo Horizonte . 1997.

CHERNICHARO, C.A.L. Reatores anaeróbios: princípios do tratamento biológico de águas residuárias. **Belo Horizonte: Politécnica**. p 379. 2007.

CHERNICHARO, C.A.L. et al. UASB: Informação para formação Coletânea de Notas Técnicas. **Revista DAE - SABESP**. v 66. 2014.

COSTA, C.C. **Avaliação de sistema anaeróbio (RAC-UASB) no tratamento de água residuária de suinocultura e aplicação via fertirrigação, em feijão-vagem cultivado em**

ambiente protegido. Tese (Doutorado em Engenharia de Água e Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras. 2007.

COURAS, C.S. et al. Effects of operational shocks on key microbial populations for biogas production in UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reactors. **Energy**. v 7. p 866–874. 2014.

CRUZ-SALOMÓN, A. et al. Biogas production from a native beverage vinasse using a modified UASB bioreactor. **Fuel**. v 198. p 170–174. 2017.

DILLALO, R. ALBERTSON, O.E. Volatile Acids by Direct Tritation. **Journal WPCF**. v 33. p 356-365. 1961.

ELEFSINIOTIS, D.G. WAREHAM, M.O. Effect of a starch rich industrial wastewater on the acid phase anaerobic digestion process. **Water Environ. Res**. v 77. p 366–371. 2005.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). **A Soja**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/web/portal/soja/cultivos/soja1/historia>>. Acesso em: 23 de Janeiro de 2019.

EPE - Empresa de Pesquisa de Energia. **Biogás**. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pt>>. Acessado em: 30 de Agosto de 2018.

ERSAHIN M.E. et al. Anaerobic treatment of industrial effluents: an overview of applications. In: Einschlag FSG (ed) Waste water-treatment and reutilization. **InTech**. p 415–456. 2011.

EVANS, A. et al. Sustainability considerations for electricity generation from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v 14. p 1419 – 1427. 2010.

FALK, H.M. **Monitoring the anaerobic digestion process**. Tese (Doctor of Philosophy in Biochemical Engineering) – Jacobs University. Bremen. 2011.

FAO/OECD. OECD-FAO Agricultural Outlook 2016-2025. **OECD Publishing, Paris**. 2016.

FERNANDES, G.F.R.; OLIVEIRA, R.A. de. Desempenho de processo anaeróbico em dois estágios (reator compartimentado seguido de reator UASB) para tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**. v 26. n 1. p 243-256. 2006.

FERRAZ Jr, D.N. et al. Thermophilic anaerobic digestion of raw sugarcane vinasse. **Renewable Energy**. v 89. p 245–252. 2016.

FERREIRA, P. Pioneirismo mundial troca resíduos de soja por soluções. **Inovação em Pauta**. v 3. p 41-43. 2008.

FIESP. Safra Mundial de Soja 2017/18 – 11º Levantamento do USDA. **Informativo DEAGRO**. Março de 2018.

FORESTI, E. Utilização de lodo anaeróbio como fonte de externa de carbono no processo de desnitrificação de águas residuárias. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande**. v 3. n 1. p 69-73. 1994.

FUESS, L.T. **Biodigestão anaeróbia termofílica de vinhaça em sistemas combinados do tipo acidogênico-metanogênico Para potencialização da recuperação de bioenergia em Biorrefinarias de cana-de-açúcar de primeira geração**. Tese (Doutorado em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos. 2017.

GARCILASSO, V.P. FERRAZ Jr, D.N. Considerações Gerais – Produção e Uso do Biogás. In: COELHO, S.T. et al. Tecnologias de produção e uso de biogás e biometano: Part. I Biogás. **Serie RCGI/USP/SYNERGIA – Gases Combustíveis e Sustentabilidade**. cap 7. p 79. 2018.

GUEDES, A.R. **Determinação e Análise de Propriedades Termofísicas do Melaço de Soja**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Londrina. 2015.

GUIMARÃES, V.M. **Purificação e caracterização de α -galactosidases de sementes de soja em germinação e seu uso para hidrólise de oligossacarídeos**. Tese (D.S.) – Universidade de Brasília. 2001.

HAMPANNAVAR, U.; SHIVAYOGIMATH, C. Anaerobic treatment of sugar industry wastewater by Upflow anaerobic sludge blanket reactor at ambient temperature. **International Journal of Environmental Sciences**. v 1. n 4. p 631–639. 2010.

HARPER, S.R., POHLAND, F.G. Recent development in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment. **Biotechnology and Bioengineering**. v 23. p 585-562. 1986.

HEERTJES, P.M. MEER, R.R. van der. Dynamics of liquid flow in an up-flow reactor used for anaerobic treatment of wastewater. **Biotechnology and Bioengineering, New York**. v 20.

n 10. p 1577-1594. 1978.

HIDROSUL. **Reator UASB**. Disponível em: <http://hidrosul.medialinesistemas.com.br/produto/reator-uasb>. Acessado em: 30 de Agosto. 2018.

HOFMANN, A.M.S. **Experimentos, modelagem, simulação e controle de uma operação contínua de secagem e resfriamento de soja (Glycine max) extrusada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. 2012.

HULSHOFF Pol, L.W. et al. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. **Biodegradation**. v 9. p 213–224. 1997.

IMCOPA (Importação Exportação e Indústria de Óleos Ltda). **Texto sobre a soja**. Disponível em: <<http://www.imcopa.com.br/index.php>>. Acesso em: 24 de Março de 2017.

JEONG, C. et al. Generating efficiency and emissions of a spark-ignition gas engine generator fuelled with biogas–hydrogen blends. **Int. J. Hydrogen Energy**. v 34. p 9620–9627. 2009.

JIRAPRASERTWONG, A.; MAITRIWONG, K.; CHAVADEJ, S. Production of biogas from cassava wastewater using a three-stage upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. **Renewable Energy**. v 130. p 191–205. 2019.

JOHNSON, L.A. MYERS, D.J. BURDEN, D.J. Soy protein's history, prospectis in food. **Feed. Inform**. v 3. p 429-444. 1992.

KALOGO, Y. VERSTRAETE, W. Development of anaerobic sludge bed (ASB) reactor technology for domestic wastewater treatment: motives and perspectives. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**. v 15. n 5. p 523-534. 1999.

KAMDEM, L. TOMEKPE, K. THONART, P. Production potentielle de bioéthanol, de biométhane et de pellets a' partir des de'chets de biomasse lignocellulosique du bananier (Musa spp.) au Cameroun. **Biotechnol Agron Soc Environ**. v 3. p 461–73. 2011.

KHANAL, S.K. Anaerobic biotechnology for bioenergy production: principles and applications, **Blackwell Publishing**. 1 ed. 2008.

LETTI, L.A.J. et al . Ethanol production from soybean molasses by *Zymomonas mobilis*. **Biomass and Bioenergy**. v. 44. p 80-86. 2012.

- LETTINGA, G. HULSHOFF POL, L.W. UASB Process design for various types of wastewaters. **Water Science and Technology**. v 24. p 87-107. 1991.
- LETTINGA, G. Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. **Antonie Van Leeuwenhoek, Amsterdam**. v 67. n 1. p 3-28. 1996.
- LETTINGA, G. et al. Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. **Biotechnology and Bioengineering**. v 22. n 4. p. 699–734. 1980.
- LETTINGA, G. REBAC, S. ZEEMAN, G. Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. **TRENDS in Biotechnology**. v 9. p 363–370. 2001.
- LI, J. et al. Performance and granulation in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor treating saline sulfate wastewater. **Biodegradation**. v 25. p 127 – 136. 2014.
- LIU, K. Soybeans – Chemistry, technology and utilization. **Chapman e Hall**. p 532. 1997.
- LIU, Y. ZHANG, Y. NI, B. Zero valent iron simultaneously enhances methane production and sulfate reduction in anaerobic granular sludge reactors. **Water Research**. v 75. p 292 – 300. 2015.
- LOBATO, L.C.S. et al. Contribuição para o aprimoramento de projeto, construção e operação de reatores UASB aplicados ao tratamento de esgoto sanitário – Parte 3: Gerenciamento de lodo e espuma. **Revista DAE – edição especial**. v 66. n 214. p 30-55. 2018.
- LOMAN, A.A. 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.
- LONGO, R.R. **Geração de metano em reator UASB: Avaliação de parâmetros de monitoramento para controle do processo de tratamento anaeróbio de vinhaça**. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Carlos, São Carlos. 2015.
- MACHADO, R.P. **Produção do etanol a partir do melão de soja**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 1999.
- MONTAVANI, D. **Estudo da recuperação e hidrólise de isoflavonas e carboidratos obtidos a partir do melão de soja**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2013.

- MAPA (Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento). Projeções do agronegócio: Brasil 2014/15 a 2024/25. **Projeções de Longo Prazo, Brasília**. 6 ed. 2015.
- MCCARTY, P. L. SMITH, D. P. Anaerobic wastewater treatment. **Environ. Sci. Technol.** v 20. p 1200–1206. 1986.
- METCALF & EDDY. Wastewater engineering treatment, disposal and reuse. **New York: McGraw Hill**. 5 ed. 2014.
- METCALF & EDDY. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. **McGraw Hill**. 4 ed. 2003.
- MISSÃO, M.R. Soja: Origem, classificação, utilização e uma visão abrangente do mercado. **Maringá Management: Revista de Ciências Empresariais**. v 3. n 1. p 7-15. 2006.
- MOLETTA, R. Winery and distillery wastewater treatment by anaerobic digestion. **Water Sci. Technol.** v 1. p 137–144. 2005.
- MONTELONGO, J.L. CHASSY, B.M. MCCORD, J.D. Lactobacillus salivarius for Conversion of Soy Molasses into Lactic Acid. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 4, p. 863–866. 1993.
- MORAES, B.S. ZAIAT, M. BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: challenges and perspectives. **Renew. Sustain. Energy Rev.** v 44. p 888–903. 2015.
- MORAES, B.S. et al. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: profit or expense? **Appl. Energy**. v 113. p 825–835. 2014.
- 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.
- MOREIRA, F.S. Evaluation of Hydrogen Production Applying Soy Molasses by Pure Culture. **IV Simpósio de Tecnologia Sucroenergética e de Biocombustíveis**. p 59–64. 2016.

- NDOBENI, A. OYEKOLA, O. WELZ, P.J. Organic removal rates and biogas production of an upflow anaerobic sludge blanket reactor treating sugarcane molasses. **South African Journal of Chemical Engineering**. v 28. p 1–7. 2019.
- NETO, J.G. et al. Quantificação de biogás em reatores anaeróbios através do método de deslocamento de volume de água. **REA – Revista de estudos ambientais**. v 16. n 1. p 45–53. 2014.
- NOGUEIRA, C.E.C. et al. Exploring possibilities of energy insertion from vinasse biogas in the energy matrix of Paraná State, Brazil. **Renew. Sustain. Energy Rev.** v 48. p 300–305. 2015.
- OBENDORF, R.L. KOSINA, S.M. Soluble Carbohydrates in Soybean. T.-B. Ng (Ed.). Soybean – Biochemistry, Chemistry and Physiology. **InTech**. p 201 – 228. 2011.
- OLIVEIRA, C.R. de. Cultivo em ambiente protegido. **Campinas: CATI**. v 31 p 232. 1997.
- ONU (Organização das Nações Unidas). Rio +20 o futuro que queremos. **Departamento de Informação Pública das Nações Unidas, Rio de Janeiro**. 2012.
- PANT, D. ADHOLEYA, A. Biological approaches for treatment of distillery wastewater: a review. **Bioresource Technology**. v 12. p 2321–34. 2007.
- PEREIRA-RAMIREZ, O. et al. Influência da recirculação e da alcalinidade no desempenho de um reator UASB no tratamento de efluente de suinocultura. **Revista Brasileira de Agrociência**. v 10. n 1. p 103–110. 2004.
- PRADO, M.A.C. **Produção de biogás no tratamento dos efluentes líquidos de Coffea arábica L. em reator UASB para o potencial aproveitamento na secagem do café**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Lavras, Lavras. 2007.
- PRICE, K.R. et al. Flatulence-causes, relation to diet and remedies. **Nahrung**. v 32. p 609-626. 1988.
- QURESHI, N.; LOLAS, A.; BLASCHEK, H.P. Soy molasses as fermentation substrate for production of butanol using *Clostridium beijerinckii* BA 101. **J. Ind. Microbiol. Biotechnol.** v 26. p 290-295. 2001.

- RIPLEY, L.E. BOYLE, W.C. CONVERSE, J.C. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. **Journal WPCF**. v 58. p 406-411. 1986.
- RITTMANN, B.E. McCARTY, P.L. Biotecnología del medio ambiente: principios y aplicaciones. **Madrid: McGraw Hill**. 2001.
- RODRIGUES, L.S. et al. Avaliação de desempenho de reator UASB no tratamento de águas residuárias de suinocultura 1 Evaluation of performance of UASB reactor in swine wastewater treatment. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 35, p. 94–100. 2010.
- ROMÃO, B.B. **Produção De Etanol Por Hidrólise Ácida De Melaço De Soja**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2012.
- ROSA, A.P. et al. Assessing the potential of renewable energy sources (biogas and sludge) in a full-scale UASB-based treatment plant. **Renewable Energy**, v. 124, p. 21–26, 2018.
- ROSA, A.V. Fundamentals of renewable energy processes. **Elsevier Academic**. 2 ed. 2009.
- SALOMON, K.R. et al. Cost calculations for biogas from vinasse biodigestion and its energy utilization. **Sugar Ind.** v 4. p 217–223. 2011.
- SANNI, A.I. ONILUDE, A. A. OGUNDOYE, O. R. Effect of bacterial galactosidase treatment on the nutritional status of soybean seeds and its milk derivative. **Nahrung**. v 41. p 18-21. 1997.
- SANTOS, E.M.A. et al. Reator anaeróbio tipo UASB conjugado com processo Fenton para remoção de cor e demanda química de oxigênio de água residuária sintética de indústria têxtil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 2, p. 285–292, 2016.
- SARTI, A. et al. Influence of the liquid-phase mass transfer on the performance of a packed-bed bioreactor for wastewater treatment. **Bioresource Technology**. v 3. p 231 – 238. 2001.
- SILVA, C.R. **Remoção de galactooligossacarídeos em melaço de soja para obtenção de produtos de interesse industrial**. Tese (Doctor Scientiae) – Universidade Federal de Viçosa. 2010.
- SILVA, F.B. **Produção de Etanol a partir de Melaço De Soja Hidrolisado Enzimaticamente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2011.

- SIQUEIRA, P.F. et al. Production of bio-ethanol from soybean molasses by *Saccharomyces cerevisiae* at laboratory, pilot and industrial scales. **Bioresource Technology**. v 99. p 8156 – 8163. 2008.
- SNYDER, H.E. KWON, T.W. Soybean utilization. **AVI Book, New York**. p 346. 1987.
- SOUZA, M. FUZARO, G. POLEGATO, A. Thermophilic anaerobic digestion of vinasse in pilot plant UASB reactor. **Water Sci Technol**. v 25. p 213–22. 1992.
- SPEECE, R.E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. **Archae Press, Nashville, Tennessee, EUA**. p 394. 1996.
- SUAREZ, F.L. et al. Gas production in humans ingesting a soybean flour derived from beans naturally low in oligosaccharides. **American Journal of Clinical Nutrition**. v 69. p 135-139. 1999.
- TCHOBANOGLIOUS, G. BURTON, F.L. STENSEL, H.D. Wastewater engineering: treatment and reuse. **Metcalf & Eddy**. 2003.
- THAUER, R.K. JUNGERMANN, K. DECKER, K. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. **Bacteriol. Rev.** v 1. p 100–180.1977.
- UELLENDAHL, H. AHRING, B.K. Anaerobic Digestion as Final Step of a Cellulosic Ethanol Biorefinery: Biogas Production from Fermentation Effluentina UASB Reactor Pilot Scale Results. **Biotechnology and Bioengineering**. v 107. n 1. 2010.
- Van HAANDEL, A.C. LETTINGA, G. Anaerobic sewage treatment: a practical guide for regions with a hot climate. **Chichester: Wiley**. 1994.
- van LIER, J.B. et al. Advances in high-rate anaerobic treatment: staging of reactor systems. **Water Sci Technol**. v 8. p 15–25. 2001.
- Van LIER, J.B. et al. Celebrating 40 years anaerobic sludge bed reactors for industrial wastewater treatment. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**. v 14. n 4. p 681–702. 2015.
- van LIER, J.B. MAHMOUD, N. ZEEMAN, G. Anaerobic biological wastewater treatment. In: Henze M, van Loosdrecht MCM, Ekama GA, Brdjamovic D (eds) Biological wastewater treatment: principles, modeling and design. **IWA Publishing, London**. 2008.

von SPERLING, M.. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Belo Horizonte: **Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental**. p 243. 2006.

WANG, Q. et al. Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion. **Biomass and Bioenergy**. v 16. n 6. p 407–416. 1999.

WIEGANT, W.M. HENNINK, M. LETTINGA, G. Separation of the propionate degradation to improve the efficiency of thermophilic anaerobic treatment of acidified wastewaters. **Water Res.** v 20. p 517–524. 1986.

WILKIE, A.C. Biomethane from biomass, biowaste and biofuels. In: Wall, J. D. Harwood, C. S. Demain, A. **Bioenergy**. p 195-205. 2008.

WILKIE, A.C. RIEDESEL, K.J. OWENS, J.M. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. **Biomass and Bioenergy**. v 19. p 63-102. 2000.

YANG, H. et al. Propionic acid production from soy molasses by *Propionibacterium acidipropionici*: Fermentation kinetics and economic analysis. **Bioresource Technology**. v 250. p 1–9. 2018.

YANG, S.T. YU, M. Integrated biorefinery for sustainable production of fuels, chemicals and polymers. El-Enshasy, H. A. Thongchul N. **Bioprocessing Technologies in Biorefinery for Sustainable Production of Fuels, Chemicals and Polymers**. p 1–26. 2013.