UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

CODIGESTÃO DE LODO DE ESGOTO COM RESÍDUOS URBANOS E INDUSTRIAIS VISANDO AO AUMENTO DA PRODUÇÃO DE METANO

JANAÍNA DOS SANTOS FERREIRA

Rio de Janeiro
Novembro de 2017

CODIGESTÃO DE LODO DE ESGOTO COM RESÍDUOS URBANOS E INDUSTRIAIS VISANDO AO AUMENTO DA PRODUÇÃO DE METANO

JANAÍNA DOS SANTOS FERREIRA

Tese submetida ao corpo docente do curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências

.

Orientadores:

Magali Christe Cammarota, D.Sc.

Isaac Volschan Júnior, D.Sc.

Rio de Janeiro

Novembro de 2017

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

Ferreira, Janaína dos Santos
383c Codigestão de Lodo de Esgoto com Resíduos Urbanos e Industriais Visando ao Aumento da Produção de Metano / Janaína dos Santos Ferreira. -- Rio de Janeiro, 2017.
176 f.

Orientador: Magali Christe Cammarota.
Coorientador: Isaac Volschan Jr..
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.

1. Codigestão Anaeróbia. 2. Lodo Secundário. 3. Resíduos Alimentar. 4. Glicerol Bruto. 5. Metano. I. Cammarota, Magali Christe, orient. II. Volschan Jr., Isaac , coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

JANAÍNA DOS SANTOS FERREIRA

CODIGESTÃO DE LODO DE ESGOTO COM RESÍDUOS URBANOS E INDUSTRIAIS VISANDO AO AUMENTO DA PRODUÇÃO DE METANO

Tese submetida ao corpo docente do curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências

Aprovada por:

Profª. Dra. Magali Christe Cammarota (Orientadora), EQ/UFRJ

Profª. Dra. Cheila Gonçalves Mothé, EQ/UFRJ

Profa. Dra. Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco, IMA/UFRJ

Profa. Dra. Daniele Maia Bila, PEAMB/UERJ

Prof. Dr. João Paulo Bassin, PEQ/COPPE/UFRJ

AGRADECIMENTOS

À DEUS, por me iluminar nesta importante etapa da minha vida e sempre me mostrar o melhor caminho a seguir.

Aos meus pais (Maria Nacilda e Rubens), por acreditarem em mim desde o princípio. Sem vocês nada disso seria possível.

Ao meu irmão Rafael, que apesar de distante, também sempre acreditou em mim.

Ao meu esposo Paulo Henrique de Souza Gines, pela paciência, orientação, compreensão nas horas mais difíceis. AMO VOCÊ!

À minha orientadora Profª Dra Magali Christe Cammarota, por todo conhecimento compartilhado, todos os ensinamentos e confiança em meu trabalho. Agradeço imensamente pela compreensão quando precisei me mudar para São Carlos, e acredito que apesar de termos desenvolvido boa parte do trabalho à distância, ouso dizer que fizemos um ótimo trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Isaac Volschan Jr. pelos ensinamentos e pelo desafio proposto, que conseguimos vencer juntos. Aprendi a lidar com o jeito carioca de ser e levarei comigo toda clareza e objetividade, além de todo conhecimento adquirido. Desejo ao professor muito Sucesso!

Ao Prof. Dr. Edson Luiz Silva, ex-orientador, porém amigo, pelo apoio emocional que tive durante a fase de elaboração da tese. Pessoa que respeito e que admiro muito.

À minha "irmã" Morgana Bosio, um exemplo de competência e determinação. A saudade foi tanta, que apesar de termos concluído o mestrado juntas em São Carlos (UFSCar), ela resolveu me seguir e fazer doutorado na UFRJ. Espero que essa linda e sincera amizade continue por muito tempo.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro e ao Governo Federal, pelo investimento na minha formação, com especial agradecimento ao CNPQ e à FAPERJ pelas bolsas de estudos concedidas durante o Doutorado.

Ao CESA/UFRJ, que foi uma verdadeira escola na área de hidráulica e saneamento, e onde também tive a oportunidade de vencer desafios que nem eu mesma acreditava que seria capaz. Meu respeito e admiração e um muito obrigado aos encarregados da estação e amigos, Paulinho e Marcelo, que sempre me ajudaram até

mesmo nas horas mais difíceis. Aos guerreiros e amigos de CESA: Daniel, Diego, Juliana, Francisco e João Pedro com os quais pude adquirir e compartilhar conhecimento.

Aos amigos e colegas de trabalho do LTA/UFRJ, onde passei a maior parte do tempo durante este trabalho e onde também tive a maior e melhor estrutura para as análises físico-químicas entre outras. Um agradecimento mais do que especial também aos alunos de IC e técnicos que me ajudaram em alguns momentos deste trabalho: Vitor, Viktor, Eduardo, Tayane. Um agradecimento especial aos amigos: Natália, Andrés, Priscila, Vinícius e Juliana, com os quais aprendi muito no LTA e agradeço imensamente pelo conhecimento compartilhado e pela ajuda inicial que tive de vocês ao conhecer e ingressar no laboratório.

À equipe do Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente (LEMA/Poli), Cida, Darlise e Maria Cristina, pela paciência e pelas análises realizadas, bem como pela compreensão e amizade comigo.

A todos os funcionários da limpeza que alegravam os dias de trabalho sempre que possível.

Aos amigos novos e de longa data que me acompanharam durante todo o meu trabalho e os quais respeito e considero muito: Jorge Augusto Burak, Camila Cumani Pavezzi, Letícia Pedroso de Brito, Juliana Foltin, Lara Minéia Fernandes, Cristiane Marques Reis, Mariana Carosia, Izabella Campos, Francine Meireles, Renata Gaioto, Camila Pesci.

A todos que me acompanharam durante essa minha conquista, porém não foram lembrados nesse agradecimento.

RESUMO

Ferreira, Janaina dos Santos. Codigestão de lodo de esgoto com resíduos urbanos e industriais visando ao aumento da produção de metano. Rio de Janeiro, 2017. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

A codigestão anaeróbia de lodo de esgoto com resíduo alimentar (RA) e glicerol bruto (GB) foi avaliada, sob condição mesofilica, em misturas binárias e ternárias, e em diferentes sistemas e escalas (frascos penicilina de 100 mL, biodigestores semi-contínuos de bancada – 1L e piloto – 400L), visando ao aumento da produção de metano em digestores de lodo em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE). Na codigestão da mistura binária de lodo de esgoto e RA, obteve-se maiores produções específicas de metano (PEM) com correção do pH inicial para 7,5 e adição de 10% e 25% v/v de RA aos lodos do Centro Experimental de Saneamento Ambiental (CESA-UFRJ) e de uma Estação de Tratamento de Esgoto do Rio de Janeiro (ETE-RJ), respectivamente. Maiores proporções de RA (20 a 80 % v/v), sem correção do pH inicial, levavam a decaimento do pH e inibição da metanogênese. Na codigestão da mistura binária de lodo de esgoto com GB verificou-se instabilidade no sistema (acúmulo de ácidos voláteis e queda do pH) com altas proporções de GB (5 a 20% v/v). A adição de GB em baixas proporções (< 1% v/v) ao lodo reduziu a salinidade, favoreceu a produção de metano e permitiu a estabilização do sistema. A melhor condição para esta mistura binária foi a adição de 0,5% v/v de GB ao lodo, na qual obteve-se aumento de 1,8 vezes da PEM em relação ao controle (somente lodo). Um planejamento experimental apontou a proporção 89,6:10,0:0,4 (% v/v) como a melhor para a mistura ternária lodo, RA e GB. Nesta condição, obteve-se PEM 100% maior que no controle. Na codigestão anaeróbia da mistura ternária em biodigestores semi-contínuos de bancada e piloto observaram-se aumentos de 80% e 114% da PEM em relação ao controle, respectivamente. Biodigestores em escala piloto, alimentados com a mistura ternária lodo:RA:GB, e operados à temperatura ambiente (24 ºC em média) e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 30 d, produziram biogás com 43% de metano, produção específica de metano (PEM) de 199,7 mL CH_4/g $SV_{aplicados}$ e 73,4% de remoção de sólidos suspensos voláteis (SSV). Um balanço de massa e energia nos biodigestores piloto mostrou que quando alimentados com a mistura ternária podem produzir 12 vezes mais energia que os biodigestores alimentados com lodo puro.

PALAVRAS-CHAVE: Lodo Secundário, Codigestão Anaeróbia, Glicerol Bruto, Resíduo Alimentar, Metano.

ABSTRACT

Ferreira, Janaina dos Santos. Co-digestion of sewage sludge with urban and industrial waste to increase methane production. Rio de Janeiro, 2017. Thesis (Doctorate in Engineering of Chemical and Biochemical Processes). School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Anaerobic co-digestion of sewage sludge with food waste (FA) and crude glycerol (CG) was evaluated under mesophilic conditions in binary and ternary mixtures and in different systems and scales (100 mL penicillin vials, bench - 1L and pilot - 400L semi-continuous digesters), aiming to increase the production of methane in sludge digesters in Sewage Treatment Stations (STE). In the co-digestion of the binary mixture of sewage sludge and FW, higher specific methane productions (SMP) were obtained with initial pH correction to 7.5 and addition of 10% and 25% v/v FW to the sludge of the Experimental Environmental Sanitation Center (CESA-UFRJ) and of a Sewage Treatment Plant of Rio de Janeiro (STP-RJ), respectively. Higher ratios of FW (20 to 80% v/v), without initial pH correction, led to pH decay and inhibition of methanogenesis. In the co-digestion of the binary mixture of sewage sludge with CG, system instability (volatile acid accumulation and pH drop) with high CG ratios (5 to 20% v/v) occurred. The addition of CG in low proportions (<1% v/v) to the sludge reduced salinity, favored methane production and allowed the stabilization of the system. The best condition for this binary mixture was the addition of 0.5% v/v of CG to the sludge, in which a 1.8-fold increase in SMP was achieved in relation to the control (sludge only). An experimental design showed the ratio 89.6: 10.0: 0.4 (% v/v) as the best for the ternary mixture of sludge, FW, and CG. In this condition, SMP was obtained 100% higher than in the control. In the anaerobic co-digestion of the ternary mixture in semi-continuous bench and pilot digesters, there were increases of 80% and 114% of SMP in relation to the control, respectively. Digesters on a pilot scale, fed with ternary mixture of sludge: RA: GB, and operated at room temperature (24 ºC on average) and hydraulic retention time (HRT) 30 d, produced biogas with 43% methane, specific methane production (SMP) of 199.7 mL CH_4/g VS applied and 73.4% removal of volatile suspended solids (VSS). A mass and energy balance in the pilot digesters showed that when fed with the ternary mixture they can produce 12 times more energy than digesters fed with pure sludge.

KEY WORDS: Secondary Sludge, Anaerobic Co-digestion, Crude Glycerol, Food Residues, Methane.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABES	Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
AT	Alcalinidade total
AVT	Ácidos voláteis totais
AGCL	Ácidos graxos de cadeia longa
AME	Atividade metanogênica específica
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis
CESA	Centro Experimental em Saneamento Ambiental da Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro
CSTR	Continuous stirred tank reactor – sigla em inglês
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
COV	Carga orgânica volumétrica
CT	Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro
DQO	Demanda química de oxigênio
DQOapl	Demanda química de oxigênio aplicada
DQOr	Demanda química de oxigênio removida
DQOs	Demanda química de oxigênio solúvel
DQO_T	Demanda química de oxigênio total
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FORSU	Fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos
GB	Glicerol bruto
GB_T	Glicerol bruto pré-tratado
GB_S	Glicerol bruto com salinidade
GPA	Glicerol puro
GDL	Gás do lixo
IEA	International Energy Agency – sigla em inglês
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
MME	Ministério de Minas e Energia
Mt Bbs/ano	Milhões de toneladas de biomassa em base seca por ano
NKT	Nitrogênio Kjeldahl ttttotal
PEM	Produção específica de metano
pH	Potencial hidrogeniônico
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
RA	Resíduo alimentar
RSO	Resíduos sólidos orgânicos
RSU	Resíduos sólidos urbanos
SNSA	Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental
SNIS	Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento
ST	Sólidos totais
STV	Sólidos totais voláteis
STVapl	Sólidos totais voláteis aplicados
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
SSVapl	Sólidos suspensos voláteis aplicados
TDH	Tempo de detenção hidraúlica
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket – sigla em inglês
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Geração de RSU x Crescimento Populacional. Fonte ABRELPE (2015)..... 16
Figura 2.2. Destinação final dos RSU no Brasil. Fonte: ABRELPE (2015). 16
Figura 2.3. Diferentes tipos de lodo gerados em uma ETE (adaptado de NGUYEN, 2014)..... 18
Figura 2.4. Esquema de produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo vegetal (MOTA et al., 2009) 24
Figura 2.5. Processo de produção de biodiesel e recuperação de álcool da glicerina. Fonte: Adaptado de Parente (2003) 25
Figura 2.6. Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na biodigestão anaeróbia (adaptado de CHERNICHARO, 2007) 28
Figura 2.7. Fatores que influenciam no processo de digestão anaeróbia (adaptado de Nguyen, 2014) 30
Figura 2.8. Produtos finais da fermentação de glicerol por diferentes microrganismos (Da Silva et al., 2009)..... 35
Figura 2.9. al., 2012). Produtos finais da fermentação de glicerol por diferentes microrganismos (Da SILVA et al., 2009). 35
Figura 3.1. Diagrama de blocos com as etapas do trabalho. 47
Figura 3.2. Resíduo alimentar coletado no restaurante universitário da UFRJ (A) e mistura de RA e água após a trituração (B). Fonte: Própria autora, abril de 2015. 50
Figura 3.3. Fotografia do glicerol bruto proveniente da Usina Darcy Ribeiro da PBIO em Montes Claros-MG (A) e soluções de glicerol ao final do pré-tratamento (B). Fonte: Própria autora, abril de 2015. 51
Figura 3.4. Frasco penicilina usado nos ensaios de codigestão anaeróbia em sala climatizada a 30ºC. 52
Figura 3.5. Fotografia dos biodigestores semi-contínuos em escala de bancada. Fonte: A autora, 2016..... 60
Figura 3.6. Fotografia, dimensões e pontos de coleta/descarte/alimentação dos biodigestores (CESA/UFRJ). Fonte: A autora, 2016. 62
Figura 3.7. Fotografia do ponto de coleta/descarte do sobrenadante nos biodigestores anaeróbios em escala piloto (CESA/UFRJ). Fone: A autora, 2016..... 63
Figura 3.8. Desenho esquemático do sistema experimental dos biodigestores. Fonte: A autora, 2016..... 64
Figura 3.9. Fotografia do ponto de adição de resíduos (RA e GB) no Digestor D2 em escala piloto (CESA/UFRJ). Fonte: A autora, 2016..... 65
Figura 3.10. Fotografia do medidor e software de registro do volume de biogás dos biodigestores piloto do CESA-UFRJ. Fonte: A autora, 2016 66
Figura 3.11. Fotografia dos medidores de pH/temperatura e composição do biogás nos biodigestores piloto do CESA-UFRJ. Fonte: A autora, 2016. 67
Figura 4.1. Volume de biogás acumulado (30ºC) com diferentes tipos de lodo em meio sintético. 76
Figura 4.2. pH final (a) e redução de STV (b) para diferentes misturas de lodos secundários e RA. 83
Figura 4.3. Volume de biogás (30oC) produzido em função do tempo para diferentes misturas de RA e lodo: a) Lodo ETE-RJ e b) Lodo CESA-UFRJ. Médias e desvio-padrão de 5 réplicas. 85
Figura 4.4. Comparação da PEM, % STV removidos e % CH4 no biogás para diferentes lodos secundários: a) Lodo CESA-UFRJ e b) Lodo ETE-RJ em mistura com diferentes % RA..... 88
Figura 4.5. Volume de biogás (30oC) produzido em função do tempo para lodo CESA-UFRJ em mistura com diferentes %RA. Médias e desvio-padrão de 4 réplicas. 89
Figura 4.6. Volume de biogás (30oC) produzido em função do tempo para lodo ETE-RJ em mistura com diferentes %RA. Médias e desvio-padrão de 4 réplicas. 89
Figura 4.7. Valores de massa de STV removidos (mg) x volume de biogás acumulado (mL) para ensaio RA1 (A) e ensaio RA2 (B) em função da percentagem de RA adicionado ao lodo. 92

Figura 4.8. Volume de biogás (30ºC) produzido em função do tempo no ensaio G1 (com diferentes % de GB2 e lodo ETE-RJ). Médias e desvio-padrão de dois ensaios conduzidos com 2 réplicas cada. 94
Figura 4.9. Volume de biogás (30ºC) produzido em função do tempo no ensaio G2 (com diferentes % de GB1 e lodo ETE-RJ). Médias e desvio-padrão de dois ensaios conduzidos com 2 e 3 réplicas cada. 94
Figura 4.10. Volume de biogás (30ºC) produzido em função do tempo no ensaio G3 (com diferentes % de GPA e lodo ETE-RJ). Médias e desvio-padrão de dois ensaios conduzidos com 2 réplicas cada. 95
Figura 4.11. Relação da produção total de biogás (30ºC) com % SSV removidos, pH final e % CH4 no biogás, para diferentes porcentagens de glicerol (GB1, GB2 e GPA) adicionado ao lodo. 0: Condição com 100% Lodo (controle). 98
Figura 4.12. Produção de biogás (30°C) em função do tempo, com adição de 1% v/v GB1_S; GB1_T e GPA..... 102
Figura 4.13. Comportamento da concentração de ácidos voláteis totais (AVT) e da PEM para adição de 1% v/v GB1_S; GB1_T e GPA em relação ao controle. Controle: 100% Lodo; i: inicial; f: final. 103
Figura 4.14. Produção de Biogás (30oC) em função do tempo na codigestão de lodo ETE-RJ com baixas porcentagens de glicerol com salinidade (GB1_S) e glicerol isento de sais (GB1_T).106
Figura 4.15. Produção específica de metano e porcentagem de metano no biogás na codigestão de lodo ETE-RJ com baixas porcentagens de glicerol isento de sais (GB1_T). 0: 100% Lodo (Controle). 106
Figura 4.16. Gráfico de Box Whiskers para volume de metano produzido com diferentes porcentagens de glicerol adicionado, com e sem salinidade..... 110
Figura 4.17. Valores de SV, DQOs e glicerol em função da PEM para a codigestão de lodo com 0,5% (v/v) de glicerol pré-tratado..... 112
Figura 4.18. Diagrama de Pareto com representação dos efeitos de GB e RA na PEM. 115
Figura 4.19. Diagrama de Pareto com representação dos efeitos de GB e RA na SSVr..... 115
Figura 4.20. Gráfico de superfície de resposta para PEM com relação à interação de % RA (eixo vertical - y) e % GB (eixo horizontal - x). 117
Figura 4.21. Gráfico de superfície de resposta para SSVr com relação à interação de % RA (eixo vertical - y) e % GB (eixo horizontal - x). 117
Figura 4.22. Remoção de SSV e produção específica de metano de acordo com diferentes proporções de mistura de lodo, RA e glicerol. 118
Figura 4.23. Carga orgânica volumétrica (COV) aplicada em função do tempo para biodigestores d1 e d2 operados com TDH 30 d..... 120
Figura 4.24. Variabilidade da concentração de STV no resíduo alimentar (RA) em função do tempo. 120
Figura 4.25. Correlação entre COV aplicada acumulada e produção de biogás acumulada: (a) d1 e (b) d2. 121
Figura 4.26. Relação AVT/AT durante os 60 dias de operação dos digestores: d1 e d2..... 123
Figura 47.27. Gráficos de Box Whiskers dos parâmetros analisados nos biodigestores D1 e D2. 126
Figura 4.28. Carga orgânica volumétrica (COV) afluente em função do tempo para biodigestores D1 e D2 operados com TDH de 30 dias. 130
Figura 4.29. Correlação entre COV aplicada acumulada e produção de biogás acumulada: (a) D1 e (b) D2. 131
Figura 4.30. Variação de pH e temperatura em função do tempo para os biodigestores semi-contínuos D1 e D2. 132
Figura 4.31. Variação de STV de entrada e saída e remoção de STV durante os 60 dias de operação dos biodigestores: (a) D1 e (b) D2. 133
Figura 4.32. Volume de biogás acumulado em função do tempo de operação (a) D1 e (b) D2..... 135

FIGURA 4.33. BIOGÁS ACUMULADO X STV APLICADOS ACUMULADOS: (A) D1 E (B) D2. 136
FIGURA 4.34. VOLUME DE BIOGÁS ACUMULADO X SSV REMOVIDOS ACUMULADOS: (A) D1 E (B) D2. 137
FIGURA 4.35. PORCENTAGEM DE METANO NO BIOGÁS DURANTE A OPERAÇÃO DOS BIODIGESTORES SEMI-CONTÍNUOS EM ESCALA PILOTO: (A) D1 E (B) D2. 138
FIGURA 4.36. ÁCIDOS VOLÁTEIS TOTAIS (AVT), ALCALINIDADE TOTAL (AT) E RELAÇÃO AVT/AT DURANTE OS 60 DIAS DE OPERAÇÃO DOS BIODIGESTORES: D1 (A) E D2 (B). 140
FIGURA 4.37. RELAÇÃO DA PEM COM SSVR E AVT/AT PARA CODIGESTÃO EM REGIME SEMI-CONTÍNUO APÓS ESTABILIZAÇÃO DO SISTEMA, EM ESCALA DE BANCADA A 30 ºC (D1,D2) E ESCALA PILOTO A 24 ºC (D1, D2). 141
Figura 4.38. Balanço de massa e energia para os biodigestores semi-contínuos em escala piloto 143

LISTA DE QUADROS e TABELAS

QUADRO 2.1. CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS SEGUNDO A PNRS 15
TABELA 2.1. COMPOSIÇÃO TÍPICA DE LODO BRUTO E DIGERIDO. 17
TABELA 2.2. CLASSES DE LODO DE ESGOTO – AGENTES PATOGÊNICOS..... 19
TABELA 2.3. QUANTIDADE DE LODO PRODUZIDO NOS SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO..... 20
TABELA 2.4. COMPOSIÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS (CARBOIDRATOS, PROTEÍNAS E LIPÍDEOS). 22
TABELA 2.5. COMPOSIÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS (CARBONO, NITROGÊNIO E FÓSFORO)..... 22
TABELA 2.6. PRINCIPAIS PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DO GLICEROL BRUTO. 26
TABELA 2.7. VANTAGENS E DESVANTAGENS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA. 29
TABELA 2.8. PRINCIPAIS PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A DIGESTÃO ANAERÓBIA. 30
TABELA 2.9. PRODUÇÃO ESPECÍFICA DE METANO NA DIGESTÃO ANAERÓBIA DE LODOS DE ETE. 32
TABELA 2.10. UTILIZAÇÃO DE GLICEROL BRUTO COMO COSSUBSTRATO NA DIGESTÃO ANAERÓBIA DE LODO. ... 37
TABELA 2.11. UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO ALIMENTAR COMO COSSUBSTRATO NA DIGESTÃO ANAERÓBIA DE LODO. 40
TABELA 2.12. RESUMO DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS DA CODIGESTÃO DE DIFERENTES MISTURAS BINÁRIAS E TERNÁRIAS. 45
TABELA 3.1. COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS DE LODO COM RESÍDUO ALIMENTAR. 52
TABELA 3.2. COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS DE LODO COM GLICEROL EM ALTAS CONCENTRAÇÕES..... 53
TABELA 3.3. CONDIÇÕES INICIAIS DA CODIGESTÃO DE LODO COM 1% (V/V) DE GLICEROL. 54
TABELA 3.4. COMPOSIÇÃO INICIAL DAS MISTURAS DE LODO COM GLICEROL EM BAIXAS CONCENTRAÇÕES. 55
TABELA 3.5. CODIFICAÇÃO E DEFINIÇÃO DOS NÍVEIS ESTUDADOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DO TIPO FATORIAL 32 COM RÉPLICAS NOS PONTOS CENTRAIS. 56
TABELA 3.6. MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DO TIPO FATORIAL 32 PARA AVALIAÇÃO DA CODIGESTÃO COM MISTURA TERNÁRIA, COM VALORES REAIS E CODIFICADOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES ENVOLVIDAS..... 57
TABELA 3.7. FREQUÊNCIA DE ANÁLISES DE MONITORAMENTO DOS BIODIGESTORES EM ESCALA DE BANCADA. . 60
TABELA 3.8. FREQUÊNCIA DE ANÁLISES DE MONITORAMENTO DOS BIODIGESTORES EM ESCALA PILOTO. 64
TABELA 3.9. PARÂMETROS E MÉTODOS ANALÍTICOS EMPREGADOS NO MONITORAMENTO DOS EXPERIMENTOS. 67
TABELA 3.10. VALORES DE SSV E GLICEROL ANTES E APÓS LAVAGENS SUCESSIVAS. 69
TABELA 4.1. CARACTERÍSTICAS DE DIFERENTES LOTES DE LODO SECUNDÁRIO ETE-RJ. 71
TABELA 4.2. CARACTERÍSTICAS DE DIFERENTES LOTES DE LODO CESA-UFRJ..... 71
TABELA 4.3. CARACTERÍSTICAS DO ESGOTO AFLUENTE AO CESA-UFRJ..... 72
TABELA 4.4. VALORES DE PH, DQO E PEM PARA DIFERENTES TIPOS DE LODOS TESTADOS. 74
TABELA 4.5. CARACTERÍSTICAS DO RESÍDUO ALIMENTAR. 76
TABELA4.6. CARACTERÍSTICAS DO GLICEROL BRUTO..... 77
TABELA4.7..RESUMO DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS ANALISADOS AO FINAL B DOS EXPERIMENTOS DE CODIGESTÃO DE LODO COM RESÍDUO ALIMENTAR (ENSAIO RA1). 80
TABELA 4.8. PRINCIPAIS PARÂMETROS DA CODIGESTÃO DE LODO COM RESÍDUO ALIMENTAR NO ENSAIO RA2. 84
TABELA 4.9. COMPARAÇÃO DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS DA CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE LODO DE ESGOTO COM RESÍDUO ALIMENTAR. 89
TABELA4.10. PRINCIPAIS PARÂMETROS ANALISADOS AO FINAL B DOS EXPERIMENTOS PARA OS TRÊS ENSAIOS COM LODO EM ALTAS PORCENTAGENS DE GLICEROL BRUTO E GLICEROL P.A. 94
TABELA 4.11. REMOÇÃO DA SALINIDADE DE GB APÓS PRÉ-TRATAMENTO POR PRECIPITAÇÃO COM AGNO3 ... 97
TABELA 4.12. RESUMO DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS ANALISADOS AO FINAL B DO ENSAIO COM LODO ETE-RJ E ADIÇÃO DE 1% V/V DE DIFERENTES TIPOS DE GLICEROL. 99
TABELA 4.13. VALORES MÉDIOS DE PH, AVT, AT E RELAÇÃO AVT/AT PARA ADIÇÃO DE 1% V/V DE GLICEROL. 101

TABELA 4.14. RESUMO DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS ANALISADOS AO FINAL B DOS ENSAIOS COM LODO ETE-RJ E BAIXAS PORCENTAGENS DE GLICEROL BRUTO E PRÉ-TRATADO. 103
TABELA 4.15. COMPARAÇÃO DE PARÂMETROS DA CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE LODO DE ESGOTO COM GLICEROL BRUTO 106
TABELA 4.16. VOLUME DE METANO PRODUZIDO (ML A 30ºC) PARA DIFERENTES CONDIÇÕES DE ADIÇÃO DE GLICEROL. 107
TABELA 4.17. VALORES MÉDIOS DE PH, AVT, AT E RELAÇÃO AVT/AT..... 110
TABELA 4.18. NÍVEIS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES E RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL 3^2..... 111
TABELA4.19. RESULTADOS OBTIDOS DURANTE 60 DIAS DE OPERAÇÃO DOS DIGESTORES SEMI-CONTÍNUOS EM ESCALA DE BANCADA, A 30 ºC E TDH DE 30 D. 116
TABELA 4.20. ANÁLISE DOS PARÂMETROS PARA OS DIGESTORES D1 (TDH 30 D) E D2 (TDH 15 D). 122
TABELA 4.21. RESULTADOS OBTIDOS DURANTE 60 DIAS DE OPERAÇÃO DOS BIODIGESTORES SEMI-CONTÍNUOS EM ESCALA PILOTO, OPERADOS COM TDH 30D. 126
TABELA 4.22. DADOS NECESSÁRIOS PARA EFETUAR O BALANÇO DE MASSA E ENERGIA EM D1 E D2. 139

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**	11
1.1	INTRODUÇÃO	11
1.2	OBJETIVOS	14
2	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**	15
2.1	RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS	15
2.2	**Lodo de esgoto**	17
2.3	RESÍDUO ALIMENTAR	21
2.4	GLICEROL DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	23
2.5	FUNDAMENTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA	26
2.5.1	**Fatores que influenciam a digestão anaeróbia**	29
2.5.2	**Tipos de digestores**	30
2.6	CODIGESTÃO DE LODO DE ESGOTO COM OUTROS RESÍDUOS	32
2.6.1	**Codigestão de lodo de esgoto e glicerol**	33
2.6.2	**Codigestão de lodo de esgoto e resíduo alimentar**	38
2.7	CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE DIFERENTES MISTURAS BINÁRIAS E TERNÁRIAS	41
3	**MATERIAIS E MÉTODOS**	46
3.1	AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE LODOS DE ESGOTO	46
3.1.1	**Caracterização físico-química**	46
3.1.2	**Potencial de produção de metano de lodos de diferentes origens**	47
3.2	AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUO ALIMENTAR E GLICEROL BRUTO	48
3.2.1	**Resíduo alimentar (RA)**	48
3.2.2	**Glicerol bruto (GB)**	49
3.3	EXPERIMENTOS DE CODIGESTÃO EM FRASCOS PENICILINA	51
3.3.1	**Codigestão de lodo de esgoto e resíduo alimentar**	51
3.3.2	**Codigestão de lodo de esgoto e glicerol**	52
3.3.2.1	Codigestão de lodo com altas concentrações (5 a 20% v/v) de glicerol bruto ou glicerol p.a.	52
3.3.2.2	Codigestão de lodo de esgoto com 1% (v/v) de glicerol p.a., glicerol bruto ou glicerol pré-tratado	54
3.3.2.3	Codigestão de lodo de esgoto com glicerol bruto ou glicerol pré-tratado em percentagens menores que 1% (v/v)	54
3.3.3	**Codigestão de lodo, resíduo alimentar e glicerol bruto (mistura ternária)**	55
3.4	EXPERIMENTOS DE CODIGESTÃO DE MISTURA TERNÁRIA (LODO:RA:GB) EM BIODIGESTORES SEMI-CONTÍNUOS EM ESCALA DE BANCADA	58
3.5	EXPERIMENTOS DE CODIGESTÃO EM BIODIGESTORES SEMI-CONTÍNUOS EM ESCALA PILOTO	60
3.5.1	**Operação dos biodigestores com lodo secundário**	61
3.5.2	**Operação dos biodigestores com mistura ternária (lodo: RA:GB)**	63
3.5.3	**Monitoramento dos biodigestores em escala piloto**	64
3.5.4	**Parâmetros operacionais dos biodigestores**	66
3.6	MÉTODOS ANALÍTICOS	67
4	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**	71
4.1	CARACTERIZAÇÃO DE LODOS DE ESGOTO	71
4.1.1	**Caracterização físico-química**	71
4.1.2	**Potencial de produção de metano de lodos de diferentes origens**	73

4.2	CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUO ALIMENTAR E GLICEROL BRUTO	75
4.2.1	**Resíduo alimentar (RA)**	75
4.2.2	**Glicerol bruto (GB)**	77
4.3	CODIGESTÃO DE LODO DE ESGOTO E RESÍDUO ALIMENTAR	79
4.3.1	**Efeito da adição de (20 a 80%) de RA ao lodo (Ensaio RA1)**	79
4.3.2	**Efeito da adição de (10 a 25%) de RA ao lodo (Ensaio RA2)**	84
4.4	CODIGESTÃO DE LODO DE ESGOTO E GLICEROL	91
4.4.1	**Codigestão de lodo com altas concentrações (5 a 20% v/v) de glicerol bruto pi glicerol p.a.**	91
4.4.2	**Codigestão de lodo de esgoto com 1% (v/v) de glicerol p.a., glicerol bruto ou glicerol pré-tratado**	97
4.4.3	**Codigestão de lodo de esgoto com glicerol bruto ou glicerol pré-tratado em percentagens menores que 1% (v/v)**	101
4.5	CODIGESTÃO DE LODO, RESÍDUO ALIMENTAR E GLICEROL BRUTO (MISTURA TERNÁRIA)	110
4.5.1	**Experimentos de codigestão em frascos penicilina**	110
4.5.2	**Experimentos de codigestão em digestores semi-contínuos em escala de bancada**	115
4.5.3	**Experimentos de codigestão em digestores semi-contínuos em escala piloto**	122
4.6	BALANÇO DE MASSA E ENERGIA NOS BIODIGESTORES SEMI-CONTÍNUOS (ESCALA PILOTO)	139
5	**CONCLUSÕES E SUGESTÕES**	141
5.1	CONCLUSÕES	141
5.2	SUGESTÕES	143
	REFERÊNCIAS	144
	APÊNDICE A	158
	ANEXO A	164
	TRABALHOS GERADOS NA TESE	172

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes de origem sanitária e industrial pode gerar resíduos na forma sólida ou semissólida, denominados lodos. Nos decantadores primários, sólidos suspensos são separados dos efluentes através de sedimentação, sendo gerado o lodo primário. Enquanto o lodo secundário, que é o excesso de biomassa formada durante o processo bioquímico de decomposição de matéria orgânica presente no efluente, é separado no nível secundário de tratamento, em sistemas como lodos ativados. Algumas plantas de tratamento adotam uma etapa físico-química para melhorar o desempenho do decantador primário ou para polimento do efluente do tratamento biológico, gerando também um lodo químico (VON SPERLING, 2014).

A produção per capita de lodo primário e secundário nas plantas de tratamento de esgoto sanitário corresponde a valores compreendidos entre 0,9 e 2,0 L/hab.d e entre 3,1 e 8,2 L/hab.d, respectivamente (VON SPERLING, 2014). Mesmo considerando que o tratamento de esgoto atingiu apenas 40,8% da população urbana brasileira em 2014 (SNSA, 2016), a elevada população dos grandes centros urbanos levou a uma produção de lodo de 1,11 Mt Bbs/ano, sendo a maioria não tratada de forma adequada.

O lodo gerado nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) é constituído de mais de 95% de água e apresenta pH entre 5 e 8 (METCALF & EDDY, 1991). O lodo primário contém mais lipídeos do que o secundário, enquanto este último possui mais nitrogênio (RAPOSO et al., 2011).

Devido à sua composição ser majoritariamente de sólidos de natureza orgânica, o lodo de esgoto sanitário é passível de degradação por ação de organismos decompositores. Sob condições anaeróbias não controladas o processo de degradação biológica pode emitir gases de odor ruim, decorrentes da geração de sulfetos. Ademais, o lodo de esgoto também apresenta conteúdo potencialmente patogênico. Esta e outras características conferem, portanto, potencial poluidor e contaminante ao lodo bruto, impondo às Estações de Tratamento de Esgoto, e especificamente à fase sólida do tratamento, a obrigatoriedade de promover a sua digestão e estabilização, o que pode ser feito com os lodos primário e secundário em separado ou em conjunto. Dessa forma, o lodo deve ser tratado antes do descarte visando à proteção ambiental (RAMAKRISHNA e VIRARAGHAVAN, 2005).

Estima-se que até 60% do custo total do tratamento de águas residuárias municipais seja proveniente de gerenciamento dos lodos (adensamento, estabilização, condicionamento, desidratação e disposição final). Como resultado, um esforço significativo tem sido dedicado à minimização da produção de lodos ou ao aperfeiçoamento de seu tratamento e geração de receita através de uma maior produção e aproveitamento do metano (WANG et al., 2008; BRISOLARA e QI, 2011; NGHIEM et al., 2014; SEMBLANTE et al., 2014).

Devido ao crescente aumento populacional e, consequentemente, da produção de lodo nas ETE, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), contemplada na Lei n° 12.305/2010 (BRASIL, 2010), estabeleceu a necessidade de gestão correta deste lodo. A partir da criação da PNRS, foi determinado que os resíduos sólidos devem ser tratados e recuperados por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, antes de sua disposição final.

Diante disso, a estabilização da matéria orgânica do lodo se faz necessária, podendo ocorrer via processos biológicos anaeróbios ou aeróbios, ou ainda via estabilização química alcalina. Destaca-se, na estabilização do lodo, o processo de digestão anaeróbia, por apresentar baixo custo de implantação e permitir a geração de metano, um gás com alto poder calorífico (CHERNICHARO, 2007) que pode ser empregado como fonte energética (KHANAL et al., 2008; IACOVIDOU, OHANDJA e VOULVOULIS, 2012).

Segundo o Inventário Energético de Resíduos Sólidos Urbanos (EPE, 2014), o Brasil apresentava à época potencial de produção de biometano de 4,19 Mm^3/dia por meio da digestão anaeróbia de lixo orgânico, o qual passa por um processo de separação antes de ser destinado à digestão. Este volume era pouco menor que o consumo dos setores residencial, comercial e de cogeração, que era de 4,3 Mm^3/dia no mesmo período.

A codigestão de lodo com um ou mais substratos tornou-se uma alternativa para melhorar o rendimento da digestão anaeróbia. O cossubstrato pode fornecer nutrientes que estejam deficientes no lodo e, ao mesmo tempo, proporcionar um efeito sinergético positivo no meio, conduzindo à digestão estável e a melhorias no rendimento de biogás (JENSEN et al., 2014; MATA-ALVAREZ et al., 2014; YADVIKA et al., 2004).

De acordo com Mata-Alvarez et al. (2014), o lodo de esgoto é o segundo substrato principal, em quantidade, para a codigestão anaeróbia, atrás apenas da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU). Historicamente, a codigestão anaeróbia de lodo de esgoto e FORSU é a mais relatada na literatura. No entanto, entre 2010 e 2013, as

publicações envolvendo o uso de gorduras, óleos e graxas como cossubstratos na codigestão com lodo de esgoto tiveram aumento significativo. No mesmo período, outros cossubstratos, como frutas e resíduos vegetais, resíduos de matadouros, glicerol e algas, também foram amplamente estudados. Soluções tecnológicas como a codigestão de lodo de esgoto com resíduo alimentar são exemplos de tratamentos passíveis de serem aplicados, já que diversos autores relatam resultados satisfatórios com essa tecnologia (KIM et al., 2003; GOU et al., 2014 e ZHANG et al., 2016).

Outro cossubstrato analisado atualmente é o glicerol, principal subproduto da produção de biodiesel, cuja geração mássica (para pureza entre 55 a 90%) corresponde a aproximadamente 10% da produção de biodiesel (ÁNGEL et al., 2009; NARTKER et al., 2014; NGHIEM et al., 2014). Os dois principais biocombustíveis líquidos utilizados no Brasil são o etanol e o biodiesel, sendo que o consumo deste último vem crescendo bastante. Entre janeiro de 2008 e janeiro de 2010, a adição do biodiesel ao diesel convencional, de acordo com a Lei n° 11.097/2005, passou de 2% para 5% (PEREIRA et al., 2012). Atualmente, a adição de biodiesel ao diesel é de 8%, com projeção de aumento para 10% até 2019 (ANP, 2016). Assim, o incremento da produção de biodiesel no país, supera em muito a demanda de glicerol como matéria prima de processos industriais químicos e farmacêuticos.

Como qualquer outro resíduo de natureza orgânica, existe a preocupação quanto aos aspectos ambientais relacionados à disposição final do glicerol e, da mesma forma, a digestão anaeróbia se apresenta como tecnologia aplicável ao seu tratamento e estabilização. Entretanto, sabe-se que a eficiência do tratamento anaeróbio do glicerol é passível de comprometimento devido à presença de concentrações residuais do catalisador alcalino e do álcool, geralmente metanol, ambos utilizados na reação de transesterificação da produção do biodiesel, bem como à presença de ácidos graxos livres (MA e HANNA, 1999; LÓPEZ et al., 2009). A ausência de nitrogênio na composição do glicerol residual é também um potencial fator de comprometimento da digestão anaeróbia (MA e HANNA, 1999; LÓPEZ et al., 2009). Por outro lado, seu elevado potencial teórico de produção de metano, da ordem de 0,43 m^3 CH_4/kg, credencia o uso do glicerol como cossubstrato na codigestão de resíduos orgânicos (ASTALS, ARISO e GALÍ, 2011; MATA-ALVAREZ et al., 2014). Na literatura são encontrados alguns trabalhos que estudam a codigestão de lodo de esgoto com glicerol bruto (FOUNTOULAKIS et al., 2010; NGHIEM et al., 2014; SILVESTRE et al., 2015).

Neste sentido, o presente trabalho se dedica a investigar a codigestão de uma mistura ternária de lodo de esgotos, resíduo alimentar e glicerol bruto, tendo como justificativas:

(i) o potencial que a diversidade de substratos oferece ao processo de digestão anaeróbia e a maior eficiência energética da tecnologia;

(ii) a alternativa de solução tecnológica para a destinação final de resíduos orgânicos como resíduo alimentar e o glicerol da indústria de biocombustíveis.

1.2. OBJETIVOS

O objetivo geral do estudo é avaliar o desempenho da tecnologia de codigestão anaeróbia para o tratamento de mistura ternária de lodo de esgotos, resíduo alimentar e glicerol bruto visando ao aumento da produção de metano.

Como objetivos específicos, propõe-se:

- Obter a caracterização físico-química do lodo de esgoto gerado em processos de lodos ativados em escala real e piloto, glicerol bruto oriundo de usinas de produção de biodiesel e resíduo alimentar proveniente de restaurante universitário;
- Avaliar os processos de estabilização do conteúdo orgânico e de produção de metano resultantes da codigestão anaeróbia das misturas binárias: lodo de esgoto e resíduo alimentar e lodo de esgoto e glicerol/glicerina, em escala de bancada;
- Avaliar os processos de estabilização do conteúdo orgânico e de produção de metano resultantes da codigestão anaeróbia da mistura de lodo de esgoto, glicerol bruto e resíduo alimentar (mistura ternária), em escala de bancada;
- Avaliar os processos de estabilização do lodo secundário e produção de metano, em diferentes TDH aplicados (partida dos biodigestores) em escala piloto;
- Avaliar os processos de estabilização do conteúdo orgânico e de produção de metano resultantes da codigestão anaeróbia da mistura de lodo de esgoto, glicerol bruto e resíduo alimentar (mistura ternária) em escala piloto,.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Resíduos sólidos são resíduos no estado sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os resíduos dos serviços públicos de saneamento básico como os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água e esgoto, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível (ABNT, 2004).

A PNRS estabelece a classificação dos resíduos quanto ao seu grau de periculosidade para os ecossistemas e saúde humana, englobando duas grandes categorias: resíduos perigosos e resíduos não perigosos, conforme detalhado no Quadro 2.1.

Quadro 2.1. Classificação dos resíduos sólidos segundo a PNRS

Tipo de Resíduo	Definição	Características
Perigosos	Aqueles que, em razão de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade e mutagenicidade, apresentam significativo risco à saúde pública ou à qualidade ambiental, de acordo com lei, regulamento ou norma técnica	Inflamabilidade; corrosividade; reatividade; toxicidade; patogenicidade; carcinogenicidade; teratogenicidade e mutagenicidade
Não Perigosos	Os que não se enquadram como perigosos	

Fonte: Artigo 64 do Decreto nº 7.404/2010 (PNRS).

Infelizmente, no cenário atual, a grande maioria das cidades brasileiras gera quantidades de resíduos que vão além da capacidade de coletar e acondicionar racionalmente. Em se tratando dos resíduos sólidos urbanos (RSU), segundo dados da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais - ABRELPE (2015), em 2015 foram geradas aproximadamente 219 mil toneladas por dia, um aumento de 1,7% em relação ao ano de 2014, com uma taxa de geração per capita de 0,8% (Figura 2.1). Cerca de 91% de todos os RSU gerados no Brasil são coletados. No entanto, desse total, quase metade é disposta de forma inadequada (Figura 2.2), como em lixões e aterros controlados.

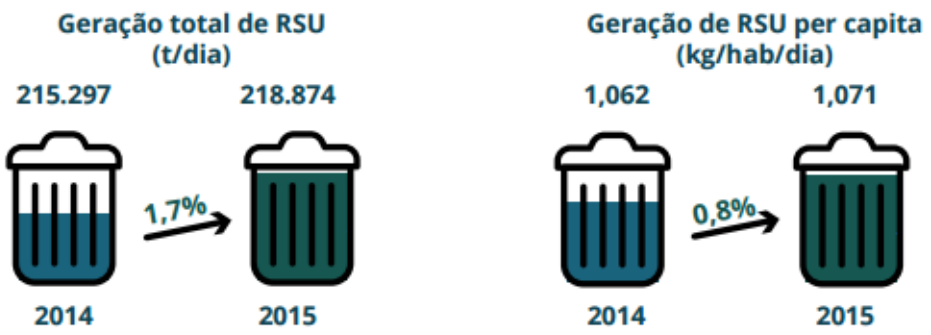


Figura 2.1. Geração de RSU x Crescimento Populacional. Fonte ABRELPE (2015).

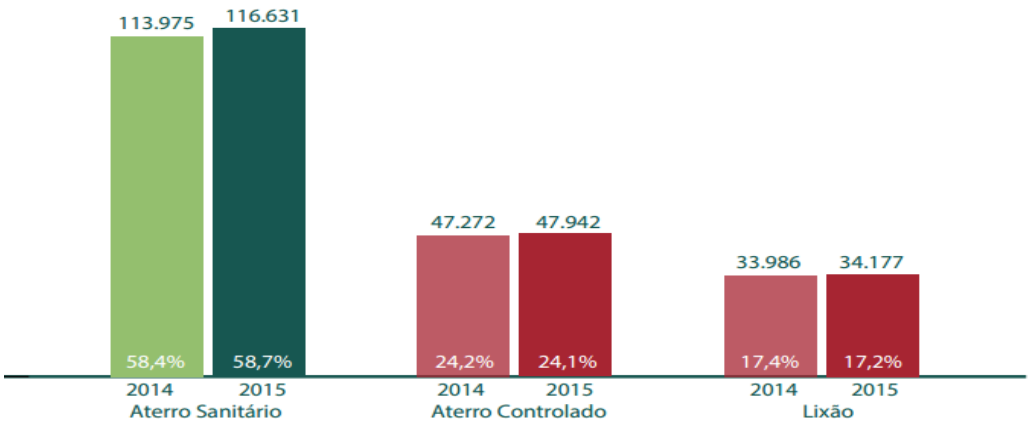


Figura 1.2. Destinação final dos RSU no Brasil. Fonte: ABRELPE (2015).

Considerando que, na composição gravimétrica média dos RSU coletados no Brasil, cerca de 50% é matéria orgânica, sua elevada biodegradabilidade vem se tornando uma fonte de preocupação em aterros municipais, uma vez que produz lixiviado e gases cuja dispersão causa variações estruturais no solo e poluição ambiental (MONTEIRO et al., 2001).

Dentre os resíduos sólidos urbanos, cabe destaque para os lodos gerados nos sistemas de tratamento de água e esgoto, um desafio para as plantas de tratamento. Considerando que o foco do presente trabalho é a digestão anaeróbia do lodo gerado no tratamento de esgoto, este resíduo é apresentado no item a seguir.

2.2. Lodo de Esgoto

Lodo de esgoto é por definição uma mistura de sólidos e semissólidos removidos da corrente líquida no tratamento dos esgotos (ARNAIZ et al., 2006). Para uma disposição adequada do lodo é necessário que se conheça sua origem e características. Na maior parte das etapas do seu manuseio, o lodo de ETE é constituído de mais de 95% de água, sendo por convenção designado de fase sólida para distingui-lo do fluxo de líquido que está sendo tratado (METCALF e EDDY, 1991).

Segundo RAPOSO et al. (2011), o lodo primário é mais rico em lipídeos do que o lodo secundário e este, por sua vez, possui mais nitrogênio. Durante o processo de digestão, o lodo perde cerca de 2/3 de matéria orgânica. Após a digestão, os sólidos presentes no lodo são constituídos por 45% de matéria orgânica e 55% de substâncias minerais (BATISTA, 2015). A composição típica dos lodos bruto e digerido é mostrada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Composição típica de lodo bruto e digerido.

Tipo de Lodo	Relação C/N	Alcalinidade (mg/L)	Ác. Orgânicos (mg/L)	Sólidos Totais (%)	Sólidos Voláteis (%)	pH
Primário	11,6	600	500	4,8	66,2	5,5
Secundário	5,4	4000	----	2,6	65,2	6,6
Digerido	----	3000	200	10,0	40,0	7,0

Fonte: Adaptado de BATISTA (2015) e SIDDIQUI, HORAN e KOFI (2011).

Nas ETEs tradicionais da Europa, o esgoto passa por três níveis de tratamento: preliminar, primário, secundário e terciário (FYTILI e ZABANITOU, 2008). No Brasil, no entanto, a maioria das ETEs não possui tratamento terciário.

No tratamento preliminar apenas os sólidos grosseiros são removidos e esses não são misturados aos lodos primário e/ou secundário, sendo descartados separadamente. Por outro lado, os sólidos separados nos demais processos são todos coletados como lodo (Figura 2.3).

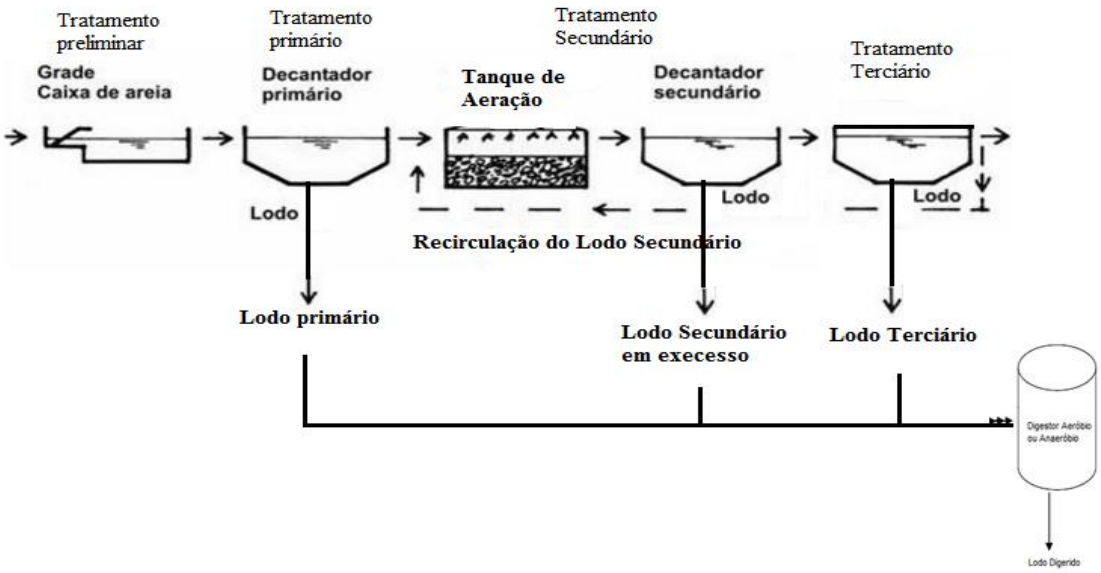


Figura 2.3. Diferentes tipos de lodo gerados em uma ETE (adaptado de NGUYEN, 2014)

Na etapa biológica de tratamento, tem-se o denominado lodo biológico ou secundário, proveniente dos sistemas de lodos ativados. Este lodo é a própria biomassa que cresceu à custa do alimento fornecido pelo esgoto afluente. Caso a biomassa não seja removida, ela tende a acumular no sistema, podendo eventualmente sair com o efluente final. Dependendo do tipo de sistema, o lodo primário pode ser enviado para tratamento juntamente com o lodo secundário. Neste caso, essa mistura passa a ser chamada de lodo misto. Algumas ETE produzem lodo químico, quando incorporam uma etapa físico-química de remoção de fósforo durante o tratamento primário e/ou terciário (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

Uma grande concentração de material orgânico, nitrogenado e fosforado, é encontrada, tanto no lodo primário quanto no secundário (CASSINI et al., 2003), sendo necessário um tratamento adequado antes da disposição final. O tratamento necessário envolve processos de adensamento, desaguamento, estabilização e higienização, dependendo do destino final (ANDREOLI et al., 2001). O adensamento e desaguamento visam principalmente à redução do volume de lodo e água, respectivamente. A redução da quantidade de patógenos se dá através da estabilização, que também elimina os maus

odores, reduzindo e eliminando o potencial de putrefação. Enquanto a higienização busca atingir um nível de patogenicidade no qual o lodo disposto no solo não cause riscos à população ou ao meio ambiente, e somente após este processo é que o lodo estará pronto para ser transportado. Ainda é necessário o processo de caleação, que consiste em adicionar cal virgem (CaO), em proporções que variam em função do peso seco do lodo, de modo a promover o aumento do pH em uma reação exotérmica que inativa até 90% dos organismos patogênicos e acelera o processo de evaporação, podendo atingir temperaturas de até 80ºC (METCALF e EDDY, 2003). Diante de toda essa problematização que envolve o lodo, a digestão anaeróbia se apresenta como uma real solução, seja como meio de estabilização da matéria orgânica complexa, seja como método parcial de higienização da matéria sólida.

Segundo a definição da resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 375/2006 (BRASIL, 2006), retificada pela resolução nº 380/2006 (BRASIL, 2006), o lodo de esgoto é uma fonte potencial de riscos à saúde pública e ao ambiente, podendo contribuir para a proliferação de organismos vetores de doenças, conter metais pesados, compostos orgânicos persistentes e patógenos, em concentrações nocivas. Esta resolução classifica o lodo de esgoto como A e B, de acordo com a variação da concentração de agentes patogênicos (Tabela 2.2).

Tabela 1.2. Classes de lodo de esgoto – agentes patogênicos.

Tipo de lodo de esgoto	Concentração de patógenos
A	Coliformes Termotolerantes < 10^3 NMP / g de ST
	Ovos viáveis de helmintos < 0,25 ovo / g de ST
	Salmonella - ausência em 10 g de ST
	Vírus < 0,25 UFP ou UFF / g de ST
B	Coliformes Termotolerantes < 10^6 NMP / g de ST
	Ovos viáveis de helmintos < 10 ovos / g de ST

Fonte: Adaptado de BRASIL (2006). ST - Sólidos Totais. NMP = número mais provável. UFF – Unidade Formadora de Foco. UFP – Unidade Formadora de Placa.

A destinação do lodo residual gerado nas ETE é um grande problema ambiental para as empresas de saneamento, públicas ou privadas (METCALF e EDDY, 1991). A fim de produzir um efluente de qualidade e reduzir os custos, as estações de tratamento de esgoto têm procurado cada vez mais alternativas para solucionar esse problema.

Entre as diversas opções disponíveis atualmente, a digestão anaeróbia é provavelmente a tecnologia mais amplamente utilizada. A crescente preocupação com a segurança energética, impactos ambientais e aumento do custo de energia para o tratamento de águas residuárias têm restabelecido o processo de digestão anaeróbia como uma das principais tecnologias de produção de energias renováveis (KHANAL et al., 2008; IACOVIDOU, OHANDJA e VOULVOULIS, 2012).

Os lodos de ETE também apresentam dificuldades no seu gerenciamento. Considerando que o tratamento de esgoto atingiu apenas 40,8% da população urbana brasileira em 2014 (SNSA, 2016), a produção de lodo chegou a 1,11 Mt Bbs/ano, sendo a maioria não tratada. O gerenciamento dos lodos (adensamento, estabilização, condicionamento, desidratação e disposição final) pode ser responsável por até 60% do custo total associado ao tratamento de águas residuárias municipais. Como resultado, um esforço significativo tem sido dedicado para minimizar a produção de lodos e aperfeiçoar seu tratamento (WANG et al., 2008; BRISOLARA e QI, 2011; NGHIEM et al., 2014; SEMBLANTE et al., 2014).

Com a taxa de crescimento populacional aumentando a cada ano, a produção de lodo nas ETE também aumenta, principalmente no estado de São Paulo, onde se encontra a maior parte da população urbana do país. Apesar desse resíduo representar em média 1% a 2% do volume total do esgoto tratado, seu gerenciamento é bastante complexo e demanda custos elevados (MAZIVIERO, 2011). Embora a tendência seja a aplicação de tecnologias com menor produção de lodo, não se pode descartar o emprego dos sistemas ditos convencionais, que sabidamente geram quantidades apreciáveis de lodos (Tabela 2.3).

Tabela 2.3. Quantidade de lodo produzido nos sistemas de tratamento de esgoto.

Tipo de sistemas	Volume de Lodo Produzido (L/ hab.d)
Lagoa anaeróbia	0,1 – 0,15
Lagoa de estabilização facultativa	0,15 – 0,45
Lagoa aerada facultativa	0,08 – 0,6
Reator UASB	0,2 – 0,6
Filtro biológico de alta carga	1,4 – 5,2
Lodos ativados aeração prolongada	3,3 – 5,6
Lodos ativados convencional	3,1 – 8,2

Fonte: ANDREOLI et al. (2001).

2.3 RESÍDUO ALIMENTAR

O desperdício de alimentos também propicia um impacto negativo no meio ambiente, em função da inadequada deposição do resíduo alimentar no solo. Tal procedimento é responsável pela geração de odor desagradável, produzido pela putrefação da matéria orgânica e a formação de lixiviado, líquido escuro de composição físico-química variada que normalmente encontra-se contaminado e pode atingir rios e lençóis freáticos (LAURINDO e RIBEIRO, 2014).

Os resíduos alimentares, portanto, constituem parte da fração orgânica dos RSU descarregados a partir de várias fontes, incluindo plantas de processamento de alimentos e cozinhas comerciais e domésticas, lanchonetes e restaurantes (BOUALLAGUI et al., 2005; KHALID et al., 2011; KIRAN et al., 2014).

As áreas de despejo de resíduos sólidos orgânicos não podem ser consideradas como o destino final de muitas das substâncias contidas nos resíduos, que são carreadas por meio do lixiviado, normalmente pela ação da água da chuva (CELERE et al., 2007).

Existem vários métodos disponíveis para o tratamento desses resíduos orgânicos, embora a digestão anaeróbia pareça ser uma abordagem mais promissora (LEE et al., 2009; YU e HUANG, 2009; LESTEUR et al., 2010; KHALID et al., 2011).

Segundo ROMERO-GÜIZA et al. (2016), a digestão anaeróbia é uma tecnologia difundida para o tratamento de resíduos orgânicos, cuja implementação tem aumentado ao longo dos últimos anos. A concepção, funcionamento e desempenho dos digestores, bem como desvantagens do processo, estão relacionados com a natureza/origem do resíduo orgânico, que pode ser agrupado em cinco categorias diferentes: (I) lodos de esgoto; (II) esterco animal; (III) resíduos alimentares industriais, incluindo resíduos de abatedouros; (IV) resíduos de colheita e culturas energéticas, incluindo algas; e (V) fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU).

Os resíduos alimentares são compostos principalmente de polímeros de carboidratos (amido, celulose e hemicelulose), lignina, proteínas, lipídeos, ácidos orgânicos, e uma menor parcela inorgânica restante (KIRAN et al., 2014). Segundo os autores, a hidrólise de ligações glicosídicas de polissacarídeos presentes nos resíduos alimentares pode resultar na conversão a monossacarídeos e oligossacarídeos, que são mais propícios à fermentação. Dessa forma, resíduos alimentares têm sido utilizados isoladamente como matéria-prima de processos fermentativos de produção de vários tipos

de bioprodutos de valor agregado, incluindo metano, hidrogênio, etanol, enzimas, ácidos orgânicos, biopolímeros e bioplásticos (RAO e SINGH, 2004; SHIN et al., 2008).

As Tabelas 2.4 e 2.5 apresentam valores médios da composição macromolecular e elementar dos resíduos orgânicos, respectivamente, incluindo resíduos alimentares de restaurantes, domiciliares e de frutas e vegetais citados na literatura.

Tabela 2.4. Composição de resíduos orgânicos (carboidratos, proteínas e lipídeos).

Tipo de Resíduo	Carboidratos (%)[a]	Proteínas (%)[a]	Lipídeos (%)[a]	Referências
Resíduos de frutas e vegetais	35,2[b]	12,9	15,2	QIAO et al. (2011)
Resíduos alimentares	20,2[b]	29,9	17,3	
Resíduos domiciliares	35,0	14,6	6,1	
Resíduos de restaurante	47,5	20,5	18,7	CABBAI et al. (2013)
Resíduos de frutas e vegetais	34,0	13,9	5,9	
Resíduos alimentares	35,5 – 69,0	6,4 – 24,1	4,4 – 21,8	KIRAN et al. (2014)

[a] % g/g sólidos totais voláteis (STV); [b] teor de fibras.

Tabela 2.5. Composição de resíduos orgânicos (carbono, nitrogênio e fósforo).

Tipo de Resíduo	C (%)[a]	N (%)[a]	P (%)[a]	Referências
Resíduo orgânico	57,5	3,3	n.i.	SIDDIQUI, HORAN e KOFI (2011)
Resíduos de frutas e vegetai	13,4	1,7	0,3	
Resíduos alimentares	45,7	1,4	0,7	QIAO et al. (2011)
Resíduos domiciliares	37,6	2,75	n.i.	CABBAI et al. (2013)
Resíduos de restaurante	49,2	3,25	n.i.	
Resíduos de frutas e vegetais	39,5	2,4	n.i.	
Resíduos de frutas e vegetais	48,2	1,31	6,2	DI MARIA et al. (2014)

[a] % de sólidos totais (ST). n.i. = não informado.

No Brasil, o incentivo à utilização de novas tecnologias para tratamento de resíduos ocorreu pela Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que estabelece o fechamento de lixões no país e que somente os rejeitos (resíduos para os quais não haja viabilidade técnica, ambiental e econômica para aproveitamento) poderão ser dispostos

em aterros sanitários – cujos custos são superiores aos dos lixões, além do custo de transporte também ser maior e crescente. Com isto, as tecnologias de aproveitamento energético de lixo voltam a ser avaliadas e, em função da alta concentração de material orgânico, a alternativa de produção de biogás ganha maior importância (ALVES, OLIVEIRA e MAHLER, 2012).

2.4 GLICEROL DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O uso de biodiesel apresenta um enorme crescimento no mundo. Entre 2005 e 2011 a produção de biodiesel passou de 736 m^3 para 2.530.000 m^3 (PADULA et al., 2012). No que tange ao consumo de biodiesel no mundo, em 2014 o Brasil foi o segundo maior consumidor (3,9 milhões de m^3), atrás dos Estados Unidos, que consumiram 5,3 milhões de m^3 (ANP, 2016). O consumo de biodiesel no Brasil vem aumentando desde a implantação da nova Lei Federal n° 11.097, de 13 de janeiro de 2005, relacionada à aplicação dos recursos energéticos, que obrigou, a partir de 2008, o acréscimo de 2% de biodiesel ao diesel comum, o chamado B2. Aumentando nos anos seguintes para 5% e 8%, com projeção de aumento para 10% até 2019 (ANP, 2016).

A transesterificação é um dos processos para a produção do biodiesel, baseado em uma reação química que, resumidamente, é a reação de um óleo vegetal com um álcool simples, em geral, metanol ou etanol. A reação é catalisada por um ácido ou uma base, podendo ser utilizado o hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio (NaOH ou KOH). Nessa reação, as moléculas principais dos óleos e gorduras, os chamados triacilgliceróis, são convertidos em ácidos graxos e glicerina (CHUAH et al., 2016).

Na produção de biodiesel, cada mol de óleo reage com 3 mols de álcool (metanol ou etanol), produzindo biodiesel e 1 mol de glicerol (Figura 2.4). Ou seja, a produção de glicerol é bastante significativa e, além disso, possui um alto poder energético. Para cada 100 litros de biodiesel produzidos, são gerados 10 litros de glicerol bruto (CAVALHEIRO et. al., 2012).

O fluxograma do processo de produção de biodiesel e o tratamento inicial dado à glicerina, oriunda desse tipo de processo são mostrados na Figura 2.5. Existem vários métodos industriais de purificação de glicerina bruta, dentre eles destacam-se dois: convencional e troca iônica. Ambos envolvem operações unitárias (evaporação e destilação) e processos unitários (acidificação e neutralização), com grande consumo energético, demanda de tempo e baixo rendimento (BAILEY; HUI, 2005).

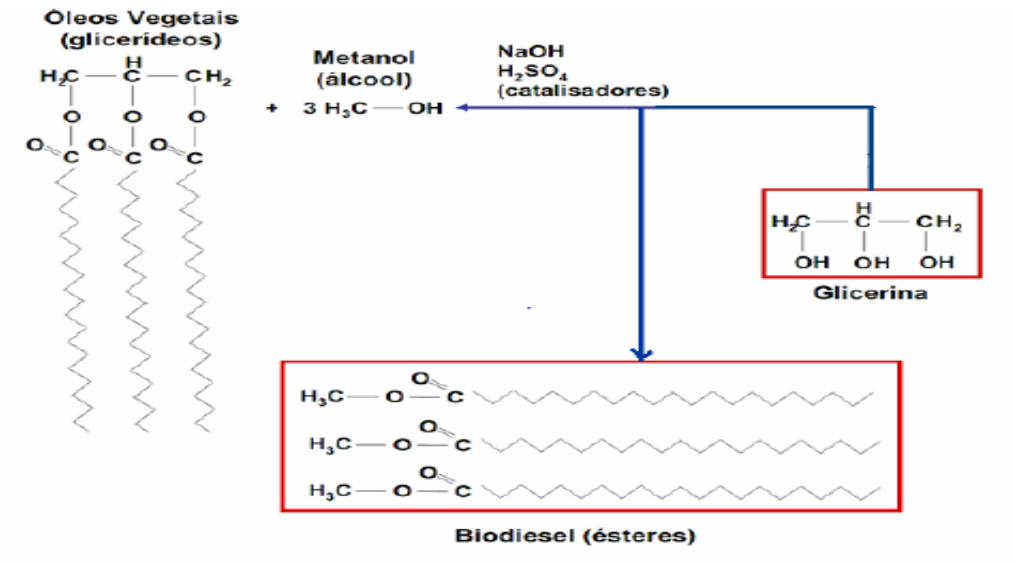


Figura 2.4. Esquema de produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo vegetal (MOTA et al., 2009)

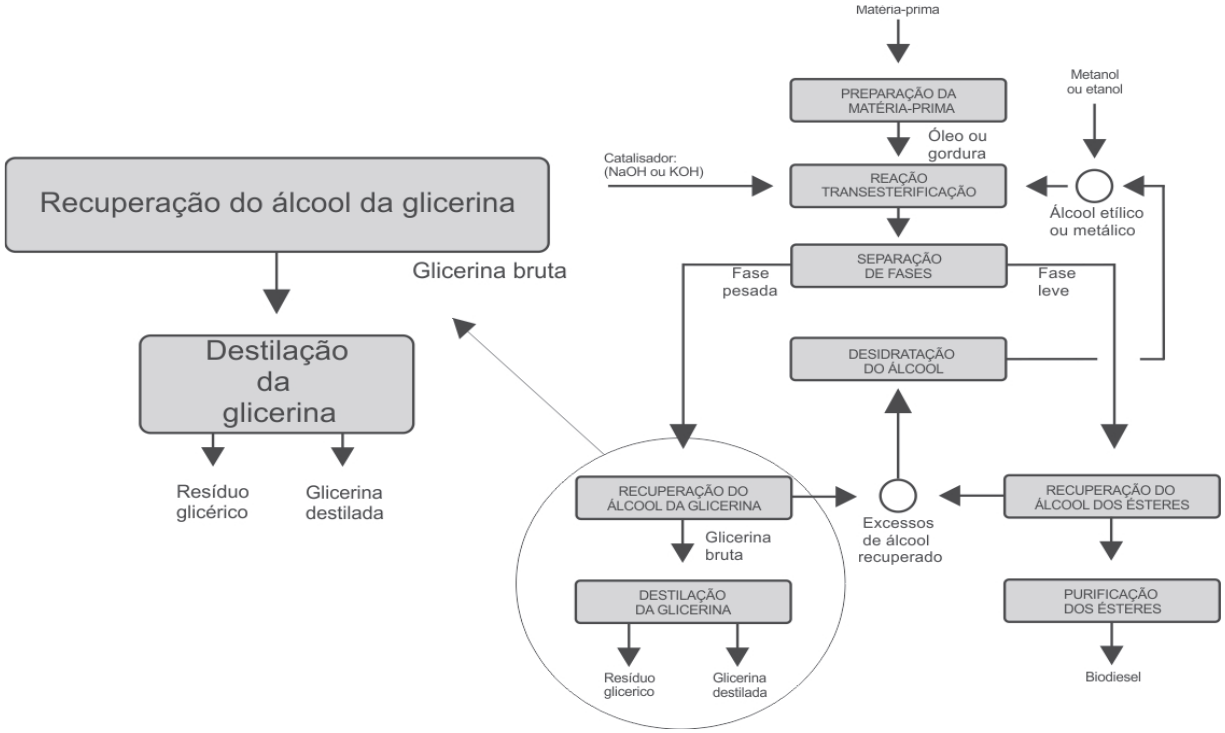


Figura 2.5. Processo de produção de biodiesel e recuperação de álcool da glicerina. Fonte: Adaptado de Parente (2003)

A glicerina pode ser vendida na sua forma bruta, sem qualquer purificação, ou purificada. A maioria da glicerina bruta contém em média de 34 a 46 g Cl^-/L, segundo Viana et al. (2012). Sendo esses valores muito acima do limite suportado (9 g Cl^-/L) para uma boa digestão anaeróbia (ITO et al., 2005). O termo "glicerina loira" refere-se à amostra que foi parcialmente tratada para remoção de impurezas. A glicerina purificada

é classificada em glicerina técnica ou farmacêutica (99,5% de glicerol) (FELIZARDO, 2006).

Com a aceleração da produção de biodiesel, devido ao aumento da demanda nos últimos anos, houve um acúmulo de glicerol, provocando uma queda significativa na rentabilidade das indústrias de biodiesel (YAZDANI e GONZALEZ, 2007). O uso de glicerol bruto é bastante limitado devido à presença de impurezas, tais como: metanol, sais e ácidos graxos. Outro empecilho do glicerol bruto é o alto custo para sua purificação, que acaba sendo inviável para usinas de pequeno e médio porte. Assim, o investimento em ciência e tecnologia para transformar o glicerol bruto em um coproduto de alto valor, é de muita importância para a sustentabilidade em longo prazo das indústrias de biodiesel.

Os componentes comuns no glicerol bruto incluem glicerol, álcool, água, sais, metais pesados, ácidos graxos, mono- di- e triglicerídeos que não reagiram e ésteres metílicos (HU et al., 2012; JENSEN et al., 2014). A presença de compostos inibidores, tais como sais (provenientes do catalisador e/ou acidificação) e metanol, pode limitar os níveis de dosagens do glicerol (ROBRA et al., 2010; CASTRILLÓN et al., 2013). Contudo, a inibição pela sobrecarga é normalmente registrada como o maior risco para a estabilidade do processo de codigestão com glicerol (ASTALS et al., 2011; FOUNTOULAKIS et al., 2010).

A pureza do glicerol bruto varia em média de 65 a 70% (m/m), embora em alguns casos a concentração de glicerol possua valores abaixo de 50%, sendo a maior parte das impurezas constituídas de sabão formado pela reação de ácidos graxos livres com excesso de catalisador (saponificação) que, por sua vez, conferem ao glicerol uma aparência viscosa e escura (RIVALDI et al., 2007; SEQUINEL, 2013). A presença de catalisador no glicerol pode influenciar no pH, tornando-o mais básico ou ácido, com valores entre 5 até acima de 10. A Tabela 2.6 apresenta valores médios desses e demais parâmetros analisados no glicerol em diferentes estudos relatados na literatura.

Devido à alta disponibilidade do glicerol em função do aumento na demanda de biodiesel, esse coproduto passa a ter uma drástica diminuição no seu valor de mercado. Sendo assim, tem havido um aumento no interesse por pesquisas que possam encontrar uma forma de agregar valor ao glicerol bruto (JITRWUNG e YARGAU, 2011). A fim de tornar a produção de biodiesel sustentável, a busca por alternativas na utilização de glicerol é cada vez mais constante devido aos altos custos para purificá-lo.

Tabela 2.6. Principais parâmetros de caracterização do glicerol bruto.

Glicerol (%)	pH	DQO (g/L)	STV (%)	Referências
ni	ni	ni	ni	THOMPSON e HE (2006).
47	ni	1477	72,1	BABA et al. (2013)
72,3	ni	912	90,5	JENSEN et al. (2014)
ni	9	1517	86,7	RAZAVIARANI e BUCHANAN (2015)
80	8-9	1140	ni	NGHIEM et al. (2014)
50,6	10,7	1000	ni	ATHANASOULIA et al. (2014)

ni: não informado.

Uma forma alternativa da utilização do glicerol, que não seja sua purificação, é usá-lo como substrato em processos de fermentação industrial na obtenção de metabólitos de alto valor agregado, tais como: hidrogênio, metano, 1,3-propanodiol e etanol (SILVA et al., 2009; PAPANIKOLAOU et al., 2002; NITAYAVARDHANA e KHANAL, 2011). O glicerol é considerado uma fonte de carbono altamente assimilável por bactérias e leveduras sob condições aeróbias e anaeróbias para obtenção de energia metabólica (DILLS et al., 1980). Estudos já foram realizados com glicerol bruto como única fonte de carbono em cultivos microbianos (SILVA et al., 2009; TANG et al., 2012).

2.5 FUNDAMENTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia é um processo que ocorre em quatro estágios bioquímicos fundamentais em que microrganismos degradam material biodegradável na ausência de oxigênio. As etapas incluem hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Figura 2.6). Durante a hidrólise, bactérias hidrolíticas fermentativas convertem compostos orgânicos complexos, tais como carboidratos, proteínas e lipídeos, em componentes orgânicos mais simples, como açúcares, aminoácidos e ácidos graxos (CHERNICHARO, 2007; CHRISTY, GOPINATH e DIVYA, 2014; NARTKER et al., 2014).

Na segunda etapa, a acidogênese, um grupo de bactérias facultativas e anaeróbias, denominadas formadoras de ácidos ou acidogênicas, transformam os compostos mais simples formados na etapa de hidrólise em outros de menor massa molecular: ácidos orgânicos ou ácidos graxos voláteis (acético, fórmico, propiônico, butírico, lático, etc.) e etanol, além de gás carbônico (CO_2), hidrogênio (H_2), e amônia (NH_3). A fermentação

acidogênica é realizada por um grupo diversificado de bactérias, sendo a maioria facultativas, que se tornam importantes no tratamento anaeróbio, pois o oxigênio dissolvido eventualmente presente poderia se tornar uma substância tóxica na etapa posterior de metanogênese.

Na quarta etapa, a metanogênese, arqueas metanogênicas convertem acetato, H_2 e CO_2 em metano (CH_4) e CO_2. Arqueas metanogênicas acetoclásticas utilizam o acetato para produção de CH_4, enquanto as hidrogenotróficas são responsáveis pela utilização do H_2 e CO_2 para produção de CH_4. Em condições de baixa concentração de acetato, predominam arqueas do gênero Methanothrix (hidrogenotróficas), já em alta concentração de acetato predominam as Methanosaeta (acetoclásticas). A via mais utilizada na metanogênese é a acetoclástica, responsável por 70% da produção de metano.

A produção de metano é o fator condicionante da digestão anaeróbia, entretanto, abaixo de 20ºC, a hidrólise pode limitar o processo para resíduos com alto teor de sólidos.

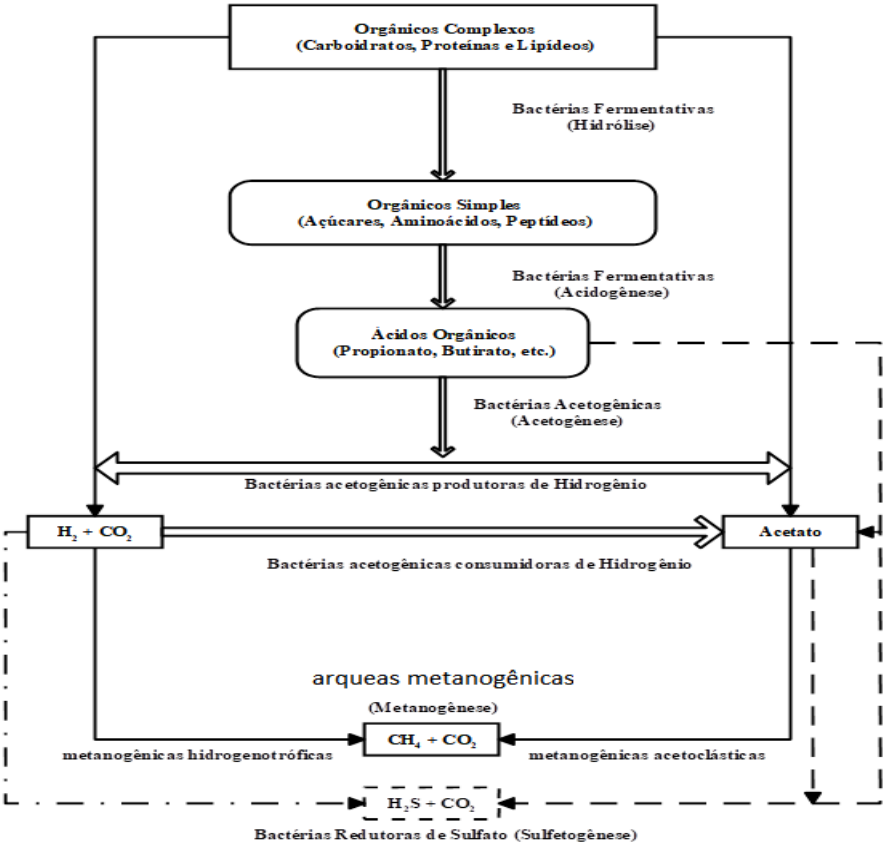


Figura 2.6. Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na biodigestão anaeróbia (adaptado de CHERNICHARO, 2007)

As bactérias redutoras de sulfato são consideradas acetogênicas, produzem H_2 e, em baixas concentrações de sulfato, utilizam substratos orgânicos, tais como lactato, para formar acetato e H_2, os quais são utilizados pelas arqueas metanogênicas. Entretanto, na presença de altas concentrações de sulfato, esses microrganismos podem inibir a metanogênese, competindo pelo mesmo substrato (acetato, H_2, CO_2) que as arqueas metanogênicas para geração de gás sulfídrico (H_2S) (CHERNICHARO, 2007; CHRISTY, GOPINATH e DIVYA, 2014).

O biogás é um gás inodoro e incolor que arde com chama azul claro semelhante ao de gás GLP. A composição do biogás proveniente da decomposição de resíduos orgânicos corresponde, em geral, a 65-70% de metano (CH_4), 25-30% de dióxido de carbono (CO_2), e 2-4% de monóxido de carbono (CO) (JORDÃO e PESSÔA, 2014). Conforme ERSAHIN et al. (2011), 1 m^3 de CH_4 equivale a 1,43 KWh e o metano puro, em condições normais de temperatura (0°C) e pressão (1 atm), possui poder calorífico de 9,9 kWh/m^3.

Segundo EHRIG (1991), baseado em equações gerais da degradação anaeróbia (estequiometria), a produção teórica de CH_4 para os principais constituintes bioquímicos presentes nos efluentes e resíduos é de 453 NmL de CH_4/g de carboidrato, 509 NmL de CH_4/g de proteína e 1021 NmL de CH_4/g de lipídeo.

Além do potencial de geração de energia renovável, a digestão anaeróbia vem se tornando um tratamento cada vez mais estudado e mais popular devido a diversos fatores, como a diminuição da disposição de resíduos em aterros sanitários e o atendimento a pequenas comunidades distantes dos centros urbanos. Considerando as variáveis ecológicas e econômicas, são citadas algumas vantagens e desvantagens desse tipo de tratamento na Tabela 2.7.

Tabela 2.7. Vantagens e desvantagens da digestão anaeróbia.

Vantagens	Desvantagens
Baixa produção de sólidos	As bactérias anaeróbias são suscetíveis à inibição por um grande número de compostos
Baixo consumo de energia	A partida do processo pode ser lenta na ausência de lodo de semeadura adaptado
Baixa demanda de área	Alguma forma de pós-tratamento é usualmente necessária
Baixos custos de implantação	A bioquímica e a microbiologia da digestão anaeróbia são complexas e ainda precisam ser mais estudadas
Produção de metano	Possibilidade de geração de maus odores, porém controláveis
Possibilidade de preservação da biomassa, sem alimentação do reator, por vários meses	Possibilidade de geração de efluente com aspecto desagradável
Tolerância a elevadas cargas orgânicas	Remoção de nitrogênio, fósforo e patogênicos insatisfatória
Aplicabilidade em pequena e grande escala	
Baixo consumo de nutrientes	

Fonte: CHERNICHARO (2007).

2.5.1. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia

O processo de digestão anaeróbia pode ser influenciado por diversos fatores operacionais como: pH, temperatura, alcalinidade, tempo de detenção hidráulica (TDH) e carga orgânica volumétrica (COV), e de acordo com o substrato envolvido: relação C/N, acidez volátil total (AVT) e nutrientes (Figura 2.7). Um bom acompanhamento desses fatores contribui para a otimização do processo de digestão (NGUYEN, 2014). Em suma, pode-se dizer que as melhores condições ambientais e operacionais, que favorecem a atividade metanogênica, são as descritas na Tabela 2.8.

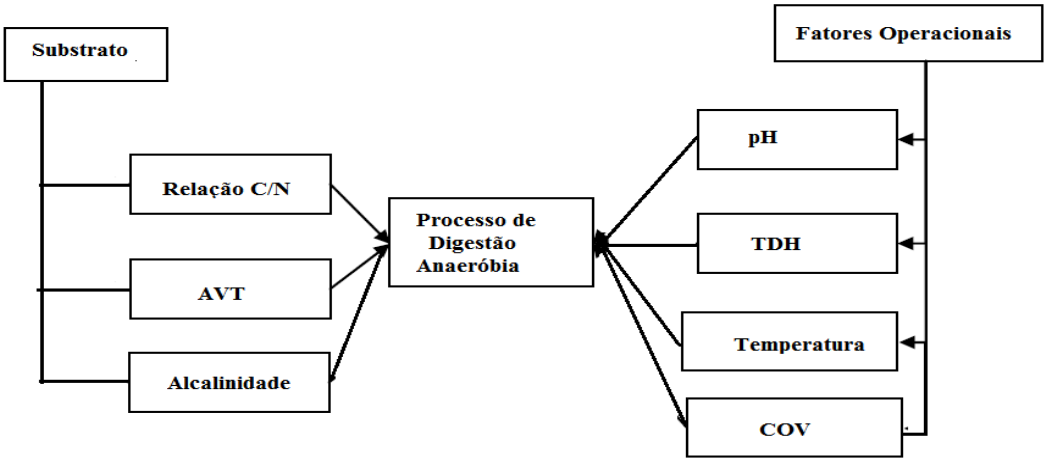


Figura 2.7. Fatores que influenciam no processo de digestão anaeróbia (adaptado de Nguyen, 2014)

Tabela 2.8. Principais parâmetros que influenciam a digestão anaeróbia.

Principais Parâmetros	Valores Recomendados	Dentro do valor recomendado	Fora do valor recomendado
pH	6,8 -7,2	Controle do sistema e operação bem sucedida	Queda da atividade metanogênica
AVT	50 a 300 mg/L	Favorece a produção de metano	Inibe a atividade metanogênica
AT	1000 a 3000 mg/L		
% CH_4	Acima de 65%	Boa operação do sistema	Problemas na operação
C:N	15-30	Crescimento ideal de microrganismos	C:N elevada provoca déficit de N e inibição da síntese celular; C:N baixa há excesso de N e provoca toxicidade
Temp.	25 a 30 ºC	Eficiência na solubilização de gorduras e polímeros orgânicos	Inibição da produção de metano para temperatura abaixo de 20ºC

Fonte: AVT = ácidos voláteis totais, AT = alcalinidade total. Adaptado de Silva (1982) e Luvice (2001).

2.5.2 Tipos de digestores

A classificação dos biodigestores é feita de acordo com suas características físicas e operacionais, conforme mostrado a seguir. Segundo Leite e Povinelli (1999), a concentração de sólidos está associada ao resíduo total presente no substrato, seja este de origem orgânica ou inorgânica. A bioconversão dada pelo processo anaeróbio ocorre somente na fração orgânica do substrato; sendo assim, quanto maior a concentração de sólidos totais voláteis, maior será a taxa de bioconversão do resíduo. Em relação ao teor de sólidos os biodigestores classificam-se em:

- Baixo teor de sólidos (convencional ou “low-solids” ou “slurry”): de 5 a 10% de Sólidos Totais (ST) ou 90 a 95% de umidade (DÍAZ et al., 2003); 10 a 15% de ST (MATA-ALVAREZ, 2002); ST < 12% (BRUMMELER, 1993);
- Alto teor de sólidos (“high-solids ou “dry”): 15% de ST ou 85% de umidade (DÍAZ et al., 2003); 20 a 40% de ST (MATA-ALVAREZ, 2002); ST > 20% (BRUMMELER, 1993).

Em relação ao número de estágios, o mais usual em sistemas anaeróbios é o tratamento em um estágio, sendo que o processo pode ser conduzido com dois ou multi-estágios. Nos sistemas de dois estágios ou multi-estágios, as reações de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese ocorrem sequencialmente em digestores separados. Em contrapartida, nos sistemas de um estágio, as etapas da digestão anaeróbia ocorrem simultaneamente no mesmo digestor.

Nos sistemas de multi-estágios ocorre, muitas vezes, a otimização das etapas de digestão anaeróbia, pois cada etapa do processo ocorre de forma separada. Sendo assim, podem-se alcançar níveis de degradação mais elevados para menores tempos de retenção. Existe uma maior dificuldade de controle e manutenção, devido a um maior investimento econômico, o que faz com que os processos deste tipo representassem apenas 8% da capacidade instalada para o tratamento de resíduos orgânicos em países da Europa (DE BERE, 2000).

Já os sistemas de dois estágios apresentam vantagens no tratamento de resíduos em que a degradação é limitada pela metanogênese em vez da hidrólise, como é o caso dos resíduos de cozinha que são muito biodegradáveis. Estes resíduos são facilmente acidificados e em um sistema de um único estágio pode ocorrer inibição da metanogênese se os resíduos não forem adequadamente homogeneizados e dosados, e se não for feita a correta adição de químicos com capacidade de tamponamento (RODRIGUES, 2005).

Segundo Vandevivere et al. (2002), nos sistemas de alimentação descontínua, os resíduos frescos são introduzidos no reator, com ou sem adição de inóculo, e digeridos durante o tempo de retenção de sólidos. Cessando o período de digestão anaeróbia, os resíduos digeridos são descarregados e o processo é reiniciado. Geralmente são necessários vários digestores funcionando em paralelo e em modo alternado para garantir as necessidades de tratamento. Esse tipo de alimentação também é conhecido como alimentação por batelada.

Os digestores anaeróbios têm sido largamente aplicados no tratamento de resíduos sólidos, incluindo culturas agrícolas, dejetos de animais, lodos de ETE e lixo urbano, estimando-se que milhões de digestores anaeróbios tenham sido construídos em todo o mundo com esse propósito.

O potencial de geração de biogás e teor de metano nos digestores de lodos também está diretamente ligado à sua composição macromolecular e elementar. FONOLL et al. (2015) analisaram o potencial de geração de biogás de lodo primário e lodo ativado e encontraram valores de 250 a 280 NmL CH_4/g STV. De acordo com ASTALS et al. (2013), na avaliação da composição típica de amostras de sete lodos provenientes de diferentes estações de tratamento de esgoto, o valor estimado para o potencial de geração de metano dos lodos de ETE está entre 188 e 214 NmL CH_4/g DQO (Tabela 2.9).

Tabela 2.9. Produção específica de metano na digestão anaeróbia de lodos de ETE.

Lodo	Produção Específica de Metano	Referências
primário+ativado	188 a 214 NmL CH_4/ g DQO inicial	ASTALS et al. (2013)
primário+ativado	250 a 280 NmL CH_4/g STV	FONOLL et al. (2015)

STV: Sólidos Voláteis Totais

A digestão anaeróbia é um método prático para degradar e estabilizar lodo de esgoto antes de sua disposição final, convertendo, de forma sustentável, resíduos em energia. Para que um biodigestor anaeróbio de lodo de esgoto opere de forma mais eficiente e econômica, a produção de biogás deve aumentar, o que pode ser conseguido através de um processo de codigestão (NARTKER et al., 2014).

2.6 CODIGESTÃO DE LODO DE ESGOTO COM OUTROS RESÍDUOS

A codigestão de lodo com outros substratos tornou-se uma alternativa para melhorar o rendimento da digestão anaeróbia, isto é, a utilização de um ou mais substratos (MATA-ALVAREZ et al., 2002). O cossubstrato pode fornecer nutrientes que estejam deficientes e, ao mesmo tempo, proporcionar de maneira geral um efeito sinergético

positivo no meio, conduzindo à digestão estável e a melhorias no rendimento de biogás (JENSEN et al., 2014; MATA-ALVAREZ et al., 2014; YADVIKA et al., 2004).

Para Fernández et al. (2005), a codigestão é o termo usado para descrever o tratamento combinado de vários resíduos com características complementares, sendo uma das principais vantagens desta tecnologia.

De acordo com MATA-ALVAREZ et al. (2014), o lodo de esgoto se classifica como o segundo substrato principal para a codigestão anaeróbia. Historicamente, a codigestão anaeróbia de lodo de esgoto e da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU) é a mais relatada. No entanto, entre 2010 e 2013, as publicações envolvendo o uso de gorduras, óleos e graxas como cossubstratos na digestão anaeróbia de lodo de esgoto tiveram aumento significativo (26% das publicações). No mesmo prazo, outros cossubstratos, como frutas e resíduos vegetais, resíduos de matadouros, glicerol e algas, também têm sido amplamente estudados.

Quando lodo de esgoto é combinado com cossubstratos orgânicos altamente concentrados, tais como resíduos alimentares, resíduos agrícolas ou glicerol bruto da indústria de biodiesel, a produção de biogás e remoção de matéria orgânica podem ser melhoradas sem sacrificar a estabilidade do reator (ASTALS, ARISO e GALÍ, 2011; NARTKER et al., 2014).

Há uma capacidade não utilizada dos digestores de ETE, em média 30% (DI MARIA et al., 2014). O uso dessa capacidade extra pela introdução de resíduos adicionais na codigestão poderia melhorar a produção de biogás e a viabilidade econômica da planta (FONOLL et al., 2015). Devido às altas quantidades de matéria orgânica facilmente biodegradável, resíduos de frutas são ideais para serem misturados com lodo de esgoto, substrato que se caracteriza pela relativamente baixa razão C/N e alta capacidade de tamponamento (MATA-ALVAREZ et al., 2014).

2.6.1 Codigestão de lodo de esgoto e glicerol

A conversão microbiana de glicerol em produtos de maior valor agregado como biomassa e biomoléculas é uma alternativa relevante para maior valorização da produção de biodiesel (ITO et al., 2005). O glicerol pode ser metabolizado por diferentes rotas metabólicas independentes representadas na Figura 2.8.

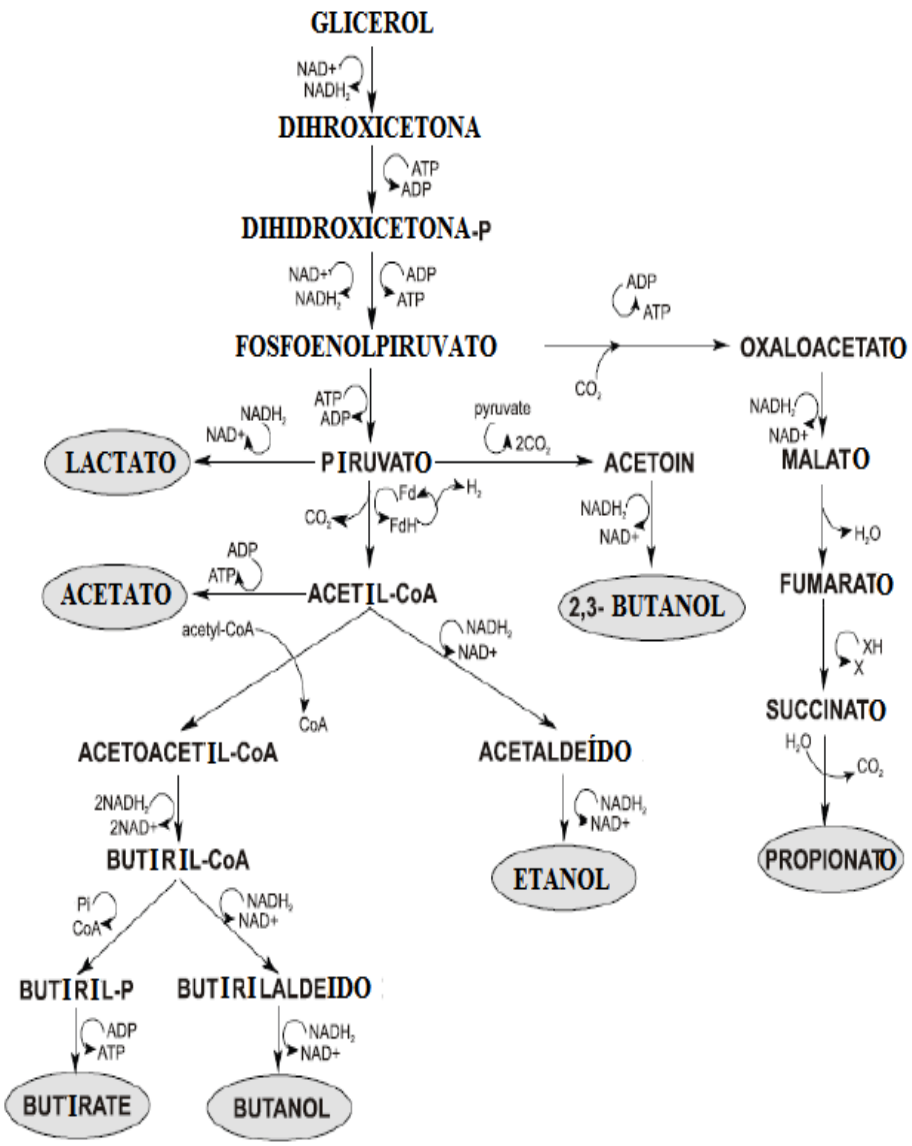


Figura 2.8. Produtos finais da fermentação de glicerol por diferentes microrganismos (DA SILVA et al., 2009)

López et al. (2009) estudaram a digestão anaeróbia de glicerol pré-tratado em escala laboratorial em reatores batelada (6 L), obtendo um rendimento de 0,306 m^3 de CH_4/kg de glicerol pré-tratado aplicado. O máximo de glicerol pré-tratado adicionado foi medido em função da DQO (3 g DQO/L). A carga orgânica aplicada ficou entre 0,21 e 0,38 g DQO/g STV.d, ocorrendo uma inibição no processo se aplicadas cargas maiores.

Outra alternativa para aproveitamento do glicerol bruto (glicerol proveniente da produção de biodiesel sem nenhum pré-tratamento), seria a codigestão anaeróbia. Estudos comprovaram que a produção de metano pode aumentar na codigestão de lodo com glicerol, por este ser um substrato de fácil biodegradabilidade. Além disso, tal substrato é de alta disponibilidade e baixo preço, já que é um coproduto da produção de biodiesel

(MA et al., 2008). Na literatura são encontrados alguns estudos sobre codigestão de lodo e glicerol em escala de bancada e piloto, a seguir apresentados.

Em reatores contínuos em escala laboratorial (volumes entre 1 – 3 L), operados a 35 ºC, Fountoulakis et al. (2010) verificaram a codigestão de lodo de esgoto com adição de glicerol bruto em pequenas porcentagens. O melhor resultado para produção de biogás (2353 ± 94 mL/d) foi encontrado com a concentração de 1% (v/v) de glicerol adicionado ao lodo. Maiores concentrações de cossubstrato levaram à instabilidade do processo de digestão e queda da produção de biogás.

Biodigestores semi-contínuos em escala piloto a 36 ºC, com volume de 1300 L, foram utilizados para estudar a codigestão de lodo de esgoto com glicerol bruto. O máximo de glicerol adicionado, em ambos os digestores, foi de 1,8 %. A maior produção específica de metano (880 mL CH_4/g $STV_{aplicado}$) foi para adição de menos de 1,8% (v/v) de glicerol bruto (RAZAVIARANI et al., 2013).

Em um recente estudo piloto realizado na ETE de Gold Bar (Canadá) a 37 ºC, Razaviarani et al. (2015) relataram que a adição de 1,35% (v/v) de glicerol bruto ao lodo de esgoto não só aumentou a produção de biogás como também melhorou a redução de sólidos totais voláteis (STV). Os autores também verificaram que a adição prolongada de 1,8% (v/v) de glicerol causava inibição da digestão anaeróbia.

A codigestão de lodo de esgoto com adição de glicerol bruto entre 0,63 e 3% (v/v) em biodigestor semi-contínuo com volume de 50 L foi estudada por Nghiem et al. (2014). O menor percentual de adição de glicerol bruto foi a melhor condição para produção de biogás (0,63 m^3 CH_4/L glicerol aplicado).

A digestão anaeróbia de lodo com glicerol foi estudada utilizando dois reatores CSTR contínuos com 40 e 60 L, respectivamente, em série. As porcentagens de glicerol adicionado foram de 0, 2, 3 e 4% (v/v) e os TDH estudados foram 12,3; 14; 16,4 e 19,7 d. O melhor resultado foi obtido com adição de 3% de glicerol e TDH de 12,3 d, obtendo-se nesta condição uma PEM de 358 mL CH_4/g $DQO_{removida}$ (ATHANASOULIA et al., 2014).

Baba et al. (2013), em reator semi-contínuo a 35 ºC e carga orgânica de 1,48 g DQO/L.d e 1% de glicerol (v/v), obteve um rendimento de metano de 358 mL/g $DQO_{removida}$ e 90% de remoção de DQO. Segundo o autor, a taxa diária máxima de carregamento de glicerol bruto é um fator importante na eficácia de produção de metano e o potencial de carregamento permanece mais elevado se a carga de glicerol é aumentada de forma gradual.

Na adição de 2,4% (v/v) de glicerol bruto ao lodo de esgoto, em reator contínuo a 37 ºC e carga orgânica de 2,1 g STV/L.d, Nartker et al. (2014) observaram um aumento de 82% na produção de metano, com um valor máximo de produção específica de metano (PEM) de 608 mL CH_4/g $STV_{removidos}$.

Rivero et al. (2014), em reator contínuo a 35ºC, adição de 1% de glicerol (v/v) e carga orgânica de 1,01 g STV/L.d, obteve um rendimento de metano de 1480 mL/g $STV_{removidos}$ e 89% de remoção de STV.

Em reator contínuo a 37 ºC, Jensen et al. (2014) obteve PEM de 483 mL/g $STV_{aplicados}$ e 75% de remoção de STV com adição de 2% de glicerol (v/v).

Silvestre et al. (2015), avaliando a codigestão de lodo de ETE com adição de 1% de glicerol bruto (v/v), em reatores contínuos a 35ºC, obtiveram produção de 325 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$ e eficiências de remoção de DQO e STV de 60% e 58%, respectivamente.

Sendo assim, na revisão da literatura realizada, percebe-se que poucos estudos foram conduzidos para investigar a degradação do glicerol na codigestão com lodo de esgoto. Além disso, os resultados variam de acordo com o tipo de reator, percentual de glicerol e lodo de esgoto (Tabela 2.10).

Tabela 2.10. Utilização de glicerol bruto como cossubstrato na digestão anaeróbia de lodo.

Referência	Tipo de Reator	TDH (d)	T (ºC)	COV (g DQO/L.d)	% glicerol na mistura com lodo (v/v)	Remoção STV ou DQO (%)	Produção de biogás/CH_4
Athanasoulia et al. (2014)	CSTR	12,3-19,7	37	1,0-1,7	2 e 3	STV: 23,4-27,8	470 mL CH_4/g $DQO_{removida}$
Fountoulakis et al. (2010)	Contínuo	23-25	35	1,0 (STV)	1,0	--	2353 mL biogás/d
Razaviarani et al. (2013)	Semi-contínuo	20	36	1,04-2,38	1,3-1,8	STV: 35-58 DQO: 40-75	400-800 mL/g $STV_{aplicados}$
Nighiem et al. (2014)	CSTR (semi-contínuo)	--	35	--	0,63	--	0,67 m^3 CH_4/ L $glicerol_{aplicado}$
Baba et al. (2013)	Semi-contínuo	--	35	1,48	1,0	DQOs: 90	358 mL CH_4/g $DQO_{removida}$
Rivero et al. (2014)	CSTR (semi-contínuo)	10	35	1,01 (STV)	1,0	STV: 89	1480 mL CH_4/g $STV_{removido}$
Nartker et al. (2014)	CSTR	32	37	2,1 (STV)	2,4	--	608 mL CH_4/g $STV_{removidos}$
Jensen et al. (2014)	CSTR	17	37	1,01 (STV)	2,0	STV: 75	483 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$
Silvestre et al. (2015)	Contínuo	20	35	1,2 (STV)	1,0	STV: 60 DQO: 58	325 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$
Razaviarani et al. (2015)	CSTR	20	37	3,02	1,35	STV: 58% DQO: 60%	700 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$

2.6.2. Codigestão de lodo de esgoto e resíduo alimentar

Diversos estudos da codigestão de lodo e resíduo alimentar (RA), principalmente por ambos os substratos serem gerados em grande quantidade, têm sido reportados na literatura. A seguir, serão apresentados alguns desses trabalhos.

Kim et al. (2003) estudaram a codigestão de lodo com resíduo alimentar (RA) adicionado em diversas porcentagens (20, 50 e 80% em STV) por 18 dias em reator batelada de 160 mL, a 35ºC. O melhor resultado encontrado foi com adição de 50% v/v de RA ao lodo, obtendo-se uma produção específica de metano (PEM) de 215 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$ contra 116 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$ para o controle (somente lodo). A composição de metano no biogás na melhor condição encontrada foi de 72%.

Heo et al. (2003), na codigestão de lodo com adição de 10 e 50% (m/m) de RA em reator semi-contínuo de 3,5 L, mesofílico (35 ºC) e com TDH de 20 d, verificaram uma alta porcentagem de metano no biogás: 85 e 63%, para as composições de 10% e 50% de RA, respectivamente. Entretanto, nesse mesmo trabalho, apesar da maior porcentagem de metano com menor adição de RA, os autores verificaram maiores remoção de STV e PEM para a codigestão com 50% de RA: 53,7% e 370 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$.

Nagao et al. (2012), em reator contínuo com volume de 3 L a 37ºC, encontrou uma PEM de até 455 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$ na codigestão de lodo com resíduo alimentar. No mesmo trabalho os autores verificaram que com o aumento da carga orgânica volumétrica (COV) até 12,9 g STV/L.d e a diminuição do TDH (8 h), ocorria boa remoção de STV (92,2%) e aumento da produção de metano.

Felizola et al. (2006) também realizou o estudo da codigestão anaeróbia de lodo de esgoto e fração orgânica de resíduo sólido urbano (FORSU) com baixa concentração de sólidos, em reator anaeróbio compartimentado por 330 dias. Para misturas de 80% FORSU e 20% lodo obteve-se 97% de eficiência de remoção de STV e produção de biogás com 66% de metano. O desempenho do processo de bioestabilização foi avaliado estudando a relação CH_4:CO_2 em função do tempo de operação.

Gou et al. (2014) avaliaram a codigestão de lodo secundário com resíduo alimentar na proporção (v/v) de 77% lodo e 33% RA em reator contínuo CSTR com carga orgânica de 1 g STV/L.d a 35 ºC e 55 ºC, verificando uma PEM de 380 e 400 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$ e uma eficiência de remoção de STV de 80 e 78%, respectivamente.

Zhang et al. (2015), na codigestão de lodo secundário com resíduo alimentar na proporção (v/v) de 65% lodo e 35% RA em reator batelada a 35ºC, verificaram uma PEM de 423 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$. Os mesmos autores (Zhang et al., 2016), também em reator batelada a 35ºC para proporções de lodo e RA: 40:60 (% v/v), obtiveram uma PEM de 338 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$.

A codigestão anaeróbia da FORSU com lodo de esgoto também foi estudada por Felizola et al. (2006), em reator anaeróbio compartimentado por 330 dias. Para misturas de 20% FORSU e 80% lodo obteve-se 97% de eficiência de remoção de STV e produção de biogás com 66% de metano. O desempenho do processo de bioestabilização foi avaliado estudando a relação CH_4:CO_2 em função do tempo de operação.

Flor et al. (2004), avaliaram reatores contínuo e semi-contínuo, com capacidade de 60 L, alimentados com uma mistura de 75% FORSU e 25% lodo biológico proveniente de uma ETE. No TDH de 30 d, foi observada remoção de sólidos voláteis de 88% no reator contínuo e de 85% no semi-contínuo. A produção de metano chegou a 45 e 35 L CH_4/d no reator contínuo e semi-contínuo, respectivamente. A melhor carga orgânica encontrada foi de 3 kg DQO/m^3.d. O aumento da carga orgânica interferiu apenas na diminuição da remoção de STV permanecendo, porém, em valores superiores a 58%, condizente com outros estudos.

Sosnowski et al. (2008), avaliando a codigestão de lodo com 75% de RA, em reator batelada com TDH de 40 d e sob condições mesofílicas, obtiveram uma PEM de 234 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$.

Um resumo dos principais trabalhos reportados na literatura é mostrado na Tabela 2.11.

Tabela 2.11. Utilização de resíduo alimentar como cossubstrato na digestão anaeróbia de lodo.

Referência	Tipo de Reator	TDH (d)	Temp. (ºC)	COV (g DQO/L.d)	% RA na mistura com lodo (v/v)	Remoção de STV ou DQO	Produção de CH_4
Heo et al. (2003)	Semi-Contínuo	20	35	5,96	50	STV: 53,6% DQO: 53,7%	370 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$
Kim et al. (2003)	Batelada	18	35	--	50	--	215 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$
Flor et al. (2004)	Contínuo	30		3,00	75	STV: 88%	277 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$
Felizola et al. (2006)	Compartimentado	--	35	--	80	STV: 97%	--
Sosnowski et al. (2008)	Batelada	40	35	--	75	--	234 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$
Nagao et al. (2012)	Contínuo	16	37	9,2 (STV)	---	STV: 91,8%	455 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$
Gou et al. (2014)	CSTR	40	35 55	1 (STV)	33	STV: 80% STV: 78%	380 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$ 400 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$
Zhang et al. (2015)	Batelada	--	35	8	35	STV: 80,2%	423 mL CH_4/g$STV_{aplicados}$
Zhang et al. (2016)	Batelada	35	37	--	60	STV: 52% DQO: 72%	338 mL CH_4/g$STV_{aplicados}$

2.7. CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE DIFERENTES MISTURAS BINÁRIAS E TERNÁRIAS

Não somente a codigestão de lodo com outros resíduos é facilmente encontrada na literatura. Diversos trabalhos têm sido reportados na literatura envolvendo a codigestão de diferentes misturas binárias e ternárias (MATA-ALVAREZ et al., 2014). A codigestão de lodo de esgoto com cossubstratos orgânicos altamente concentrados, tais como resíduos alimentares, resíduos agrícolas ou glicerol bruto da indústria de biodiesel, favorece a produção de biogás e a remoção de matéria orgânica sem prejudicar a estabilidade do reator (ASTALS et al., 2011; NARTKER et al., 2014).

Segundo o estudo de Braúna (2012), a codigestão anaeróbia tornou-se realidade em grande escala, especialmente na Europa, onde muitos novos projetos de estações de tratamento de esgoto prevêem a adição de cossubstratos, como restos de alimentos, resíduos de gorduras e lodo de flotação. Na Alemanha, no setor agrícola, há mais de 1600 plantas de digestão anaeróbia em funcionamento, digerindo altas quantidades de resíduos agrícolas com esterco. Na Suécia e Dinamarca, resíduos agrícolas são tratados em digestores anaeróbios, o material digerido é reciclado até as fazendas e o biogás é usado como fonte de eletricidade (DE BAERE, 2007). Fazendas produtoras de biodiesel vêm realizando experimentos com a codigestão de diferentes resíduos a fim de gerar biogás, como uma mistura de torta de oleaginosas, glicerol e resíduo animal (HEAVEN et al., 2011).

Ma et al. (2008), em reator UASB de bancada com TDH de 20 h e 33ºC, verificaram um aumento de seis vezes na produção de metano na codigestão da mistura binária de água resíduaria da lavagem de batata e glicerol bruto. Nesse mesmo trabalho os autores obtiveram uma quantidade de metano no biogás de 57% e uma remoção de DQO de 85% para a mistura binária.

Astals et al. (2011), na codigestão de esterco suíno e glicerol bruto na proporção de 80% de esterco e 20% de glicerol (base úmida) em reator batelada a 35ºC durante 30 dias, notaram um aumento de 124% na produção específica de metano (215 mL CH_4/g $DQO_{aplicada}$) em relação ao valor obtido com 100% de esterco de porco (95,7 mL CH_4/g $DQO_{aplicada}$). No mesmo trabalho obteve-se remoções de STV de 30% e 78% e de DQO de 27,2 e 62%, respectivamente, para 100% de esterco suíno e a mistura de esterco e glicerol. Também na codigestão de 96% esterco suíno e 4% v/v de glicerol, Astals et al. (2012) notaram um aumento de 64% na produção de biogás em relação à digestão com

apenas esterco suíno. O trabalho foi realizado em reator CSTR em escala de bancada (5 L) semi-contínuo, sob condições mesofílicas e TDH de 20 d. Para uma COV de 1,9 g STV/L.d obteve-se uma produção de metano diária de 5,44 litros e uma eficiência de 62,3% na remoção de STV.

Robra et al. (2010), em reator CSTR (3L) sob condições mesofílicas, testaram três porcentagens de glicerol bruto (GB) na codigestão com resíduo bovino (5%, 10% e 15% v/v) por 70 dias. A melhor condição encontrada foi para a adição de 10% de GB, com produção específica de biogás de 825,7 mL/g $STV_{aplicados}$ contra 268,6 mL/g $STV_{aplicados}$ apenas com o lixiviado bovino. Entretanto, considerando o erro experimental, a condição com 15% de GB apresentou os mesmos resultados obtidos com 10%. Houve também um aumento de aproximadamente 14% na produção de metano para as condições com 10 e 15% de GB.

Castrillón et al. (2013) testaram dois tipos de reatores (CSTR e reator de leito induzido - ILR) para a codigestão da mistura binária de esterco bovino com 6% v/v de glicerol bruto. Ambos os reatores foram operados em modo contínuo com TDH de 20 d a 55°C. Apesar dos bons resultados obtidos para os dois reatores em questão, o ILR foi o que mais se destacou. Enquanto no CSTR com uma COV de 5,4 g DQO/L.d obteve-se uma PEM de 350 mL CH_4/g DQOr, no ILR com COV de 6,4 g DQO/L.d obteve-se PEM de 590 mL CH_4/g DQOr. A remoção de DQO e a quantidade de metano no biogás também foram próximas para os reatores CSTR e ILR, em torno de 88% e 66%, respectivamente. Dessa forma comprova-se que o ILR pode receber uma maior COV sem prejudicar os resultados obtidos no CSTR.

Regueiro et al. (2012), avaliaram a codigestão de mistura ternária de esterco suíno, resíduo de peixe e glicerol na proporção inicial de 84:5:11 (% m/m) e a digestão apenas de esterco suíno, ambos em um reator CSTR semi-contínuo a 35 ^{o}C. Para os dois reatores, ao diminuir o TDH para até no mínimo 20 d e 10 d, houve um aumento na produção de biogás e na eficiência de remoção de DQO, atingindo-se valores máximos de 0,91 e 0,22 L/L.d e 78,5% e 53%, respectivamente. Para o digestor contendo a mistura ternária houve um aumento de 50% na produção de biogás e 10% na percentagem de metano em relação ao digestor apenas com esterco suíno, ambos os digestores com a mesma COV inicial de 0,5 g DQO/L.d.

Amon et al. (2006), na codigestão da mistura ternária: esterco suíno, silagem de milho e 6% v/v de glicerol, em reator batelada por 45 dias, obteve um aumento de 31% na produção específica de metano (432 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$) comparado com o valor

obtido com a mistura binária de esterco suíno e silagem de milho (335 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$). Também foi verificado 64% de metano no biogás e que a adição de glicerol bruto acima de 6% provocava queda na produção de biogás.

Marañón et al. (2012), avaliando a codigestão de 20% RA, 70% esterco bovino e 10% lodo em reator contínuo CSTR a 36 ºC com uma carga de 1,2 g STV/L.d, obteve uma PEM de 603 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$ e eficiência de 54% na remoção de STV.

Lehtomäki et al. (2007), na codigestão da mistura binária de 70% esterco bovino e 30% silagem de capim (m/m), em reator batelada por 30 dias, atingiram uma produção específica de metano de 268 mL CH_4/ g $STV_{aplicados}$. A codigestão de 50% casca de laranja com 50% de glicerol bruto em reator baletada sob condições mesofílicas alcançou uma produção específica de metano de 385 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$ (MARTÍN et al., 2013).

De acordo com Serrano et al. (2013), a codigestão da mistura binária de resíduo de morango com resíduo de peixe em reator batelada sob condições mesofílicas, rendeu uma produção específica de metano de 121 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$. Serrano et al. (2014) obteve uma PEM ainda maior (308 mL CH_4/g$SV_{aplicados}$) ao estudar a codigestão de uma mistura ternária de resíduo de morango com resíduo de peixe e glicerol bruto em reator CSTR sob condições mesofílicas.

Maragkaki et al. (2016), na codigestão de diferentes misturas binárias (lodo de esgoto e resíduos agroindustriais), entre elas lodo de esgoto e com 5% de glicerol bruto, em biodigestor contínuo sob condições mesofílicas com volume de 220 L e TDH de 24 d, obteve uma eficiência de 40% na remoção de STV e uma produção de biogás de 185,7 L/d.

Wang et al. (2012), na codigestão de uma mistura ternária de resíduos de 50% laticínios, 50% esterco de galinha e adição de palha de milho, em reator batelada (1 L) a 35ºC por 30 dias, verificaram um aumento de 32% na produção específica de metano em relação à digestão apenas com resíduos de laticínios, 234,7 contra 177,4 mLCH_4/g $STV_{aplicados}$. Além do aumento na produção de metano também se notou uma melhor remoção de STV, 62,3% contra 47,4%, respectivamente. Também com uma mistura ternária em iguais proporções (lodo de esgoto + lixiviado de RA + microalgas), Kim e Kang (2015), em reator batelada a 35 ºC obtiveram uma PEM de 176 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$.

Grosser et al. (2017), em reator contínuo de mistura, sob condições mesofílicas e TDH de 20 d, verificou que na codigestão ternária de lodo de esgoto (40%), resíduo de gordura (30%) e fração orgânica de resíduo sólido (30% v/v) houve um aumento da

produção de biogás de 9 para 13 L/d com o aumento da COV de 1,9 para 3,1 g SV/L.d, ao se comparar a digestão de lodo somente com a codigestão da mistura ternária.

Abalde-Rodriguez et al. (2016), na codigestão de mistura ternária de esterco suíno (35%), resíduo de abate de animais (47%) e glicerol (18% v/v), em reator CSTR, verificaram uma PEM de 640 mL CH_4/g $STV_{aplicados,}$ 2 vezes maior que a obtida na digestão com apenas resíduo suíno.

Andriamanohiarisoamanana et al. (2017), em reator batelada de bancada sob condições mesofílicas, notaram um aumento na PEM de 1,3 vezes (480 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$) para uma mistura ternária de 37% resíduo de carne com osso, 50% esterco suíno e 13% glicerol bruto, em relação a mistura binária sem adição de glicerol bruto.

Na Tabela 2.12 é apresentado um resumo dos principais resultados da codigestão para diferentes misturas binárias e ternárias.

A revisão bibliográfica apresentada demonstra que o glicerol pode ser aplicado favoravelmente, mediante um certo controle da COV para regular a quantidade adicionada, já que vários substratos com elevada carga orgânica são adicionados simultaneamente (AMON et al., 2006; FOUNTOULAKIS e MANIOS, 2009; ALVAREZ, OTERO e LEMA, 2010). Apesar de diversos trabalhos reportados com mistura ternária, não foi encontrado nenhum que estudasse a codigestão da mistura ternária: lodo + resíduo alimentar + glicerol bruto. Dessa forma, a codigestão dessa mistura ternária torna-se inédita e também pode se apresentar como técnica de tratamento de três resíduos com elevados potenciais poluidores, com possibilidade de aproveitamento energético do metano produzido.

Tabela 2.12. Resumo dos principais parâmetros da codigestão de diferentes misturas binárias e ternárias.

Referência	Substrato	Tipo de reator	Remoção de STV e/ou DQO (%)	Produção de CH_4 / Biogás
Amon et al. (2006)	Esterco suíno+silagem de milho+glicerol	Batelada (45 d)	--	432 mL CH_4/g$STV_{aplicados}$
Lehtomäki et al. (2007)	Esterco bovino 70% + silagem 30%	Batelada (30 d)	STV: 43	268 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$
Ma et al. (2008)	Água residuária de batata + glicerol	UASB (TDH 20 h, 33 ºC)	DQO: 85	--
Astals et al. (2011)	Esterco suíno 80% + glicerol 20%	Batelada (35 ºC, 30 d)	STV: 78; DQO: 62	215 mL CH_4/g $DQO_{aplicada}$
Robra et al. (2010)	Esterco bovino 90% + glicerol 10%	CSTR (37 ºC)	--	825,7 mL biogás/g $STV_{aplicados}$
Marañón et al. (2012)	Esterco bovino 70% + RA 20% + lodo esgoto 10%	CSTR (36 ºC)	STV: 54	603 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$
Castrillón et al. (2013)	Esterco bovino 94% + glicerol 6%	ILR contínuo (TDH 18 d, 55 ºC)	DQO: 88	590 mL CH_4/g $DOQ_{removida}$
Regueiro et al. (2012)	Esterco suíno 84% + resíduo de peixe 5% + glicerol 11% (m/m)	CSTR (TDH 20 d, 35 ºC)	DQO: 78,5	0,55 L/L.d
Astals et al. (2012)	Esterco suíno 96% + glicerol 4%	CSTR (TDH 20 d, 36 ºC)	STV: 62,3	5,44 L metano/d
Wang et al. (2012)	Resíduos laticínios + esterco de frango + palha de milho	Batelada (35 ºC, 30 d)	STV: 62,3	234,7 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$
Martín et al. (2013)	50%Casca de laranja + 50%glicerol	Batelada (30 d)	--	385 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$
Serrano et al. (2013)	Resíduo de morango + resíduo de peixe	Batelada (37 ºC)	STV: 87	121 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$
Serrano et al. (2014)	Resíduo de morango + resíduo de peixe + GB	CSTR	STV: 96,7	308 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$
Kim e Kang (2015)	Lodo + lixiviado de RA + microalgas	Batelada (35 ºC, 40 d)	--	176 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$
Abalde-Rodriguez et al. (2016)	Esterco suíno 35% + resíduo de abate 47% + glicerol 18%	CSTR (21-33 d)	--	640 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$
Maragkaki et al. (2016)	Lodo 95% + Glicerol Bruto 5%	CSTR (TDH 24 d, 35 ºC)	STV: 40%	185 L biogás/d
Andriamanohiarisoamanana et al. (2017)	37%Resíduos de carne com osso +50% esterco suíno + 13%glicerol	Batelada (35ºC)	--	480 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$
Grosser et al. (2017)	Lodo de esgoto 40% + gordura 30% + FORSU 30%	CSTR (TDH 20 d, 37 ºC)	--	13 L biogás/dia

ILR – reator de leito induzido.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo estão descritos os materiais e metodologias empregados durante o trabalho. A Figura 3.1 apresenta todas as etapas do trabalho.

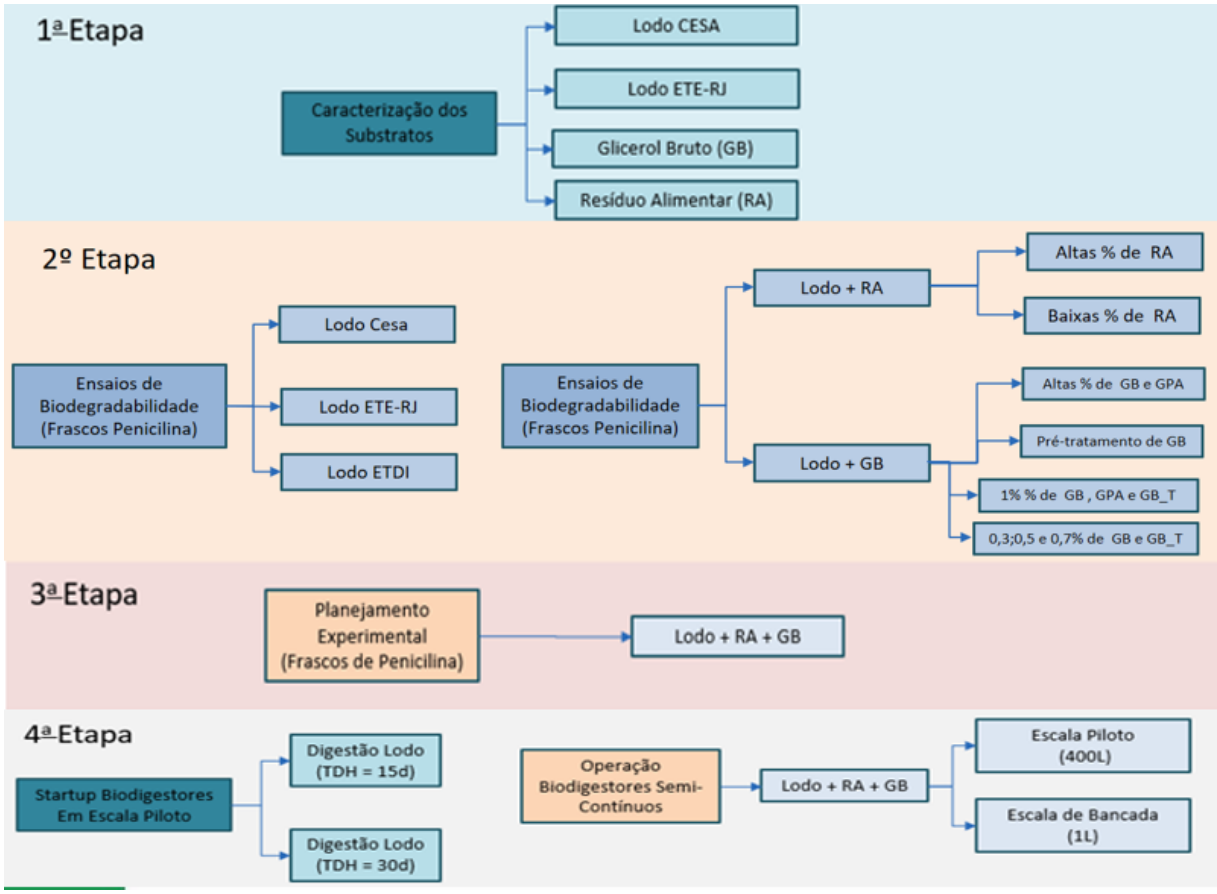


Figura 3.1. Diagrama de blocos com as etapas do trabalho.

3.1 AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE LODOS DE ESGOTO

3.1.1 Caracterização físico-química

Os lodos empregados nos ensaios foram provenientes de decantadores secundários de sistemas de lodos ativados em operação em Estação de Tratamento de Esgotos do Rio de Janeiro (lodo ETE-RJ) e no Centro Experimental de Saneamento Ambiental (lodo CESA-UFRJ). Após coleta na linha de recirculação, os lodos foram

caracterizados em termos de umidade, sólidos totais (voláteis e fixos) e concentração de carbono e nitrogênio.

O potencial de produção de metano dos lodos de esgoto também foi avaliado, conforme descrito a seguir.

3.1.2 Potencial de produção de metano de lodos de diferentes origens

Ensaios de biodegradabilidade anaeróbia de uma solução sintética à base de sacarose e nutrientes foram realizados para avaliação do potencial de produção de metano de lodos de esgoto do CESA-UFRJ: o lodo do decantador secundário (lodo CESA-UFRJ) e um lodo coletado no digestor anaeróbio piloto do Centro (lodo CESA-DA), em comparação com o lodo da ETE-RJ e com um lodo anaeróbio coletado em reator anaeróbio em operação em indústria de abate de aves (empregado em trabalhos anteriores do laboratório e com boa atividade metanogênica (0,173 g DQO_{CH4}/g SSV.d (DAMASCENO, 2013). O lodo da indústria de abate de aves (lodo ETDI), empregado como um controle positivo nos experimentos, foi caracterizado somente em termos de sólidos totais voláteis (STV) e apresentava concentração de 22 g/L.

Os experimentos foram conduzidos em frascos penicilina de 100 mL com 90 mL de volume útil, composto de lodo e meio constituído de (em g/L): sacarose 22,5, NH_4Cl 1,2, KH_2PO_4 0,3 e $NaHCO_3$ 0,65 (pH 7,5). Foram adotadas concentrações iniciais de lodo (como SSV) e DQO do meio de 2500 mg/L. Após introdução do lodo e meio, os frascos eram fechados com batoques de borracha e selos de alumínio, acoplados a seringas plásticas de 60 mL para medição do volume de biogás produzido, e incubados em sala climatizada a 30ºC, sem agitação, até estabilização da produção de biogás. Cada condição foi avaliada em 4 réplicas por 8 dias.

Alíquotas iniciais eram tomadas para verificação do pH, e concentrações iniciais de DQO. O volume de biogás era medido diariamente pelo deslocamento do êmbolo das seringas. Após estabilização da produção de biogás, os frascos eram abertos e realizadas medidas finais dos mesmos parâmetros. Amostras do biogás acumulado eram tomadas e submetidas à cromatografia em fase gasosa para quantificação do percentual de metano.

Nestes experimentos de quantificação do potencial de produção de metano dos lodos, foram avaliados o pH final, a remoção de DQO do meio, a evolução da produção de biogás com o tempo até sua estabilização e a produção específica de metano (PEM) ao final do período de incubação.

Após a caracterização e determinação do potencial de produção de metano, os lodos foram armazenados a 4ºC até o momento de uso, quando eram retirados da refrigeração e deixados em repouso sobre a bancada para aclimatação à temperatura ambiente.

3.2 AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUO ALIMENTAR E GLICEROL BRUTO

3.2.1 Resíduo alimentar (RA)

A codigestão de lodo foi avaliada com resíduos sólidos provenientes do Restaurante Universitário do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Os resíduos foram coletados no mesmo dia da semana, após o período de refeições (às 14:00 h) entre os meses de março e abril de 2015. A coleta foi feita nos recipientes com resto de comida, em sacos plásticos de aproximadamente 3 litros, trazidos para o laboratório e processados no mesmo dia.

A fim de promover uma redução de tamanho e homogeneização dos resíduos coletados, estes eram triturados com adição de água destilada na proporção (v/v) de 1:3 (resíduo: água) em liquidificador, de modo que a umidade da mistura fosse igual à do lodo utilizado (Figura 3.2).

Posteriormente, uma alíquota da mistura obtida (água + restos de comida) foi submetida a uma caracterização físico-química, sendo o restante armazenado em freezer (-20ºC) até o momento de uso, quando a quantidade necessária era retirada do freezer e deixada em repouso sobre a bancada para aclimatação à temperatura ambiente.

Para a caracterização desta mistura, denominada daqui em diante de resíduo alimentar (RA), foram empregadas análises de pH, umidade, sólidos totais (fixos e voláteis), concentrações de carboidratos, proteínas, óleos e graxas e dos elementos carbono, nitrogênio e fósforo.

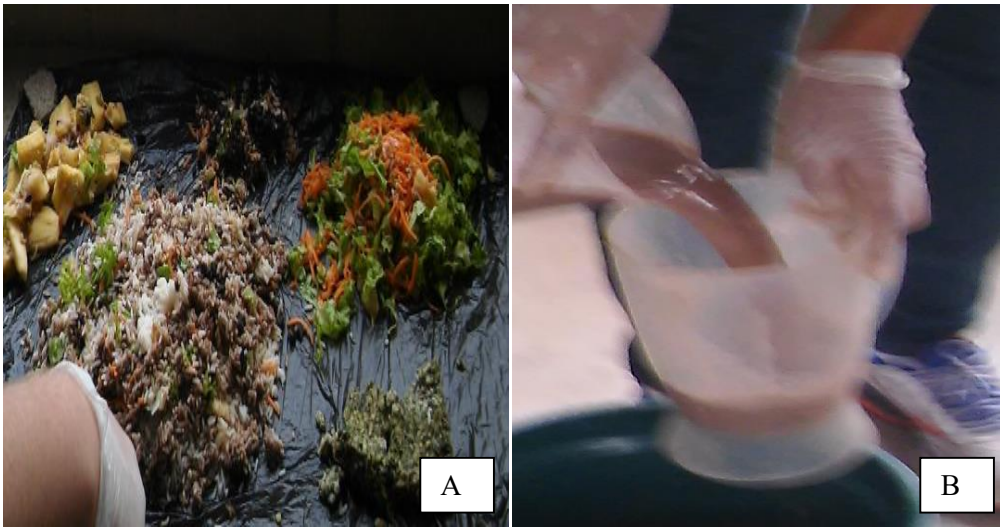


Figura 2.2. Resíduo alimentar coletado no restaurante universitário da UFRJ (A) e mistura de RA e água após a trituração (B). Fonte: Própria autora, abril de 2015.

3.2.2 Glicerol bruto (GB)

Duas amostras de glicerol bruto foram empregadas no trabalho. A amostra denominada GB1 foi proveniente de usina de biodiesel da Petrobras Biocombustíveis S.A. (PBIO), localizada em Montes Claros-MG, a coleta foi realizada em maio de 2015. Esta usina utiliza uma mistura de sebo (40%) e óleo de soja (60%) como matéria-prima. A amostra denominada GB2, coletada em maio de 2015, foi proveniente de uma usina de biodiesel que utiliza 90% de óleo de soja e 10% de sebo animal em seu processo. Em ambas as usinas a transesterificação de óleos vegetais e gordura animal é conduzida com metanol, hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador e HCl como agente neutralizante.

As amostras GB1 e GB2 foram coletadas nas usinas após decantação da fase pesada e recuperação do álcool presente no glicerol. Amostras deste glicerol residual, denominado glicerol bruto, foram caracterizadas com relação ao conteúdo de glicerol, carbono total, demanda química de oxigênio (DQO), concentração de cloretos, metanol e umidade. As concentrações dos contaminantes metanol e salinidade (cloretos) foram avaliadas de modo a analisar o efeito destas variáveis no processo de codigestão anaeróbia.

Tendo-se verificado uma elevada concentração de cloretos e, consequentemente, de sódio (devido ao catalisador NaOH), nas amostras de glicerol bruto GB1 e GB2, um método de redução da concentração de cloretos foi empregado (ALBA, 2009), a fim de

reduzir a salinidade e avaliar o efeito do glicerol pré-tratado na codigestão com lodo secundário.

Devido à dificuldade de se manusear o glicerol bruto pela sua alta viscosidade, 100 mL deste foram adicionados a um béquer de 1 L contendo 600 mL de água destilada. A esta solução de glicerol bruto diluído foi acrescentada uma solução de 18 g $AgNO_3$ em 300 mL de água destilada (massa calculada considerando uma concentração de aproximadamente 3,7 g Cl^-/L e obedecendo a equimolaridade da reação 1). Esse procedimento foi realizado para as amostras GB1 e GB2.

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq) \qquad \text{reação (1)}$$

Após mistura por cerca de 2 min, a solução era deixada em repouso por 1 h e a precipitação do AgCl formado ocorria. A Figura 3.3 mostra o aspecto do glicerol bruto e da solução de glicerol diluída após pré-tratamento para remoção de salinidade.

A solução de glicerol assim obtida, sobrenadante separado do precipitado, com salinidade reduzida, foi utilizada como glicerol pré-tratado (GPT) nos ensaios de codigestão com lodo de esgoto.

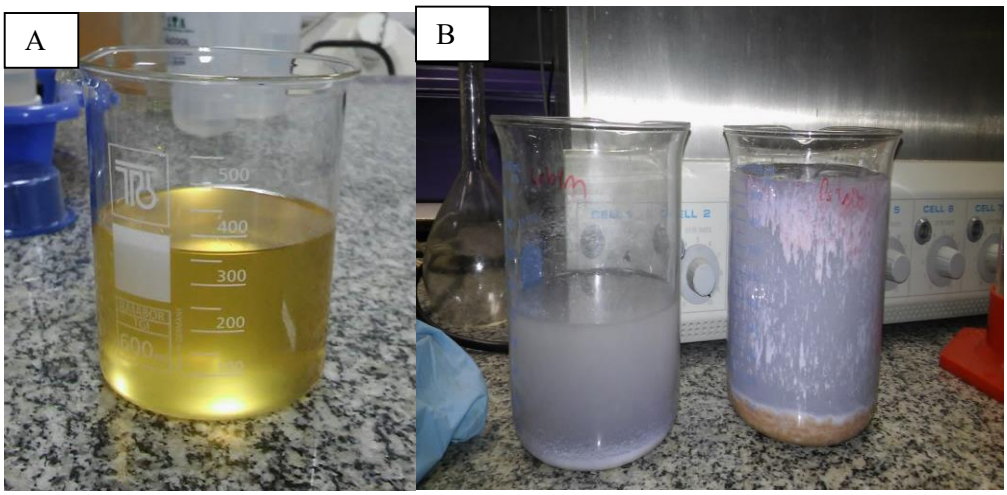
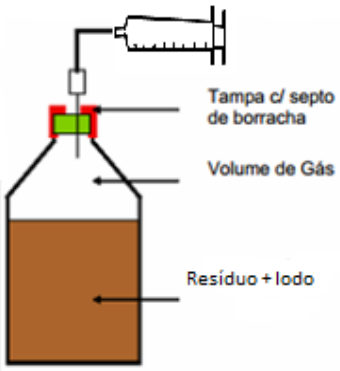


Figura 3.3. Fotografia do glicerol bruto proveniente da Usina Darcy Ribeiro da PBIO em Montes Claros-MG antes do tratamento (A) e soluções de glicerol ao final do pré-tratamento (B). Fonte: Própria autora, abril de 2015.

3.3 EXPERIMENTOS DE CODIGESTÃO EM FRASCOS PENICILINA

Os experimentos foram conduzidos em frascos penicilina de 100 mL com volume útil de 90 mL ou 50 mL. Após introdução do lodo e resíduos, os frascos eram fechados com batoques de borracha e selos de alumínio, e acoplados a seringas plásticas de 60 mL para medição do volume de biogás produzido. Os frascos eram incubados em sala climatizada a 30ºC, sem agitação, até estabilização da produção de biogás (Figura 3.4).

Alíquotas iniciais eram tomadas para verificação do pH, e concentrações iniciais de SSV e glicerol. O volume de biogás era medido diariamente pelo deslocamento do êmbolo das seringas. Após estabilização da produção de biogás, os frascos eram abertos e realizadas medidas finais dos mesmos parâmetros. Amostras do biogás acumulado eram tomadas e submetidas à cromatografia em fase gasosa para quantificação do percentual de metano.



(a)

(b)

Figura 3.4. Frasco penicilina usado nos ensaios de codigestão anaeróbia (a) em sala climatizada a 30ºC (b).

3.3.1 Codigestão de lodo de esgoto e resíduo alimentar

A fim de avaliar o efeito da mistura de resíduo alimentar (RA) ao lodo de esgoto na produção de biogás e estabilização da mistura, dois ensaios foram conduzidos com diferentes misturas (condições) de resíduo alimentar (RA) e lodo, conforme apresentado na Tabela 3.1. No primeiro ensaio, foi feita uma varredura da proporção de RA na mistura, de 20 a 80% (v/v). No segundo ensaio avaliou-se menores proporções de RA no lodo, de 10 a 25% (v/v).

Tabela 3.1. Composição das misturas de lodo com resíduo alimentar.

Ensaio	Mistura lodo: resíduo (% v/v)
RA1	100:00
	80:20
	60:40
	40:60
	20:80
RA2	100:00
	90:10
	85:15
	80:20
	75:25

Os ensaios foram conduzidos com volume útil de 90 mL. A umidade do RA foi corrigida para se igualar à umidade do lodo a ser digerido, de modo que todas as misturas apresentaram uma umidade inicial média de 95,6%. O pH inicial das misturas foi corrigido, em todos os frascos, com $NaHCO_3$ para 7,0 (no ensaio 1) e para 7,5 (no ensaio 2). Ambos os ensaios foram realizados com lodo ETE-RJ e lodo CESA-UFRJ, sendo medidos o pH (inicial e final), a concentração de STV (inicial e final) e o volume de biogás produzido ao longo do tempo. No ensaio 2 também foi medido o percentual de metano no volume acumulado final de biogás.

Em função da baixa produção de biogás verificada no ensaio 1 para todas as condições, este foi conduzido em 5 réplicas por apenas 7 dias. Enquanto o ensaio 2 foi conduzido em 4 réplicas por 42 dias.

3.3.2 Codigestão de lodo de esgoto e glicerol

3.3.2.1 Codigestão de lodo com altas concentrações (5 a 20% v/v) de glicerol bruto ou glicerol p.a.

Para avaliar o efeito da adição de glicerol ao lodo de esgoto sobre a produção de biogás e estabilização da mistura, três ensaios foram conduzidos com diferentes misturas (condições) de lodo e glicerol bruto (GB1 e GB2 – Ensaios G1 e G2) e lodo e glicerol P.A. (GPA) (Ensaio G3). O ensaio com GPA foi conduzido para avaliação do efeito da

adição de glicerol na codigestão com lodo sem a interferência dos contaminantes presentes no glicerol bruto. As proporções das misturas são apresentadas na Tabela 3.2, que também mostra a concentração inicial de glicerol em cada condição.

Tabela 3.2. Composição das misturas de lodo com glicerol em altas concentrações.

Ensaio	Tipo de glicerol	Mistura lodo: glicerol (% v/v)	Glicerol (g/L)
G1	GB2	100:00	--
		95:05	72,4
		90:10	145,2
		85:15	189,2
		80:20	372,0
G2	GB1	100:00	--
		95:05	74,8
		90:10	125,4
		85:15	179,3
		80:20	376,2
G3	GPA	100:00	--
		95:05	82,5
		90:10	171,6
		85:15	244,2
		80:20	357,5

Apenas o lodo da ETE-RJ foi utilizado nesses ensaios, empregando-se um volume reacional de 50 mL. O pH inicial das misturas foi corrigido, em todos os frascos, com $NaHCO_3$ para 7,0 – 7,5.

O ensaio G1, conduzido com GB2, foi realizado duas vezes, em 4 réplicas para cada condição, por 44 e 30 dias. No capítulo de Resultados e Discussão são apresentadas as médias dos principais parâmetros para os dois ensaios (total de 8 réplicas) após estabilização da produção de biogás. Em todos os ensaios as repetições foram realizadas sempre respeitando as mesmas condições iniciais do primeiro ensaio. O mesmo ocorreu para o ensaio G2 conduzido com GB1, também realizado duas vezes, em 4 - 5 réplicas para cada condição, por 19 e 30 dias. Enquanto o ensaio G3, com glicerol P.A., também com repetição, foi conduzido com 4 réplicas para cada condição, por 19 dias nos dois casos.

3.3.2.2 Codigestão de lodo de esgoto com 1% (v/v) de glicerol p.a., glicerol bruto ou glicerol pré-tratado

A fim de avaliar o efeito da adição de uma menor proporção de glicerol na codigestão com lodo de esgoto, com e sem interferência da salinidade, um ensaio foi conduzido com adição de glicerol bruto com salinidade (GB1_S), glicerol GB1 tratado, após remoção de salinidade (GB1_T) ou glicerol P.A (GPA) ao lodo, conforme apresentado na Tabela 3.3. O GPA foi empregado novamente para avaliação do efeito da adição de glicerol na codigestão com lodo sem a interferência dos contaminantes presentes no glicerol bruto.

Tabela 3.3. Condições iniciais da codigestão de lodo com 1% (v/v) de glicerol.

Tipo de Glicerol	Pré-tratamento	Glicerol (g/L)	Cloretos (mg/L)
Nenhum (100% lodo)	--	0	na
GB1_S	não	12,1	400
GB1_T	Remoção de cloretos	12,2	18
GPA	--	12,4	na

na = não avaliado.

Nesses ensaios, todos conduzidos com repetição, empregou-se lodo da ETE-RJ, sendo do lote 3 para o experimento com GB_S e lote 4 para os experimentos com GB_T e GPA., concentração de 1% (v/v) de glicerol e um volume reacional de 50 mL. Glicerol bruto e glicerol P.A. foram diluídos 10 vezes antes de sua adição ao lodo, devido a melhor homogeneização na mistura e manipulação. Para o glicerol tratado não houve diluição, pois o mesmo já se encontrava diluído após o pré-tratamento. O pH inicial das misturas foi corrigido, em todos os frascos, com $NaHCO_3$ para 7,0 – 7,5. Em todos os ensaios cada condição foi conduzida com 4 réplicas por 15 dias.

3.3.2.3 Codigestão de lodo de esgoto com glicerol bruto ou glicerol pré-tratado em percentagens menores que 1% (v/v)

A fim de avaliar o efeito de menores proporções de glicerol (0,3%, 0,5% e 0,7% v/v) na codigestão com lodo de esgoto, com e sem interferência da salinidade, dois

ensaios foram conduzidos com adição de glicerol bruto sem tratamento (GB1_S) e glicerol bruto tratado (GB1_T), conforme apresentado na Tabela 3.4. Assim como nos experimentos com 1% v/v de glicerol, também houve uma diluição de 10 vezes do glicerol bruto (GB1_S) antes da mistura ao lodo.

Tabela 3.4. Composição inicial das misturas de lodo com glicerol em baixas concentrações.

Tipo de glicerol	Mistura lodo: glicerol (% v/v)	Glicerol (g/L)	Cloretos (mg/L)
GB1_S	100,0:0,0	--	na
	99,7:0,3	4,5	120
	99,5:0,5	6,3	200
	99,2:0,8	8,8	320
GB1_T	100,0:0,0	--	na
	99,7:0,3	4,4	5
	99,5:0,5	6,9	10
	99,2:0,8	7,9	15

GB1_S = glicerol bruto GB1; GB1_T = glicerol GB1 após remoção de salinidade; na = não avaliado.

Todas as condições avaliadas neste ensaio empregaram lodo da ETE-RJ, e um volume reacional de 50 mL. O pH inicial das misturas foi corrigido, em todos os frascos, com $NaHCO_3$ para 7,0 – 7,4. Em cada ensaio todas as condições foram conduzidas com 4 réplicas por 30 dias. Não houve repetição dos ensaios.

3.3.3 Codigestão de lodo, resíduo alimentar e glicerol bruto (mistura ternária)

Após a obtenção das melhores condições de codigestão de misturas binárias: (Lodo:RA) e (Lodo:GB), foi avaliada a codigestão da mistura ternária (Lodo:RA:GB). O procedimento utilizado nesta etapa do trabalho foi o descrito anteriormente (item 3.3), empregando-se o lodo CESA-UFRJ após decantação para obtenção de uma maior concentração de sólidos. Houve correção do pH inicial do meio para 7,5 através da adição de bicarbonato de sódio. A correção do pH foi realizada de acordo com os resultados favoráveis encontrados na codigestão de misturas binárias, realizada anteriormente.

Após revisão da literatura sobre diversos estudos de codigestão com misturas binárias e ternárias envolvendo lodo, RA, glicerol e outros substratos para aumento da produção de biogás (SILVESTRE et al., 2015; JENSEN et al., 2014; GUO et al., 2014; NAGAO et al., 2012; SERRANO et al., 2013; REGUEIRO et al., 2012), e com base nos estudos preliminares realizados no presente trabalho com misturas binárias, definiu-se um planejamento experimental a fim de encontrar a melhor condição da mistura ternária (Lodo+GB+RA) para produção de metano.

Foram definidas como variáveis independentes a porcentagem de GB e de RA adicionadas ao lodo. Essas porcentagens foram pré-determinadas de acordo com os melhores resultados obtidos nos ensaios preliminares de codigestão das misturas binárias de lodo com GB e de lodo com RA. A produção específica de metano e a eficiência de remoção de sólidos suspensos voláteis foram selecionadas como as variáveis de resposta do planejamento experimental fatorial 3^2. Além disso, durante o desenvolvimento dos ensaios experimentais, outras variáveis de interesse do processo de codigestão também foram registradas, sendo estas o pH inicial e final do meio, a DQO_S inicial e final do meio, a produtividade de AVT (como mg HAc/L.d), a alcalinidade total (como mg $CaCO_3$/L), a conversão de glicerol, quando fosse o caso, e a composição do biogás (CO_2, H_2S, CH_4).

O intervalo de análise e codificação de cada uma das variáveis principais selecionadas é apresentado na Tabela 3.5. Os intervalos de estudo para as variáveis %GB e %RA foi de acordo com os melhores resultados encontrados na codigestão como as misturas binárias (Lodo+GB) e (Lodo+RA).

Tabela 3.5. Codificação e definição dos níveis estudados no planejamento experimental do tipo fatorial 32 com réplicas nos pontos centrais.

Variável codificada	Nome da variável	Nível codificado	Valor real
A	% GB	-1	0
		0	0,4%
		+1	0,8%
B	% RA	-1	0
		0	10%
		+1	20%

O tipo de planejamento experimental utilizado nesta etapa foi baseado nas metodologias de superfície de resposta (GUTIÉRREZ PULIDO; DE LA VARA SALAZAR, 2008), visando identificar a influência das variáveis selecionadas sobre as variáveis de resposta tanto em termos de efeitos principais, quanto de interações entre as variáveis ou fatores em estudo. Foi empregado um planejamento experimental 3^2, com duas réplicas no ponto central, a fim de verificar a curvatura de um plano, ou seja, verificar a existência de um termo quadrático no modelo de regressão. Em outras palavras, a fim de se determinar uma equação representativa para o cálculo da melhor condição de produção de metano. Além disso, o fato de existirem pontos centrais nos permite checar a reprodutibilidade, além da realização do teste t, cálculo de p e F, uma vez que pode ser determinado um grau de liberdade (GUTIÉRREZ PULIDO; DE LA VARA SALAZAR, 2008; CALADO E MONTGOMERY, 2003).

O arranjo experimental contou com um número total de 11 pontos experimentais, conforme apresentado na Tabela 3.6, na qual encontra-se a ordem e o número total de ensaios executados no decorrer do planejamento experimental, bem como os níveis reais e codificados das variáveis independentes. Todos os ensaios foram realizados em quintuplicata, sendo tomado os valores médios de cada um dos parâmetros na análise estatística.

Tabela 3.6. Matriz do planejamento experimental do tipo fatorial 32 para avaliação da codigestão com mistura ternária, com valores reais e codificados das variáveis independentes envolvidas.

	Valor real (valor codificado)	Valor real (valor codificado)
Ensaio	GB	RA
1	0% (-1)	0% (-1)
2	0 % (-1)	10% (0)
3	0% (-1)	20% (+1)
4	0,4% (0)	0 % (-1)
5	0,4% (0)	10% (0)
6	0,4% (0)	20 % (+1)
7	0,8% (+1)	0 % (-1)
8	0,8% (+1)	10 % (0)
9	0,8 % (+1)	20% (+1)
10	0,4% (0)	10% (0)
11	0,4% (0)	10% (0)

A identificação e seleção das variáveis com maior impacto na produção específica de metano e eficiência na remoção de SSV foi realizada aplicando a metodologia de análise de variância (ANOVA) (GUTIÉRREZ PULIDO; DE LA VARA SALAZAR, 2008; MONTGOMERY, 2001) sobre o grupo de dados experimentais obtidos no decorrer do planejamento experimental realizado (fatorial do tipo 3^2).

O tratamento estatístico dos dados (ANOVA) foi realizado com as principais variáveis de resposta de interesse, sendo estas: PEM e eficiência de remoção de SSV. O valor de nível de confiança utilizado para avaliar a significância do efeito de cada uma das variáveis estudadas sobre as variáveis de resposta mencionadas anteriormente foi de 95% (α= 0,05). O parâmetro estatístico usado para a análise da significância de cada um dos efeitos principais estudados sobre as variáveis de resposta selecionadas foi o valor-p (GUTIÉRREZ PULIDO; DE LA VARA SALAZAR, 2008; MONTGOMERY, 2001). A análise estatística dos resultados foi realizada usando o software STATISTICA versão 8.0.

Todos os valores da ANOVA calculados foram submetidos a testes de comprovação de normalidade, variância constante e independência a fim de validar a veracidade das conclusões finais obtidas (GUTIÉRREZ PULIDO; DE LA VARA SALAZAR, 2008). Esses resultados encontram-se exemplificados no Apêndice A ao final da tese.

3.4 EXPERIMENTOS DE CODIGESTÃO DE MISTURA TERNÁRIA (LODO:RA:GB) EM BIODIGESTORES SEMI-CONTÍNUOS EM ESCALA DE BANCADA

Após selecionada a melhor condição obtida na codigestão da mistura ternária (lodo:RA:GB) em frascos penicilina, a partir do planejamento experimental, dois biodigestores semi-contínuos em escala de bancada foram operados durante 60 dias: um alimentado com lodo secundário proveniente do CESA-UFRJ (digestor d1- Controle) e outro com a mistura selecionada (lodo:RA:GB = 89,6:10,0:0,4 % v/v) (digestor d2).

Os biodigestores eram garrafões de vidro com volumes de 1 L, sendo 800 mL de volume útil e 200 mL de *headspace.* Os garrafões foram vedados com rolhas de borracha acopladas a seringas plásticas de 60 mL para medição do volume de biogás produzido diariamente. Assim como nos experimentos em frascos de penicilina, os biodigestores foram incubados em sala climatizada a 30ºC, sem agitação (Figura 3.5).

Figura 3.5. Fotografia dos biodigestores semi-contínuos em escala de bancada. Fonte: A autora, 2016.

A partida dos biodigestores foi realizada com lodo digerido de um digestor piloto em operação no CESA-UFRJ (10% do volume útil) e o restante (90% do volume útil) com lodo secundário. Ambos os digestores permaneceram em batelada por 7 dias, e só então se iniciou as alimentações em modo semi-contínuo e o monitoramento dos principais parâmetros.

Duas vezes por semana, uma bomba peristáltica era utilizada para retirada de 100 mL do sobrenadante e introdução de outros 100 mL de lodo no digestor d1 ou da mistura ternária já citada no digestor d2. Deste modo, simulou-se uma vazão de operação de 200 mL/semana ou 800 mL/mês, correspondendo a um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 30 d, selecionado em função de bons resultados obtidos na literatura (NARTKER et al., 2014) e nos testes preliminares de digestão de lodo secundário realizados em escala piloto (cujos resultados serão apresentados mais adiante).

Alíquotas semanais foram tomadas do volume retirado para verificação dos parâmetros citados na Tabela 3.7. Amostras do biogás acumulado (armazenados em ampolas gasométricas apropriadas) foram submetidas à cromatografia em fase gasosa para quantificação do percentual de metano.

O RA foi coletado e preparado como descrito no item 3.2.1 a cada semana. No início, a adição dos resíduos ao digestor d2 foi feita sem correção do pH, que passou a ser corrigido com bicarbonato de sódio para valores de 6,1 a 7,0. Como nos experimentos anteriores, o glicerol bruto (GB1) foi diluído 10 vezes com água da rede antes de sua adição ao reator juntamente com RA e lodo.

Tabela 3.7. Frequência de análises de monitoramento dos biodigestores em escala de bancada.

Parâmetros	Frequência	Local de amostragem			
		Alimentação	Sobrenadante	Interior	*Headspace*
pH	Semanal	X	X		
Alcalinidade Total	Semanal		X		
AVT	Semanal		X		
NH_4^+ e $(PO_4)^{3-}$	Semanal		X		
DQO total	Semanal	X	X		
Temperatura	Diária		X		
Sólidos	2x na semana	X		X	
Biogás	Diária				X
Metano	Semanal				X

3.5 EXPERIMENTOS DE CODIGESTÃO EM BIODIGESTORES SEMI-CONTÍNUOS EM ESCALA PILOTO

O lodo secundário utilizado nos ensaios em escala piloto foi proveniente do sistema de Lodos Ativados do CESA-UFRJ, uma central de operações, processos e tecnologias voltadas para a pesquisa em engenharia de recursos hídricos, sanitária e ambiental, localizada na Cidade Universitária (Ilha do Fundão), próximo à estação elevatória de esgotos do Fundão, unidade responsável pela coleta e recalque de todo o esgoto gerado no campus da UFRJ para a ETE Penha-RJ.

Por meio de uma bomba submersa instalada no canal de grades da estação elevatória do Fundão, parte dos esgotos gerados na Cidade Universitária – vazão aproximada de 8,0 L/s – é recalcada para o tratamento preliminar do CESA/UFRJ. Além dessa elevatória, o esgoto bruto recalcado até o CESA/UFRJ advém de outra elevatória (vazão de 2,0 L/s), na qual o esgoto é exclusivamente proveniente da vila residencial de funcionários da UFRJ.

Assim, o esgoto bruto afluente ao CESA-UFRJ é tratado preliminarmente através de uma grade de barras de espaçamento médio e de um desarenador por gravidade, ambas as unidades instaladas em um mesmo canal. O efluente do tratamento preliminar escoa por gravidade para o poço da estação elevatória de esgoto bruto, unidade responsável pelo recalque do esgoto para cada unidade de tratamento do CESA-UFRJ.

Os biodigestores foram construídos em acrílico com 170 cm de altura e 55 cm de diâmetro, totalizando um volume de aproximadamente 400 L. Apenas 80% do volume real era utilizado (cerca de 320 L), sendo os 20% restantes (80 L) usados como *headspace* para coleta do biogás produzido. A Figura 3.6 mostra os pontos de coleta/descarte do sobrenadante (A), alimentação do lodo secundário (B) e descarte do lodo digerido (C), bem como as dimensões do biodigestor e a distância entre os pontos de descarte/coleta.

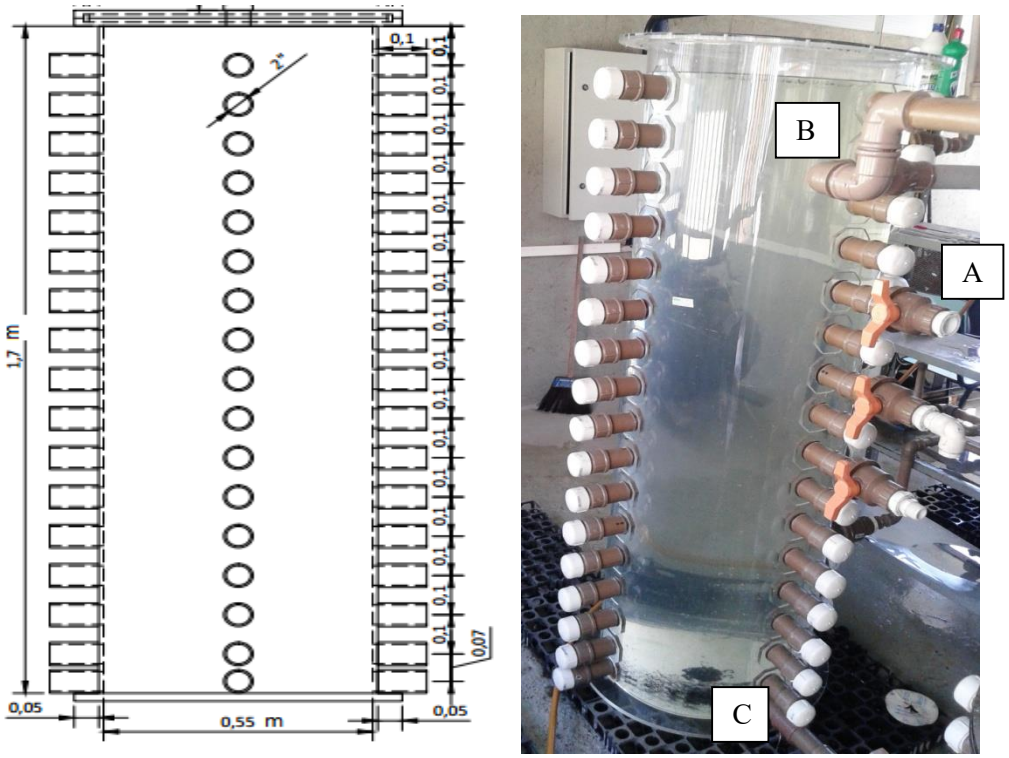


Figura 3.6. Fotografia, dimensões e pontos de coleta/descarte/alimentação dos biodigestores (CESA/UFRJ). Fonte: A autora, 2016.

Os biodigestores foram inoculados com lodo digerido de um digestor em operação (10% do volume útil) e o restante (90% do volume útil) com esgoto (startup). Tanto o lodo digerido quanto o esgoto foram provenientes do próprio CESA-UFRJ. Ambos os digestores permaneceram em batelada por 90 dias para adaptação dos microrganismos e do sistema, para em seguida iniciar as alimentações em modo semi-contínuo e o monitoramento dos principais parâmetros.

3.5.1 Operação dos biodigestores com lodo secundário

A operação dos biodigestores anaeróbios semi-contínuos, em escala piloto, foi iniciada em paralelo aos experimentos em escala de bancada em frascos penicilina, para

"startup" dos biodigestores e estabilização do processo. Os biodigestores foram operados por aproximadamente 200 dias com alimentação de apenas lodo secundário, proveniente do sistema de lodos ativados do CESA-UFRJ. A Figura 3.7 mostra o biodigestor, detalhando o ponto de coleta do sobrenadante, onde também era realizado o descarte do mesmo (seta vermelha).

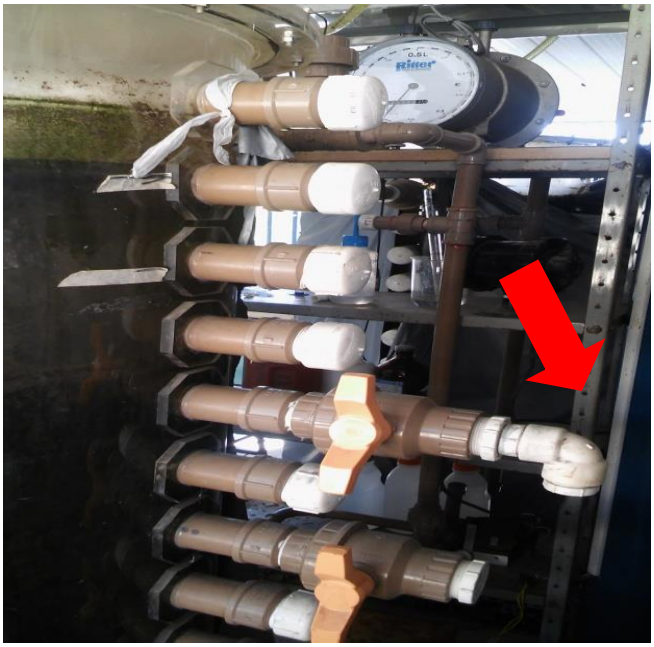


Figura 4.7. Fotografia do ponto de coleta/descarte do sobrenadante nos biodigestores anaeróbios em escala piloto (CESA/UFRJ). Fone: A autora, 2016.

Os dois biodigestores, Digestor 1 (D1) e Digestor 2 (D2) foram operados com tempos de detenção hidráulica (TDH) de 30 e 15 d, respectivamente. Uma bomba de recirculação garantia que, a cada 8 horas, todo o volume do digestor fosse recirculado, como sugere a literatura (JORDÃO e PESSÔA, 2014).

A alimentação dos biodigestores foi feita de modo semi-contínuo, duas vezes por semana. Um determinado volume de lodo secundário (40L) era descartado e reposto, de modo que o tempo de detenção hidráulica (TDH) pré-determinado fosse mantido. Um desenho esquemático de todo o procedimento de alimentação e descarte de lodo nos digestores é mostrado na Figura 3.8. Além das alimentações e retiradas semi-contínuas, a cada seis meses era realizado um descarte de lodo do fundo dos digestores (lodo digerido) e esse mesmo volume era reposto com lodo bruto, a fim de manter a eficiência do processo, conforme recomendado na literatura (JORDÃO e PESSÔA, 2014).

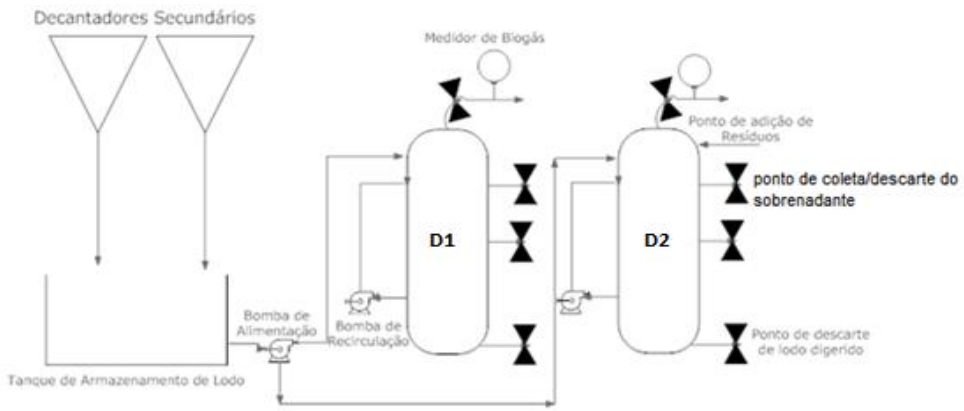


Figura 3.8. Desenho esquemático do sistema experimental dos biodigestores. Fonte: A autora, 2016.

3.5.2 Operação dos biodigestores com mistura ternária (lodo: RA:GB)

Após o período de operação dos biodigestores com alimentação de lodo secundário em diferentes TDH, a mistura ternária (lodo:RA:GB = 89,6:10,0:0,4 %), indicada no planejamento experimental fatorial 3^2 como a melhor condição, foi empregada na alimentação do Digestor 2 (D2). Enquanto o Digestor D1 continuou recebendo somente lodo na alimentação. Nesta condição, os dois digestores operaram por mais 60 - 64 dias com TDH de 30 d.

Assim como nos biodigestores semi-contínuos em escala de bancada (item 3.4), o resíduo alimentar foi triturado com água na proporção de 1:3 (RA:água) para que a umidade da mistura fosse igual à do lodo. O GB foi diluído dez vezes para melhor homogeneização. Na Figura 3.9 é mostrado o ponto onde eram adicionados os resíduos (RA e GB), definido como “ponto de adição de resíduos”.

A operação dos biodigestores semi-contínuos em escala de bancada e piloto foi exatamente a mesma, exceto pelo controle de temperatura, que na escala piloto era a temperatura ambiente. Devido à instabilidade no sistema, provocado pela adição de RA e GB, foi necessária a adição de bicarbonato de sódio para correção do pH no Digestor D2 até que o sistema estabilizasse novamente. A adição de bicarbonato foi iniciada assim que observada uma queda brusca de pH no sistema.

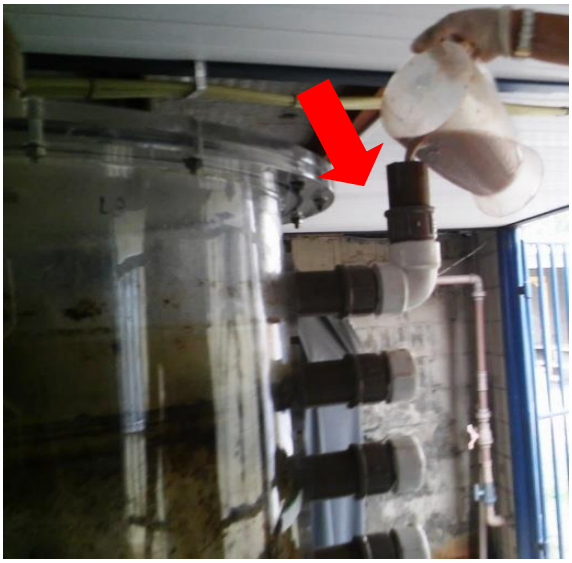


Figura 5.9. Fotografia do ponto de adição de resíduos (RA e GB) no Digestor D2 em escala piloto (CESA/UFRJ). Fonte: A autora, 2016.

3.5.3 Monitoramento dos biodigestores em escala piloto

Os parâmetros de monitoramento dos biodigestores em escala piloto foram: volume e composição de biogás, sólidos suspensos totais (fixos e voláteis), pH, temperatura e alcalinidade. Na Tabela 3.8 é apresentada a frequência com que foram realizadas as análises de monitoramento dos digestores.

Tabela 3.8. Frequência de análises de monitoramento dos biodigestores em escala piloto.

Análise	Frequência
pH	semanal
Sólidos	2x na semana
Alcalinidade	semanal
Produção de biogás	diária
Composição do biogás	semanal
Temperatura	Diária

O volume de biogás foi mensurado através de medidores de volume de biogás da marca Ritter TG 0,5/1, com vazão máxima de 1 L/h, acompanhados de um software (RIGAMO) que registra o volume de biogás medido a cada 30 min (Figura 3.10). A composição do biogás foi mensurada em equipamento portátil (GEM 2000 da marca LANDTEC). Este medidor possui uma bomba interna que retira amostras de gases com

uma vazão mínima de 10^{-3} L/s, através de uma mangueira de 50 cm que é posicionada na válvula específica de saída de gases do digestor. O registro de biogás é fechado por aproximadamente 30 min, até que se acumule uma quantidade de biogás suficiente para a leitura. Então, o aparelho é conectado à mangueira e realizada a leitura por cerca de 1 min ou até que as percentagens de CH_4 e CO_2 estabilizem, sendo este procedimento feito em triplicata. Para fins de comparação, amostras de biogás também foram coletadas em *bags* e quantificadas por cromatografia em fase gasosa, como já citato anteriormente nos ensaios em escala de bancada, verificando-se que a composição do biogás era praticamente a mesma com ambos os métodos. O pH e a temperatura foram monitorados por controladores automatizados da marca ETATRONDS (eControl) (Figura 3.11), sendo os dados armazenados a cada 30 min em um cartão SD acoplado ao sistema.

Figura 3.10. Fotografia do medidor e software de registro do volume de biogás dos biodigestores piloto do CESA-UFRJ. Fonte: A autora, 2016.

Figura 3.11. Fotografia dos medidores de pH/temperatura e composição do biogás nos biodigestores piloto do CESA-UFRJ. Fonte: A autora, 2016.

3.5.4 Parâmetros operacionais dos biodigestores

Os parâmetros operacionais comumente utilizados para conduzir e monitorar o processo de digestão anaeróbia são descritos a seguir.

Tempo de detenção hidráulica (TDH) **-** descreve a razão entre volume útil do reator e a vazão de entrada (substrato afluente).

$$TDH = \frac{V}{Q} \qquad (3.1)$$

TDH = tempo de detenção hidráulica (dias)
V = volume útil do reator (m^3)
Q = vazão (m^3/dia)

Carga orgânica volumétrica (COV) - descreve a quantidade de substrato introduzido por volume de reator em determinado tempo. A medida do substrato pode ser dada pela DQO, ST ou STV.

$$COV = \frac{Q.S}{V} \qquad (3.2)$$

COV = carga orgânica volumétrica (kg substrato/m^3.dia)
Q = vazão afluente de substrato (m^3/dia)
S = concentração do substrato no afluente (kg/m^3)
V = volume útil do reator (m^3)

Produção volumétrica de biogás (PVB) - descreve a razão entre o biogás produzido, por unidade de volume de reator, em um determinado tempo.

$$PVB = \frac{Qbiogás}{V} \qquad (3.3)$$

PVB = produção volumétrica de biogás (m^3biogás/m^3 reator.dia)
Qbiogás = vazão de biogás (m^3/dia)
V = volume útil do reator (m^3)

Produção específica de metano (PEM) - descreve a razão entre o volume de metano produzido e a massa aplicada/consumida de sólidos voláteis do substrato em questão.

$$PEM = \frac{\text{Vmetano}}{\text{Csub} * \text{Vreator}} \qquad (3.4)$$

PEM = produção específica de metano (mL CH_4/g $STV_{aplicados}$)
Vmetano= volume de metano (mL)
Vreator = volume útil do reator (mL)
Csub = concentração de sólidos voláteis no substrato (g/mL)

3.6 MÉTODOS ANALÍTICOS

Na Tabela 3.9 é apresentado um resumo dos métodos analíticos empregados no monitoramento dos experimentos realizados. No Anexo A é apresentada a descrição dos métodos.

Tabela 3.9. Parâmetros e métodos analíticos empregados no monitoramento dos experimentos.

Parâmetros	Método	Referência
pH	Potenciométrico	--
ST, SST (fixos e voláteis)	Gravimétrico	APHA (2005)
Alcalinidade total	Potenciométrico	Ripley et al. (1986)
AVT	Titulométrico	DiLallo e Albertson (1961)
Composição de biogás-	Cromatografia em fase gasosa	Método – LTA
Glicerol	Colorimétrico	Bondiolli e Bella (2005)
Metanol	Cromatografia em fase gasosa	ABNT (2012), García (2016)
Carbono total em glicerol	Organic Carbon Analyzer	Shimadzu (APHA, 2005)
Carbono total em lodo e RA	Analisador elementar	TRUSPEC micro, LECO
Nitrogênio total em lodo e RA	Analisador elementar	TRUSPEC micro, LECO
Fósforo total	Vanadato-molibdato	APHA (2005)
DQO	Colorimétrico de refluxo fechado	APHA (2005)
Cloretos	Argentométrico	APHA (2005)
Carboidratos	Colorimétrico	Dubois et al. (1956)
Proteínas	Colorimétrico	Lowry et al. (1951)
O&G	Extração em Soxhlet	APHA (2005)
Umidade	Infravermelho	IV 2000, Gehaka

Neste item será apresentada somente uma modificação do procedimento de quantificação de sólidos suspensos voláteis. Tal modificação se fez necessária devido à observação de que durante os experimentos de codigestão de lodo com glicerol verificou-se uma interferência do glicerol nas análises de sólidos suspensos voláteis. O glicerol era adsorvido pelo lodo e, consequentemente, os valores obtidos eram maiores do que o esperado. Sendo assim, uma sequência de pré-lavagens foi acrescentada à análise de sólidos, tanto nas amostras iniciais quanto nas finais dos experimentos.

A Tabela 3.10 apresenta os valores de SSV e glicerol obtidos antes e após três lavagens sucessivas de amostras iniciais e finais do ensaio de codigestão de lodo e glicerol para percentagens abaixo de 1% de glicerol adicionado ao lodo. Um volume de 10 mL das amostras era centrifugado a 3500 rpm por 10 min, em centrífuga da marca QUIMIS. Após a centrifugação, o sobrenadante era descartado e os sólidos depositados ressuspensos em outros 10 mL de água destilada. O procedimento de centrifugação, descarte do sobrenadante e ressuspensão foi repetido por mais duas vezes, totalizando três lavagens sucessivas.

Este procedimento garantiu que praticamente todo o glicerol fosse retirado do lodo, conforme indicam as baixas concentrações de glicerol detectadas nos sobrenadantes, eliminando assim a interferência na análise de SSV. Na Tabela 3.10 verifica-se que o glicerol contribuía com concentrações de até 11,7% na análise de SSV do lodo, sendo o procedimento de lavagem adotado na análise de SSV em todos os ensaios de codigestão de lodo com glicerol.

Tabela 3.10. Valores de SSV e glicerol antes e após lavagens sucessivas.

	Sem lavagem		Após 1ª lavagem		Após 2ª lavagem		Após 3ª lavagem		Redução da conc. SSV (%) [e]
% Glicerol – amostras iniciais	SSV[a] (mg/L)	Glicerol[c] (mg/L)	SSV[b] (mg/L)	Glicerol[d] (mg/L)	SSV[b] (mg/L)	Glicerol[d] (mg/L)	SSV[b] (mg/L)	Glicerol[d] (mg/L)	
0,0	8370	--	8350	--	8330	--	8320	--	0,6
0,3	8226	3960	8120	427	8050	57	8010	22	2,6
0,5	8060	4940	7990	136	7890	35	7880	9	2,2
0,7	8570	6820	8210	1505	8130	123	8030	31	6,3
% Glicerol – amostras finais									
0,0	5685	--	5750	--	5680	--	5655	--	0,5
0,3	6500	1408	6400	22	6330	0	6300	0	3,1
0,5	7195	460	6549	20	6450	0	6350	0	11,7
0,7	7300	915	6980	35	6890	0	6790	0	7,0

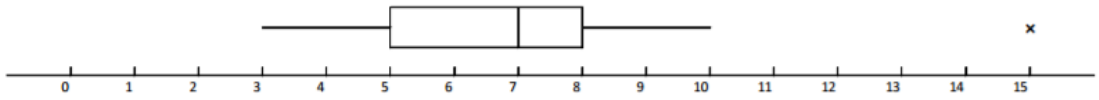
[a]conc. no lodo antes da lavagem; [b]conc. no lodo após cada lavagem; [c]conc. na fase aquosa do lodo antes da lavagem; [d]conc. no sobrenadante após centrifugação em cada lavagem; [e] Redução = (SSV sem lavagem – SSV após 3ª lavagem)*100/SSV sem lavagem.

A fim de interpretar melhor os dados obtidos, em alguns experimentos foram utilizados os gráficos de Box plot, com o objetivo de verificar a discrepância nos dados. O Box plot (também chamado de box e whisker plot) é um método alternativo ao histograma e ao ramo-e-folha para representar os dados. O Box plot fornece informação sobre as seguintes características do conjunto de dados: localização, dispersão, assimetria, comprimento da cauda e outliers (medidas discrepantes) (TRIOLA, 2008).

O boxplot é um gráfico construído com base no resumo de cinco números ou mais, constituído por: valor mínimo, primeiro quartil (Q1/4 - valor dos 25% da amostra ordenada = 25º percentil), mediana (segundo quartil Q2/4 - valor dos 50% da amostra ordenada = 50º percentil), terceiro quartil (Q3/4 - valor dos 75% da amostra ordenada = 75ºpercentil), valor máximo. O gráfico é formado por uma caixa construída paralelamente ao eixo da escala dos dados (pode ser horizontal ou vertical). Essa caixa vai desde o primeiro quartil até o terceiro quartil e nela traça-se uma linha na posição da mediana. Essa caixa, que descreve os 50% centrais da distribuição, é comum a todas as variantes do Box plot. Pode-se acrescentar também uma linha, paralela à linha da mediana, para indicar a média.

Na variante que usa efetivamente o resumo dos cinco números, continua-se a construção do Box plot traçando-se uma linha paralela à escala que vai de cada extremidade da caixa ao correspondente valor extremo dos dados. É de praxe traçarem-se essas linhas pelo meio da caixa.

Valores atípicos, que são valores muito afastados da grande maioria dos dados, são tratado de forma especial. Supondo-se que, no exemplo abaixo, todas as observações sejam menores ou iguais a 10 e apenas uma observação seja igual a 15. Então, 15 é um valor atípico. No exemplo abaixo, Q1 = 5; Q2 = 7; Q3 = 8; o mínimo é 3 e o máximo é 15; e o valor atípico é 15.



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DE LODOS DE ESGOTO

Nesse tópico são apresentados e discutidos os resultados da caracterização físico-química e do potencial de produção de metano dos lodos de esgoto descritos no item 3.1.1 do capítulo de Materiais e Métodos.

4.1.1 Caracterização físico-química

Nas Tabelas 4.1 e 4.2 encontra-se a caracterização dos lodos ETE-RJ e CESA-UFRJ, respectivamente, empregados nos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia.

Tabela 4.1. Características de diferentes lotes de lodo secundário ETE-RJ.

Nº do Lote	Umidade (%)	ST (mg/L)	STF (mg/L)	STV (mg/L)	STV/ST
1	96,3	25579	9789	15790	0,617
2	97,8	19689	7900	11790	0,599
3	96,2	10805	4135	6670	0,617
4	96,5	14110	5290	8820	0,625
média±DP	96,7±0,7	17546±6490	6779±2551	10768±3952	0,61±0,01

ST = sólidos totais, STF = sólidos totais fixos, STV = sólidos totais voláteis.

Tabela 4.2. Características de diferentes lotes de lodo CESA-UFRJ.

Nº do Lote	Umidade (%)	ST (mg/L)	STF (mg/L)	STV (mg/L)	STV/ST
1	90,1	3006	1480	1526	0,508
2	92,3	1846	926	920	0,498
Média±DP	91,2±1,6	2426±820	1203±392	1223±429	0,50±0,01

ST = sólidos totais, STF = sólidos totais fixos, STV = sólidos totais voláteis.

Ambos os lodos apresentaram variação da concentração de sólidos entre os lotes coletados, possivelmente devido a variações na operação da estação de uma coleta para outra. A relação STV/ST foi em média de 0,61 e 0,50 para o lodo ETE-RJ e CESA-UFRJ, respectivamente. Em geral, lodos de ETE (primário e secundário) apresentam valor médio da relação STV/ST de 0,65 (METCALF e EDDY, 1991).

Nota-se que o lodo da Estação CESA-UFRJ apresentava concentrações de ST bem menores devido à baixa disponibilidade de substrato, que impõe limitada concentração de sólidos no reator biológico aeróbio e, por conseguinte, de lodo de excesso. Por se tratar de um esgoto atípico, o esgoto do *campus* universitário apresentava valores médios de DQO e DBO de 216 mg/L e 161 mg/L, respectivamente (FONSECA, 2016; Tabela 4.3). Esses valores são bem diferentes dos valores usualmente encontrados em um esgoto típico, que tem valores médios de DQO e DBO de 400 mg/L e 200 mg/L, respectivamente (JORDÃO e PESSÔA, 2014).

Tabela 4.3. Características do esgoto afluente ao CESA-UFRJ.

Estatística	pH	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	DQO/DBO
Média	7,7	*216	*161	*1,7
DP	0,2	103	83	0,5
Valor Mínimo	7,3	83	69	1,4
Valor Máximo	8,1	567	397	3,2

* valores médios medidos durante o ano de 2015. Fonte: adaptado de FONSECA (2016).

Em relação às concentrações de carbono e nitrogênio, quantificadas apenas no lote 1 de cada lodo, o lodo CESA-UFRJ apresentou 36,2% C e 3,8% N (em g/100g de massa seca), resultando em uma relação C:N de 9,5. Enquanto o lodo da ETE-RJ apresentou 35,8% C e 5,4% N (em g/100g de massa seca), e relação C:N de 6,6. Ambos apresentaram relação C:N abaixo da faixa adequada para a digestão anaeróbia, entre 10 e 30 (WEILAND, 2001); no entanto, o lodo CESA-UFRJ apresentou relação mais próxima do recomendado.

A relação C:N do lodo CESA-UFRJ é maior do que a apresentada para o lodo da ETE-RJ. Entretanto, na literatura, vários valores da relação C:N têm sido reportados, tanto menores quanto maiores que no presente trabalho: 4 (MORETTI et al., 2015), 10 (SILVESTRE et al., 2015), de 6 a 9 (IACOVIDOU, OHANDJA e VOULVOULIS, 2012) e 5,4 (SIDDIQUI, HORAN e KOFI, 2011), indicando uma menor concentração de nitrogênio em relação ao carbono neste tipo de lodo.

Segundo MATA-ALVAREZ et al. (2014), lodos de ETE são caracterizados por uma relação C/N relativamente baixa e elevada capacidade tampão. Portanto, combinam bem com substratos contendo grandes quantidades de matéria orgânica facilmente biodegradável e baixos valores de alcalinidade.

4.1.2 Potencial de produção de metano de lodos de diferentes origens

Neste tópico serão apresentados os resultados de ensaios de biodegradabilidade anaeróbia de solução sintética à base de sacarose realizado com diferentes tipos de lodo. Esse teste teve como objetivo a seleção do lodo a ser empregado no trabalho e também para se ter uma ideia do potencial de produção de metano do lodo selecionado em comparação com outros tipos de lodos. Os experimentos estão detalhados no item 3.1.2 do capítulo de Materiais e Métodos. Na Tabela 4.4 são apresentados valores médios obtidos no experimento realizado.

O menor valor da PEM (73,3 mL CH_4/g DQOr) do lodo CESA-UFRJ deve-se às características do esgoto bruto afluente às instalações do CESA-UFRJ e, por conseguinte, às características do próprio lodo. A limitada disponibilidade de matéria orgânica para o processo biológico de tratamento do esgoto (lodos ativados aeração prolongada) exerceu influência sobre a concentração e composição do lodo formado. A baixa concentração de STV do lodo CESA-UFRJ, que variou entre 0,92 e 1,5 g/L, se destaca ao ser comparada à concentração de STV do lodo ETE-RJ, que variou entre 6,7 e 15,8 g/L. A concentração de STV deste último pode resultar em maior PEM, pois significa maior quantidade de matéria orgânica disponível para ser convertida a metano. Silvestre et al. (2011), por exemplo, obteve 237 mL CH_4/g DQOr, com lodo contendo 12,3 g/L de STV.

Tabela 4.4. Valores de pH, DQO e PEM para diferentes tipos de lodos testados

Tipo de Lodo	pH final	DQO final[a] (mg/L)	Remoção DQO[a] (%)	Volume de biogás [a,b] (mL)	CH_4 (%)[b,c]	PEM[b,c]
ETE-RJ	6,5±1,0	540±3	78,4±9,7	29,25±1,0	92,2±4,0	144,6±51,5
ETDI	7,0±0,2	212±27	91,5±2,0	57,0±9,9	96,8±6,5	241,4±57,9
CESA-UFRJ	7,0±0,3	956±69	61,8±6,9	11,67±1,7	70,0±5,0	73,3±32,8
CESA-DA	6,6±0,4	826±65	67,0±7,0	15,33±2,0	75,9±15,0	88,8±30,7

[a] média ± desvio-padrão de 4 réplicas. [b] 8 dias. [c] medido a 30ºC/1 atm. pH inicial = 7,5, DQO inicial = 2500 mg/L. PEM = produção específica de metano (mLCH_4/g DQOr).

Na Figura 4.1, que apresenta o volume acumulado de biogás obtido com os diferentes lodos, nota-se que o volume final de biogás para o lodo ETDI, em comparação com os lodos ETE-RJ e CESA-RJ/CESA-DA, é bem maior. Como já citado anteriormente, provavelmente porque o lodo ETDI apresentava maior concentração de STV (22 g/L).

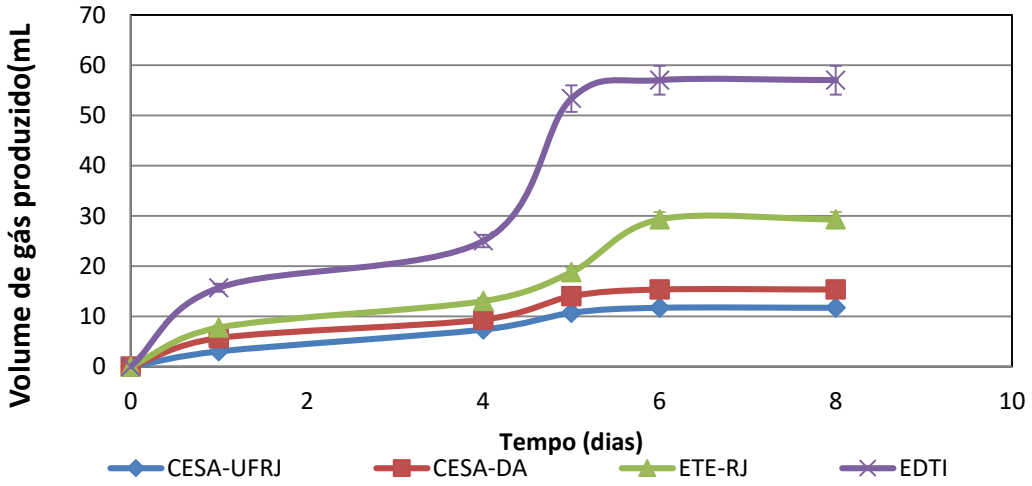


Figura 4.1. Volume de biogás acumulado (30ºC) com diferentes tipos de lodo em meio sintético.

Considerando os valores de PEM obtidos para os lodos ETE-RJ e ETDI, pode-se afirmar que o último apresentou maior atividade metanogênica. Apesar desta diferença, optou-se pela utilização do lodo de esgoto da ETE-RJ, pois este, assim como o lodo CESA-UFRJ, também é um lodo secundário. O lodo de esgoto do CESA-UFRJ, apesar do baixo valor de PEM, também foi utilizado junto com o lodo da ETE-RJ em alguns ensaios em escala de bancada, já que esse foi a única fonte disponível para o trabalho em escala piloto. Entretanto, a maioria dos ensaios em bancada foi realizada com lodo ETE-RJ, por este ter apresentado uma maior PEM e características mais próximas de um lodo típico de ETE.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUO ALIMENTAR E GLICEROL BRUTO

Nesse tópico são apresentados e discutidos os resultados da caracterização dos cossubstratos descritos nos itens 3.2.1 e 3.2.2 do capítulo Materiais e Métodos.

4.2.1 Resíduo alimentar (RA)

Na Tabela 4.5 é apresentada a composição de uma coleta do resíduo alimentar utilizado. Verifica-se que o resíduo apresentava umidade elevada (73,2%), porém dentro da faixa de 60,4 a 82,0 % reportada por outros autores (MORIN et al., 2003; GARCÍA et al., 2005; ZHANG et al., 2007; NEVES et al., 2008; CABBAI et al., 2013).

O pH ácido (5,2) também está de acordo com o reportado por Silva et al. (2013) que, para resíduos alimentares, relatam valores de pH na faixa entre 4 e 6, de acordo com a composição dos resíduos.

A relação STV/ST para o RA foi de 0,94, valor próximo ao encontrado por Gou et al. (2014), que foi de 0,9, e indicativa de um elevado conteúdo de matéria orgânica.

A concentração de fósforo era muito baixa, em relação ao carbono (C:P de 17200), indicando forte deficiência de fósforo para a digestão anaeróbia. Já a concentração de nitrogênio era maior que a necessária, em relação ao carbono (C:N de 6,45), para a digestão anaeróbia, considerando que o valor da relação C:N recomendada na literatura está entre 10 e 30 para uma boa digestão anaeróbia (WEILAND, 2001). Valores da relação C:N abaixo de

6 indicam baixa disponibilidade de carbono combinada com altas concentrações de amônia, o que pode causar toxicidade aos microrganismos anaeróbios (KAYHANIAR e HARDY, 1994).

Tabela 4.5. Características do resíduo alimentar.

Parâmetro	Valor
pH	5,2
Umidade (%)	73,2
Carbono (mg/g)[a]	516,0
Nitrogênio (mg/g)[a]	80,0
Fósforo (mg/g)[a]	0,03
Carboidratos (mg/g)[a]	83,3
Proteínas (mg/g)[a]	97,7
Óleos e graxas (mg/g)[a]	260,4
Sólidos Totais (mg/g)[b]	267,68
Sólidos Fixos (mg/g)[b]	16,31
Sólidos Voláteis (mg/g)[b]	251,37

[a] g/100 g base seca; [b] mg/g peso úmido.

Fazendo uma análise paralela à de Moretti et al. (2015), sobre o efeito da adição de matéria orgânica com diferentes relações C:N ao solo, pode-se estimar que a adição de materiais orgânicos com baixa relação C:N aos lodos, tende a mineralizar o nitrogênio e imobilizar o carbono do lodo. Como haverá um déficit de carbono para a decomposição e assimilação pelos microrganismos decompositores, ocorrerá um maior consumo da matéria orgânica do lodo, conforme estabelecido por FONTAINE et al. (2003) *apud* MORETTI et al. (2015), o que seria desejável na codigestão de lodo com RA.

Apesar de existir uma faixa ótima para a relação C:N, estudos demonstram que, dependendo do tipo e características do substrato utilizado na codigestão, essa relação pode mudar. No caso da codigestão de lodo e diferentes resíduos orgânicos provenientes de restaurantes, cantinas, quitandas, supermercados, residências e padaria, a maior produção de metano foi para resíduos de restaurantes com uma C:N de 15,1 (CABBAI et al., 2013).

A composição química do RA mostrou quantidades três vezes maiores de óleos e graxas que proteínas e carboidratos, que apresentaram quantidades similares. Em geral, resíduos alimentares provenientes de restaurantes apresentam 64,0% e 21,3% de carboidratos e proteínas, respectivamente (YANG et al., 2011). Para o resíduo alimentar em questão, a porcentagem de carboidratos difere do geral, o que pode ser explicado pela variação dos componentes do resíduo alimentar coletado.

Segundo Bellitz et al. (2009), a quantidade de proteínas e carboidratos nos resíduos alimentares é função do tipo de componente presente nesse resíduo, tais como carne, peixe, ovos, vegetais, etc. Cabbai et al. (2013), por exemplo, encontraram 47,5% e 30,5% de carboidratos e proteínas, respectivamente, para resíduos de restaurantes. Já Qiao et al. (2011) reportaram 12,9% e 15,2% de carboidratos e proteínas, para resíduos de frutas e vegetais. E por fim Kiran et al. (2014), na caracterização de resíduos alimentares, encontraram percentuais de 35,5 a 69,0% e 6,9% a 24,1% para carboidratos e proteínas, respectivamente.

4.2.2 Glicerol bruto (GB)

A Tabela 4.6 aponta as principais características das duas amostras de glicerol bruto utilizadas neste trabalho.

Tabela 4.6. Características do glicerol bruto

Tipo de Glicerol	Umidade (%)	DQO (g/L)	Carbono Total (g/L)/(%)	Glicerol (g/L)	Salinidade (g Cl^-/L)	Metanol (mg/L)
GB1	8	1119	411 / 32,8	93,2	37,1	19
GB2	6	1230	402 / 32,5	103,3	36,6	39

Os altos valores de DQO (1119 e 1230 g/L) de GB1 e GB2 encontravam-se dentro da faixa esperada para glicerol bruto, que varia entre 925 e 1600 g/L (MA et al., 2008; LÓPEZ et al., 2009; HUTNAN et al., 2009; VIANA et al., 2012).

Altas concentrações de sais, 37,1 e 36,6 g Cl^-/L, tanto para GB1 quanto para GB2, deve-se à utilização de HCl na neutralização da reação de esterificação, já que ambos foram produzidos via catálise básica (com NaOH). Segundo Carmona et al. (2009) e Viana et al. (2012), o glicerol bruto derivado da produção de biodiesel pode conter de 34 a 46 g Cl^-/L. Os valores da concentração de cloretos de GB1 e GB2 estão de acordo com a literatura, sendo necessário, portanto, um pré-tratamento para remoção da salinidade, já que em concentrações entre 4 e 9 g Cl^-/L há forte inibição da metanogênese (ITO et al., 2005).

A baixa concentração de metanol em GB1 e GB2, 19 e 39 mg/L, respectivamente, indica que há uma boa recuperação desse solvente no processo de produção de biodiesel. O metanol é bem mais utilizado que o etanol na maioria das reações de transesterificação para produção de biodiesel, sendo a recuperação de ambos necessária para tornar a produção economicamente viável (ROBRA, 2006). Os baixos valores de metanol verificados no glicerol bruto são benéficos para a digestão anaeróbia. Bedor (2015), por exemplo, verificou uma boa produção de metano e remoção de DQO em ensaios de biodegradabilidade anaeróbia de efluente contendo concentrações de metanol de até 4.000 mg/L.

A porcentagem de glicerol no glicerol bruto varia entre 30,0 e 95,0% (NGHIEM et al. 2014), estando os valores de 74,0% e 82,0% encontrados para GB1 e GB2, respectivamente, de acordo com o esperado para glicerol bruto. Nghiem et al. (2014) e Athanasoulia et al. (2013) encontraram 80,0% e 50,6%, respectivamente, de glicerol no glicerol bruto.

Em relação aos resultados analíticos para o nível de carbono nas amostras de glicerol, foram encontrados valores de 32,8 e 32,5 %, para GB1 e GB2, respectivamente. Esses valores são maiores que os obtidos por Thompson e He (2006), que reportaram valores de 26% de carbono no glicerol bruto.

4.3 CODIGESTÃO DE LODO DE ESGOTO E RESÍDUO ALIMENTAR

Nesse item serão apresentados dois ensaios da codigestão de lodo e RA, ensaio RA1 e ensaio RA2, sendo o primeiro com altas porcentagens de RA e o segundo com baixas porcentagens de RA adicionado ao lodo. Os ensaios seguem o procedimento descrito nos itens 3.3 e 3.3.1 já apresentados no capítulo de Materiais e Métodos.

4.3.1 Efeito da adição de 20 a 80% de RA ao lodo (Ensaio RA1)

A Tabela 4.7 apresenta os resultados dos principais parâmetros avaliados para os dois lodos (ETE-RJ e CESA-UFRJ) no ensaio RA1, em que se verificou o efeito da adição de 20 a 80% (v/v) de RA ao lodo. Vale lembrar que os lodos utilizados neste ensaio são referentes ao lote 1 dos lodos ETE-RJ e CESA-UFRJ.

Nota-se que houve uma acentuada queda do pH (de 2 a 3,7 unidades) nos experimentos com lodo ETE-RJ, tanto maior quanto o percentual de RA na mistura. Esta queda de pH provavelmente ocorreu devido a uma elevada produção de ácidos voláteis a partir de matéria orgânica mais facilmente assimilável pelos microrganismos no RA, associada a um baixo tamponamento da mistura.

O aumento da produção específica de biogás (PEB) com a porcentagem de RA adicionada provavelmente se deu em função de gases produzidos (CO_2 e H_2) na fase acidogênica, já que os microrganismos metanogênicos sofrem inibição em valores de pH menores que 6,3 (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994).

Nos experimentos com lodo CESA-UFRJ, a queda de pH também ocorreu. No entanto, foi menor (de 0,5 a 2,9 unidades) que a verificada com o lodo ETE-RJ (Figura 4.2a). Este resultado pode ser atribuído a uma maior capacidade de tamponamento da mistura de RA e lodo CESA-UFRJ e também a uma maior velocidade de decomposição do lodo em função da adição de RA com menor relação C:N (6,45) que o lodo (9,5), conforme explicado anteriormente (de acordo com MORETTI et al., 2015), o que não aconteceu com o lodo ETE-RJ, cuja relação C:N (6,6) é praticamente a mesma do RA (6,5).

Tabela 4.7. Resumo dos principais parâmetros analisados ao final b dos experimentos de codigestão de lodo com resíduo alimentar (Ensaio RA1).

Tipo de lodo	Mistura lodo:RA (%)	COV (g STVapl /L.d)	pH inicial	pH[a,b] final	STV inicial (mg/L)	STV Final[a,b] (mg/L)	Remoção[a,b] STV (%)	Vol.[a,b,c] biogás (mL)	PEB[a,c] (mL/g STVapl)	PEB[a,c] (mL/g STVr)
ETE-RJ	100:00	1,6	7,2	6,7±0,5	11233	6683±150	40,5±2,8	5,0±0	4,9±0,5	12,2±1,5
	80:20	3,3	7,2	5,1±0,4	23152	17237±580	25,5±2,8	4,0±0	6,8±1	26,7±3,5
	60:40	5,2	7,0	5,0±0,2	36123	25555±755	29,3±2,5	6,8±2,0	11,8±2	40,4±2,3
	40:60	7,2	7,0	4,7±0,6	50560	40521±875	19,9±1,5	21,4±9,5	17,6±2	88,8±5,8
	20:80	11,4	7,0	3,3±0,8	80320	60238±454	25,0±4,5	26,4±6,1	11,7±3	46,8±4,5
CESA-UFRJ	100:00	0,16	7,0	7,0±0,5	1526	1096±50	28,2±1,8	4±0	29,1±0,5	103,4±11,2
	80:20	0,36	7,0	6,5±1,0	3070	2500±89	18,6±1,5	4±0	54,8±1,5	278,8±25,8
	60:40	0,64	7,2	5,0±0,5	5833	4500±103	22,9±0,5	14,2±5	62,9±2,5	323,6±50,4
	40:60	1,04	7,0	4,1±0,3	8830	7309±35	17,2±0,7	70,0±26	97,3±3,0	564,9±80,7
	20:80	1,31	7,0	4,6±0,2	10977	9200±230	16,2±1,7	78,7±6,3	83,0±1,8	438,7±25,8

[a]média ± desvio-padrão de 5 réplicas; [b] aos 7 dias de ensaio; [c] medido a 30ºC/1 atm.

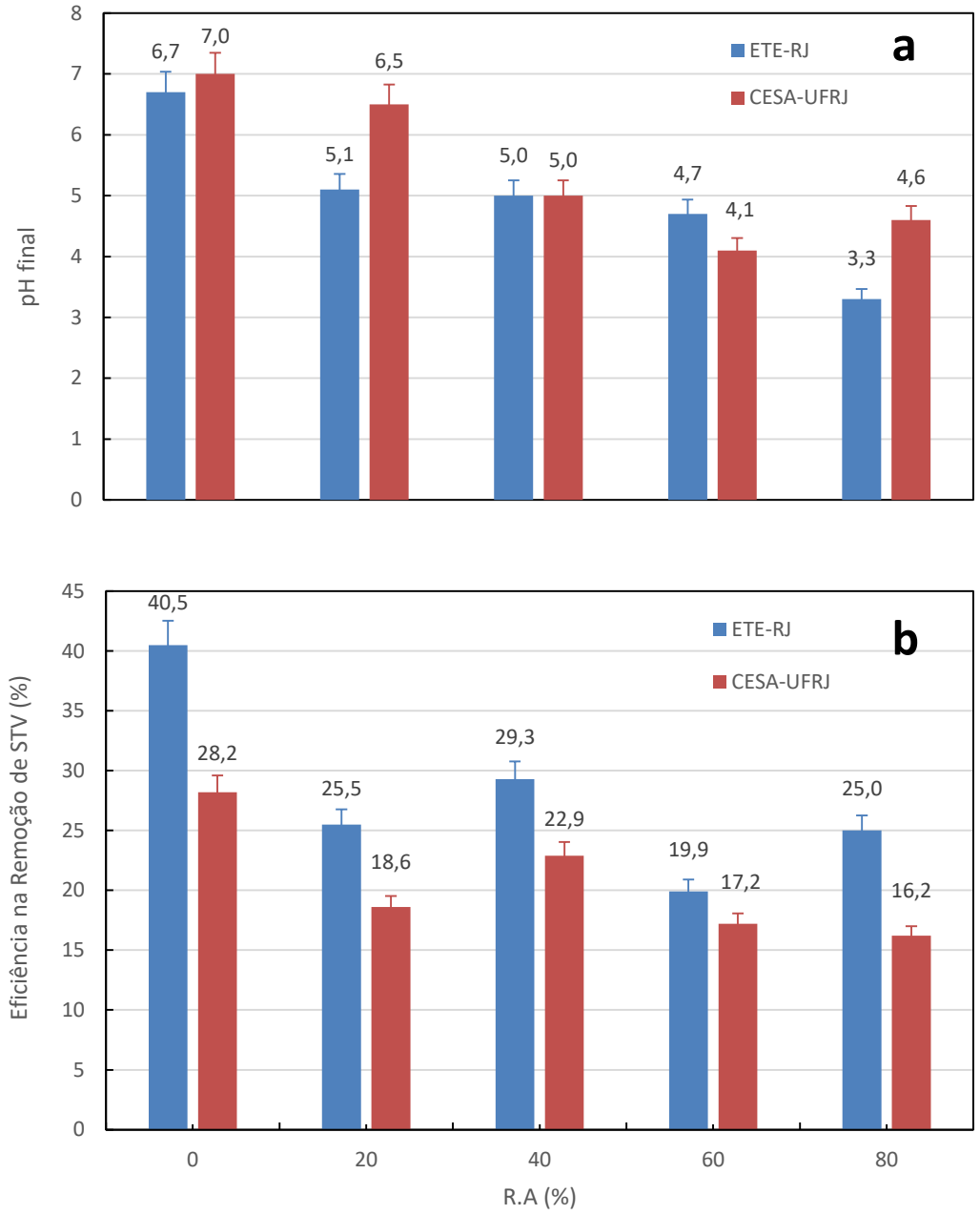


Figura 4.2. pH final (a) e redução de STV (b) para diferentes misturas de lodos secundários e RA.

A queda do pH em todas as diferentes misturas de lodo e RA, para ambos os lodos, também influenciou na estabilização do processo, verificando-se ao final do ensaio uma redução de STV de praticamente metade da obtida no controle (Figura 4.2b). O lodo CESA-UFRJ apresentou menores reduções de STV, em todas as proporções de RA, em

comparação ao lodo ETE-RJ. Gou et al. (2014), avaliando a codigestão de lodo secundário com resíduo alimentar, também verificou uma queda do pH de 7,0 para 4,9 e uma redução de 43% na remoção de STV. Entretanto, vale lembrar que os autores notaram esse comportamento em reator contínuo, diminuindo o tempo de detenção hidráulica (TDH) e aumentando a adição de RA e, consequentemente, aumentando a carga orgânica volumétrica (COV) de 1 para 8 g STV/L.d.

Na Figura 4.3, nota-se que o perfil de produção de biogás foi similar para diferentes misturas de lodo e RA. A adição de RA ao lodo aumentou a produção de biogás a partir de 20% (v/v). No entanto, para percentuais de RA acima de 20%, apesar da produção inicial de biogás ser muito maior em relação ao controle, a acentuada queda de pH (chegando a 3,3 para a mistura lodo ETE-RJ:resíduo de 20:80), interrompeu o processo a partir do segundo dia.

O acúmulo de AVT e, consequentemente, a falta de tamponamento do sistema provocou a interrupção da produção de biogás. Esperava-se que, a partir daí, o volume de biogás permanecesse estável, no entanto verificou-se uma redução deste volume em quase todas as misturas. Esta redução de volume acumulado pode ser atribuída a perdas de biogás para o ambiente após interrupção da produção. Tal resultado confirmou a inviabilidade da adição de altas porcentagens de resíduo alimentar ao lodo sem um rigoroso monitoramento e controle do pH. Comportamento semelhante foi encontrado por Gou et al. (2014) e Sosnowski et al. (2008), que avaliaram a codigestão de lodo com 62% e 25% de RA, respectivamente.

Kim e Kang (2015), na codigestão ternária de lodo, resíduo alimentar e microalgas, verificaram que a adição de RA em altas porcentagens levava a uma inibição na produção de biogás e metano no 3º dia, semelhante ao acontecido neste estudo.

Apesar da elevada produção de biogás nos primeiros dias, a inibição do processo de digestão implica na redução da estabilização da mistura de lodo e RA, que permaneceu abaixo de 30% (Figura 4.2b), o que não é desejável. Portanto, no ensaio RA2, procurou-se melhorar o tamponamento da mistura a fim de prolongar a duração do processo e obter maiores níveis de redução de STV.

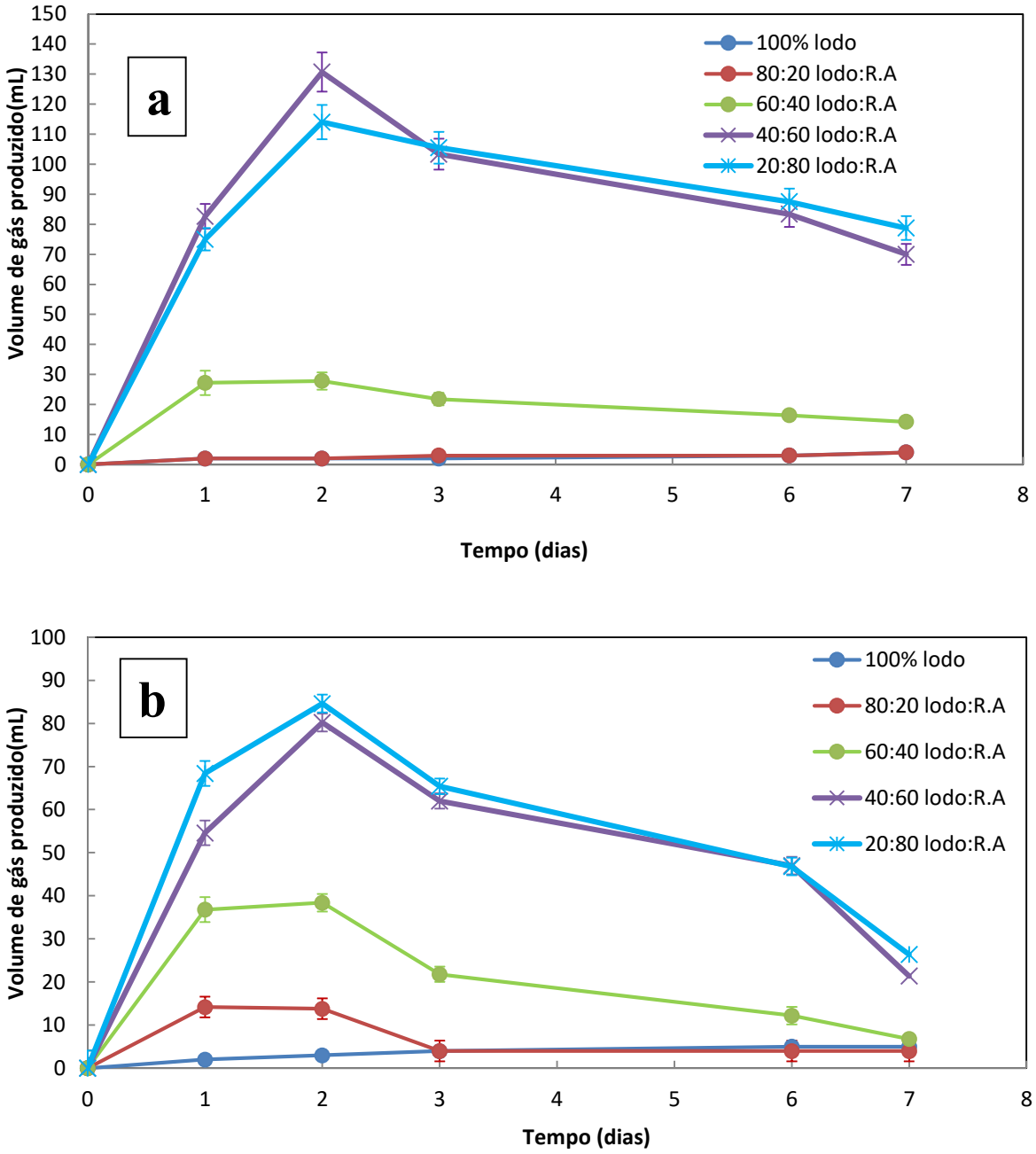


Figura 4.3. Volume de biogás (30oC) produzido em função do tempo para diferentes misturas de RA e lodo: a) Lodo ETE-RJ e b) Lodo CESA-UFRJ. Médias e desvio-padrão de 5 réplicas.

4.3.2 Efeito da adição de 10 a 25% de RA ao lodo (Ensaio RA2)

Devido à inviabilidade de adição de altas porcentagens de RA ao lodo, como comprovado no ensaio RA1, um segundo ensaio foi realizado com menores porcentagens de RA e maiores valores iniciais de pH. Neste ensaio foi utilizado o segundo lote dos lodos ETE-RJ e CESA-UFRJ.

Os resultados demonstraram que com a adição de menores porcentagens de RA ao lodo e uma maior alcalinidade inicial (maior adição de $NaHCO_3$), o pH se manteve na faixa adequada para metanogênese (7,2 – 7,6) nas misturas com os dois lodos. Em todas as condições testadas, a porcentagem de metano, bem como a de redução de STV e a produção específica de metano (PEM), foram maiores em relação ao controle, para ambos os lodos (Tabela 4.8).

Tabela 4.8. Principais parâmetros da codigestão de lodo com resíduo alimentar no Ensaio RA2.

Tipo de Lodo	Mistura Lodo:RA (%)	pH inicial	pH[a,b] final	STV inicial (mg/L)	STV Final[a,b] (mg/L)	Remoção STV[a,b] (%)	Vol. Biogás[a,b,c] (mL)	CH_4[b,c] (%)	PEM[a,b,c] mL/g STV_{aplic})
LODO ETE-RJ	100:0	7,5	6,8±0,3	13580	9880±911	27,2±5,8	52,5±9,2	61,9±2,5	26,6±5,2
	90:10	7,5	7,3±0,5	14857	11163±893	24,9±4,5	55,8±13,9	83,6±1,5	35,0±3,5
	85:15	7,5	7,4±0,2	14980	9393±563	37,3±3,9	168,0±17,1	83,1±1,8	103,6±10,5
	80:20	7,5	7,6±0,4	17270	7180±711	58,4±7,4	230,8±18,3	74,0±1,4	109,9±20,5
	75:25	7,5	7,5±0,5	17720	9266±738	47,7±4,2	258,8±4,8	71,2±1,7	115,5±18,5
LODO CESA-UFRJ	100:0	7,5	7,0±0,3	920	450±23	51,1±8,5	17,0±2,8	67,0±1,7	137,6±25,4
	90:10	7,5	7,3±0,5	3087	1013±71	67,2±4,8	67,3±1,5	76,1±1,6	184,2±17,4
	85:15	7,5	7,2±0,3	4087	1666±149	59,2±4,7	72,0±17,1	75,4±2,5	147,6±13,8
	80:20	7,5	7,3±0,4	5076	2143±151	57,8±7,4	101,8±18,3	75,4±3,7	167,9±24,1
	75:25	7,5	7,2±0,3	6770	3256±130	51,9±7,4	100,0±4,8	73,9±3,8	120,5±22,8

[a]média ± desvio-padrão de 4 réplicas. [b] 42 dias. [c] medido a 30ºC/1 atm. PEM = produção específica de metano ($mLCH_4$/g STVaplic).

Ao final dos ensaios, o pH se apresentava neutro, indicando boa capacidade de tamponamento com a adição de no máximo 25% de RA. A diferença de composição dos dois lodos pode ter influenciado nos resultados, assim como a diferença entre as relações C:N do RA e dos lodos. A maioria dos pesquisadores recomenda uma razão C:N entre 20 e 30 para uma boa digestão anaeróbia (LI et al., 2011). Entretanto, a relação C:N ideal para a codigestão varia muito com o tipo de substrato utilizado.

Wang et al. (2012), no estudo da codigestão com três substratos (esterco de galinha, resíduo de laticínios e palha de trigo), utilizando lodo apenas como inóculo, verificaram relações C:N entre 18 e 32 e concluíram que, até o limite de 30, quanto maior a relação C:N das misturas maior a PEM e melhor a estabilização do processo. O valor ótimo encontrado para a relação C:N foi 27,2.

Kim e Kang (2015), avaliando a codigestão de uma mistura de lodo de esgoto, microalgas e lixiviado de resíduo alimentar, encontraram uma relação C:N ótima de aproximadamente 7.

No presente trabalho, comparando os dois lodos, o lodo CESA-UFRJ apresentou melhores resultados em relação à PEM com 10% de RA, enquanto o lodo ETE-RJ poderia receber até 25% RA. Nestas condições, a adição de RA aos lodos CESA-UFRJ e ETE-RJ aumentou a PEM de 1,3 e 4,3 vezes em relação ao controle, sendo a redução de STV de 67,2% e 47,7%, com porcentagens de metano de 76,1 e 71,2%, respectivamente (Figura 4.4). Esses valores se aproximam do obtido por Kim et al. (2003), para a codigestão de lodo e 20% de RA, na qual obtiveram um aumento da PEM de 1,4 vezes em relação ao controle e 70,7% de CH_4 na composição do biogás. Um aumento de 1,4 e 1,5 vezes na PEM, na codigestão de lodo com 25% e 40% de RA, também foi reportado por Sosnowski et al. (2008) e Zhang et al. (2016), respectivamente.

Resultados semelhantes também foram obtidos por Marañón et al. (2012) na codigestão de 20% RA, 70% de esterco bovino e 10% de lodo em reator contínuo, que reportaram um aumento de 3 vezes para PEM em relação ao controle. Os melhores resultados para PEM, % STV removidos e % CH_4 no biogás foram encontrados para esta mistura, em condições mesofílicas: 603 mL/g $STV_{aplicados}$, 57% e 69%, respectivamente.

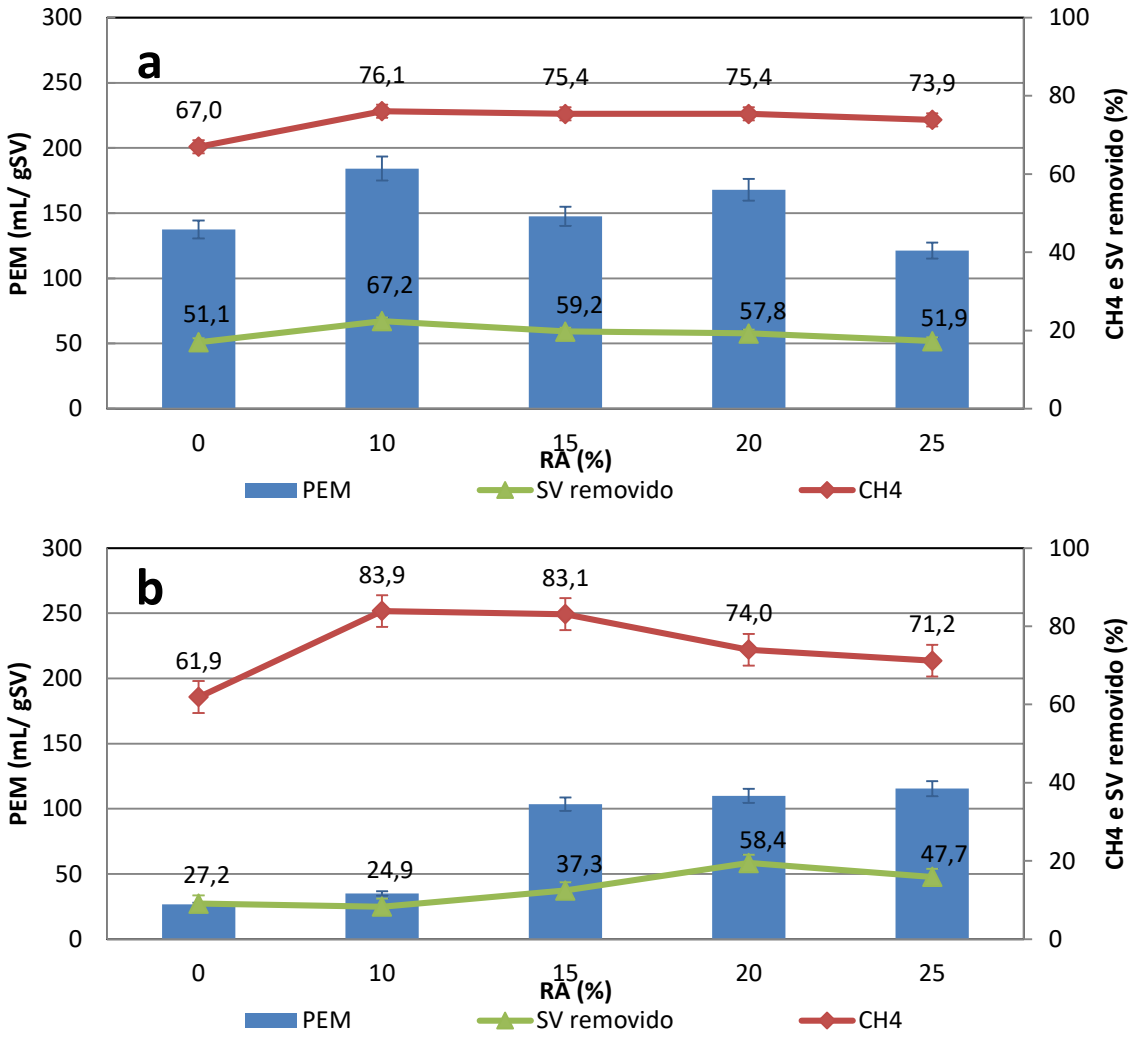


Figura 4.4. Comparação da PEM, % STV removidos e % CH4 no biogás para diferentes lodos secundários: a) Lodo CESA-UFRJ e b) Lodo ETE-RJ em mistura com diferentes % RA.

As Figuras 4.5 e 4.6 indicam que a adição de RA ao lodo aumentou consideravelmente o volume de biogás até o 30º dia para todas as condições. A partir daí, a produção de biogás estabilizava. Enquanto no ensaio Controle (com 100% lodo) atingia-se volumes de biogás de somente 17 e 52 mL após 42 dias de digestão a 30ºC, nos ensaios com 25% de RA o volume final de biogás atingiu até 100 e 259 mL após o mesmo período de digestão com os lodos CESA-UFRJ e ETE-RJ, respectivamente.

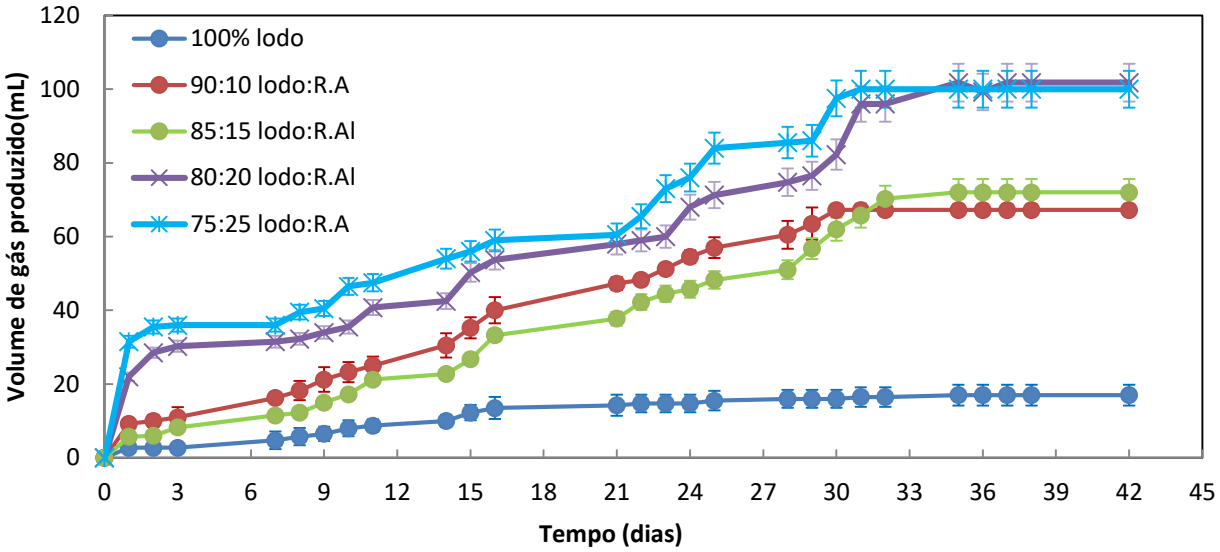


Figura 4.5. Volume de biogás (30oC) produzido em função do tempo para lodo CESA-UFRJ em mistura com diferentes %RA. Médias e desvio-padrão de 4 réplicas.

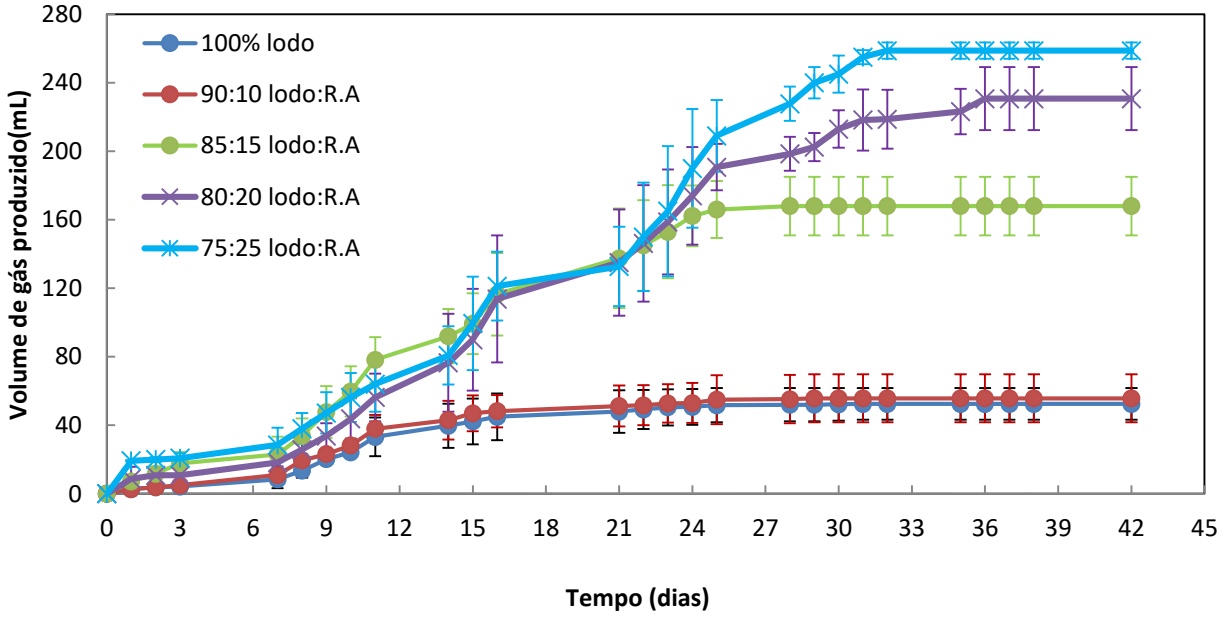


Figura 4.6. Volume de biogás (30oC) produzido em função do tempo para lodo ETE-RJ em mistura com diferentes %RA. Médias e desvio-padrão de 4 réplicas.

Comportamento semelhante foi observado por Loustarinen et al. (2009) e Kim e Kang (2015), que também alcançaram a estabilização da produção de biogás no 30º dia na codigestão de lodo de esgoto com diferentes porcentagens do resíduo proveniente da indústria de processamento de carne e na codigestão de RA e microalgas, respectivamente.

Na Tabela 4.9 são indicados os principais parâmetros da codigestão anaeróbia de lodo de esgoto e resíduo alimentar reportados na literatura, em comparação com o trabalho atual. Nota-se que na literatura foi estudada uma ampla faixa de adição de RA ao lodo (10% a 60%), sendo o maior aumento da PEM (93%) encontrado para a mistura de 50% RA e 50% lodo. Já para o presente estudo a adição de 25% de RA ao lodo CESA-UFRJ provocou um aumento de 334% na PEM, o que corresponde a 10 vezes mais que a melhor condição para o lodo ETE-RJ, que obteve um aumento de 33% na adição de 10% de RA. Observa-se, nos dados da literatura, a ocorrência de percentuais de metano no biogás da mesma ordem de grandeza dos verificados no presente estudo. A remoção de STV sempre foi maior nas misturas de lodo e RA, em relação ao controle, sendo em média de 57%, tanto na literatura quanto no presente estudo.

Tabela 4.9. Comparação dos principais parâmetros da codigestão anaeróbia de lodo de esgoto com resíduo alimentar.

Referência	Substrato	PEM (mL/g STVaplic)	CH_4 (%)	STVr (%)	Aumento PEM[a] (%)	T (ºC)	Tipo de Reator	TDH (d)
Del Borghi et al. (1999)	100% lodo	186	62	26,6	93,5	35	Batelada	30
	50% lodo+50% RA	360	60	57,0				
Kim et al. (2003)	100% lodo	116	--	--	85	35	Batelada	15
	50% lodo+50% RA	215						
Heo et al. (2003)	90% lodo+10% RA	186	85	40,0	--	35	Semi-contínuo	20
	50% lodo+50% RA	321	63	53,7				
Sosnowski et al. (2008)	100% lodo	318	--	--	38	35	Batelada	30
	75% lodo+25% RA	439						
Gou et al. (2014)	67% lodo+33% RA	280	--	62,0	--	35	Semi-contínuo	33
Zhang et al. (2015)	65% lodo+35% RA	423	--	61,0	--	35	Semi-contínuo	30
Liu et al. (2016)	50% lodo+50% RA	794	--	--	--	35	Batelada	30
Zhang et al. (2016)	40% lodo+60% RA	338	--	--	--	35	Batelada	35
	50% lodo+50% RA	300						
Deepanraj et al. (2017)	70% lodo+30% RA	--	36	58,0	--	50	Batelada	30
Trabalho Atual	100% lodo (CESA-UFRJ)	137,6	67,1	51,1	33	30	Batelada	30[b]
	90% lodo+10% RA	184,2	76,1	67,2				
	100% lodo (ETE-RJ)	26,6	61,9	27,2	334			
	75% lodo+25% RA	115,5	71,2	47,7				

[a] em relação ao experimento Controle (100% lodo). [b] o experimento teve duração de 42 dias, mas a estabilização da produção de biogás ocorreu em 30 dias.

Uma comparação entre os valores de massa de STV removidos e volume de biogás acumulado em função da adição de RA ao lodo (ETE-RJ) mostra maior remoção e volume de biogás acumulado no ensaio RA2 (Figura 4.7). Tal resultado pode ser explicado pela queda do pH no ensaio RA1, que provavelmente provocou o acúmulo de AVT e uma possível inibição da metanogênese.

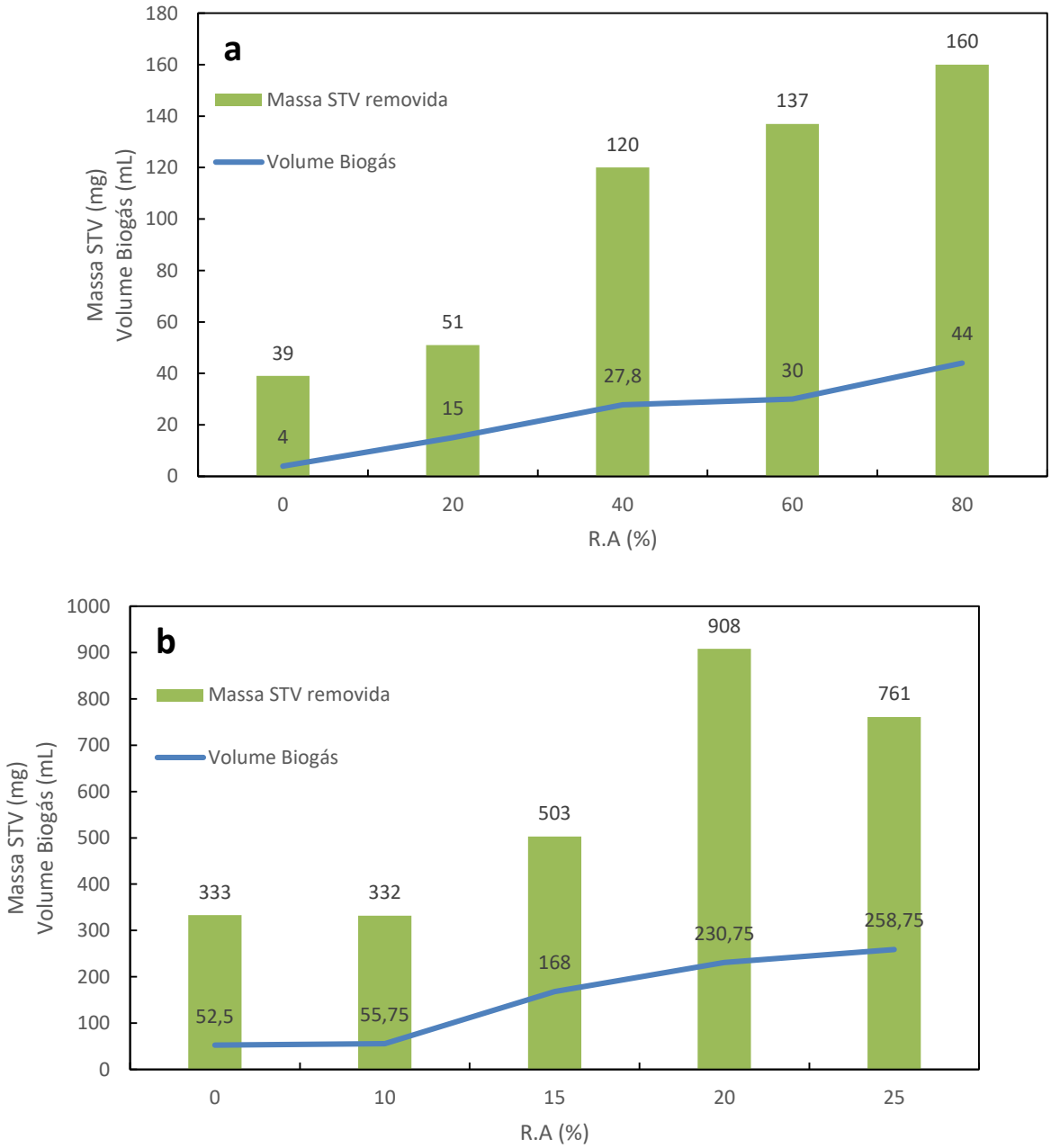


Figura 4.7. Valores de massa de STV removidos (mg) x volume de biogás acumulado (mL) para ensaio RA1 (A) e ensaio RA2 (B) em função da percentagem de RA adicionado ao lodo.

4.4 CODIGESTÃO DE LODO DE ESGOTO E GLICEROL

Neste item foi avaliada a codigestão de lodo e glicerol. Primeiramente, foi estudada a codigestão com adição de altas porcentagens de glicerol (5 a 20%) ao lodo. Em seguida, foi estudada a codigestão com baixas porcentagens de glicerol (0,3 a 1%) adicionado ao lodo, com e sem pré-tratamento para remoção da salinidade. Essa etapa do trabalho está detalhada no capítulo de Materiais e Métodos, nos itens 3.3.2.

4.4.1 Codigestão de lodo com altas concentrações (5 a 20% v/v) de glicerol bruto ou glicerol p.a.

A adição de glicerol (amostras GB1 e GB2 de glicerol bruto e glicerol P.A. – GPA) ao lodo da ETE-RJ foi avaliada em três ensaios diferentes, sendo os resultados obtidos apresentados nas Figuras 4.8 a 4.10. Nas figuras são apresentados os valores médios dos ensaios, que foram realizados duas vezes, como explicado em Materiais e Métodos.

Percebe-se que a adição de glicerol em altas porcentagens provocou uma forte inibição após certo período do processo de codigestão anaeróbia. O acúmulo de AVT e, consequentemente, a queda do pH, bem como altas concentrações de glicerol e salinidade, foram a causa dessa inibição.

Fountoulakis et al. (2010), no estudo de codigestão de lodo com 3% v/v de glicerol adicionado, também verificaram uma queda na produção de biogás após 20 dias. No presente estudo verificou-se que, para todas as condições e para os três diferentes tipos de glicerol envolvidos (GB1, GB2 e GPA), a queda da produção de biogás ocorreu entre 3 e 15 dias.

Razaviarani et al. (2013) verificaram que a adição de glicerol acima de 2 % v/v ao lodo provocou inibição na produção de biogás e instabilidade no processo, em reator semi-contínuo com TDH de 20 d.

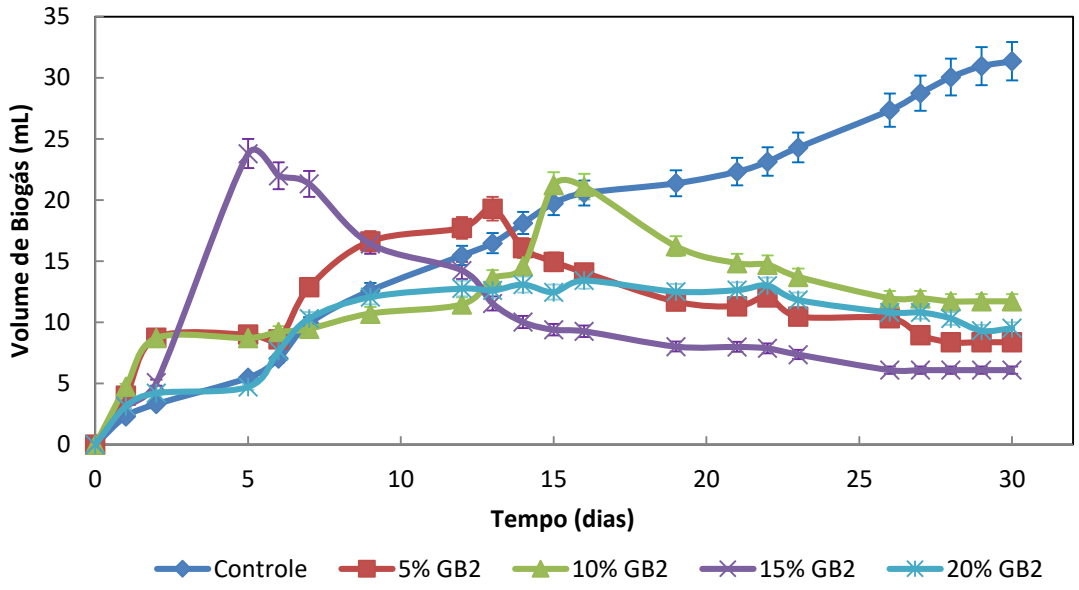


Figura 4.8. Volume de biogás (30ºC) produzido em função do tempo no ensaio G1 (com diferentes % de GB2 e lodo ETE-RJ). Médias e desvio-padrão de dois ensaios conduzidos com 2 réplicas cada.

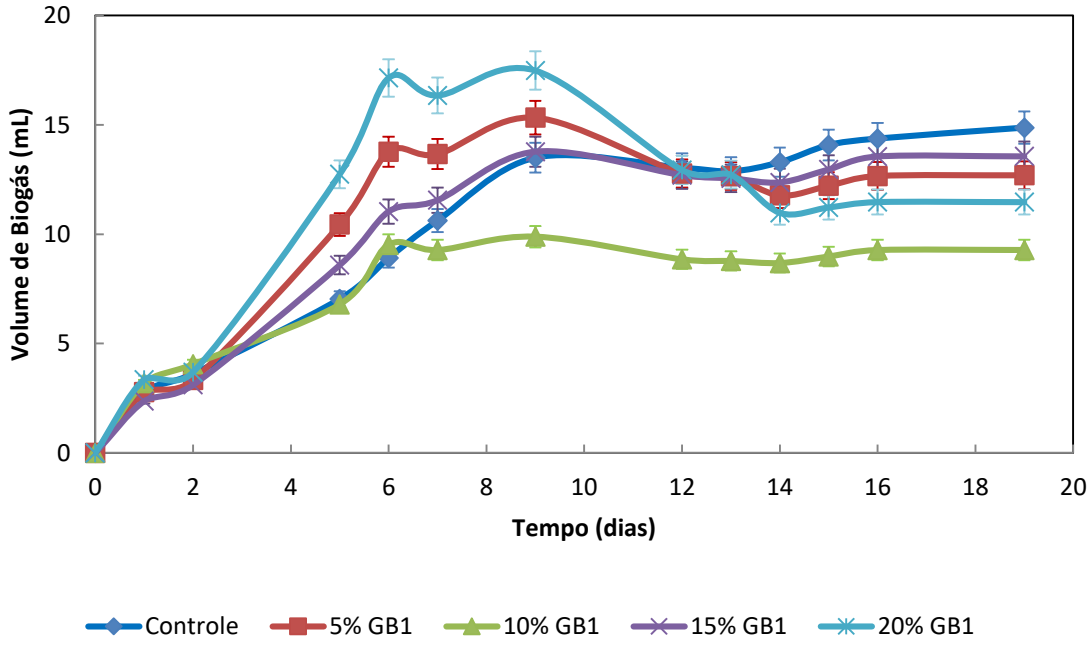


Figura 4.9. Volume de biogás (30ºC) produzido em função do tempo no ensaio G2 (com diferentes % de GB1 e lodo ETE-RJ). Médias e desvio-padrão de dois ensaios conduzidos com 2 e 3 réplicas cada.

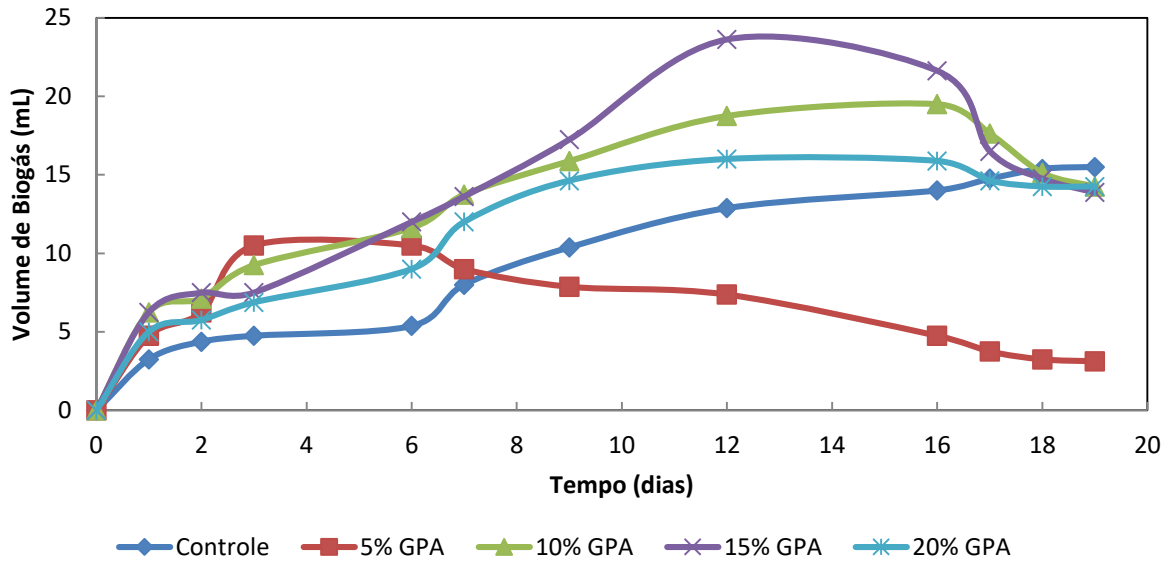


Figura 4.10. Volume de biogás (30ºC) produzido em função do tempo no ensaio G3 (com diferentes % de GPA e lodo ETE-RJ). Médias e desvio-padrão de dois ensaios conduzidos com 2 réplicas cada.

A Tabela 4.10 indica as médias e desvios-padrão dos principais parâmetros avaliados, já que houve repetição para todos os três ensaios em questão. Nota-se que independente do emprego de glicerol bruto ou glicerol P.A., houve inibição da produção de biogás e praticamente ausência de metano em todas as condições.

Vale lembrar que foram usados diferentes lotes do lodo ETE-RJ nos ensaios, notando-se uma diferença maior que 100% na concentração de STV (6760 a 15790 mg/L), o que pode explicar a diferença no valor de PEM entre os ensaios na digestão apenas do lodo.

A remoção de SSV e a PEM também foram menores em comparação ao controle. Como já citado anteriormente, a rápida produção e acúmulo de AVT no processo, provocados pelas altas concentrações iniciais de glicerol (72,4 a 376,2 g/L), foram a causa do desequilíbrio no sistema. Holm-Nilsen et al. (2007) verificaram que para concentrações de glicerol acima de 5 g/L, ocorre instabilidade no processo de digestão anaeróbia.

Tabela 4.10. Principais parâmetros analisados ao final b dos experimentos para os três ensaios com lodo em altas porcentagens de glicerol bruto e glicerol P.A.

Tipo de Glicerol	Lodo: glicerol (% v/v)	Glicerol Inicial (g/L)	Cloretos inicial (g/L)	pH inicial	pH final[b]	Remoção SSV [a, b] (%)	CH_4 (%)	Volume [a, b] de biogás (mL)	PEM [a,c] ($mLCH_4$/ g $SV_{aplicados}$)
					Ensaio G1				
	Controle	--	--	7,1	6,9	19,4±6,4	82,2	33,3±4,3	29,6±0,5
	95:05	72,4±21,5	1,8	7,3	4,5	9,9±1,8	5,4	6,1±1,1	0,3±0,2
GB2	90:10	145,2±25,4	3,7	7,3	5,0	12,3±0,9	7,3	15,0±0	0,02±0,001
	85:15	189,2±13,5	5,6	7,1	4,8	15,4±1,1	1,85	5,3±0,3	0,07±0,07
	80:20	372,0±20,5	7,4	7,1	4,0	10,7±1,7	1,3	7,6±0,6	0,07±0,04
					Ensaio G2				
	Controle	--	--	7,0	7,0	18,9±5,8	61,2	21,9±7,6	23,9±5,8
	95:05	74,8±24,8	1,8	7,3	4,4	6,4±5,5	0,9	4,5±0,5	0,1±0,1
GB1	90:10	125,4±28,0	3,7	7,3	6,6	14,4±2,0	0,9	5,0±0	0,14±0,12
	85:15	179,3±14,0	5,6	7,3	4,7	8,4±5,9	0,13	10,5±0,5	0,03±0
	80:20	376,2±189,0	7,4	7,4	4,7	10±5,3	0,11	9,0±2,0	0,03±0,02
					Ensaio G3				
	Controle	--	--	7,0	7,0	18,8±5,8	61,2	16,8±2,5	18,7±0,7
	95:05	82,5±21,0	na	7,3	6,0	3,1±0,5	3,6	3,1±2,3	0,1±0,03
GPA	90:10	171,6±25,0	na	7,3	3,8	4,0±0,9	3,4	14,3±1,0	1,4±1,1
	85:15	244,,2±15,4	na	7,3	3,9	7,2±4,3	3,7	13,6±3,8	1,1±0,9
	80:20	357,5±180,2	na	7,4	5,0	5,3±0,4	2,6	14,3±1,5	0,9±0,6

[a] média ± desvio-padrão.[b] 30 dias (ensaio G1) e 19 dias (ensaios G2 e G3). [c] medido a 30ºC/1 atm. na = não avaliado.

Nota-se que, ao final do experimento, após 30 e 20 dias para os ensaios G1 e G2, respectivamente, o volume de biogás de praticamente todas as condições, é aproximadamente 2,5 vezes menor quando comparado ao controle. Já no ensaio G3, devido à utilização de glicerol P.A., verificou-se produção de biogás em todas as condições, exceto com 5% v/v de glicerol, de forma similar ao controle.

Entretanto, apesar do GPA em altas porcentagens não ter interferido na produção do biogás em relação ao controle, nota-se que, assim como nos ensaios com GB1 e GB2, também houve queda no pH, ausência de metano e diminuição da redução de SSV (Figura 4.11). Dessa forma, fica evidente que, apesar da produção de biogás na codigestão de lodo com adição de GPA ser maior que com a adição de GB, para ambos os substratos a adição de glicerol em altas concentrações prejudicou a etapa de metanogênese.

Nghiem et al. (2014) também verificaram uma melhor produção de biogás na codigestão de lodo com GPA em relação a GB. Entretanto, os autores estudaram a codigestão de lodo com adição de glicerol bruto e glicerol P.A. em baixas porcentagens (0,25 e 0,5%) e, nesse caso, não houve inibição da produção de metano, pelo fato de não haver acúmulo de AVT no processo.

Os baixos valores de volume de biogás e porcentagem de metano obtidos foram atribuídos a elevadas concentrações iniciais de glicerol nos três ensaios, mas também a uma elevada salinidade nos meios. Concentrações iniciais de cloreto, indicativas desta elevada salinidade, variaram de 1,8 a 7,4 g/L, como indicado na Tabela 4.10. A fim de confirmar esta segunda hipótese, ensaios de codigestão foram conduzidos com glicerol após um pré-tratamento para redução da salinidade.

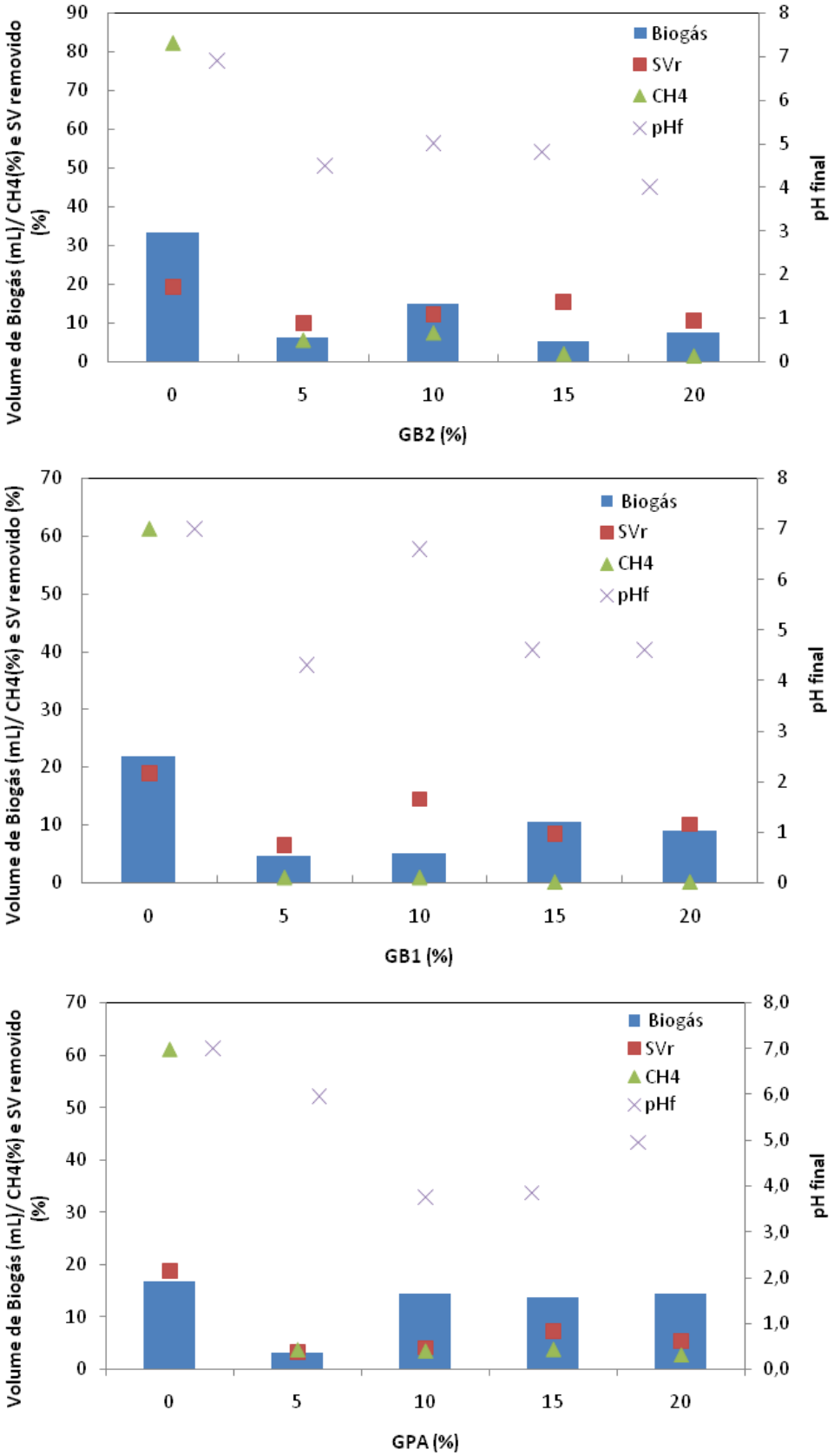


Figura 4.11. Relação da produção total de biogás (30ºC) com % SSV removidos, pH final e % CH4 no biogás, para diferentes porcentagens de glicerol (GB1, GB2 e GPA) adicionado ao lodo. 0: Condição com 100% Lodo (controle).

4.4.2 Codigestão de lodo de esgoto com 1% (v/v) de glicerol p.a., glicerol bruto ou glicerol pré-tratado

Nesse item serão discutidos os resultados do ensaio com lodo e 1% (v/v) de glicerol bruto sem tratamento (GB1_S), glicerol bruto tratado (GB1_T) e glicerol P.A (GPA). Devido à alta salinidade presente no GB1_S, um pré-tratamento para remoção de sais foi realizado, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Remoção da salinidade de GB após pré-tratamento por precipitação com AgNO3

Parâmetros medidos/calculados	GB1	GB2
Cloreto inicial (mg Cl^-/L)	37100	36600
Sódio inicial (mg Na^+/L)[a]	24037	23713
Salinidade (g NaCl/kg)	61,1	60,3
Cloreto após diluição 1:10 (mg Cl^-/L)	3710	3660
Sódio após diluição 1:10 (mg Na^+/L)[a]	2404	2371
Salinidade após diluição 1:10 (g NaCl/kg)	6,1	6,0
Redução de salinidade (%)	90,0	90,0
Cloretos após pré-tratamento (mg Cl^-/L)	47,3	45,6
Sódio após pré-tratamento (mg Na^+/L)[b]	2404	2371
Salinidade após pré-tratamento (g NaCl/kg)	2,4	2,4
Redução de salinidade em relação ao GB (%)	96,1	96,0
Redução de salinidade em relação ao GB diluído (%)	60,7	60,0

[a] considerando que todo o sódio esteja na forma de NaCl. [b] considerando nenhuma remoção na precipitação de cloretos.

Cabe aqui uma discussão dos resultados obtidos no denominado pré-tratamento do GB, cuja finalidade era reduzir sua salinidade. Ao diluir as amostras de GB a 1:10 promoveu-se uma redução de 90% da salinidade (de 60,3-61,1 g/kg para 6,0-6,1 g/kg). Presume-se que a precipitação de cloretos pela adição de $AgNO_3$ empregada neste estudo (como no método de Mohr para quantificação de cloretos em soluções aquosas) remova apenas cloretos da solução de glicerol diluído, reduzindo em praticamente 100% a concentração de cloretos e em 90% a salinidade (calculada como g NaCl por kg água). No entanto, o íon sódio ainda permanece na solução diluída a uma concentração de 2,4 g/L. Considerando que concentrações de sódio de 3,5 a 5,5 g/L levam a uma inibição moderada e 8 g/L a uma forte inibição do crescimento microbiano anaeróbio (GRADY et al., 1999; CHERNICHARO, 2007), tanto o GB diluído como o glicerol pré-tratado não

apresentam concentrações de sódio inibitórias da metanogênese. Mesmo assim, o pré-tratamento do glicerol resulta em menor salinidade em relação ao glicerol bruto diluído. Ito et al. (2005), estudando o efeito de impurezas do glicerol do biodiesel sobre a produção de H_2 e etanol por *E. aerogenes*, verificou que as produções diminuíam com o aumento da concentração de NaCl em meios com glicerol. E que a redução da formação dos produtos era muito mais acentuada em meio com glicerol do biodiesel em comparação com glicerol puro, afirmando que a alta salinidade do meio com glicerol do biodiesel seria mais inibitória da formação dos produtos que outras impurezas.

Na Tabela 4.12 e Figura 4.12 são indicados os resultados obtidos no ensaio envolvendo os três tipos de glicerol. Nota-se que a adição de 1% (v/v) de glicerol permitiu a obtenção de uma pequena porcentagem de metano no biogás, entre 16,5 e 22,5%, porém esses valores ainda foram menores que os obtidos no controle, que obteve 26,4% (Tabela 4.12).

Assim como nos ensaios com adição de altas porcentagens de glicerol (5 a 20% v/v), a adição de 1% v/v de GB, mesmo com remoção de salinidade (GB_T), ainda apresentou efeito inibitório. Mais uma vez, o provável acúmulo de AVT e consequentemente queda do pH (para até 4,7) pode explicar a instabilidade no processo.

Da mesma forma que nos ensaios com adição de altas porcentagens de glicerol, com a adição de 1% v/v também se verificou inibição na produção de biogás em função do tempo (Figura 4.12). A instabilidade no processo de codigestão com adição de glicerol igual ou maior que 1% v/v ao lodo, foi reportada por diversos autores na literatura (FOUNTOULAKIS et al., 2010; RAZAVIARANI et al., 2013; RIVEIRO et al., 2014; NGHIEM et al.,2014; RAZAVIARANI et al., 2015; SILVESTRE et al., 2015).

Ainda na Tabela 4.12 verifica-se que, apesar do consumo de glicerol ter sido em média de 50%, nas três condições testadas para adição de 1% v/v de glicerol (GB1_S, GB1_T e GPA), a remoção de SSV foi bem menor em relação ao controle, em média de 10%, contra 21,8% no controle.

Como não houve aumento da PEM nos ensaios com adição de glicerol (com um valor médio de 9,0 mL CH_4/g $SSV_{aplicados}$), em comparação ao controle (com 16,1 mL CH_4/g $SSV_{aplicados}$), provavelmente o glicerol consumido foi convertido em AVT ou outro produto, de acordo com a rota bioquímica de degradação do glicerol, inibindo a metanogênese.

Tabela 4.12. Resumo dos principais parâmetros analisados ao final b do ensaio com lodo ETE-RJ e adição de 1% v/v de diferentes tipos de glicerol.

Parâmetros [a]									
Glicerol adicionado (% v/v)	Glicerol inicial (g/L)	pH inicial	pH final	Remoção SSV[b] (%)	Remoção DQOs[b] (%)	Consumo glicerol (%)	CH_4 (%)	Volume de biogás[b] (mL)	PEM[c] ($mLCH_4$/g SSVaplic)
Controle	--	7,0	7,0	21,8±3,3	40,8	--	26,4±0,1	21,0±0,1	16,1±0,1
1% GB1_S	13,2	7,3	4,8	7,5±0,8	31,1	50,0	22,5±0,7	14,0±1,1	10,3±0,6
1% GB1_T	13,2	7,3	4,7	13,4±1,5	33,3	54,1	16,5±0,7	13,4±0,9	7,0±0,6
1% GPA	13,4	7,5	5,1	3,4±1,8	25,4	50,8	15,7±0,9	20,2±8,2	10,2±3,6

[a] média ± desvio-padrão. [b]15 dias. [c] medido a 30ºC/1 atm. s: Solúvel. GB1_S: Glicerol com salinidade; GB1_T: Glicerol isento de sais; GPA: Glicerol Puro.

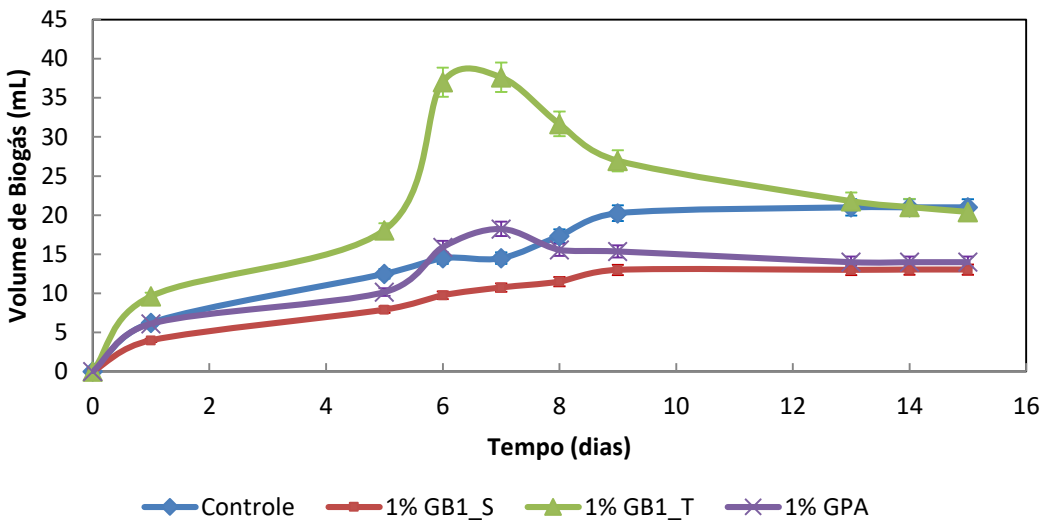


Figura 4.12. Produção de biogás (30ºC) em função do tempo, com adição de 1% v/v GB1_S; GB1_T e GPA.

Johnson e Tacomi (2007) comprovaram que a rápida biodegradabilidade do glicerol favorece a formação de produtos intermediários, pela via do lactato, tendo como principais produtos 1,3-propanodiol e propionato.

Jitrwung e Yargeau (2011) verificaram que o acúmulo de AVT no sistema de digestão anaeróbia provoca baixa eficiência na remoção de DQOs, pois neste caso a etapa acidogênica é favorecida e produtos como hidrogênio e 1,3-propanodiol são produzidos. A baixa eficiência de remoção de DQOs também foi notada, chegando a no máximo 33,3 % para a mistura lodo e glicerol 1% v/v e 40,8% no controle (Tabela 4.12).

Na condição final do ensaio de codigestão de lodo com glicerol 1% v/v, nota-se que houve queda de pH de, em média 7,4, para 4,9 e aumento médio de AVT de 210 para 1836 mg/L (Tabela 4.13). Sendo assim, claramente percebe-se o acúmulo de AVT e, consequentemente, a inibição na produção de metano (Figura 4.13).

Segundo Wang et al. (1999), a concentração de AVT é um ótimo indicativo para o diagnóstico da digestão anaeróbia, pois caso haja acúmulo de ácidos, significa que estes estão sendo produzidos, mas não estão sendo convertidos em metano.

Baba et al. (2013), em reator semi-contínuo em escala piloto (volume total de 30 m^3), também verificaram que para COV acima de 1,48 g DQO/L.d, o que corresponde a aproximadamente 1% v/v de glicerol adicionado ao lodo, houve uma queda na produção de metano e acúmulo de AVT no sistema.

A inibição da produção de metano devido à alta concentração de AVT na condição final para a codigestão de lodo com 1% v/v de glicerol também está de acordo com o

reportado por Silvestre et al. (2015) que, na codigestão de lodo com 1,6% v/v de glicerol em reator contínuo com TDH de 22 d e COV de 2,4 g DQO/L.d, relataram instabilidade no sistema (pH = 3,3) e redução de até 60% na produção de metano para concentrações de AVT acima de 1000 mg/L.

Tabela 4.13. Valores médios de pH, AVT, AT e relação AVT/AT para adição de 1% v/v de glicerol.

Glicerol (% v/v)	pHi	pHf	AVTi (mg/L)	AVTf (mg/L)	ATi (mg/L)	ATf (mg/L)	AVT/ATf
Controle	7,0	7,0	200	210	1100	980	0,28
1% GB1_S	7,3	4,8	170	1659	310	239	6,9
1% GB1_T	7,3	4,7	200	1850	280	250	7,4
1% GPA	7,5	5,1	250	2000	230	220	9,1

i = inicial; f = final. AVT = Ácidos voláteis totais (mg HAc/L); AT = Alcalinidade total (mg $CaCO_3$/L).

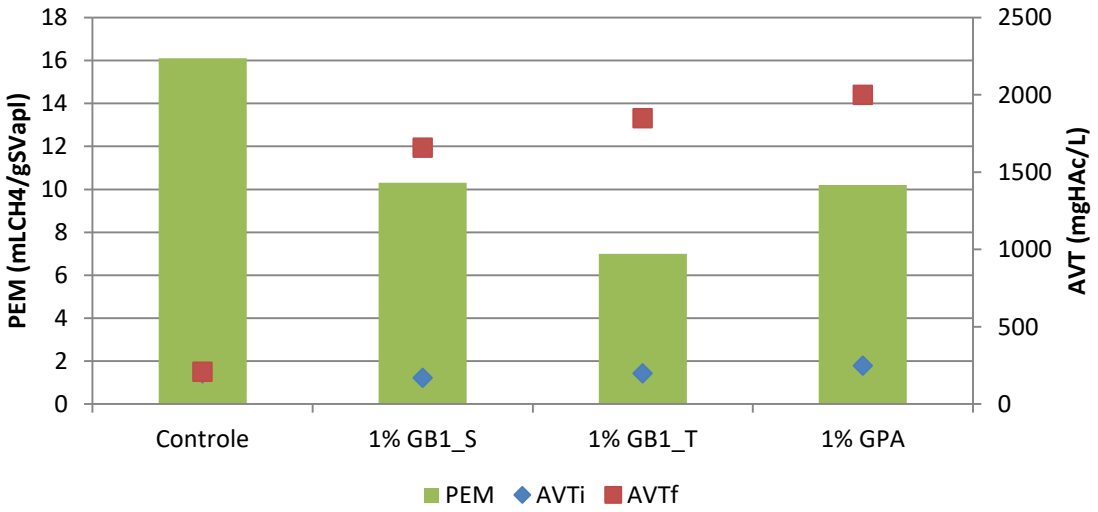


Figura 4.13. Comportamento da concentração de ácidos voláteis totais (AVT) e da PEM para adição de 1% v/v GB1_S; GB1_T e GPA em relação ao controle. Controle: 100% Lodo; i: inicial; f: final.

4.4.3 Codigestão de lodo de esgoto com glicerol bruto ou glicerol pré-tratado em percentagens menores que 1% (v/v)

A hipótese de que a adição de 1% de GB ao lodo, após pré-tratamento para remoção da salinidade, seria tolerável, não se comprovou. Portanto, concentrações/porcentagens ainda menores de glicerol foram avaliadas com glicerol bruto e pré-tratado. Os resultados são apresentados na Tabela 4.14 e Figura 4.14.

A maior produção específica de metano, em relação ao glicerol adicionado, foi encontrada para adição de GB1_S e GB1_T a 0,5% v/v. Os valores foram exatamente os mesmos - 0,15 m^3 CH_4/L glicerol aplicado (Tabela 4.14).

Nighiem et al. (2014), na codigestão de lodo com baixas porcentagens de glicerol (0,25 e 0,5 % v/v), em reator batelada, reportaram valores de PEM de 0,67 e 0,33 m^3 CH_4/L glicerol aplicado, respectivamente. Assim como no presente trabalho, os autores também notaram instabilidade no processo com a adição de 1% v/v de GB. No estudo de Nighiem et al. (2014), verificou-se que quanto menor a porcentagem de glicerol adicionado maior era o valor da PEM, diferente do que ocorreu no presente estudo. Assim sendo, concluiu-se que valores acima ou abaixo de 0,5% de GB adicionado contribuíam para uma menor PEM, apesar desta ser maior em relação ao controle em todas as porcentagens abaixo de 1,0 % v/v testadas.

Diferente do que ocorreu na adição de glicerol 1% v/v, a adição de porcentagens menores de glicerol permitiu o aumento do volume de biogás produzido com o tempo (Figura 4.14). A melhor condição encontrada para a codigestão de lodo com glicerol em porcentagens menores que 1% v/v foi para o ensaio com adição de 0,5% v/v de glicerol pré-tratado (GB1_T). O valor da PEM e da porcentagem de metano no biogás para essa condição foi de 81,2 mL CH_4/g $SSV_{aplicados}$ e 78,1%, respectivamente. Já para a condição controle (apenas lodo), no mesmo ensaio, obteve-se uma PEM de 44,7 mL CH_4/g $SSV_{aplicados}$ e 61,9% de CH_4 no biogás (Figura 4.15).

Ao contrário da porcentagem de metano no biogás, os valores de PEM no presente estudo são bem inferiores ao reportado por Razaviarani et al. (2013) que, na codigestão de lodo com 1,1% (v/v) de glicerol em reator contínuo, obtiveram PEM de 300 e 380 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$ com 100% lodo e na mistura binária, sendo a porcentagem de metano nestas condições de 60 e 66,5%, respectivamente.

Tabela 4.14. Resumo dos principais parâmetros analisados ao final b dos ensaios com lodo ETE-RJ e baixas porcentagens de glicerol bruto e pré-tratado.

Glicerol (% v/v)	Glicerol inicial (g/L)	pH inicial	pH final	Remoção SSV[a] (%)	Remoção DQOs (%)	Consumo Glicerol (%)	CH_4 (%)	Volume de biogás[a] (mL)	PEM[b] (mL CH_4/ g SSV aplic)	PEM[b] (m^3 CH_4/L glicerol aplic)
Controle	--	7	7	32,0	65,2	--	61,9	30,5	45,4	--
0,3% GB1_S	4,5	7,4	7,5	21,3	75,1	68,7	78,2	31,8	61,9	0,1401
0,5% GB1_S	6,3	7,4	7,4	19,4	77,6	76,9	84,1	36,8	78,4	0,1521
0,7% GB1_S	8,8	7,4	7,4	15,4	67,4	82,9	65,5	39,0	63,6	0,0759
Controle	--	7,0	7,0	32,0	65,5	--	61,9	30,0	44,7	--
0,3% GB1_T	4,4	7,4	7,3	20,7	79,3	68,0	61,5	37,5	55,8	0,1321
0,5% GB1_T	6,9	7,4	7,4	18,3	72,2	72,4	78,1	42,5	81,2	0,1521
0,7% GB1_T	7,9	7,4	7,4	18,4	75,1	85,8	65,2	34,3	54,6	0,0914

[a] 30 dias. [b] medido a 30ºC/1 atm. GB1_S: Glicerol com salinidade; GB1_T: Glicerol isento de sais; GPA: Glicerol Puro.

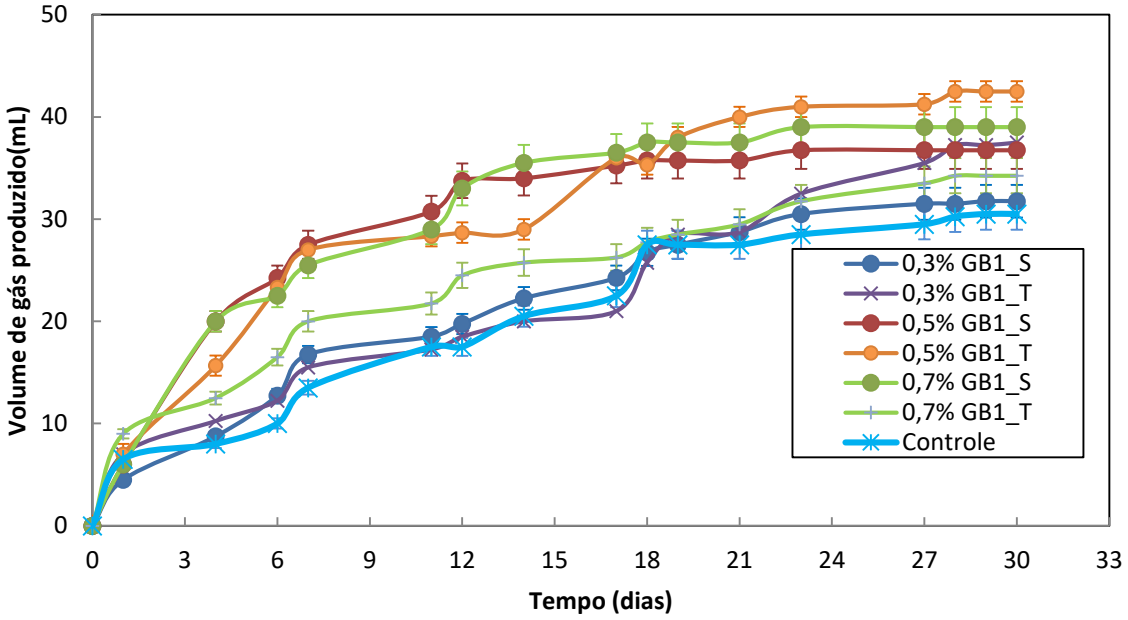


Figura 4.14. Produção de Biogás (30oC) em função do tempo na codigestão de lodo ETE-RJ com baixas porcentagens de glicerol com salinidade (GB1_S) e glicerol isento de sais (GB1_T).

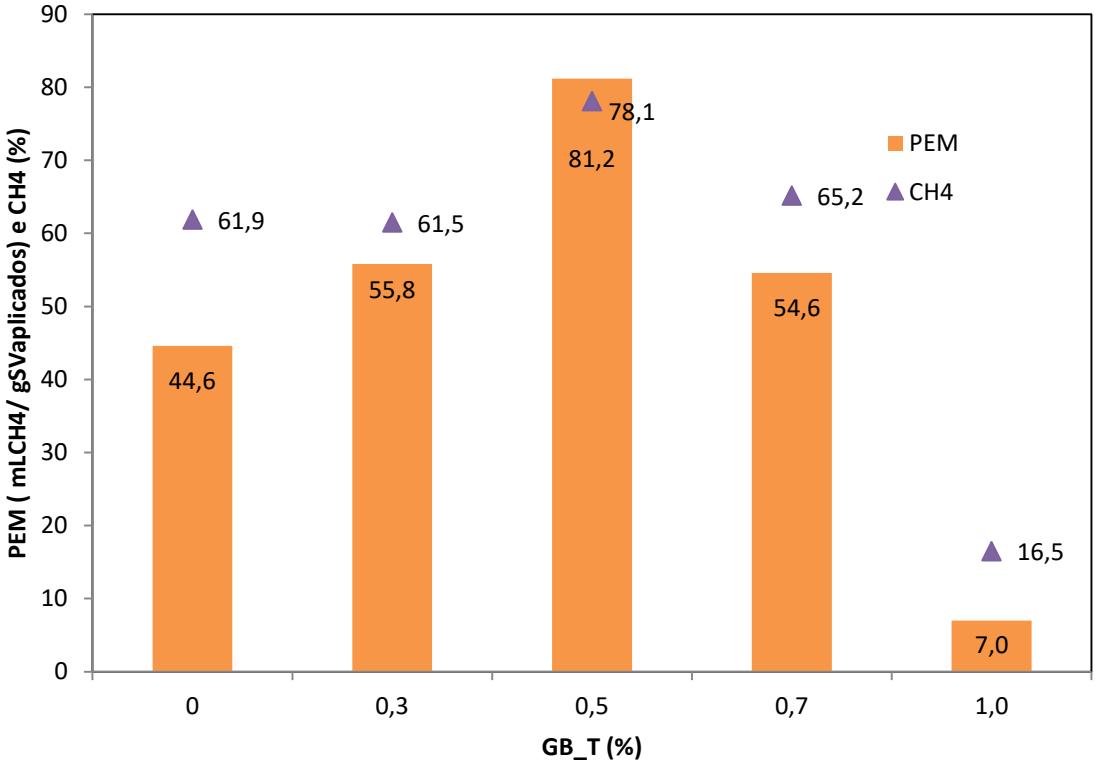


Figura 4.15. Produção específica de metano e porcentagem de metano no biogás na codigestão de lodo ETE-RJ com baixas porcentagens de glicerol isento de sais (GB1_T). 0: 100% Lodo (Controle).

Propriedades físico-químicas, tanto do glicerol quanto do lodo, podem justificar a diferença observada nos valores da PEM. Hutnan et al. (2013), no estudo do glicerol de diferentes origens, reportaram que as propriedades do glicerol bruto variam muito, conforme o processo de produção de biodiesel utilizado. Por fim, vale lembrar que no presente estudo os ensaios foram realizados em batelada, o que também pode ter contribuído para menores valores de PEM.

Concentrações menores que 5 g/L de glicerol favorecem a digestão anaeróbia (HOLM-NILSEN et al., 2007). Nos experimentos conduzidos, somente na condição com 0,3% de glicerol, a concentração inicial de glicerol permanece abaixo do valor limite citado anteriormente. Mesmo assim, na condição com 0,5% de glicerol são obtidos maiores valores de PEM e de % CH_4. Além disso, verificou-se que nos ensaios com baixas concentrações de glicerol também não houve queda do pH, tendo assim ocorrido tamponamento do sistema (Tabela 4.14).

A salinidade é outro fator importante na inibição da metanogênese, concentrações entre 5 e 9 g Cl^-/L já são suficientes para inibição do processo (RIFFAT e KRONGTHAMCHAT, 2006; VIJAYARAGHAVAN e RAMANUJAM, 1999; ITO et al., 2005; VALLERO et al., 2003). As análises de cloretos nos ensaios com baixas concentrações de glicerol (Tabela 3.4 de Materiais e Métodos) indicaram concentrações iniciais bem abaixo do limite citado acima, sendo outra justificativa para o aumento da produção específica de metano. Ressaltando que no ensaio com glicerol pré-tratado não havia salinidade, pois nesse ensaio o glicerol recebeu o pré-tratamento para remoção da mesma.

A Tabela 4.15 apresenta um resumo de dados do percentual de metano no biogás (65 - 72%) e do aumento de volume de biogás em relação ao controle (50 - 163%), obtidos por outros autores que estudaram a codigestão de lodo com glicerol. Observam-se percentuais de metano no biogás (78 - 84%) na mesma ordem de grandeza dos obtidos no presente estudo. Entretanto, para o aumento de volume de biogás em relação ao controle, obteve-se valores menores em comparação com a maioria dos autores (21 – 42%).

Tabela 4.15. Comparação de parâmetros da codigestão anaeróbia de lodo de esgoto com glicerol bruto

Referência	Glicerol bruto adicionado ao lodo (% v/v)	CH_4 (%) no biogás	Aumento de volume de biogás em relação ao controle (%)
Fountoulakis et al. (2010)	1,0	--	55
Nghiem et al. (2014)	0,5	--	100
Silvestre et al. (2015)	1,0	72,0	148
Razaviarani et al. (2015)	1,25	--	48
	1,35	--	100
Rivero et al. (2014)	1,0	62,4	134
Nartker et al. (2014)	2,7	65,0	163
Razaviarani et al. (2013)	1,1	66,5	67
Jensen et al. (2014)	2,0	--	50
Presente trabalho	0,5 (GB1_S)	84,1	21
	0,5 (GB1_T)	78,1	42

Verificou-se uma diferença muito pequena nos volumes de metano produzido com adição de porcentagens entre 0,3 e 0,7% de GB1 sem salinidade (GB1_T) e com salinidade (GB1_S), observando-se pelo gráfico de Box Whiskers uma maior dispersão (variabilidade) dos dados para a adição de GB1_S (Figura 4.16). A Tabela 4.16 apresenta os resultados obtidos nesta análise com relação ao volume de metano. Ao analisar os resultados, e considerando os desvios-padrão obtidos (de 0,8 a 2,1 mL), observa-se que os volumes médios de metano para a adição de 0,3% GB1_S e GB_T: 24,8 e 23,1 mL, e 0,5% GB1_S e GB1_T: 30,1 e 33,2 mL, são praticamente os mesmos. Já para a adição de 0,7% GB1_S e GB1_T nota-se um volume de metano um pouco maior para GB1_S (25,1 mL) em comparação com GB1_T (22,3 mL).

Sendo assim, para porcentagens abaixo de 1% v/v de glicerol adicionado ao lodo, o tratamento para remoção da salinidade pode ser dispensado. A melhor condição para produção de metano nesse caso foi com adição de 0,5% v/v de GB1_T ou GB1_S ao lodo, alcançando valores de 35,2 e 32,0 mL (percentil 90), respectivamente.

Os gráficos de Box Whiskers da Figura 4.16 demonstram que não ocorreu nenhum ponto atípico (valores acima dos pontos de máximo e de mínimo), sendo assim as médias calculadas e apresentadas na Tabela 4.16 seriam confiáveis.

Tabela 4.16. Volume de metano produzido (mL a 30ºC) para diferentes condições de adição de glicerol.

Condição	Nº de dados	Média	Desvio padrão	Coeficiente de variação	Percentis				
					10	25	50	75	90
0,3% GB1_T	4	23,1	0,8	0,03	22,3	22,6	23,1	23,5	23,8
0,3% GB1_S	4	24,8	1,7	0,07	23,7	24,1	24,2	25,1	26,4
0,5% GB1_T	4	33,2	2,1	0,06	31,5	31,8	32,8	34,1	35,2
0,5% GB1_S	4	30,1	1,3	0,04	29,7	30,1	31,1	31,9	32,0
0,7% GB1_T	4	22,3	1,0	0,04	21,5	21,5	22,2	22,9	23,3
0,7% GB1_S	4	25,1	1,6	0,07	23,9	24,5	24,9	25,5	26,7

GB1_S: glicerol com salinidade; GB1_T: glicerol isento de sais.

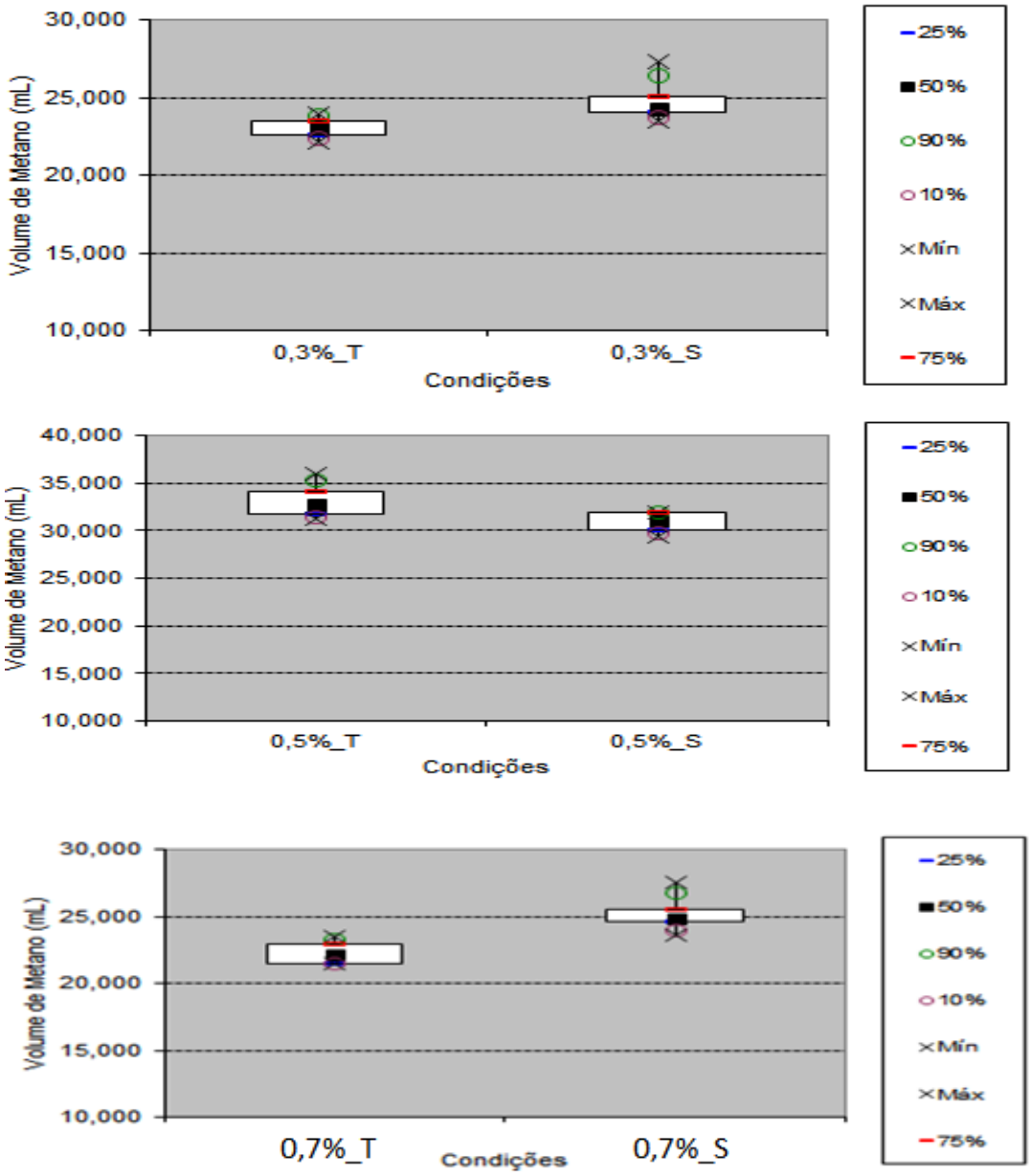


Figura 4.16. Gráfico de Box Whiskers para volume de metano produzido com diferentes porcentagens de glicerol adicionado, com e sem salinidade.

Apesar do aumento da produção específica de metano (PEM) para misturas com adição de glicerol entre 0,3 e 0,7% v/v em relação ao controle, a remoção de SSV ainda foi baixa, com valor máximo de 21,3% para adição de 0,3% v/v de GB1_S contra 32,0% no controle (Tabela 4.14). Esses valores estão de acordo com o reportado por Athanasoulia et al. (2014), que reportaram uma redução de STV de 36% para o controle e 24% na mistura de lodo e 3% v/v de glicerol, em reator contínuo do tipo CSTR. O fato da redução de SSV ser maior no controle que nas misturas lodo e glicerol pode ter ocorrido devido à maior disponibilidade de carbono proveniente do glicerol, contribuindo para a manutenção da atividade da biomassa e reduzindo a estabilização dos STV (FOUNTOULAKIS et al., 2010).

O aumento da PEM na adição de glicerol abaixo de 1% v/v ao lodo deve-se ao fato da alta biodegradabilidade do glicerol, que chega a atingir 85,8% para 0,7% de GB1_T (Tabela 4.14). O aumento da PEM e a alta biodegradabilidade do glicerol (acima de 85%) têm sido reportados por diversos autores, na codigestão de lodo e baixas porcentagens de glicerol (1 a 4% v/v) (LOPEZ et al., 2009; SILVESTRE et al., 2015; ATHANASOULIA et al., 2014; JENSEN et al., 2014).

Outro fator que explica o aumento da PEM nos ensaios com baixas concentrações de glicerol é a eficiência de remoção de DQOs ser maior, para todas as condições, em relação ao controle. Na digestão anaeróbia, em geral, a eficiência de remoção de DQO é diretamente proporcional à produção de metano e, dependendo do substrato utilizado, a conversão de DQO em metano pode atingir até 95% (McCARTY, 1966). Na melhor condição encontrada (0,5% GB1_T) tem-se uma PEM de 81,2 contra 44,7 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$ no controle, e remoção de DQOs de 72,2% contra 65,5%, respectivamente (Tabela 4.14 e Figura 4.17).

Por fim, na codigestão de lodo com adição de glicerol abaixo de 1% v/v, observa-se que houve tamponamento do sistema, pois o valor do pH final, para todas as condições, se manteve próximo ao valor inicial (7,4). Esse valor está de acordo com os valores que favorecem a digestão anaeróbia (entre 6,3 e 7,4) (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994). Portanto, para esses ensaios fica evidente que houve o tamponamento e o favorecimento da atividade metanogênica.

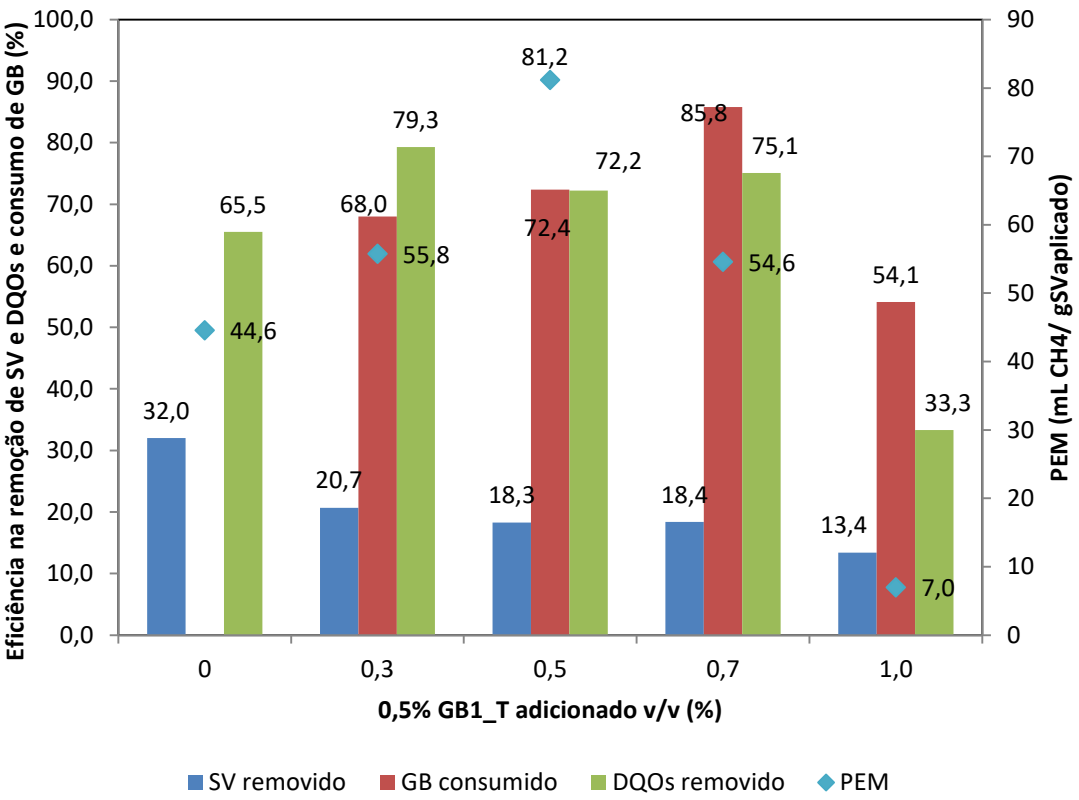


Figura 4.17. Valores de SV, DQOs e glicerol em função da PEM para a codigestão de lodo com 0,5% (v/v) de glicerol pré-tratado.

Outro bom indicativo de uma boa digestão é a relação AVT/AT, que deve estar na faixa de 0,1 a 0,5 mg HAc/mg $CaCO_3$ (CHERNICHARO, 1997). Diferente do que ocorreu na codigestão de lodo com 1% v/v de glicerol, em que a relação AVT/AT chegou a 9,1 mg HAc/mg $CaCO_3$, indicando completa instabilidade do processo, para os ensaios com menores concentrações de glicerol, nos quais houve aumento da produção de metano em relação ao controle, verificou-se um aumento da alcalinidade total (de 280 para até 3210 mg $CaCO_3$/L), bem como uma baixa concentração de AVT na condição final (entre 650 e 950 mg HAc/L).

Sendo assim, os valores da relação AVT/AT (entre 0,2 e 0,3 mg HAc/mg $CaCO_3$) nas condições finais para os ensaios com menores concentrações iniciais de glicerol, ficaram dentro da faixa ótima para digestão anaeróbia, como anteriormente citado (Tabela 4.17), justificando assim o aumento na produção específica de metano.

O aumento da produção de metano em relação ao controle para uma relação AVT/AT abaixo de 0,03 foi verificado por Razaviarani et al. (2015), na codigestão de lodo e 1,25% v/v de glicerol. Nesse mesmo trabalho verificou-se que a adição de 2,72% v/v de glicerol provocou instabilidade no sistema.

Tabela 4.17. Valores médios de pH, AVT, AT e relação AVT/AT.

Glicerol (% v/v)	pHi	pHf	AVTi (mg/L)	AVTf (mg/L)	ATi (mg/L	ATf (mg/L)	AVT/ATf
Controle	7,0	7,0	--	--	--	--	--
0,3% GB1_S	7,4	7,5	583	650	288	3210	0,20
0,5% GB1_S	7,4	7,4	267	824	290	2914	0,28
0,7% GB1_S	7,4	7,4	153	863	282	2730	0,30
Controle	7	7	--	--	--	--	--
0,3% GB1_T	7,4	7,3	550	880	330	3120	0,28
0,5% GB1_T	7,4	7,4	235	950	280	2950	0,30
0,7% GB1_T	7,4	7,4	180	945	285	2885	0,30

i = inicial; f = final. AVT = ácidos voláteis totais (mg HAc/L); AT = alcalinidade total (mg $CaCO_3$/L).

4.5 CODIGESTÃO DE LODO, RESÍDUO ALIMENTAR E GLICEROL BRUTO (MISTURA TERNÁRIA)

4.5.1 Experimentos de codigestão em frascos penicilina

Os resultados obtidos nos experimentos de codigestão de misturas binárias: lodo + RA e lodo + GB serviram de base para definição de uma faixa de estudo de variáveis envolvidas na codigestão da mistura ternária: lodo+RA+GB. A fim de otimizar a produção específica de metano da mistura ternária, foi realizado um planejamento experimental do tipo 3^2, conforme apresentado na Tabela 3.6. A Tabela 4.18 apresenta os níveis das variáveis independentes % GB e % RA, assim como os resultados das variáveis de resposta produção específica de metano (PEM) e remoção de SSV (SSVr), para todos os ensaios realizados no planejamento experimental.

Os resultados das análises estatísticas da influência das variáveis principais % GB e % RA sobre os parâmetros de interesse PEM e % SSVr, são encontrados no Apêndice A. Neste apêndice são apresentadas todas as análises ANOVA obtidas a partir dos dados experimentais, assim como os resultados de cada um dos testes de comprovação realizados, que permitiram considerar como verdadeiras as conclusões obtidas.

Tabela 4.18. Níveis das variáveis independentes e resultados do planejamento experimental fatorial 3^2

Ensaio	GB (%)	RA (%)	SSVr (%)	PEM (mL CH_4/ g SSV aplic)
1	0 (-1)	0 (-1)	65,8	27,7
2	0 (-1)	10 (0)	82,7	33,9
3	0 (-1)	20 (+1)	72,6	69,5
4	0,4 (0)	0 (-1)	34,8	40,9
5 C	0,4 (0)	10 (0)	62,4	57,5
6	0,4 (0)	20 (+1)	62,1	49,7
7	0,8 (+1)	0 (-1)	23,0	33,2
8	0,8 (+1)	10 (0)	44,8	35,5
9	0,8 (+1)	20 (+1)	28,4	41,9
10 C	0,4 (0)	10 (0)	60,3	54,8
11 C	0,4 (0)	10 (0)	59,4	56,9

C: pontos centrais.

O software Statistica 8 (StatSoft) gerou curvas de regressão linear com coeficiente de determinação igual a 0,99 para SSVr e 0,82 para PEM, com 95% de nível de significância (nível <0,05). O teste t de Student foi aplicado para avaliar os efeitos significativos sobre as variáveis dependentes (SSVr e PEM) e os resultados são visualizados em gráficos de Pareto, apresentados nas Figura 4.18 e 4.19 para PEM e SSVr, respectivamente. A linha vertical pontilhada (p = 0,05, valor t de Student tabelado) indica o valor do efeito significativo mínimo para nível de confiança de 95%. Valores de p superiores a 0,05 (à direita da linha pontilhada), indicam que o fator correspondente tem importância para a análise e interpretação. Ao lado das barras estão expressos os valores do teste t-Student calculado.

Os resultados indicam que que todos os fatores e interações foram estatisticamente significativos, com exceção do efeito quadrático de GB sobre a SSVr. A concentração de glicerol foi o fator mais importante, para SSVr e PEM. No entanto, enquanto a concentração de glicerol teve efeito linear negativo sobre a SSVr, para a PEM esta não teve efeito linear, mas um efeito quadrático negativo. Tal resultado pode ser atribuído a uma maior disponibilidade de carbono do glicerol, contribuindo para uma menor remoção de SSV e estabilização do processo, como já mencionado (FOUNTOULAKIS et al., 2010). Ao mesmo tempo, o aumento da concentração de glicerol leva a um maior grau de

impurezas orgânicas e de inibição das metanogênicas, contribuindo para uma menor PEM.

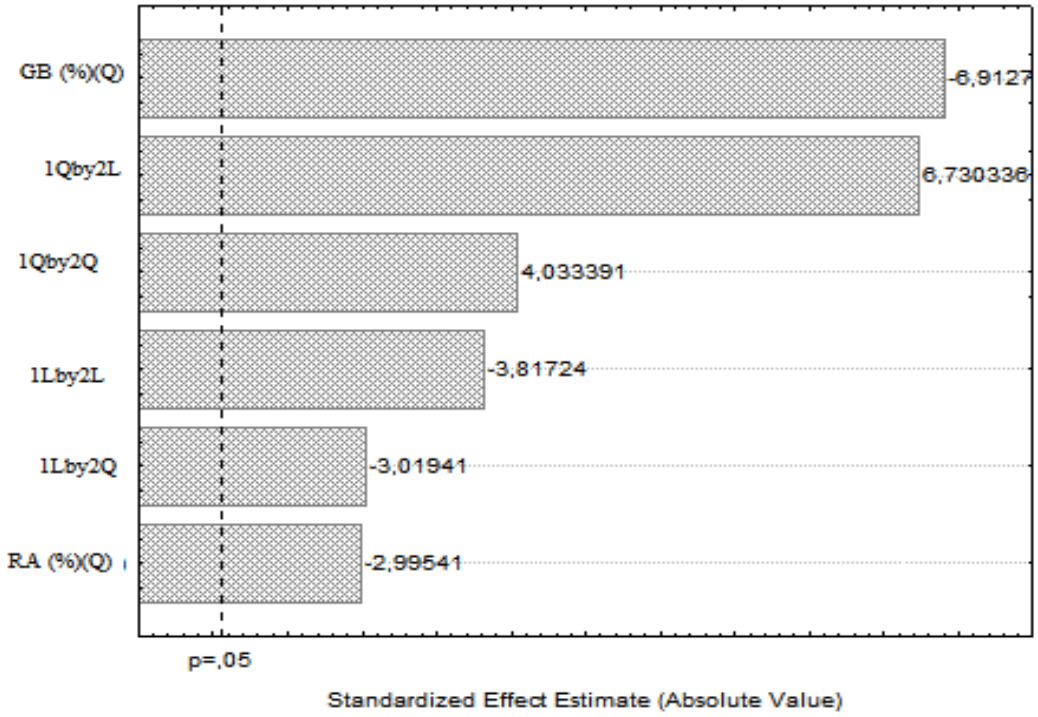


Figura 4.18. **Diagrama de Pareto com representação dos efeitos de GB e RA na PEM.**

(Fatores de interação: 1 = GB e 2 = RA)

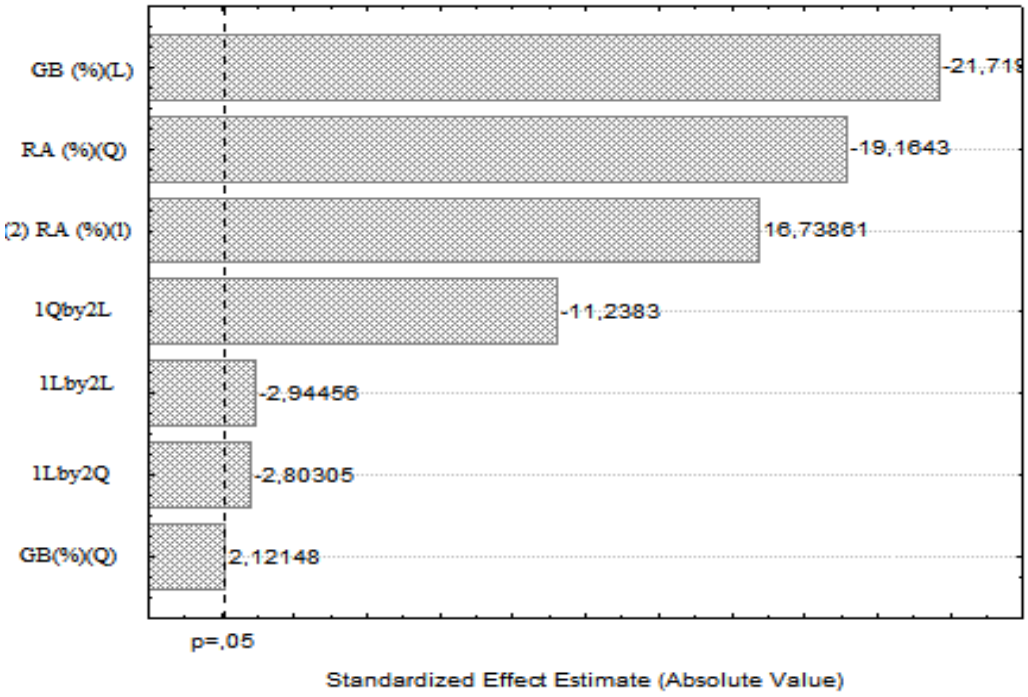


Figura 4.19. Diagrama de Pareto com representação dos efeitos de GB e RA na SSVr.

(Fatores de interação: 1 = GB e 2 = RA)

O segundo efeito linear significativo sobre a SSVr foi a concentração de RA, com valor positivo, indicando que o aumento de RA na mistura ternária levava a um aumento da SSVr. Este resultado é diferente do obtido nos experimentos de codigestão de misturas binárias, quando a remoção de SSV diminuía com o aumento de RA. No entanto, o efeito linear de RA sobre a PEM não foi significativo para um nível de confiança de 95% na distribuição t de Student. Ambas as variáveis RA e glicerol têm efeito quadrático negativo na PEM. A comparação entre a magnitude dos efeitos mais significativos nas variáveis dependentes mostra valores 3 a 4 vezes maiores relacionados à SSVr, indicando limitação nos efeitos do glicerol e do RA na PEM.

As Figuras 4.20 e 4.21 mostram os gráficos de superfície das interações entre as variáveis glicerol e RA e PEM e SSVr, respectivamente. As superfícies de resposta foram consideradas mais relevantes para a compreensão dos resultados. Assim como já concluído inicialmente pelos gráficos de Pareto, nos gráficos de superfície de reposta também se verificou uma alta significância das variáveis GB e RA. Em relação a PEM conclui-se que seus valores ótimos podem ser encontrados em duas condições de codigestão: lodo com 10% RA e 0,4% GB ou lodo com ausência de GB e 20% de RA (Figura 4.20). Valores elevados de SSVr foram obtidos no intervalo de 10 a 20% de RA (v/v) e baixas percentagens de GB adicionados ao lodo. Entretanto, foi observada uma eficiência significativa na remoção de SSV, até 60%, na mistura ternária contendo 10% de RA (v/v) e 0,4% (v/v) de GB (Figura 4.21).

Os dados obtidos levaram a modelos estatísticos que descrevem a PEM (mL CH_4/g VSS aplic) e SSVr (%) em função das variáveis independentes, sendo x e y valores codificados da concentração de glicerol (% v/v) e da concentração de RA (% v/v), respectivamente:

$$PEM = 53,3 – 39,4x + 12,4xy + 14,3y^2 – 3,4xy + 2,8xy^2 +11,3\ x^2y$$

$$SSVr = 44,8 – 7,2x + 10,6x^2+ 17,3y – 13,8xy -10,6\ x^2y -9,2\ x^2y^2$$

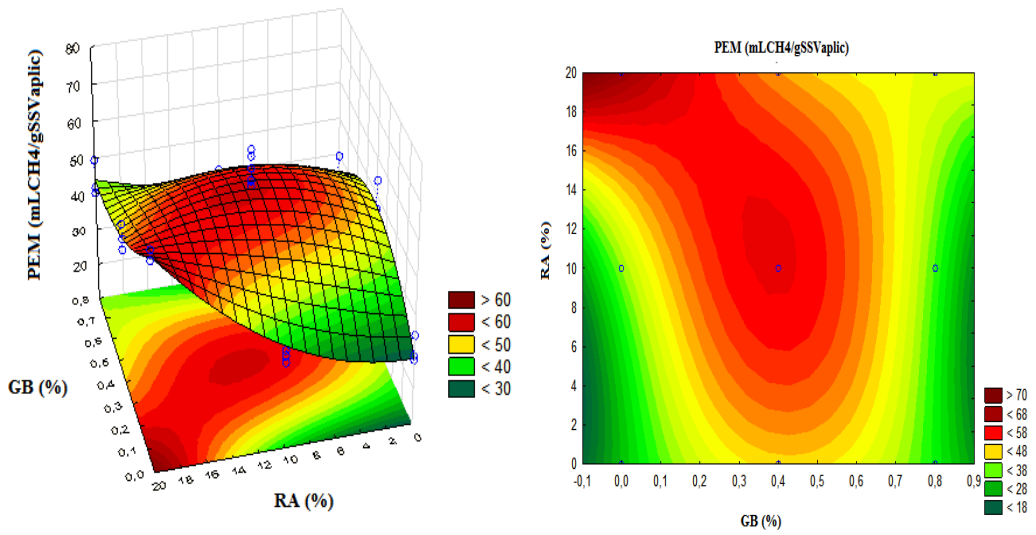


Figura 4.20. Gráfico de superfície de resposta para PEM com relação à interação de % RA (eixo vertical - y) e % GB (eixo horizontal - x).

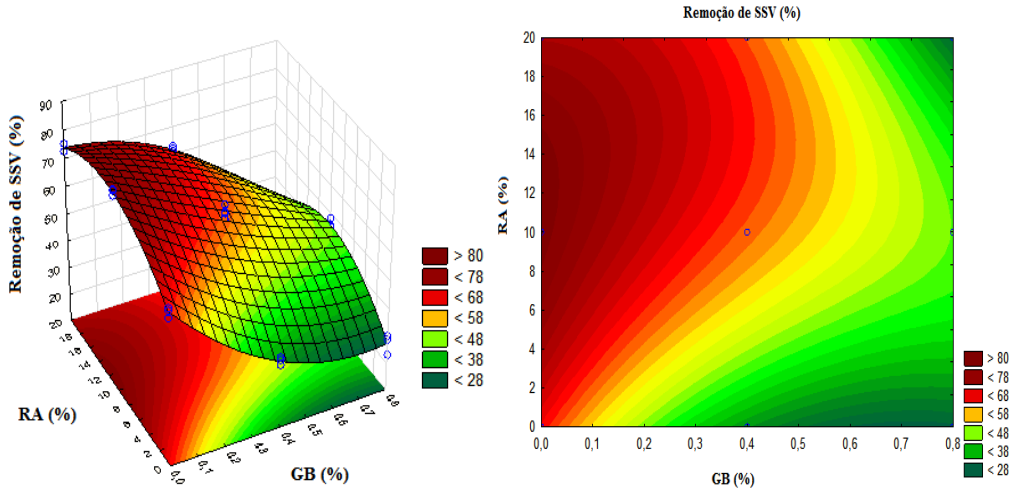


Figura 4.21. Gráfico de superfície de resposta para SSVr com relação à interação de % RA (eixo vertical - y) e % GB (eixo horizontal - x).

A Figura 4.22 mostra os resultados de remoção de SSV (%) e PEM (ml CH_4/g SSV aplicados) obtidos de acordo com a composição da mistura ternária (% v/v). De acordo com o planejamento experimental fatorial 3^2, as misturas binárias com RA e sem glicerol foram as que apresentaram melhores valores em termos de remoção de SSV (%).

O aumento da concentração de glicerol, com ou sem a presença de RA, diminuiu a remoção de SSV. Mesmo o ensaio controle, que compreende apenas a digestão de lodo, conseguiu uma melhor remoção de SSV do que os ensaios com misturas binárias e ternárias com glicerol. Com ou sem a adição de glicerol, a presença de resíduos alimentares sempre melhorou a remoção de SSV. Para qualquer conteúdo de glicerol, 10% de adição de RA apresentou maiores valores de remoção de SSV. No entanto, as

misturas binárias com RA e sem glicerol não foram as que apresentaram melhores valores em termos de PEM.

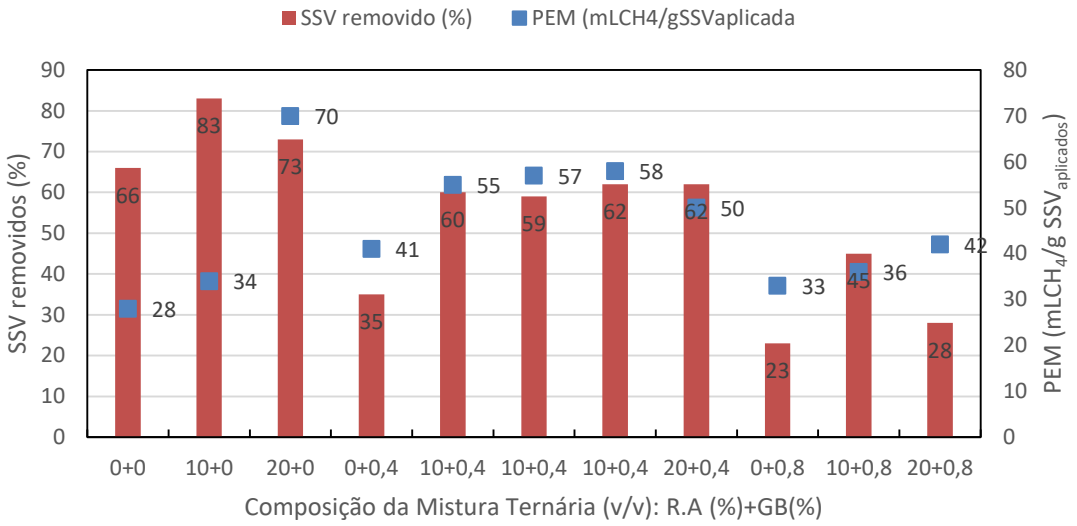


Figura 4.22. Remoção de SSV e produção específica de metano de acordo com diferentes proporções de mistura de lodo, RA e glicerol.

Como conclusão geral, com base no software STATISTICA 8.0 e análise estatística para um nível de significância de 95% (p-valor < 0,05), valores elevados para PEM e SSVr serão obtidos na mistura ternária de lodo de esgoto com 10% de RA (v/v) e 0,4% (v /v) de GB ou na mistura binária de lodo com 20% de RA (v/v).

4.5.2 Experimentos de codigestão em digestores semi-contínuos em escala de bancada

Como descrito no item 3.4, foram operados dois digestores semi-contínuos com TDH de 30 d, sendo d1 o digestor alimentado apenas com lodo (controle) e d2 o digestor alimentado com a mistura ternária (lodo, RA e GB). Médias e desvios-padrão dos principais parâmetros medidos no primeiro e segundo mês de operação dos digestores estão resumidos na Tabela 4.19.

Tabela 4.19. Resultados obtidos durante 60 dias de operação dos digestores semi-contínuos em escala de bancada, a 30 ºC e TDH de 30 d.

Parâmetro	d1 (Controle)		d2 (Mistura ternária)	
	1º mês	2º mês	1º mês	2º mês
COV (g SSV/L.d)	0,04±0,02	0,03±0,00	0,16±0,09	0,25±0,03
pHi	7,0	7,0	7,0	7,0
pHf	5,6±0,5	6,7±0,2	6,9±0,2	6,9±0,1
AVT (mg HAc/L)	606±455	96±35	353±125	176±84
AT (mg $CaCO_3$/L)	1441±424	635±53	2256±188	1093±167
AVT/AT	0,37±0,23	0,15±0,06	0,15±0,04	0,16±0,07
Remoção SSV (%)	30,3±21,3	51,5±5,3	43,8±31,8	90,2±2,8
Remoção DQOs (%)	51,1±25,1	67,2±23,9	91,9±5,1	91,5±1,0
CH_4 (%)	4,0±1,5	22,0±1,8 (32,3±1,9)[d]	35,5±5,0	54,0±3,3
Produção de biogás (mL/d)[a]	3,2	2,2	4,7	27,4
PEB (mL/g SSV_{apl})[b]	95,8	115,9	30,4	179,8
PEM (mL CH_4/g SSV_{apl})[c]	3,8	37,4	10,8	97,1

[a] = determinada em gráfico de volume acumulado x tempo; [b] = determinada em gráfico de volume acumulado x SSV aplicados acumulados; [c] valor calculado a partir da PEB e % CH_4; [d] valor obtido em período estável. i = inicial; f = final.

Na Figura 4.23, que apresenta a variação de COV durante a operação dos digestores, nota-se uma maior instabilidade no primeiro mês de operação em ambos os digestores, sendo mais acentuada em d2. Na Tabela 4.19 também pode-se verificar maiores desvios-padrão para os valores medidos no primeiro mês, em especial no digestor d2. Provavelmente devido ao choque de carga orgânica ocorrido no digestor ao se iniciar a adição da mistura ternária (lodo+GB+RA) que, neste digestor, ocorreu após o 7º dia de operação. Tal instabilidade deve-se ao tempo de adaptação (7 dias de duração) e também à grande variabilidade de concentração dos sólidos voláteis do resíduo alimentar, já que este era coletado semanalmente para alimentação do digestor (Figura 4.24). A baixa carga orgânica volumétrica introduzida no segundo mês de operação dos digestores d1 e d2, 0,03 e 0,25 g SSV/L.d, em média, é devido ao lodo de esgoto atípico utilizado no trabalho.

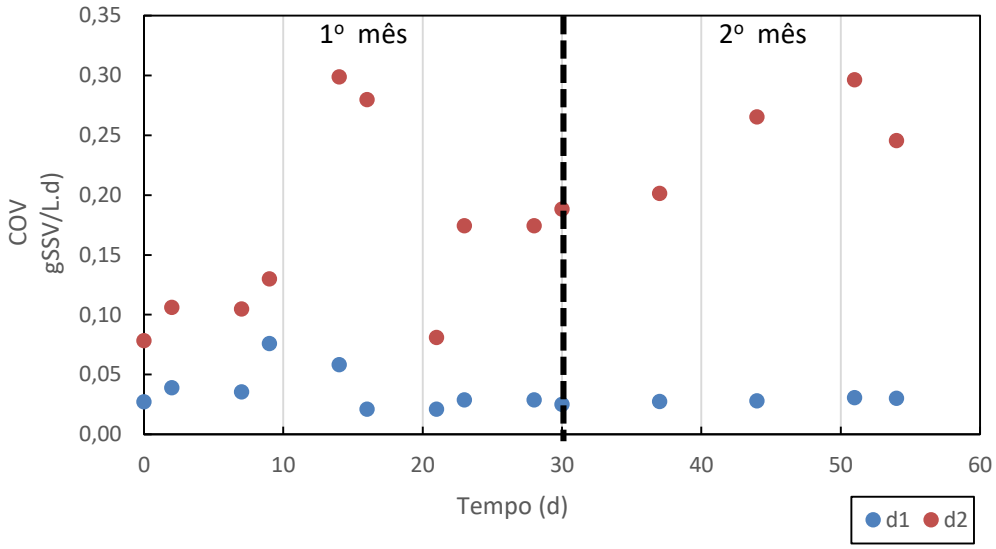


Figura 4.23. Carga orgânica volumétrica (COV) aplicada em função do tempo para biodigestores d1 e d2 operados com TDH 30 d.

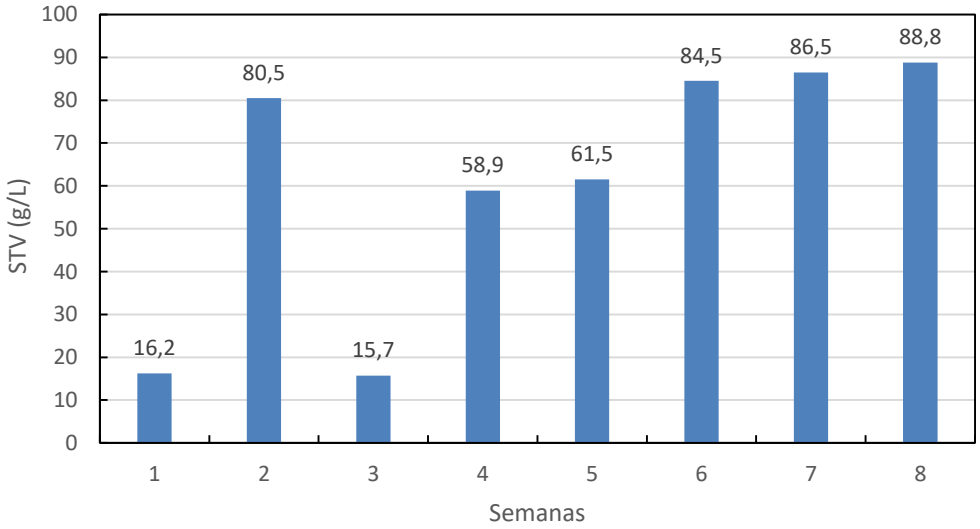


Figura 4.24. Variabilidade da concentração de STV no resíduo alimentar (RA) em função do tempo.

Apesar do lodo atípico, na Figura 4.25 percebe-se uma boa correlação entre COV aplicada acumulada e produção de biogás acumulada após se atingir estabilidade nos biodigestores (considerando apenas os resultados do segundo mês de operação). Os resultados indicam que, nesse período, as populações microbianas mantiveram as mesmas taxas de conversão da matéria orgânica, produzindo biogás de forma proporcional à matéria orgânica disponível.

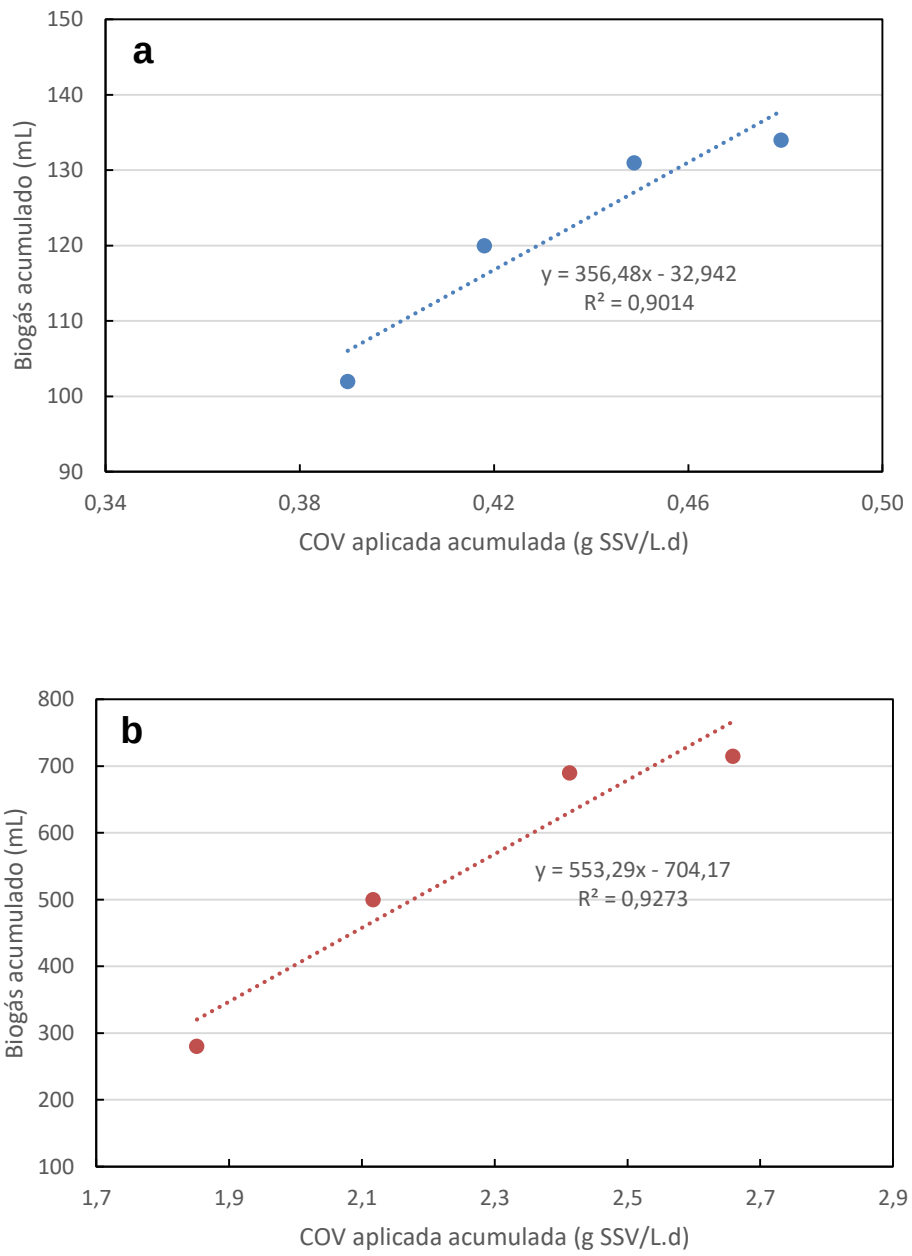


Figura 6.25. Correlação entre COV aplicada acumulada e produção de biogás acumulada: (a) d1 e (b) d2.

Grosser et al. (2017) estudaram a codigestão ternária de lodo de esgoto, resíduo de gordura e fração orgânica de resíduo sólido em reator contínuo de mistura, sob condições mesofílicas e TDH de 20 d. E verificou que houve aumento da produção de biogás de 9 para 13 L/d com o aumento da COV de 1,9 para 3,1 g SV/L.d (aumento de 1,6 vezes na carga). Um aumento muito maior de produção de biogás, de 4,7 para 27,4 mL/d, foi notado com um aumento similar da COV, de 0,16 para 0,25 g SSV/L.d (Tabela 4.19) no presente estudo.

Tal comportamento está de acordo com o reportado por Mata-Alvarez et al. (2014), que estabelece a COV como um dos parâmetros mais importantes para a eficiência da digestão anaeróbia. Segundo estes autores, a COV seria mais importante que a sinergia entre os substratos envolvidos na codigestão.

Em relação aos valores de pH final observados para d1 e d2 (em média 6,8, após estabilização), nota-se que estes permaneceram dentro da faixa adequada à metanogênese: 6,0 a 8,3 (CHERNICHARO, 2007). Uma pequena instabilidade nos valores finais de pH foi notada nos primeiros 30 dias de operação em d2, devido à alta concentração de AVT produzidos na rápida degradação de RA e GB. Assim, foi necessária a correção do pH da carga de sólidos alimentada no digestor com bicarbonato de sódio, no início da operação, até que o biodigestor atingisse certa estabilidade, o que correu após cerca de 25 dias de operação.

A instabilidade inicial em d2 é percebida pela relação AVT/AT, que atingiu valores superiores a 0,5 no primeiro mês de operação (Figura 4.26). Entretanto, para d1 os valores não ultrapassaram 0,3. Valores de AVT/AT para ambos os biodigestores, após estabilização, foram similares (0,16, em média), sendo este resultado uma provável causa do aumento da PEM em d2, além da maior disponibilidade de carbono oferecida pelo glicerol e resíduo alimentar adicionados ao lodo.

Para o biodigestor tratando apenas lodo (d1), praticamente não se verificou variação na concentração de AVT e AT. Consequentemente, a relação AVT/AT manteve-se em valores favoráveis à metanogênese (0,1 a 0,5 - CHERNICHARO, 2007). Já no biodigestor tratando a mistura ternária (d2) verificou-se alta concentração de AVT e AT nos primeiros 30 dias, seguida de queda significativa, indicando que os ácidos voláteis totais produzidos nas etapas acidogênica e acetogênica foram consumidos na etapa metanogênica, sem acúmulo e sem acidificação do meio.

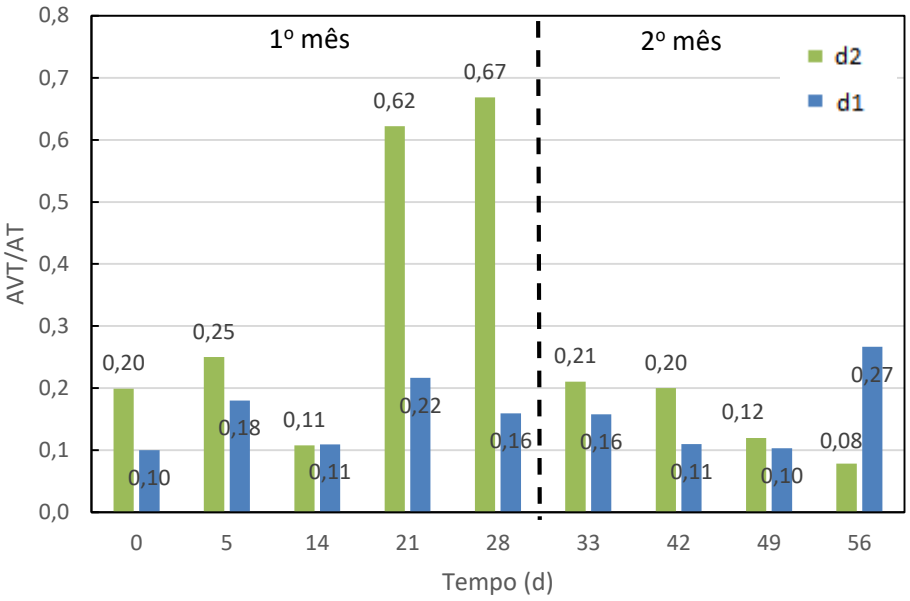


Figura 4.26. Relação AVT/AT durante os 60 dias de operação dos digestores: d1 e d2.

Na Tabela 4.19 verifica-se uma melhor produção de metano no digestor alimentado com a mistura ternária (89,6% lodo + 10% RA + 0,4% GB), em comparação com o controle, comprovando, nos digestores semi-contínuos, o que foi concluído no planejamento experimental com frascos penicilina. O valor da PEM (97,1 mL CH_4/g $SSV_{aplicados}$) no digestor alimentado com a mistura ternária foi 2,6 vezes maior que no digestor controle (PEM = 37,4 mL CH_4/g $SSV_{aplicados}$). Vale lembrar que nesta comparação foram considerados apenas os dados obtidos após os digestores apresentarem operação estável, o que se deu no 2º mês de operação.

Os valores de PEM nos digestores foram superiores aos encontrados no planejamento experimental realizado com frascos penicilina, 27,7 e 56,0 mL CH_4/g $SSV_{aplicados}$ para controle e mistura ternária, respectivamente. Este aumento provavelmente se deve à mudança de regime de batelada para semi-contínuo.

Andriamanohiarisoamanana et al. (2017), avaliando a codigestão de mistura ternária de resíduo de carne com osso, esterco de porco e glicerol bruto em reator batelada de bancada, sob condições mesofílicas, notaram um aumento na PEM de 1,3 vezes em comparação à mistura binária sem adição de glicerol bruto. A quantidade de metano no biogás produzido com a mistura ternária foi de 58%, valor semelhante ao do presente trabalho.

Apesar de ter ocorrido o aumento da PEM na codigestão da mistura ternária nos biodigestores semi-contínuos, em relação ao controle, os valores de PEM no presente estudo são bem inferiores aos encontrados na codigestão de misturas ternárias reportadas na literatura. Uma PEM de 97,1 mL CH_4/g $SSV_{aplicados}$ é três vezes menor que a obtida por Serrano et al. (2014), na codigestão de mistura ternária (resíduo de morango, resíduo de peixe e glicerol bruto), em reator de mistura semi-contínuo que foi de 308 mL CH_4/g $SSV_{aplicados}$. E quase quatro vezes menor que a reportada por Rodríguez-Abalde et al. (2016), que obtiveram uma PEM de 380 mL CH_4/g $SSV_{aplicados}$ para mistura ternária de esterco suíno, resíduo de abatedouro e glicerol bruto, também em reator CSTR sob condições mesofílicas, TDH de 30 d e em escala de bancada. O valor três a quatro vezes menor encontrado no presente estudo pode ser justificado pelos diferentes tipos de substratos envolvidos, suas características e proporções na mistura, além de parâmetros como agitação, temperatura e TDH, entre outros.

A remoção de SSV também foi alterada pela adição de RA e glicerol ao lodo, aumentando de 51,5% (controle) para 90,2% (mistura ternária), após estabilização, indicando maior estabilização na codigestão com um ou mais substratos. O valor de 90,2% de SSVr para a mistura ternária no presente estudo, está de acordo com o reportado por Serrano et al. (2014) que, em reator de mistura sob o mesmo regime e condições mesofílicas, atingiu remoção de 96,7% de STV.

Os valores para eficiência de DQOr de 67,2 e 91,5%, para d1 e d2, respectivamente (Tabela 4.19), são as médias dos valores após estabilização dos biodigestores. Tais valores são superiores aos reportados por Rodríguez-Abalde et al. (2016), que encontraram remoção de DQO de 30 e 55% para digestão de esterco de suíno e mistura ternária (esterco suíno + resíduo de matadouro + glicerol bruto).

Portanto, em relação aos fatores mais relevantes como eficiência na remoção de SSV, conteúdo de CH_4 no biogás e PEM, verificou-se um aumento considerável na mistura ternária em relação ao controle. O que pode ser justificado pela adição de outros substratos ao lodo corrigir fatores e condições que favorecem a produção de metano. Assim, a digestão da mistura ternária também foi avaliada em escala piloto, em comparação à digestão de apenas lodo.

4.5.3 Experimentos de codigestão em digestores semi-contínuos em escala piloto

Primeiramente, serão apresentados resultados da operação de dois biodigestores semi-contínuos em escala piloto, operando sob diferentes TDH: 30 d (D1) e 15 d (D2). Ambos foram alimentados apenas com lodo secundário proveniente dos sistemas de Lodos Ativados do CESA-UFRJ. O procedimento foi detalhado no item 3.5.1 do capítulo de Materiais e Métodos.

A Tabela 4.20 indica os valores obtidos na análise estatística de todos os parâmetros empregados no monitoramento dos biodigestores apenas com lodo secundário e diferentes TDH. Complementando os dados apresentados na Tabela 4.20, os gráficos de Box Whiskers da Figura 4.27 demonstram o comportamento dos parâmetros analisados nos biodigestores D1 e D2.

Nota-se que houve bastante dispersão nos dados para todos os parâmetros analisados; entretanto, não houve nenhum caso de discrepância, sendo os valores médios obtidos de real confiança para cada conjunto de dados dos parâmetros analisados. A dispersão nos dados deve-se ao esgoto atípico (CESA_UFRJ) empregado no estudo.

Tabela 4.20. Análise dos parâmetros para os digestores D1 (TDH 30 d) e D2 (TDH 15 d).

Parâmetro	Média	Desvio Padrão	CV	Percentis				
				10	25	50	75	90
COV Afl (g STV/L.d) D1	0,08	0,05	0,63	0,043	0,047	0,056	0,069	0,172
COV Afl. (g STV/L.d) D2	0,15	0,10	0,65	0,083	0,095	0,110	0,136	0,345
STV Afl. (mg/L) D1 e D2	2144	1340	0,63	1194	1322	1584	1940	4820
STV Efl. (mg/L) D1	447	412	0,92	81	190	325	550	1008
Remoção STV (%) D1	78,9	16,6	0,2	69,3	73,4	83,6	87,9	94,9
STV Efl. (mg/L) D2	412	251	0,61	200	250	323	480	739
Remoção STV (%) D2	75,0	19,1	0,30	54,9	74,1	80,9	85,2	89,5
PVB ($L/m^3.d$) D1	35,9	21,5	0,60	15,6	18,7	31,2	46,9	63,7
PVB ($L/m^3.d$) D2	29,6	19,3	0,65	9,4	15,6	25,0	37,5	57,5

Número de dados analisados = 59. Afl: Afluente e Efl: Efluente. CV = Coeficiente de Variação. PVB = produção volumétrica de biogás.

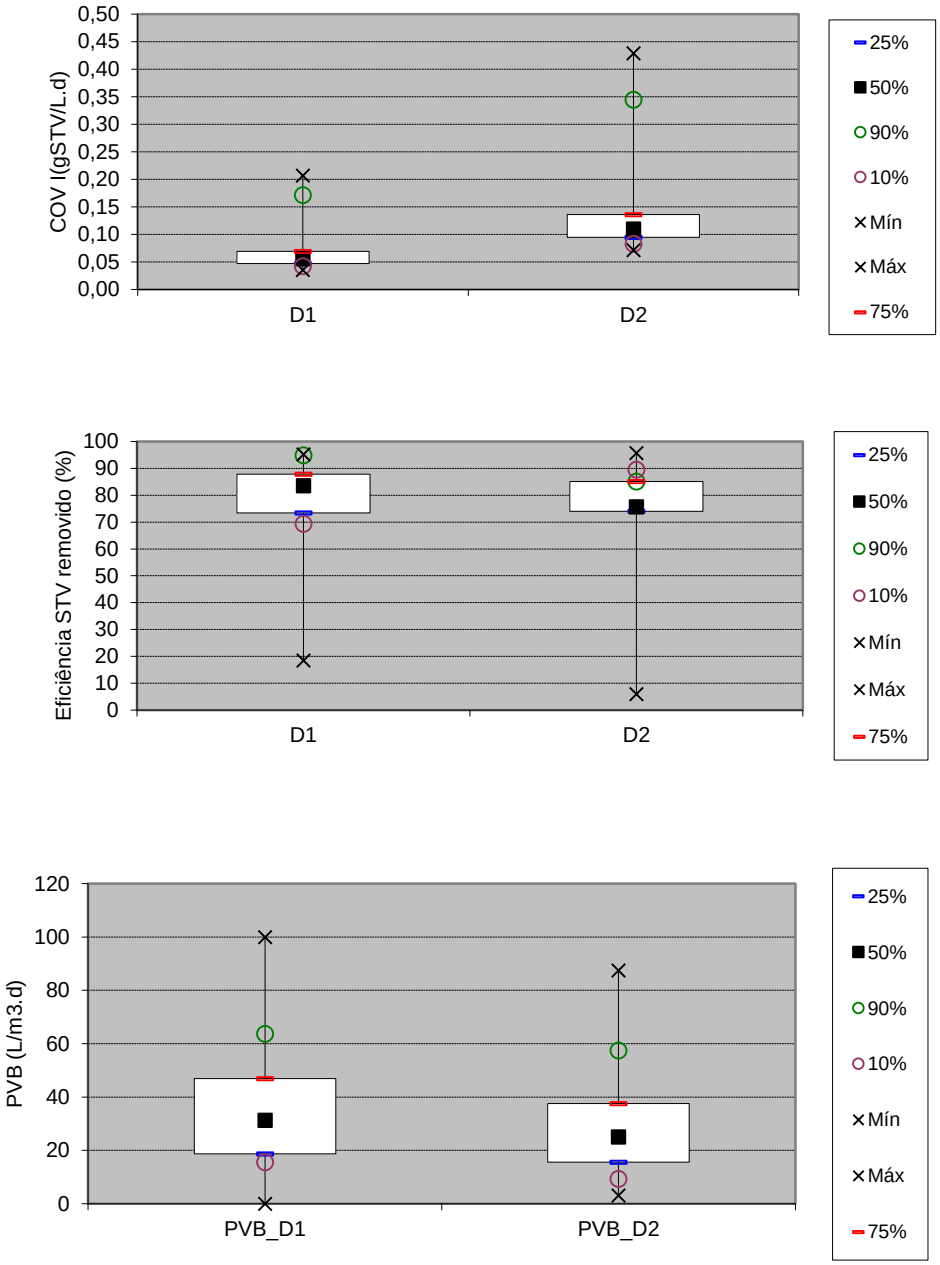


Figura 7.27. Gráficos de Box Whiskers dos parâmetros analisados nos biodigestores D1 e D2.

Como nos biodigestores de bancada, verificou-se que a carga orgânica volumétrica (COV) afluente apresentou instabilidade durante os 205 dias de operação. A instabilidade deve-se ao fato de, além do lodo ser proveniente de um sistema de tratamento de esgoto real, com diversas variações, o mesmo apresenta características bem diferentes do lodo gerado em uma ETE tradicional.

De acordo com Jordão e Pessôa (2014), biodigestores de baixa e alta taxa operam em carga menor que 1,2 g STV/L.d e entre 1,2 e 4,8 g STV/L.d, respectivamente. A média de COV para D1 foi de 0,08 e para D2 de 0,15 g STV/L.d, chegando a 0,172 e 0,345 g STV/L.d para percentis de 90%, respectivamente (Tabela 4.20). Esses valores são muito baixos, principalmente para D1, que apesar de operar com TDH recomendado para altas taxas tem valor de COV característica de baixa taxa. Uma justificativa para o baixo valor de COV, como já mencionado acima, são as características do esgoto em questão, que possui uma DQO média afluente de 200 mg/L (FONSECA, 2016), bem como do lodo do CESA-UFRJ, com STV médio de 1330 mg/L. Um esgoto típico de baixa carga possui uma DQO afluente de 250 mg/L em média; enquanto o lodo secundário apresenta STV de 12 g/L em média (JORDÃO e PESSÔA, 2011; METCALF e EDDY, 1991).

Durante toda a operação de ambos os digestores, tanto o pH quanto a temperatura mantiveram-se estáveis. Valores médios de pH e temperatura foram de 6,9±0,1 e 24±1 ºC para ambos os digestores. Esses valores são favoráveis aos microrganismos metanogênicos. Segundo Chen et al. (2008), arqueas metanogênicas, são bastante sensíveis a mudanças bruscas de temperatura e se desenvolvem naturalmente em temperaturas mesofílicas (30 a 40°C) e pH entre 6,3 e 7,8. Apesar da temperatura média de operação ser de 23,6±0,8 ºC, fora da faixa mesofílica, é reportado na literatura que há uma menor taxa de decomposição anaeróbia somente em temperaturas abaixo de 20ºC (CHERNICHARO, 2007; CHRISTY GOPINATH e DIVYA, 2014).

Já para a alcalinidade observou-se uma pequena variação durante o processo, sendo obtidos valores médios de 1118±358 e 1253±145 mg $CaCO_3$/L para os biodigestores D1 e D2, respectivamente. Tais valores estão de acordo com Metcalf e Eddy (1991), que afirmam que um processo de digestão anaeróbia ocorre de forma satisfatória se os valores de alcalinidade estiverem entre 1000 e 5000 mg $CaCO_3$/L. Os valores de baixa alcalinidade, chegando a valores mínimos de 500 e 800 mg $CaCO_3$/L para os digestores D1 e D2, respectivamente, podem ser justificados pelo emprego de esgoto de baixa carga.

As eficiências médias de remoção de STV foram de 78,9 e 75,0 % para D1 e D2, respectivamente, alcançando valores da ordem de 95% para D1 e 89,5% para D2 em percentil 90 (Tabela 4.20). Esses valores estão coerentes com uma boa digestão anaeróbia, que sugere uma eficiência de remoção de SV acima de 50% (JORDÃO e PESSÔA, 2014). O gráfico de Box Whisckers (Figura 4.27) mostra que os valores de eficiência de remoção de STV para ambos os biodigestores foram semelhantes.

As médias de PVB foram de 35,9 e 29,6 L/m^3.d, para D1 e D2, respectivamente (Tabela 4.20). Tanto a vazão de biogás quanto a PVB foram maiores para o biodigestor D1, provavelmente devido ao maior TDH aplicado (30 d) e maior estabilização do lodo. Apesar dos demais parâmetros analisados (pH, alcalinidade, remoção de STV e temperatura) estarem dentro dos valores recomendados para uma boa digestão anaeróbia, a porcentagem de CH_4 no biogás apresentou valores muito abaixo do esperado. Segundo Jordão e Pessôa (2014), uma boa metanogênese deve resultar em porcentagem de CH_4 no biogás acima de 60%. Como já citado anteriormente, uma das possíveis causas para a baixa porcentagem de metano no biogás pode ser o esgoto atípico utilizado no presente trabalho, o qual apresenta baixa carga.

A produção específica de biogás foi calculada com base nos volumes de biogás produzidos e na massa de STV acumulados ao longo dos sete meses (205 dias) de operação de ambos os digestores. Valores médios de produção específica de biogás de 228,4 e 172,8 mL/g $STV_{aplicados}$, foram obtidos para D1 e D2, respectivamente. Ao se aplicar as porcentagens de metano obtidas para cada mês à produção específica de biogás, tem-se uma estimativa da produção específica de metano (PEM), com valores de 74,3 e 45,9 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$ para D1 e D2, respectivamente.

O potencial de geração de metano dos lodos de ETE está entre 188 e 214 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$, conforme levantamento realizado por ASTALS, NOLLA-ARDÈVOL e MATA-ALVAREZ (2013), que analisaram a composição típica de amostras de sete lodos coletados em diferentes estações de tratamento de esgoto. FONOLL et al. (2015) analisaram o potencial de geração de metano de lodo primário e lodo ativado e encontraram valores de 250 e 280 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$, respectivamente.

O potencial de geração de biogás e o percentual de metano dos lodos também está diretamente ligado à sua composição macromolecular e elementar. No presente trabalho o baixo valor da PEM deve-se às características do esgoto, bem como do lodo, ambos atípicos, como já citado anteriormente. Os valores encontrados em escala piloto em reator semi-contínuo estão bem abaixo dos valores obtidos no ensaio em batelada na escala de bancada com controle de temperatura (30 ºC), no qual obteve-se 137,6 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$. Sendo assim, fatores como tipo de reator e escala de operação também podem interferir nos valores da PEM, como foi observado.

Tendo sido selecionado o TDH de 30 d, o biodigestor D2 passou a ser alimentado com a mistura ternária, enquanto o biodigestor D1 permaneceu com a alimentação de apenas lodo. Os resultados desta segunda etapa de operação dos biodigestores semi-contínuos em escala piloto, foi descrita no item 3.5.2 do capítulo de Materiais e Métodos. Essa etapa teve como objetivo confirmar a melhor condição para codigestão da mistura ternária (lodo, GB e RA), definida a partir do planejamento experimental apresentado no item 4.5.1 e no Apêndice A, na operação de biodigestores semi-contínuos. Os parâmetros medidos durante os 60 dias de operação desta etapa estão resumidos na Tabela 4.21, divididos em dois períodos de operação de 30 dias cada.

Tabela 4.21. Resultados obtidos durante 60 dias de operação dos biodigestores semi-contínuos em escala piloto, operados com TDH 30d.

Parâmetro	D1 (Controle)		D2 (Mistura ternária)	
	1º mês	**2º mês**	**1º mês**	**2º mês**
T (ºC)	24,5±1,9	22,5±1,2	24,5±1,9	23,2±0,6
COV (g SSV/L.d)	0,04±0,02	0,03±0,00	0,14±0,10	0,23±0,05
pHi	7,1±0,1	7,1±0,1	7,2±0,0	7,2±0,0
pHf	6,9±0,3	6,9±0,1	5,6±0,5	6,1±0,5
AVT (mg HAc/L)	382±328	163±92	1626±380	936±356
AT (mg $CaCO_3$/L)	1027±733	750±517	1523±603	2873±595
AVT/AT	0,43±0,18	0,25±0,11	1,31±0,85	0,32±0,06
Remoção SSV (%)	35,4±20,3	65,3±7,3	42,9±21,4	59,2±21,5 (73,4±6,0)[d]
Remoção DQOs (%)	91,0±1,5	68,0±17,6	20,2±1,7	71,6±10,3
CH_4 (%)	23,3±7,5	20,7±5,9 (23,0±1,6)[d]	14,0±7,1	37,2±9,6 (43,0±4,2)[d]
Produção de biogás (L/d)[a]	3,8±3,1	2,8±3,3	8,1±0,2	21,3
PEB (mL/g SSV_{apl})[b]	369,2	440,1	665,9	464,4
PEB (mL/g $SSV_{removidos}$)[b]	952,3	106,8	479,1	551,7
PEM (mL CH_4/g SSV_{apl})[c]	86,0	101,2	93,2	199,7

[a] = determinada em gráfico de volume acumulado x tempo; [b] = determinadas em gráfico de volume acumulado x SSV aplicados ou removidos acumulados; [c] valor calculado a partir da PEB e % CH_4; [d] valor obtido em período estável. [e] = determinada em gráfico de vazão acumulada de biogás x massa acumulada de SSV removidos. i = inicial; f = final.

Na Figura 4.28 são apresentados os valores de COV para os biodigestores semi-contínuos em escala piloto D1 (biodigestor alimentado apenas com lodo) e D2 (biodigestor alimentado com a mistura ternária: lodo+GB+RA). Verificou-se um aumento da COV com 20 dias de operação apenas para D2. Tal alteração pode ser explicada por mudanças na composição dos resíduos alimentares introduzidos em D2 ou uma adaptação do operador à nova condição de alimentação. A alta concentração de carbono presente no glicerol também pode ter contribuído para o aumento da COV, pois após 20 dias praticamente todo o volume do biodigestor já era composto pela mistura ternária, uma vez que o TDH de operação era de 30 dias. Os valores médios de COV para todo o período de operação de D1 e D2 são os mesmos da escala de bancada, 0,03 e 0,19 g SSV/L.d, respectivamente, por se tratar dos mesmos TDH e substratos.

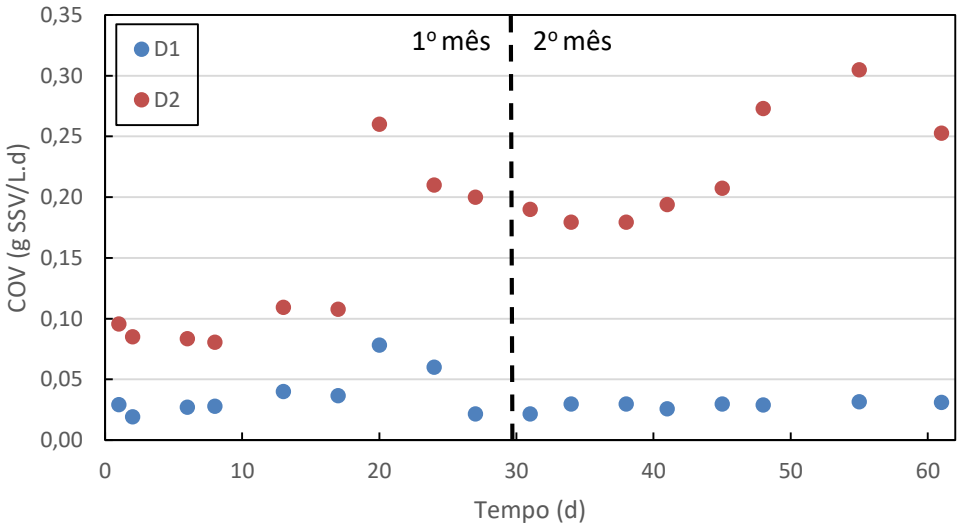


Figura 4.28. Carga orgânica volumétrica (COV) afluente em função do tempo para biodigestores D1 e D2 operados com TDH de 30 dias.

Na Figura 4.29, assim como para d1 e d2, nota-se uma boa correlação linear entre COV aplicada acumulada e produção de biogás acumulada para D1 e D2 no segundo mês de operação dos biodigestores, quando se atingiu maior estabilidade na operação. Liu et al. (2012), na codigestão de lodo ativado e resíduo alimentar em biodigestor contínuo em escala piloto, sob condições mesofílicas e TDH de 15 dias, também notaram uma correlação linear entre produção de biogás/metano e COV.

Assim como os valores de COV, o pH em D1 se manteve estável durante toda a operação. Entretanto, em D2, verificou-se uma queda de pH de 7,2 para 5,6, em média (no primeiro mês), devido à adição de RA e GB, que acabou ocasionando acúmulo de AVT (acidificação) no sistema. Devido a significativa queda do pH em D2, houve necessidade de uma correção do pH da mistura ternária com bicarbonato de sódio durante praticamente todo o primeiro mês de operação, até que o pH se estabilizasse em 6,1, em média, e não fosse mais necessária a adição de bicarbonato de sódio (Figura 4.30).

Reis (2012), na codigestão de resíduo alimentar e efluente sintético em biodigestor contínuo com volume útil de 500L, observou que durante os primeiros 100 dias de operação com adição do resíduo alimentar houve queda acentuada do pH de 7,0 para até 4,2. Nesse mesmo trabalho também houve correção do pH com bicarbonato de sódio até que se verificasse a estabilização do sistema.

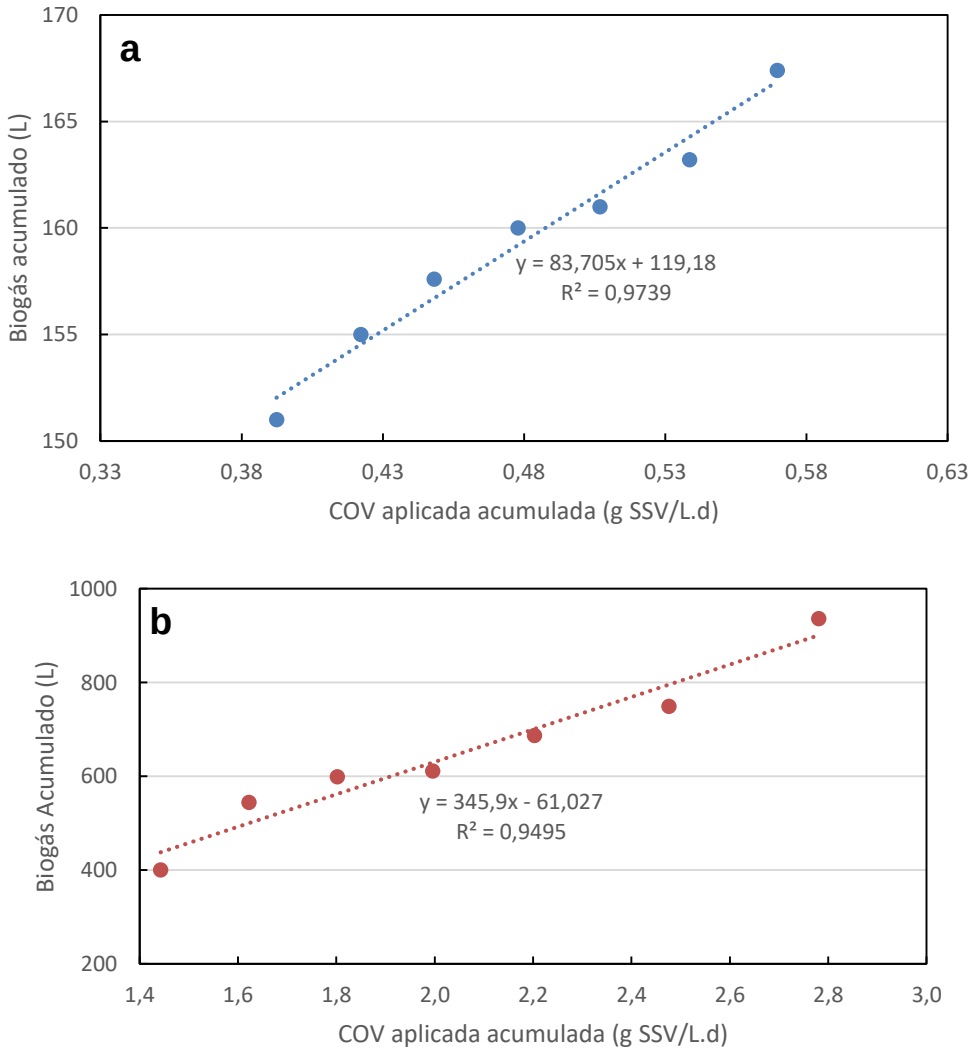


Figura 4.29. Correlação entre COV aplicada acumulada e produção de biogás acumulada: (a) D1 e (b) D2.

Devido ao alto custo de investimento, não houve controle da temperatura de operação dos biodigestores em escala piloto, sendo os valores obtidos de acordo com a temperatura ambiente. A temperatura média de ambos os biodigestores foi de 23,6±1,6 oC. Esse valor, apesar de não ser o ótimo recomendado paras arqueas metanogênicas, encontra-se dentro da faixa recomendada (20-30 oC) para uma digestão anaeróbia adequada (CHEN et al., 2008).

De acordo com Chernicharo (1997), quanto maior a temperatura, dentro do limite favorável à metanogênese, maior será a taxa de decomposição anaeróbia. No presente estudo, a operação dos biodigestores em regime semi-contínuo em escala piloto apresentou maior produção de biogás, apesar da menor temperatura de operação, em relação à escala de bancada. Mais adiante, será verificado que a produção específica de metano foi maior no regime semi-contínuo em escala piloto. Uma das possíveis causas seria a melhor remoção de SSV ocorrida na escala piloto, e também ao efeito da agitação com bomba de recirculação, que não existiu em escala de bancada. Tal recirculação deve ter contribuído para uma maior homogeneidade do conteúdo do digestor e melhor transferência de substratos para os microrganismos (FAGBOHUNGBE et al., 2015).

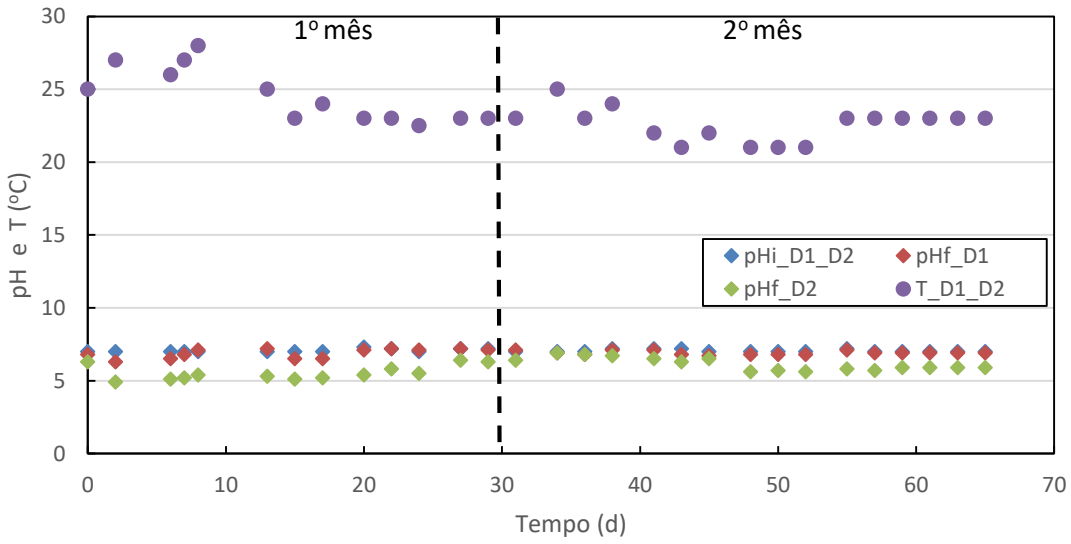


Figura 4.30. Variação de pH e temperatura em função do tempo para os biodigestores semi-contínuos D1 e D2.

No segundo período de operação, os valores para eficiência de remoção de SSV (SSVr) foram de 65,3±7,3 e 59,2±21,5% para D1 e D2, respectivamente (Figura 4.31 e Tabela 4.21). Tanto para D1 quanto para D2, considerando o desvio padrão, os valores

encontrados foram semelhantes aos biodigestores semi-contínuos de bancada. Entretanto, a eficiência de remoção de SSV para a mistura ternária foi maior em comparação ao controle, diferente do que aconteceu na codigestão em frascos penicilina.

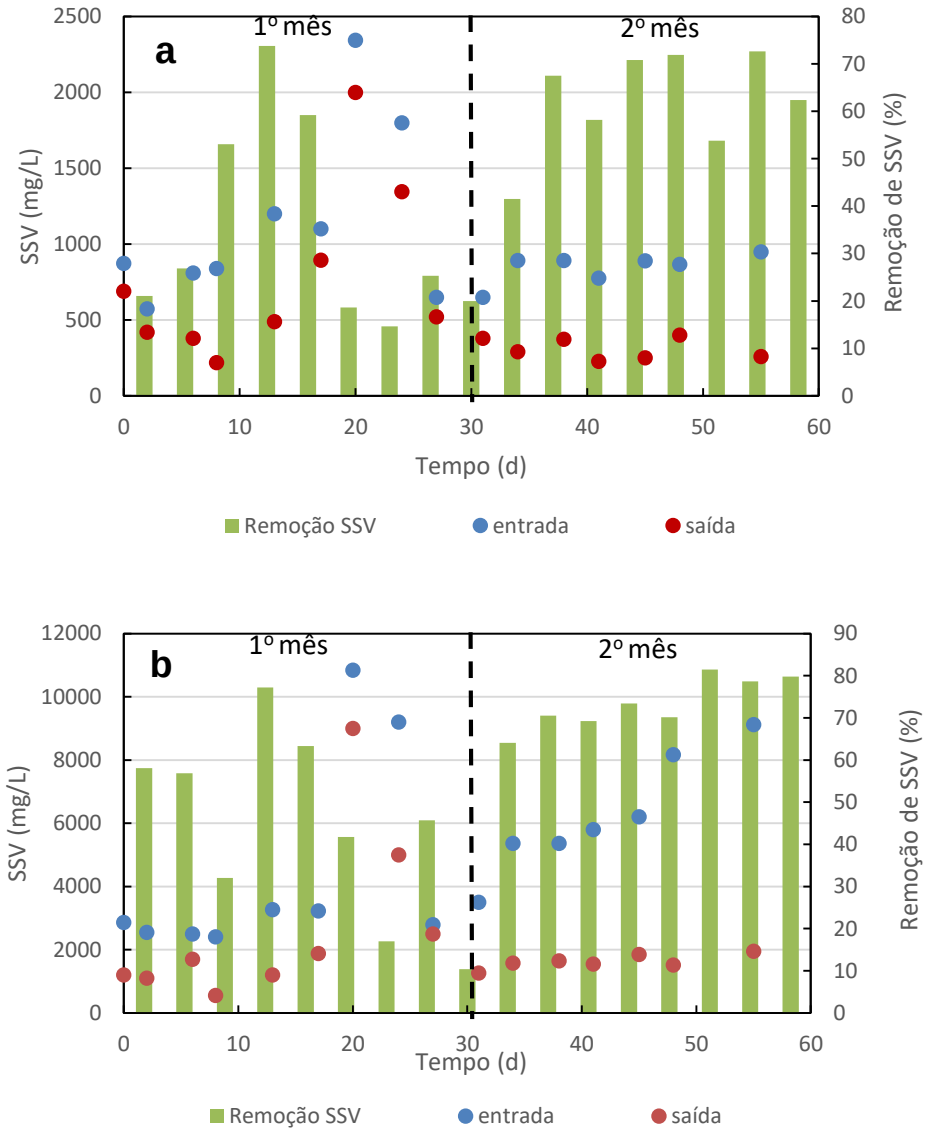


Figura 4.31. Variação de STV de entrada e saída e remoção de STV durante os 60 dias de operação dos biodigestores: (a) D1 e (b) D2.

Reis (2012) alcançou uma eficiência de remoção de STV de 82% após estabilização do biodigestor, valor maior que o encontrado no presente estudo. Entretanto, vale lembrar que no presente estudo o TDH de operação foi de 30 d, com mistura ternária de lodo proveniente de esgoto real, resíduo alimentar e glicerol bruto. Já no trabalho de Reis (2012), o TDH foi de 42 dias com mistura binária de esgoto sintético e resíduo

alimentar. Sendo assim, o presente estudo apresentou bons resultados, apesar de ter sido realizado com mistura ternária e menor TDH, variáveis que teoricamente seriam menos favoráveis à digestão anaeróbia.

Maragkaki et al. (2016), avaliando a codigestão de diferentes misturas binárias (lodo de esgoto e resíduos agroindustriais), dentre elas lodo de esgoto e glicerol bruto, em biodigestor contínuo de 220 L sob condições mesofílicas e com TDH de 24 d, obteve eficiência de 40% na remoção de STV. Razaviarani et al. (2013), também avaliando a codigestão de lodo de esgoto e glicerol bruto em biodigestor contínuo de 1300 L sob condições mesofílicas e TDH de 20 d, obtiveram eficiência de remoção de STV de aproximadamente 60% contra 45% no controle. Liu et al. (2012) obtiveram eficiência de remoção de STV de até 70% na codigestão de lodo de esgoto e resíduo alimentar em escala piloto.

Há poucos trabalhos sobre codigestão de resíduo alimentar e/ou glicerol bruto com lodo de esgoto em escala piloto na literatura. Dentre os reportados, os valores de eficiência de remoção SV foram inferiores ao do presente estudo. Vale lembrar que a comparação dos resultados do presente estudo tem sido com misturas binárias, já que para mistura ternária (lodo+GB+RA), em escala piloto, ainda não há trabalhos reportados na literatura.

Valor próximo ao encontrado no presente estudo foi reportado por Abalde-Rodriguez et al. (2016), que obtiveram eficiência de remoção de STV de 83% na codigestão da mistura ternária de esterco de porco, resíduo de abate de animais e glicerol bruto. Ainda sobre esse trabalho, apesar de ter sido realizado em escala de bancada em reator de mistura, a codigestão da mistura ternária foi realizada sob condições mesofílicas em regime contínuo e com TDH de 33 d.

Na Figura 4.32 é apresentado os gráficos de volume de biogás acumulado em função do tempo. Para D1, verificou-se uma produção de biogás instável durante toda a operação, com períodos alternados de boa e baixa produção de biogás. Valores médios de produção de biogás para o primeiro e segundo mês foram de 3,8±3,1 L/d e 2,8±3,3 L/d, respectivamente. Esta instabilidade ocorreu, provavelmente, devido a perturbações na operação, como interrupção da alimentação devido a falha na bomba de alimentação. Em relação a D2 houve menos instabilidade, com uma menor produção de biogás no primeiro mês (de 8,1±0,2 L/d, em média), devido à acidificação provocada pela adição de glicerol bruto e resíduo alimentar, como relatado anteriormente. No segundo mês de operação, a produção de biogás aumenta e estabiliza em torno de 21,3 L/d.

Assim como para os biodigestores semi-contínuos em escala de bancada, também houve correção do pH com bicarbonato de sódio em praticamente todo o primeiro mês de operação do digestor D2, até que se atingisse novamente o pH e alcalinidade favoráveis à digestão anaeróbia.

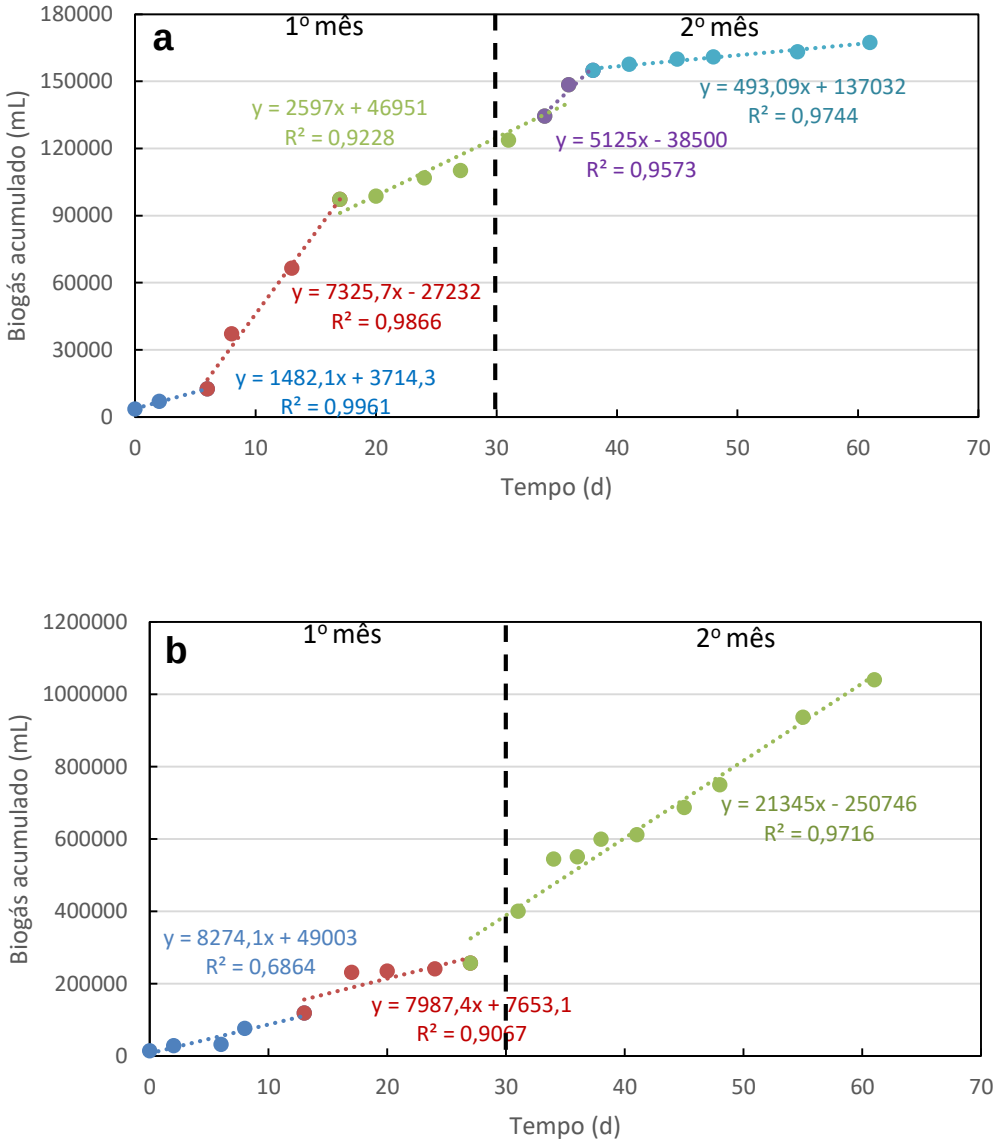


Figura 4.32. Volume de biogás acumulado em função do tempo de operação (a) D1 e (b) D2.

A produção específica de biogás (PEB) foi de 440,1 e 464,4 mL/g $SSV_{aplicados}$ para D1 e D2, respectivamente (Tabela 4.21). Estes valores foram calculados como uma média dos coeficientes angulares das retas obtidas em períodos de estabilização do sistema e produção de biogás (Figura 4.33). Essas considerações foram feitas devido à instabilidade verificada no processo, a qual já foi citada anteriormente. Considerando todos os valores

obtidos, tem-se os valores de 315,3 ± 230,1 mL/g $SSV_{aplicados}$ para D1 e de 285,1 ± 268,4 mL/g $SSV_{aplicados}$ para D2. Nota-se um alto desvio padrão para ambos os biodigestores, confirmando assim a instabilidade no sistema.

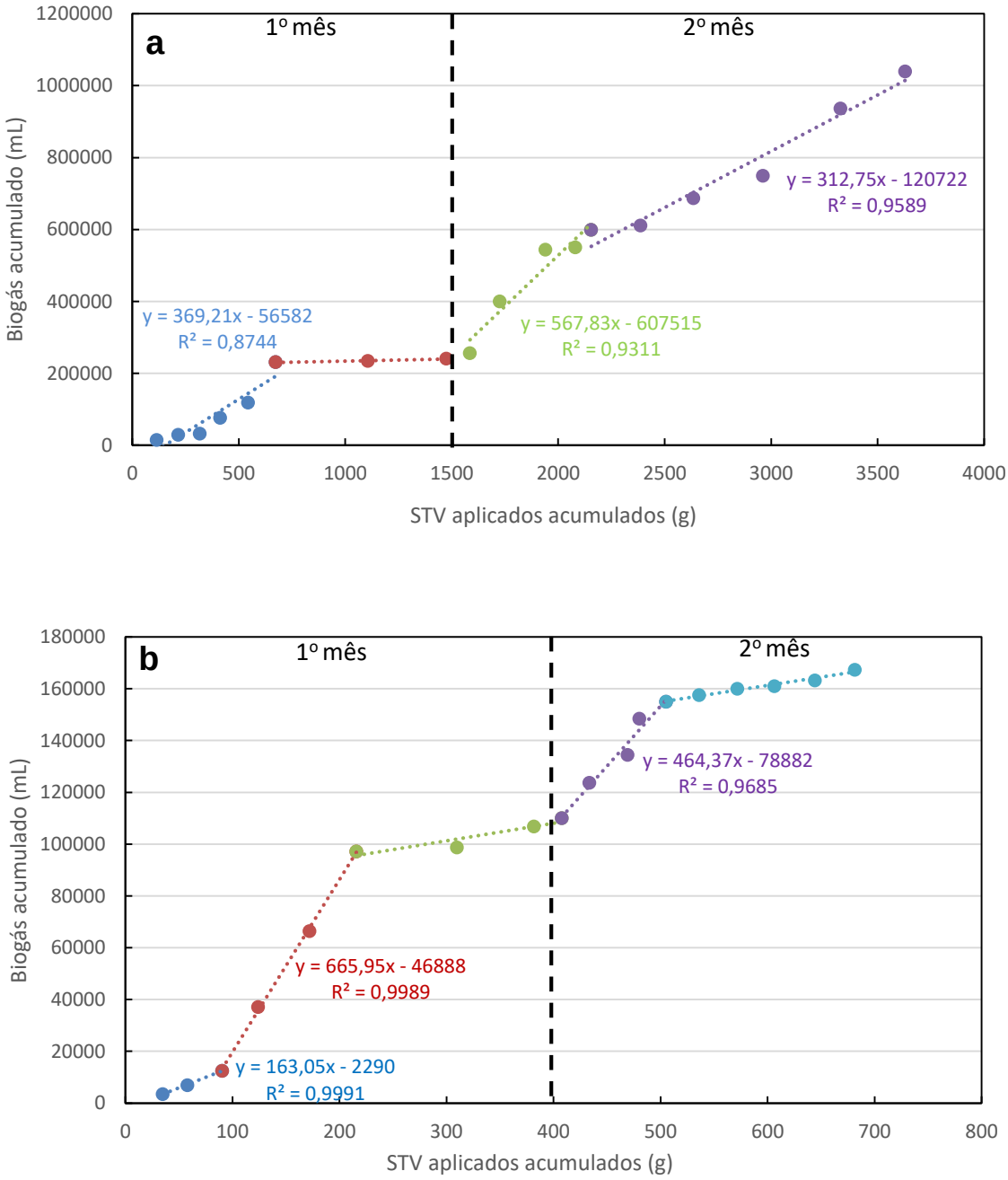


Figura 4.33. Biogás acumulado x STV aplicados acumulados: (a) D1 e (b) D2.

Outro parâmetro levantado por meio de gráficos de valores acumulados foi a produção específica de biogás (L biogás/g $SSV_{removidos}$), que expressa o volume de biogás produzido (L) em relação à quantidade de substrato removido (g STV). Na Figura 4.34

são apresentados gráficos de volume acumulado de biogás versus massa de SSV removidos acumulados durante o período de operação dos digestores. No digestor D1, alimentado com somente lodo observou-se uma redução acentuada da PEB para o segundo mês de operação, que apresentou valores mais estáveis, com 106,8 mL biogás/g SSV removidos. Enquanto no digestor D2, alimentado com a mistura ternária lodo:RA:GB, obteve-se uma PEB mais estável durante toda a operação, com 551,7 mL biogás/g SSV removidos no segundo mês. Comparando os valores no segundo mês, quando ambos os digestores estariam mais adaptados à alimentação e condições de operação, a PEB em D2 é cinco vezes maior que em D1.

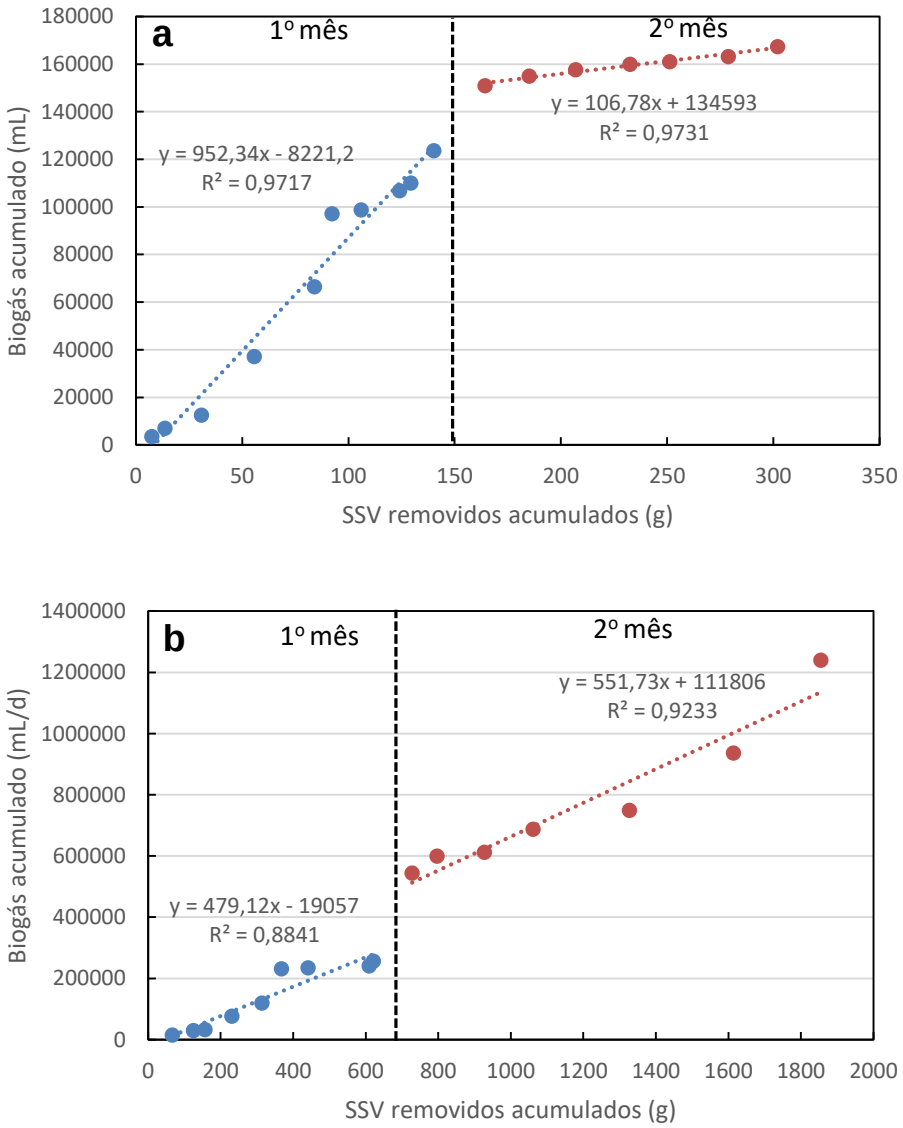


Figura 4.34. Volume de biogás acumulado x SSV removidos acumulados: (a) D1 e (b) D2.

Considerando os valores médios da PEB e das porcentagens de metano mais estáveis verificadas no segundo mês de operação dos biodigestores, 23,0% e 43,0% para D1 e D2, respectivamente (Figura 4.35), tem-se os valores das produções específicas de metano (PEM) apresentados na Tabela 4.21. Valores obtidos para o segundo mês de operação, de 101,2 e 199,7 mL CH_4/g $SSV_{aplicados}$ .são 3,7 e 3,6 vezes maiores que os encontrados nos ensaios realizados com frascos penicilina, 27,7 e 56,0 mL CH_4/g $SSV_{aplicados}$ para controle e mistura ternária.

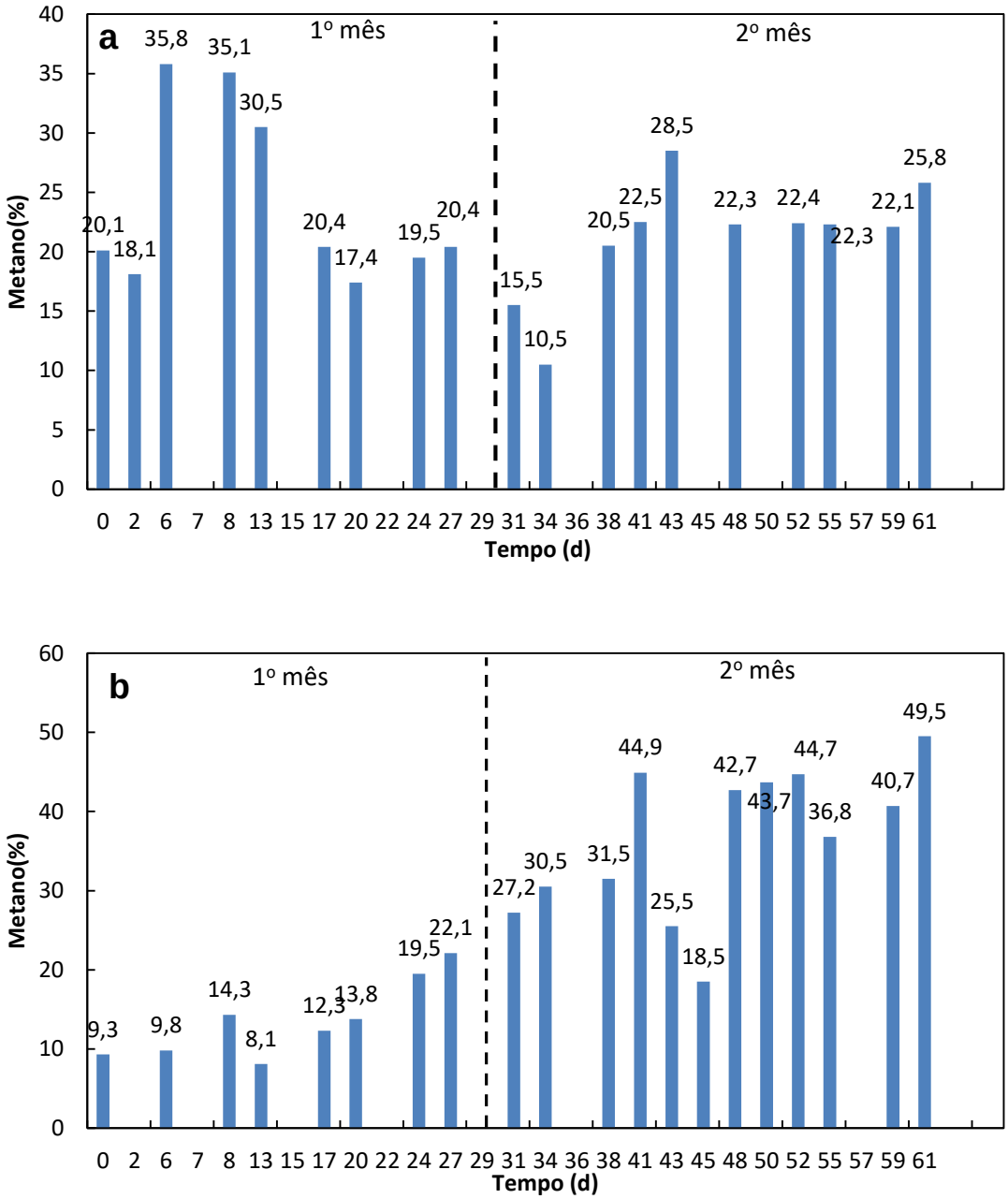


Figura 4.35. Porcentagem de metano no biogás durante a operação dos biodigestores semi-contínuos em escala piloto: (a) D1 e (b) D2.

As porcentagens de metano no biogás produzido em D1 mostram valores que variam, sem muita diferença entre o primeiro (23,3 ± 7,5 %) e segundo (20,7 ± 5,9 %) mês de operação, devido ao longo tempo de operação deste biodigestor com a mesma alimentação. Enquanto em D2, os percentuais variam consideravelmente, com valores muito baixos no início da operação com mistura ternária (11,3 % nos primeiros 20 dias) e aumentando para valores de 43,0 % nos últimos 15 dias.

Comparando a codigestão da mistura ternária em regime semi-contínuo, o valor de 199,7 mL CH_4/g $SSV_{aplicados}$ obtido na escala piloto é o dobro do valor encontrado em escala de bancada (97,1 mL CH_4/g $SSV_{aplicados}$). Abalde-Rodriguez et al. (2016), na codigestão de mistura ternária em regime contínuo, obteve um aumento da PEM de 1,6 vezes em relação à digestão de apenas um dos cossubstratos.

Os valores de eficiência de remoção de DQO solúvel no segundo mês de operação foram de 68,0±7,6 e 71,6±10,3 % para D1 e D2, respectivamente (Tabela 4.21), similares aos encontrados por Abalde-Rodriguez et al. (2016) na codigestão de mistura ternária em regime contínuo - eficiências de remoção de DQO entre 65 e 73 %.

Em relação à estabilidade dos biodigestores, em D1 (apenas lodo), percebe-se que apesar de ter ocorrido variação na relação AVT/AT no primeiro mês, os valores se mantiveram dentro da faixa favorável à metanogênese (0,1 a 0,5 - CHERNICHARO, 2007). No biodigestor contendo a mistura ternária (D2), nota-se um decaimento na relação AVT/AT de valores muito elevados no início da operação para valores abaixo de 0,5 no segundo mês de operação (Figura 4.36). Neste último mês de operação notou-se o tamponamento do sistema e uma relação AVT/AT média de 0,30±0,05 em D2.

Como já discutido anteriormente, a adição de RA e GB ao lodo causaram acidificação no sistema devido ao acúmulo de AVT e queda do pH. A concentração de AVT em D2 alcançou 2200 mg HAc/L no primeiro mês de operação, ao mesmo tempo que a AT atingiu 2120 mg$CaCO_3$/L, o que corresponde a uma relação AVT/AT de 1,04 e indica completa instabilidade no sistema.

Baixos valores da relação AVT/AT são um ótimo indicativo de uma boa digestão anaeróbia e tamponamento do sistema. Percebe-se que no segundo mês de operação, após correção do pH, houve um aumento da AT para valores de 2500 mg $CaCO_3$/L, em média, e uma queda na concentração de AVT para 500 mg HAc/L, em média. Valores em torno de 1800 mg $CaCO_3$/L e entre 300 e 500 mg HAc/L indicam uma boa digestão anaeróbia (JORDÃO e PESSÔA, 2014).

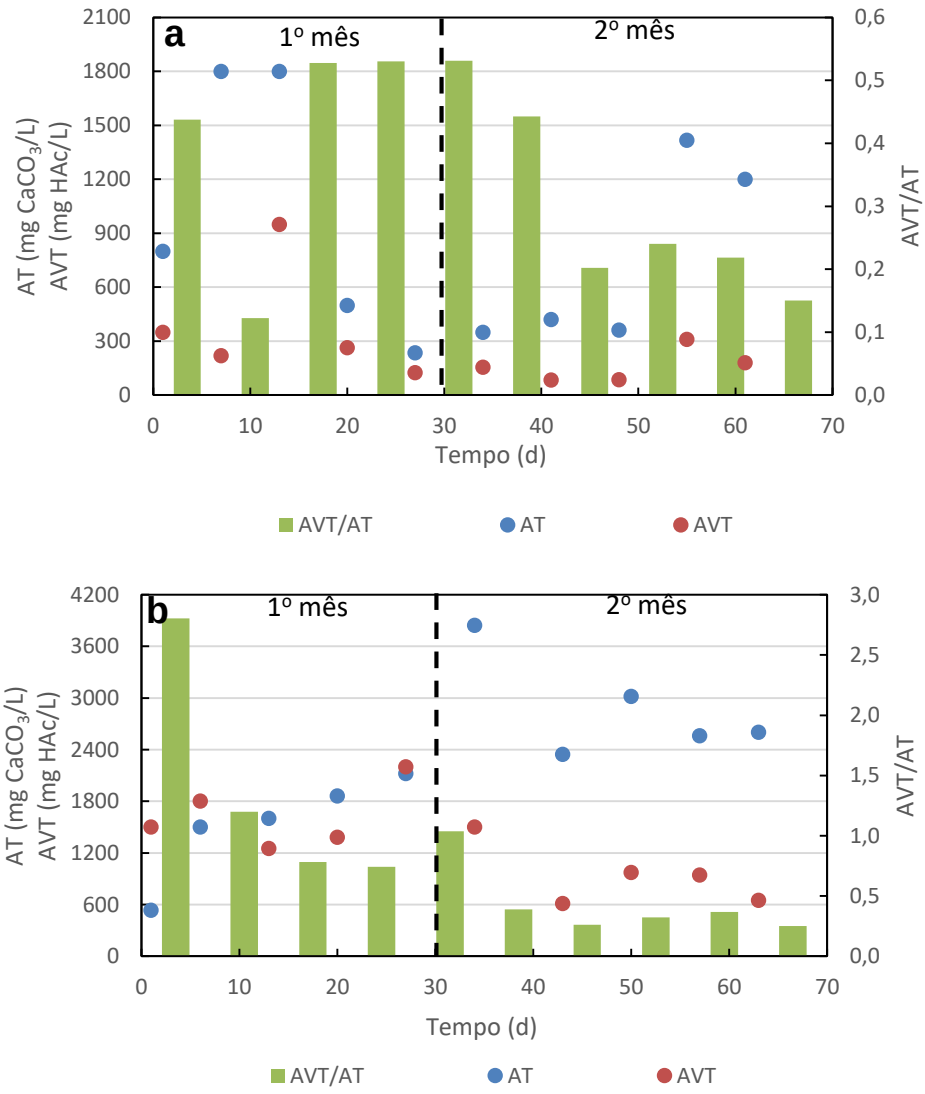


Figura 4.36. Ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade total (AT) e relação AVT/AT durante os 60 dias de operação dos biodigestores: D1 (a) e D2 (b).

O aumento de 2,1 vezes na PEM na codigestão da mistura ternária em relação ao controle, para escala piloto, deve-se à boa relação AVT/AT (0,3 após estabilização), à sinergia entre os substratos e também à maior disponibilidade de carbono proveniente de glicerol bruto (ATHANASOULIA et al., 2014).

Abalde-Rodriguez et al. (2016), na codigestão de mistura ternária de esterco de porco, resíduo de abate de animais e glicerol, também verificaram um aumento na PEM de 2,5 vezes em relação à digestão apenas de um dos substratos (resíduo de abate de animais). Nesse mesmo trabalho a concentração de AVT e AT atingiu 2239 mg HAc/L e 10180 mg $CaCO_3$/L, respectivamente. Nesse caso, apesar da concentração de AVT estar

acima do recomendado para uma ótima digestão, a relação AVT/AT de 0,24 justifica o aumento da PEM.

Na Figura 4.37 estão sintetizados os principais parâmetros dos experimentos em regime semi-contínuo. Fica evidente, pelo aumento da PEM em relação ao controle, que tanto em escala de bancada quanto em escala piloto a mistura ternária favoreceu a metanogênese. Uma das explicações para o valor da PEM de 199,7 mL CH_4/g $SSV_{aplicados}$ em escala piloto contra 97,1 mL CH_4/g $SSV_{aplicados}$ em escala de bancada, ambos para mistura ternária, pode ser a uma melhor homogeneização da mistura na escala piloto.

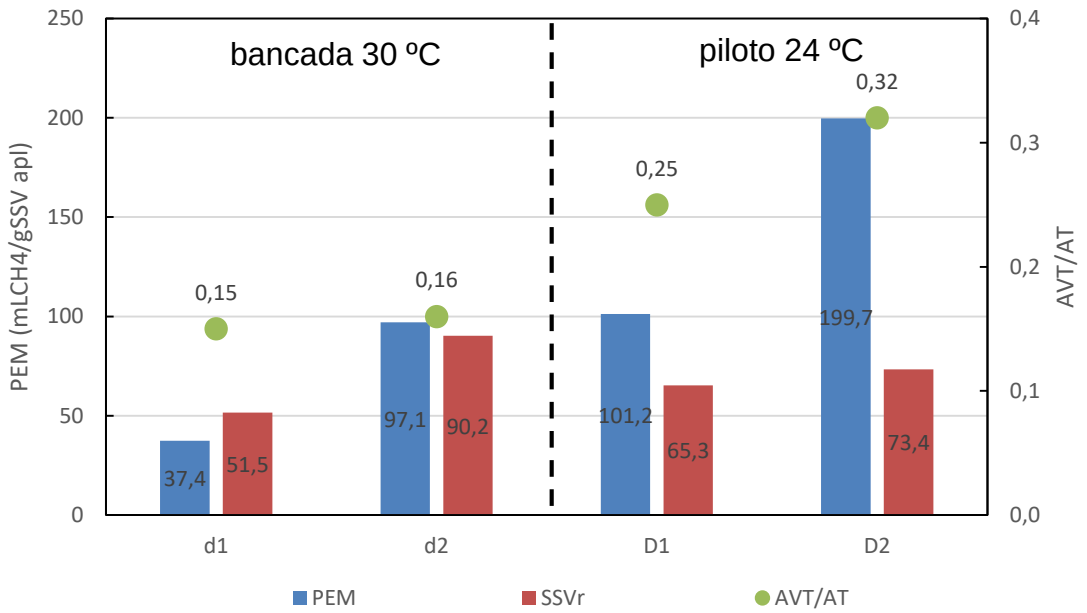


Figura 4.37. Relação da PEM com SSVr e AVT/AT para codigestão em regime semi-contínuo após estabilização do sistema, em escala de bancada a 30 ºC (d1,d2) e escala piloto a 24 ºC (D1, D2).

Já em questão de estabilização do sistema, ambas as escalas resultaram em valores de AVT/AT (0,15-0,32) dentro da faixa recomendada para uma boa digestão (0,1-0,5, CHERNICHARO, 2007).

Além disso, notou-se que a remoção de SSV (73,4-90,2%) na codigestão da mistura ternária foi melhor em relação ao controle (51,5-65,3%), tanto em escala de bancada quanto piloto. Esses valores para mistura ternária comprovam a boa sinergia entre os substratos para codigestão e aumento da produção de metano, já que para as misturas binárias em batelada (lodo+GB) ou (lodo+RA), mesmo em escala de bancada sob temperatura controlada não se obteve uma eficiência de remoção de SSV tão elevada. Os valores para SSVr nas melhores condições encontradas nesse estudo para misturas

binárias foram de 18,3 e 67,2%, para lodo e glicerol bruto e lodo e RA, respectivamente. No caso das misturas binárias (lodo+GB) em que o valor de SSVr não ultrapassou 20%, uma das explicações é o aumento de carbono e consequentemente dos SSV provenientes da adsorção de GB ao lodo (ATHANASOULIA et al., 2014).

Pode-se ainda dizer, que apesar da temperatura ser controlada nos ensaios em escala de bancada (30ºC), os melhores resultados foram obtidos nos ensaios em escala piloto sob temperatura média de 24 ºC.

4.6. BALANÇO DE MASSA E ENERGIA NOS BIODIGESTORES SEMI-CONTÍNUOS (ESCALA PILOTO)

Levando em consideração os resultados obtidos na operação dos biodigestores em escala piloto, dados da literatura e recomendações de Andreoli et al. (2001), foi realizado um balanço de massa e energia. Na Tabela 4.22 são apresentados valores utilizados no balanço de massa e energia dos biodigestores D1 e D2, sendo utilizada uma base de cálculo de 1 dia para o balanço. Considerando uma vazão de 10,7 L/d de lodo secundário ou da mistura ternária nos biodigestores e uma densidade de 1 kg/L para ambas as misturas, partiu-se de uma massa de 10,7 kg.

Tabela 4.22. Dados necessários para efetuar o balanço de massa e energia em D1 e D2.

Parâmetros	Biodigestores		Referências
	D1	D2	
Relação SV/ST	0,6	0,7	Este estudo
Sólidos voláteis removidos (%)	65,3	73,4	Este estudo
Porcentagem de metano no biogás (%)	23,0	43,0	Este estudo
PEB (m^3/kg $SSV_{removidos}$)	0,107	0,552	Este estudo
Poder calorífico do lodo bruto (MJ/kg ST)	19,0		Kim e Parker (2008)
Poder calorífico do lodo digerido (MJ/kg ST)	13,0		Andreoli et al. (2001)
Poder calorífico do resíduo alimentar (MJ/kg ST)	17,7		Giudicianni et al. (2015)
Poder calorífico do glicerol bruto (MJ/kg ST)	16,0		Bohon et al. (2011)
Poder calorífico do biogás (MJ/m^3)	23,3		Andreoli et al. (2001)
Poder calorífico do metano (MJ/m^3)	33,5		Jordão e Pessôa (2014)

No balanço de massa e energia apresentado na Figura 4.38, verifica-se que no digestor D1 o biogás produzido diariamente a partir da digestão do lodo pode gerar 3,5 MJ, enquanto o lodo digerido mantém um potencial energético de 85 MJ. A soma da energia produzida (88,5 MJ) é menor que a obtida do lodo bruto. No digestor D2 os valores de energia produzida (110,8 MJ) são 25% maiores que em D1, tornando a digestão anaeróbia mais interessante do ponto de vista energético.

O volume de metano produzido diariamente em D2 (1,29 m^3) é 12 vezes maior que o produzido em D1 (0,103 m^3), comprovando que a codigestão da mistura ternária contribui para o aumento da produção de metano. Ao converter metano em energia elétrica, uma produção mensal de 38,7 m^3 de metano poderia gerar 1296 MJ/mês ou 360 kWh/mês. Considerando um consumo energético de 167 kWh/mês por família constituída de 3 pessoas, em média (EPE, 2015), o valor obtido seria suficiente para fornecer a energia consumida por duas famílias.

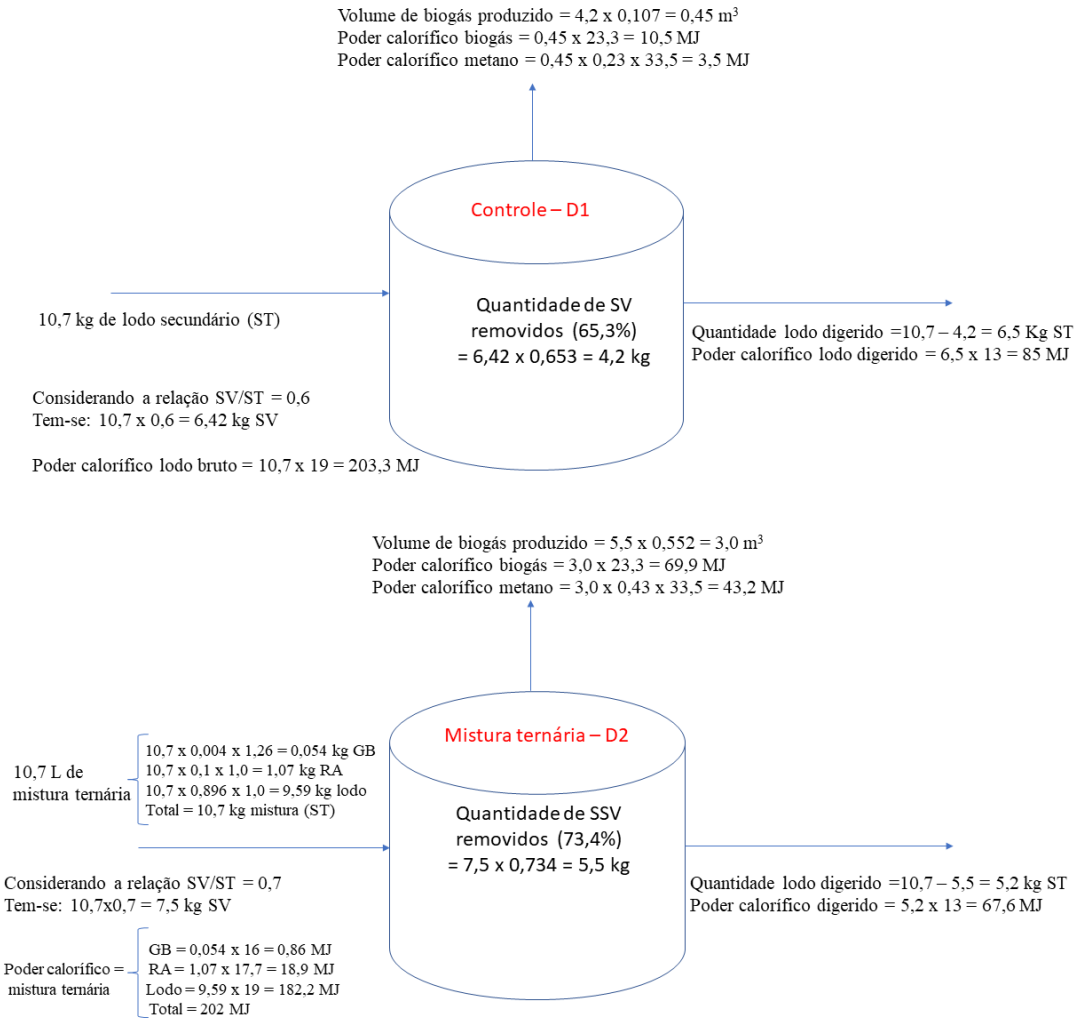


Figura 4.38. Balanço de massa e energia para os biodigestores semi-contínuos em escala piloto.

5. CONCLUSÕES e SUGESTÕES

5.1. CONCLUSÕES

Na codigestão anaeróbia de misturas binárias de lodo e resíduo alimentar (RA) em escala de bancada:

- o alto percentual de STV, carboidratos e proteínas do RA favoreceu a produção de metano até o limite de 10% v/v (lodo CESA-UFRJ) e 25% v/v (lodo ETE-RJ) de RA adicionado ao lodo;
- observou-se que, na adição de maiores proporções de RA (20 a 80 % v/v) a ambos os lodos (lodo CESA-UFRJ e lodo ETE-RJ), sem correção do pH inicial, quanto maior a concentração de RA na mistura, maior o decaimento do pH. Em todas as proporções avaliadas houve decaimento do pH e inibição da metagênese, enquanto o Controle (lodo somente) apresentou valores superiores de remoção de STV e PEB;
- a adição de menores proporções de RA (10 a 25 % v/v) ao lodo, com correção do pH inicial para 7,4 - 7,5, permitiu melhor tamponamento e maior remoção de STV e PEM para ambos os lodos em todas as condições testadas;
- concluiu-se que o lodo ETE-RJ pode receber até 25% de RA, obtendo-se PEM de 115,5 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$, enquanto o lodo CESA-UFRJ pode receber apenas 10% de RA, obtendo-se PEM de 184,2 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$.

Na codigestão anaeróbia de misturas binárias de lodo e glicerol bruto (GB) em escala de bancada:

- a adição de glicerol bruto (GB) ou glicerol puro (GPA) em altas proporções (5 a 20 % v/v) ao lodo, provoca acúmulo de ácidos voláteis, queda do pH, instabilidade e inibição na produção de biogás e metano;
- a adição de menores proporções (abaixo de 1% v/v) de GB ao lodo, reduz a interferência da salinidade e permite aumento da produção de metano, sem prejudicar a estabilização da mistura;
- concluiu-se que a melhor condição de mistura é a adição de 0,5% (v/v) de GB ao lodo, na qual obteve-se um aumento de até 1,8 vezes da PEM (81,2 mL CH_4/g $STV_{aplicados}$) em relação ao controle.

Na codigestão anaeróbia da mistura ternária de lodo, resíduo alimentar e glicerol bruto em escala de bancada (frascos penicilina):

- a proporção de lodo:RA:GB de 89,6:10:0,4 (em % v/v) foi indicada como a melhor condição no planejamento experimental realizado;
- esta condição favoreceu a produção de metano, verificando-se uma PEM de 56 mL CH_4/g $SSV_{aplicados}$ contra 41 e 34 mL CH_4/g $SSV_{aplicados}$ para misturas binárias de lodo e glicerol (99,6:0,4 % v/v) e de lodo e RA (90:10 % v/v), respectivamente;
- houve um aumento de 100% na PEM para a codigestão da mistura ternária em relação ao controle.

Na operação dos biodigestores semi-contínuos em escala piloto com introdução de apenas lodo sob diferentes TDH:

- notou-se uma melhor estabilização e maior produção de biogás em D1 (TDH 30 d). A produção volumétrica de biogás (PVB), bem como a remoção de STV e porcentagem de metano no biogás foram de 35,9 L/m^3.d, 78,9 % e 35,8%, respectivamente;
- notou-se um aumento de 21% na PVB e de 62% na produção de metano para D1 (TDH 30 d) em relação a D2 (TDH 15 d), enquanto a remoção de STV foi, em média, de 65,7% para ambos os biodigestores;
- concluiu-se que os biodigestores D1 e D2 devem operar com TDH de 30 d na avaliação da codigestão anaeróbia da mistura ternária.

Na codigestão anaeróbia da mistura ternária de lodo:RA:GB de 89,6:10:0,4 (em % v/v) em biodigestores semi-contínuos de bancada e piloto:

- a adição de RA e GB ao lodo favoreceu ainda mais a produção de metano, sem prejudicar a estabilização do lodo. Houve um aumento de 106 % da PEM na codigestão da mistura ternária em escala piloto em relação à escala de bancada;
- observaram-se aumentos de 80 e 114 % da PEM em relação ao controle em ambas as escalas, bancada e piloto, respectivamente;
- apesar de uma menor concentração de metano no biogás (43%), a PEM (199,7 mL CH_4/g $SSV_{aplicados}$) e a remoção de SSV (73,4%) foram maiores em relação aos experimentos realizados em frascos de penicilina;

- melhores resultados de PEM foram obtidos nos digestores em escala piloto, que operaram à temperatura ambiente (24ºC), em comparação à escala de bancada (30 ºC);
- no balanço de massa e energia verificou-se um aumento de produção de energia de 12 vezes para a mistura ternária em relação ao controle.

Dessa forma, conclui-se que a codigestão anaeróbia da mistura ternária de lodo de esgoto, resíduo alimentar e glicerol bruto é tecnicamente viável e pode contribuir para o aumento da produção de metano nos digestores de lodo de ETE, possibilitando seu aproveitamento energético. Além de contribuir para a redução de volume e tratamento de três resíduos de elevado potencial poluidor.

5.2. SUGESTÕES

Sugere-se os seguintes estudos para continuidade da linha de pesquisa:

Verificar a viabilidade de utilização do metano produzido em escala piloto, na cogeração de energia ou como gás veicular, para diminuição dos custos de tratamento e disposição de lodo nas ETE.

Verificar o rendimento da codigestão das misturas binárias: lodo e glicerol, e lodo e resíduo alimentar, em escala piloto, para comparação com a mistura ternária na mesma escala.

REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004: ABNT NBR 9050:2004.

ABRELPE. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, 2015. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais.

ALBA, K. D. Uma Alternativa pra Glicerina Oriunda da Produção de Biodiesel: Preparo de Polióis e Aplicação em Adesivos Poliuretânicos. Porto Alegre. Dissertação – Programa Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 52 p. 2009.

ALVAREZ, J.A.; OTERO, L.; LEMA, J.M. A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes. Bioresource Technology, v. 101, n. 4, p. 1153–1158, 2010.

ALVES, I.R.F.S.; OLIVEIRA, L.B.; MAHLER, C.F. Lixo Urbano: o que você precisa saber sobre o assunto. 1a. ed. Rio de Janeiro, Revan, 2012.

AMON, T. et al. Optimising methane yield from anaerobic digestion of manure: Effects of dairy systems and of glycerine supplementation. International Congress Series, v. 1293, p. 217–220, jul. 2006.

ANDRIAMANOHIARISOAMANANA, F. J. et al. Farm-scale thermophilic co-digestion of dairy manure with a biodiesel byproduct in cold regions. Energy Conversion and Management, v. 128, p. 273–280, 2016.

ANDREOLI, C. V. e PINTO, M. A. T. Processamento de lodos de estações de tratamento de esgotos (ETTs). In: ANDREOLI, C. V. Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final. Rio de Janeiro: RiMa, ABES, 282 p.2001.

ANDREOLI, C.V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES. F. Lodos de esgotos – tratamento e disposição final. Rio de Janeiro: ABES. 484 p. 2001.

ANDREOLI, C.V.; FERREIRA, A.C.; CHERNICHARO, C. A. L. Secagem e higienização de lodos com aproveitamento de biogás. In CASSINI, S. T. (coordenador) Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento de biogás. Rio de Janeiro: PROSAB, 2003. 196p.

ÁNGEL, J. et al. Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing. Bioresource Technology, v. 100, n. 23, p. 5609–5615, 2009.

ANP. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. Produção Nacional de Biodiesel Puro - B100 (2005-2016), 2016.

APHA (American Public Health Association), American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18 ed., New York, 2005.

ARNAIZ, C.; GUTIERREZ, J.C.; LEBRATO, J. Biomass stabilization in the anaerobic digestion of wastewater sludges. Bioresource Technology, v. 97, n. 10, p. 1179–1184, 2006.

ASTALS, S.; ARISO, M.; GALÍ, A. Co-digestion of pig manure and glycerine : Experimental and modelling study. Journal of Environmental Management, v. 92, n. 4, p. 1091–1096, 2011.

ASTALS, S.; NOLLA-ARDÈVOL, V.; MATA-ALVAREZ, J. Anaerobic co-digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic conditions: Biogas and digestate. Bioresource Technology, v. 110, p. 63–70, 2012.

ASTALS, S.; NOLLA-ARDÈVOL, V.; MATA-ALVAREZ, J. Thermophilic co-digestion of pig manure and crude glycerol : Process performance and digestate stability. Journal of Biotechnology, v. 166, p. 97–104, 2013.

ATHANASOULIAR, E.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A. Co-digestion of sewage sludge and crude glycerol from biodiesel production. Renewable Energy, v. 62, p. 73-78, 2014.

BABA, Y. et al. Anaerobic digestion of crude glycerol from biodiesel manufacturing using a large-scale pilot plant: Methane production and application of digested sludge as fertilizer. Bioresource Technology, v. 140, p. 342–348, 2013.

BAILEY, A.E.; HUI, Y.H. Bailey's industrial oil and fat products. 5a ed. p. 275-308, New York: John Wiley, v. 5, 2005.

BARBER, W.P.F., 2012. Influence of changing drivers on realizing the value of sewage

sludge as a resource. Water Pract. Technol. 7. 300-309.

BATISTA, L. F. Lodos gerados nas estações de tratamento de esgotos no Distrito Federal: um estudo de sua aptidão para o condicionamento, utilização e disposição final. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Universidade de Brasília, 197p., 2015.

BEDOR, P. B. A. Tratamento de Efluentes da Produção de Biodiesel. Dissertação – Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Biooquímicos. UFRJ. 2015.

BHATTI, Z. I.; FURUKAWA, K.; FUJITA, M. Treatment performance and microbial structure of a granular consortium handling methanolic waste. Journal of Fermentation and Bioengineering, v. 76, n. 3, p. 218–223, 1993.

BOARI, G. et al. Anaerobic digestion of olive oil mill wastewaters. Agricultural Wastes, v. 10, n. 3, p. 161–175, 1984.

BONDIOLI P.; DELLA BELLA L. (2005) An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. Eur J Lipid Sci Technol;107:153e7.

BOUALLAGUI, H. et al. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. Process Biochemistry, v. 40, n. 3, p. 989–995, 2005.

Bohon, M.D., Metzger, B.A., Linak, W.P., King, C.J., Roberts, W.L. Glycerol combustion and emissions, Proceedings of the Combustion Institute v. 33, p. 2717–2724, 2011.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília: Governo Federal, 2010.

BRASIL. Plano Nacional de Resíduos Sólidos: Versão pós Audiências e Consulta Pública para Conselhos Nacionais. Ministério do Meio Ambiente: Brasília, ago. 2012. Disponívelem:<http://www.mma.gov.br/port/conama/reuniao/dir1529/PNRS_consultas publicas. pdf>. Acesso em: jan. 2016.

BRAÚNA, C.H.C. Co-digestão anaeróbia de tortas de oleaginosas visando à produção de metano. Tese - Pós-Graduação em Engenharia Civil, na área de concentração em Saneamento Ambiental, Fortaleza. 157 p. 2012.

BRISOLARA, K.F.; QI, Y. Biosolids and Sludge Management. Water environment research. v. 87, n. 10, p. 1147–66, 2011.

BRUMMELER, E.T. Dry anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste. Tese de Doutorado. Wageningen Agricultura University. 193 p., 1993.

BRUNETTI, A., BOARI, G., PASSINO, R., ROZZIi, A., 1983. Physico-chemical factors affecting start-up in UASB digesters. In: Proc. of European Symposium on Anaerobic Wastewater Treatment, Noordwijkerhout, The Netherlands, pp. 317.

BUSSAB, W. O. e Morettin, P. A. Estatística Básica, 6ª. edição. São Paulo: Editora Saraiva, 2009.

CABBAI, V. et al. BMP tests of source selected OFMSW to evaluate anaerobic codigestion with sewage sludge. Waste Managemenent. v. 33, n. 7, p. 1626–1632, 2013.

CALADO, V. e montgomery, D. C. Planejamento de experimentos usando o Statistica. Rio de Janeiro: E-papers Serviços editoriais, 260 p., 2003.

CASSINI, S.T. et al. Hidrólise e atividade anaeróbia em lodos. In: CASSSINI, S. T. Digestão de resíduos orgânicos e aproveitamento do biogás. Rio de janeiro: PROSAB, cap. 2, p. 11-52. 2003.

CASTRILLÓN, L.; ORMAECHEA, P.; MARAÑÓN, E. Methane production from cattle manure supplemented with crude glycerin from the biodiesel industry in CSTR and IBR. Bioresource Technology, v. 127, p. 312–317, 2013.

CAVALHEIRO, J. M. B. T. et al., 2012. Effect of cultivation parameters on the production of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-4-hydroxybutyrate-3-hydroxyvalerate) by Cupriavidusnecator using waste glycerol. Bioresource Technology, v. 111, p. 391-397.

CELERE, M.S. et al. Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, e sua relevância para saúde pública. Cadernos de Saúde Pública, Rio de Janeiro, v. 23, n. 4, p. 939–947, 2007.

CHUAH, L. F.; KLEMEŠ, J. J.; YUSUP, S.; BOKHARI, A.; AKBAR, M. M. SC. A review of cleaner intensification technologies in biodiesel production. Journal of Cleaner Production, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.017>

CHATZIFRAGKOU, A.; PAPANIKOLAOU, S. Effect of impurities in biodiesel-derived waste glycerol on the performance and feasibility of biotechnological processes. Applied Microbiology and Biotechnology, v. 95, n. 1, p. 13–27, 2012.

CHEN, Y., CHEN, J.J., CREAMER, K.S., 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. BioresourceTechnol. v.99, p.4044–4064.

CHERNICHARO, C.A.L. Reatores anaeróbios: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. 1. ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 1997, 246 p.

CHERNICHARO, C.A L. Reatores anaeróbios – Edição revisada e ampliada. 2. ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 2007, 379 p.

CHRISTY, P.; GOPINATH, L.R.; DIVYA, D. A review on anaerobic decomposition and enhancement of biogas production through enzymes and microorganisms. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 34, p. 167–173, 2014.

DAMASCENO, F. R. C. Aplicação de preparado enzimático e biossurfatante noTratamento anaeróbio de efluente com alto teor de gordura. Tese – Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Biooquímicos. UFRJ. 178 p. 2013

DAVIDSSON, A., LOVSTEDT, C., IA COUR JANSEN, J., GRUVBERGER, C., ASPEGREN, H., 2008.Codigestion of grease trap sludge and sewage sludge. Waste Manager. 28, 986–992.

DA SILVA GP, MACK M, CONTIERO J. Glycerol: a promising and abundant carbon source for industrial microbiology. Biotechnol Adv. 2009;27:30–39.

DE BERE L. Anaerobic digestion of solid waste: state-of-the-art, Water Science and Technology, v. 41, n. 3, p. 283-290. 2000.

Deepanraj, B., Sivasubramanian, V., Jayaraj, S., 2017. ScienceDirect Effect of substrate pretreatment on biogas production through anaerobic digestion of food waste. Int. J. Hydrogen Energy 1–7. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.06.178

DEL BORGHI, A. et al. Hydrolysis and thermophilic anaerobic digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste. Bioprocess Engineering, v. 20, n. 6, p. 553–560, 1999

DI MARIA, F. et al. Co-treatment of fruit and vegetable waste in sludge digesters. An analysis of the relationship among bio-methane generation, process stability and digestate phytotoxicity. Waste management, v. 34, n. 9, p. 1603–1608, set. 2014.

DÍAZ, L.F. et al. Solid waste management for economically developing countries. 2a ed. Concorde, California: Calrecovery Inc, 120 p., 2003.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. R. Volatile acids by direct titration. Journal Water Pollution Control Federation, vol. 23, nº 4, p. 356-365, 1961.

DILLS, S.S.; APPERSON, A.; SCHMIDT, M.R.; SAIER, M.H. Carbohydrate transport in bacteria. Microbiology Reviews, v. 44, n. 3, p. 385-418, 1980.

DUBOIS, M.; GILLES, A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A.; SMITH, F. Colorimetric method of determination of sugars and related substances.Analytical Chemistry v. 28,P.350-355.1956.

EHRIG, H.J. Prediction of gas production from laboratory scale tests, In: Proceedings Sardinia, Third International Landfill Symposium., Cagliari, Italy. Cagliari: CISA. p. 87-114.1991.

EINOLA, J.K., LUOSTARINEN, S.A., SALMINEN, E.A., RINTALA, J.A., 2001. Screening for an optimal combination of municipal and industrial wastes and sludges for anaerobic co-digestion. In: Proceedings of the 9th World Congress, Anaerobic.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Inventário Energético dos Resíduos Sólidos Urbanos. 1a. ed. Rio de Janeiro, EPE/MME, 2014.

ERSAHIN, M.E. et al. Biomethane production as an alternative bioenergy source from codigesters treating municipal sludge and organic fraction of municipal solid wastes. Journal of Biomedicine & Biotechnology, v. 2011, p. 953-965, jan. 2011.

ESTOPPEY, N. Evaluation of small-scale biogas systems for the treatment of faeces and kitchen waste. Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology (Eawag),Dübendorf, Switzerland. 2010Digestion 2001, Anaerobic Conversion for Sustainability 1, 357–362.

FAGBOHUNGBE, M.O., DOOD, I.C., HEBERT, B.M.J., Li, H., RICKETTS, L., SEMPLE, K.T., 2015. Environmental Technology & Innovation High solid anaerobic digestion : Operational challenges and possibilities. Environ. Technol. Innov. 4, 268–284. doi:10.1016/j.eti.2015.09.003

FELIZARDO, P.; CORREIA, M.J.N.; RAPOSO, I.; MENDES, J.F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J.M. Production of biodiesel from waste frying oils. Waste Management, v. 26, n. 5, p. 487–494, 2006.

FELIZOLA, C. S.; LEITE, V. D.; PRASAD, S. Estudo do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás. Agropecuária Técnica, v. 27, n. 1, 2006.

FERNÁNDEZ, A.; SÁNCHEZ, A.; FONT, X. Anaerobic co-digestion of a simulated organic fraction of municipal solid wastes and fats of animal and vegetable origin. Biochemical Engineering Journal, v. 26, p. 22-28, 2005.

FLOR, A.; TEIGA, P.; ARROJA, L; CAPELA, I. Co-digestão anaeróbia da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU) e lamas secundárias. 4ª Jornada da Politécnica de Engenharia Mecânica, Automóvel, Organização e Gestão Industrial, Energia e Ambiente. 2004.

FONOLL, X. et al. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and fruit wastes : Evaluation of the transitory states when the co-substrate is changed. Chemical Engineering Journal, v. 262, p. 1268–1274, 2015.

FONSECA, L. D. Desempenho de Sistemas MBBR em Diferentes Condições de Recheio e Vazão: Estudo em Escala Piloto e Laboratorial. Dissertação – COPPE/PEQ, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. UFRJ. 56 p. 2016.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; HAANDEL, A. V.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. Fundamentos do tratamento Anaeróbio. In: CAMPOS, J.R. (coord.).Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 29-51. Projeto PROSAB.

FOUNTOULAKIS, M.S.; MANIOS, T. Enhanced methane and hydrogen production from municipal solid waste and agro-industrial by-products co-digested with crude glycerol. Bioresource Technology, v. 100, n. 12, p. 3043–3047, 2009.

FOUNTOULAKIS, M.S.; PETOUSI, I.; MANIOS, T. Co-digestion of sewage sludge with glycerol to boost biogas production. Waste Management, v. 30, n. 10, p. 1849–1853, 2010.

FYTILI, D.; ZABANIOTOU, A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods-A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 12, n. 1, p. 116–140, 2008.

GARCÍA, A. J. et al. Biodegradable municipal solid waste: characterization and potential use as animal feedstuffs. Waste Management, v. 25, n. 8, p. 780–787, 2005.

GARCÍA, A. B. Produção de Biohidrogênio a partir de Efluentes da produção de biodiesel.Dissertação – Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Biooquímicos. UFRJ. 2016.

Giudicianni, P. et al. (2015) Thermal and mechanical stabilization process of the organic fraction of the municipal solid waste. Waste Management. [Online] 44125–134. [online]. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.026.

GROSSER, A.; PH, D. The in fl uence of decreased hydraulic retention time on the performance and stability of co-digestion of sewage sludge with grease trap sludge and organic fraction of municipal waste. Journal of Environmental Management, p. 1–15, 2017.

GONDIM, Jussara A. Melo, et al. Centesimal composition and minerals in peels of fruits.Ciênc. Tecnol. Aliment., v. 25, n. 4, p. 825-827, Oct./Dec. 2005.

GOU, C. et al. Effects of temperature and organic loading rate on the performance and microbial community of anaerobic co-digestion of waste activated sludge and food waste. Chemosphere, v. 105, p. 146–151, 2014.

GUJER, W., Zehnder, A. J. B.,1983. Conversion processes in anaerobic digestion, Water Science Tech., 65, 2030-xxxx.

GUTIÉRREZ PULIDO, H.; DE LA VARA SALAZAR, R. Análisis y diseño de experimentos. 2. ed. México DF: McGraw-Hill, 2008.

HARALDSEN, K. T. et al. Liquid digestate from anaerobic treatment of sourceseparated household waste as fertilizer to barley. Disponível em:< http://wmr.sagepub.com/content/29/12/1271 >. Acesso em: 1 de janeiro de 2012.

HEAVEN, S.; SALTER, M.; BANKS, J. Integration of on-farm production with anaerobic digestion to maximize energy yield and greenhouse gas savings from process and farm residues. Bioresource Technology. v. 102, p. 7784-7793, 2011.

HEO, N.H. et al. Single-stage anaerobic codigestion for mixture wastes of simulated Korean food waste and waste activated sludge. Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 105–108, p. 567–579, 2003.

HOLM-NIELSEN, J. H. et al. n-line Near Infrared monitoring of glycerol-boosted anaerobic digestion processes - evaluation of Process Analytical Technologies. J. Biotechnology Bioengeneering, v. 99, n. 2, p. 302–313, 2007.

HU, S.; LUO, X.; WAN, C.; LI, Y. Characterization of crude glycerol from biodiesel plants. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 60, n. 23, p. 5915–5921, 2012.

HULSHOFF POL, L. The phenomenon of granulation of anaerobic sludge. 1989, 120 f. Thesis (Doctoral in Landbouwwetenschappen) - Wageningen Agricultural University, Wageningen – The Netherlands, 1989.

HUTNAN, M.; KOLESÁROVÁ, N.; BODIK, I.; SPALKOVÁ, V.; LAZOR, M. Possibilities of anaerobic treatment of crude glycerol from biodiesel production. 36TH INTERNATIONAL CONFERENCE OF SSCHE. Anais... p.156 p, 2009.

IACOVIDOU, E.; OHANDJA, D.G.; VOULVOULIS, N. Food waste co-digestion with sewage sludge - Realising its potential in the UK. Journal of Environmental Management, v. 112, p. 267–274, 2012.

ITO, T. et al. Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process. Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 100, n. 3, p. 260–265, 2005.

IPEA, 2012. Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos. Relatório de pesquisa. Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada. Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/121009_relatorio_residuos_solidos_urbanos.pdf>.

JENICEK, P., KUTIL, J., BENES, O., TODT, V., ZABRANSKA, J., DOHANYOS, M., 2013. Energy selfsufficientsewage wastewater treatment plants: is optimized anaerobic sludge digestion the key Water Sci. Technol. 68, 1739-1743.

JENSEN, P.D. et al. Anaerobic codigestion of sewage sludge and glycerol, focusing on process kinetics, microbial dynamics and sludge dewaterability. Water Research, v. 67, n. 60, p. 355–366, 2014.

JITRWUNG, R.; YARGEAU, V. Optimization of media composition for the production of biohydrogen from waste glycerol. International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, n. 16, p. 9602–9611, 2011.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. Tratamento de Esgotos Domésticos. 6a. ed. Rio de Janeiro. 2011.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. Tratamento de Esgotos Domésticos. 7a. ed. Rio de Janeiro. 2014.

KARTHIKEYAN, O. P.; VISVANATHAN, C. Bio-energy recovery from high-solid organic substrates by dry anaerobic bio-conversion processes: A review. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, v. 12, n. 3, p. 257–284, 2013.

KHALID, A. et al. The anaerobic digestion of solid organic waste. Waste Management, v. 31, n. 8, p. 1737–1744, 2011.

KHANAL, S.K. et al. Bioenergy and biofuel production from wastes/residues of emergingbiofuel industries. Water Environment Research, v. 80, p. 1625-1647, 2008.

KIM, H.-W.; HAN, S.-K.; SHIN, H.-S. The optimisation of food waste addition as a co-substrate in anaerobic digestion of sewage sludge. Waste Management & Research, v. 21, n. 6, p. 515–526, 2003.

KIM, J.; KANG, C. M. Increased anaerobic production of methane by co-digestion of sludge with microalgal biomass and food waste leachate. Bioresource Technology, v. 189, p. 409–412, 2015.

Kim, Y; Parker, W. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil. Bioresource Technology v. 99, p. 1409-1416, 2008.

KIRAN, E. et al. Bioconversion of food waste to energy: A review. Fuel, v. 134, p. 389–399, 2014.

LAFITTE-TROUQUE´ , S., FORSTER, C.F., 2000. Dual anaerobic co-digestion of sewage sludge and confectionery waste. Bioresour. Technol. 71, 77–82.

LAGES, F.; LUCAS, C. Contribution to the physiological characterization of glycerol active uptake in Saccharomyces cerevisiae. Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics, v. 1322, n. 1, p. 8–18, 1997.

LAURINDO, T.R.; RIBEIRO, K.A.R. Aproveitamento integral de alimentos. Interciência & Sociedade,v.3, n. 2, p. 17-26, 2014.

LEBIOCKA, M., PIOTROWICZ, A. Co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste.a comparison between laboratory and technical scales. Environ. Protect. Eng., v. 38 n. 4, p.157 – 162. 2012.

LEE, D. H.; BEHERA, S. K.; KIM, J. W.; PARK, H. Methane production potential of leachate generated from Korean food waste recycling facilities : A lab-scale study. Waste Management, v. 29, n. 2, p. 876–882, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2008.06.033>.

LEITE, V.D.; POVINELLI, J. Comportamento dos sólidos totais no processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos e industriais. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 3, n. 2, p. 229-232, 1999.

LEHTOMÄKI, A.; HUTTUNEN, S.; RINTALA, J. A. Laboratory investigations on co-digestion of energy crops and crop residues with cow manure for methane production: Effect of crop to manure ratio. Resources, Conservation and Recycling, v. 51, n. 3, p. 591–609, 2007.

LEMA, J. M., MENDEZ, R., IZA, J., GARCIA, P., FERNANDEZ-POLANCO, F. Chemical reactor engineering concepts in design and operation of anaerobic treatment processes. Water Sci. Technol. 24 (8), 79-86. 1991.

LEONETI, B. A.; LEONETI A. V.; OLIVERIA W. V. S., 2012. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use. International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, p.138-145.

LESTEUR, M. et al. Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review. Process Biochemistry, v. 45, n. 4, p. 431–440, 2010.

LI, Y.; STEPHEN, Y.; PARK, J. Z.; Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 15, p. 821–826, 2011.

LIU, X. et al. Pilot-scale anaerobic co-digestion of municipal biomass waste: Focusing on biogas production and GHG reduction. Renewable Energy, v. 44, p. 463–468, 2012.

Liu, C., Li, H., Zhang, Y., Liu, C., 2016. Bioresource Technology Improve biogas production from low-organic-content sludge through high-solids anaerobic co-digestion with food waste. Bioresour. Technol. 219, 252–260. doi:10.1016/j.biortech.2016.07.130

LÓPEZ, J.A.S.; SANTOS, M.M.; PÉREZ, A.F.C., Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing. Bioresource Technology, v. 100, p. 5609–5615, 2009.

LOWRY, OLIVER H.; ROSEBROUGH, NIRA J.; LEWIS FARR, A.; RANDALL, ROSE J. Protein measurement with the folin phenol reagente. J. Biol. Chem. v. 193, p. 265-75. 1951.

LUNA, M. L. D. Tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos para pequenas comunidades. Campina Grande: Dissertação - UFPB/ UEPB/PRODEMA, 75p. 2003.

LUOSTARINEN, S.; LUSTE, S.; SILLANPÄÄ, M. Increased biogas production at wastewater treatment plants through co-digestion of sewage sludge with grease trap sludge from a meat processing plant. Bioresource Technology, v. 100, n. 1, p. 79–85, 2009.

MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: A review. Bioresource Technology, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.

MA, J. et al. Improvement of the anaerobic treatment of potato processing wastewater in a UASB reactor by co-digestion with glycerol. Biotechnology Letters, v. 30, n. 5, p. 861–867, 2008.

MARAGKAKI, A. E. et al. Pilot-scale anaerobic co-digestion of sewage sludge with agro-industrial by-products for increased biogas production of existing digesters at wastewater treatment plants. Waste Management, 2016.

MARAÑÓN, E. et al. Co-digestion of cattle manure with food waste and sludge to increase biogas production. Waste Management, v. 32, n. 10, p. 1821–1825, 2012.

MARTÍN, M. A. et al. Semi-continuous anaerobic co-digestion of orange peel waste and residual glycerol derived from biodiesel manufacturing. Waste Management, v. 33, n. 7, p. 1633–1639, 2013.

MATA-ALVAREZ, J.; MACÉ, S.; LLABRÉS, P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. Bioresource Technology, v. 74, n. 1, p. 3–16, ago. 2000.

MATA-ALVAREZ J. Biomethanization of the organic fraction of municipal solid waste. Water 21 Magazine, IWA editors, p. 59-61, Outubro, 2002.

MATA-ALVAREZ, J. et al. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 36, p. 412–427, 2014.

MAZIVIERO, G.T. Avaliação do potencial citotóxico, genotóxico e mutagênico de lodo de esgoto por meio dos sistemas – teste allium cepa e tradescantia pallida. 2011. 106f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas). UNESP/Rio Claro/SP/2011.

MC CARTY, P.L. Anaerobic treatment of soluble wastes. For presentation at the special lecture series advances in water quality improvement, The University of Texas, April 4 – 7, 1966.

MENDES, A. A.; CASTRO, H. F.; PEREIRA, E. B.; JÚNIOR, A. F. Aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos. Química Nova, v. 28, n. 2, p. 296–305, 2005

METCALF, A.; EDDY, M.S. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse. New York: McGraw-Hill International Editions, 3rd ed., 1991.

METCALF, A.; EDDY, M.S. Wastewater engineering: treatment and reuse. New York: McGraw- Hill International Editions, 4th ed, 1819 p., 2003.

MORETTI, S. M. L.; BERTONCINI, E. I.; JUNIOR, C. H. A. Decomposição de lodo de esgoto e composto de lodo de esgoto em nitossolo háplico. Revista Brasileira de Ciencia do Solo, v. 39, n. 6, p. 1796–1805, 2015.

MORIN, S., LEMAY, S. AND BARRINGTON, S.F. An urban composting system. Paper No. 03-612. Written for presentation at the CSAE/ SCGR 2003 meeting, July 6–9. Montreal, Quebec. 2003.

MOTA, C.J.A.; SILVA, C.X.A.; GONÇALVES, V.L.C. Glicerioquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. Química Nova, v. 32, p. 639-648, 2009.

MONTEIRO, J. H. P.; FIGUEREDO, C. E. M.; MAGALHÃES, A. F.; MELO, M. A. F.; BRITO, J. C. X.; ALMEIDA,, T. P. F., MANSUR, G. L. Manual de gerenciamento integrado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: IBAM. 200p. 2001.

NAGAO, N. et al. Maximum organic loading rate for the single-stage wet anaerobic digestion of food waste. Bioresource Technology, v. 118, p. 210–218, 2012.

NARTKER, S. et al. Increasing biogas production from sewage sludge anaerobic co-digestion process by adding crude glycerol from biodiesel industry. Waste Management, v. 34, n. 12, p. 2567–2571, 2014.

NEVES, L., OLIVEIRA, R., ALVES, M.M., 2006. Anaerobic co-digestion of coffee waste andsewage sludge. Waste Manage. 26, 176–181.

NEVES, L. et al. Influence of composition on the biomethanation potential of restaurant waste at mesophilic temperatures. Waste management, v. 28, n. 6, p. 965–72, jan. 2008.

NGHIEM, L.D. et al. Co-digestion of sewage sludge and crude glycerol for on-demand biogas production. International Biodeterioration and Biodegradation, v. 95, p. 160–166, 2014.

NGUYEN, T. Biomethane potencial test for rapid assessment of anaerobic digestion of sewage sludge: Co-digestion with glycerol and trace organic removal. Master of Philosophythesis, School of Civil, Mining and Enviromnental Engineering, Faculty of Engineering and Information Sciences, University of Wollongong, 2014. http://ro.ouw.edu.au//theses/4398.

NITAYAVARDHANA, S.; KHANAL, S.K. Biodiesel-derived crude glycerol bioconversion to animal feed: A sustainable option for a biodiesel refinery. Bioresource Technology, v. 102, n. 10, p. 5808–5814, 2011.

OLIVEIRA, D. V. M. DE. Avaliação da remoção de nitrogênio via nitrificação e desnitrificação simultânea em um reator biológico com leito móvel (IFAS). Tese de Doutorado. USP, 2015.

PADULA, A.D., SANTOS, M.S., FERREIRA, L., BORENSTEIN, D. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. Energy Policy. v. 44, may, p. 395–405, 2012.

PAPANIKOLAOU, S.; MUNIGLIA, L.; CHEVALOT, I.; AGGELIS, G.; MARC, I. *Yarrowia lipolytica* as a potential producer of citric acid from raw glycerol. Journal of Applied Microbiology, v. 92, n. 4, p. 737-744, 2002.

PARENTE, E.J.S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PEREIRA, G. M.; CAMACHO, F. C.; FREITAS, V. A. M., 2012. The renewable energy market in Brazil: Current status and potential. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, p.3786-3802.

QIAO, W. et al. Biogas production from supernatant of hydrothermally treated municipal sludge by upflow anaerobic sludge blanket reactor. Bioresource technology, v. 102, n. 21, p. 9904–9911, 2011.

RAMAKRISHNA, D.M., VIRARAGHAVAN, T. Strategies for sludge minimization inactivated sludge process e a review. Fresenius Environmental Bulletin, v. 14, p. 2-12, 2005.

RAO, M.S., SINGH, S.P. Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW: kinetic studies and gas yield-organic loading relation- ships for process optimization. Bioresource Technology. v. 95, n. 2, p. 173–185, 2004.

RAPOSO, F. et al. Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, v. 86, n. 8, p. 1088–1098, 2011.

RAZAVIARANI, V.; BUCHANAN, I. D. Anaerobic co-digestion of biodiesel waste glycerin with municipal wastewater sludge: Microbial community structure dynamics and reactor performance. Bioresource Technology, v. 182, p. 8–17, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.095>.

RAZAVIARANI, V.; BUCHANAN, I.D.; MALIK, S.; KATALAMBULA, H. Pilot scale anaerobic co-digestion of municipal wastewater sludge with biodiesel waste glycerin. Bioresource Technology, v. 33, p. 206–212, 2013.

RIPLEY, L.E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestor of high-strength wastes. Journal Water Pollution ControllFederation,vol. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.

RIVALDI, J.D.; SARROUB, B.F.; FIORILO, R.; SILVA, S.S. Glicerol de biodiesel: Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel. Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, v. 37, p. 44–51, 2007.

RIVERO, M.; SOLERA, R.; PEREZ, M. Anaerobic mesophilic co-digestion of sewage sludge with glycerol: Enhanced biohydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, v. 39, n. 6, p. 2481–2488, 2014.

ROBRA, S. et al. Generation of biogas using crude glycerin from biodiesel production as a supplement to cattle slurry. Biomass and Bioenergy, v. 34, n. 9, p. 1330–1335, 2010.

ROBRA, S. Uso da glicerina bruta em biodigestão anaeróbica: aspectos tecnológicos, ambientais e ecológicos. 2006. 120 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente) - Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, 2006.

RODRÍGUEZ-ABALDE, Á.; FLOTATS, X.; FERNÁNDEZ, B. Optimization of the anaerobic co-digestion of pasteurized slaughterhouse waste , pig slurry and glycerine. 2016.

RODRIGUES, A.A.L.S. Co-digestão anaeróbia de resíduos de natureza orgânica. Tese de Doutorado. Universidade de Aveiro. 164 p., 2005.

ROMERO-GÜIZA, M.S. et al. The role of additives on anaerobic digestion: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 58, n. x, p. 1486–1499, 2016.

RULKENS, W. Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: Overview and assessment of the various options. Energy and Fuels, v. 22, n. 1, p. 9–15, 2008.

SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L. Chemistry for Environmental Engineering. 3. ed. McGrawHill Book Company, 1978.

SEMBLANTE, G.U. et al. Sludge cycling between aerobic, anoxic and anaerobic regimes to reduce sludge production during wastewater treatment: Performance, mechanisms, and implications. Bioresource Technology, v. 155, p. 395–409, 2014.

SEQUINEL, R. Caracterização físico-química da glicerina proveniente de usinas de biodiesel e determinação de metanol residual por CG com amostragem por headspace estático. Tese de Doutorado. Istituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 102p. 2013.

SERRANO, A. et al. Agri-food waste valorization through anaerobic co-digestion: Fish and strawberry residues. Journal of Cleaner Production, v. 54, p. 125–132, 2013.

SERRANO, A. et al. Improvement of mesophilic anaerobic co-digestion of agri-food waste by addition of glycerol. Journal of Environmental Management, v. 140, p. 76–82, 2014.

SHIN, J. et al. Predicting methane production potential of anaerobic co-digestion of swine manure and food waste. Environmental Energy Research. v. 13, n. 2, p. 93–97, 2008.

SIDDIQUI, Z.; HORAN, N.J.; KOFI, A. Optimisation of C : N ratio for co-digested processed industrial food waste and sewage sludge using the BMP test. International Journal of Chemical Reactor Engineering. v. x, n. x, p. xx-xx, 2011.

SILVA, G. P.; MACK, M.; CONTIERO, J. Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. Biotechnology Advances, v. 27, n. 1, p. 30–39, 2009.

SILVA, I.P.; SOUSA, M. F.; JUNIOR, W. G. Educação e gestão ambiental versus o uso, exploração e ocupação do solo capixaba em áreas urbanas. Conhecimento em Destaque, Serra, ES, v. 02, n. 01, jan./jun. 2013.

SILVEIRA, N. C. Codigestão de Lodo de Esgoto e Fração Orgânica de Resíduo de Restaurante. Dissertação – Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Biooquímicos. UFRJ. 2016.

SILVESTRE, G. et al. Biomass adaptation over anaerobic co-digestion of sewage sludge and trapped grease waste. Bioresource Technology, v. 102, n. 13, p. 6830–6836, 2011.

SILVESTRE, G.; FERNÁNDEZ, B.; BONMATÍ, A. Addition of crude glycerine as strategy to balance the C/N ratio on sewage sludge thermophilic and mesophilic anaerobic co-digestion. Bioresource Technology, v. 193, p. 377–385, 2015.

SNSA - SECRETARIA NACIONAL DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2014. Brasilia: SNSA/MCIDADES, 2016.

SOSNOWSKI, P. et al. Kinetic investigations of methane co-fermentation of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. Bioresource Technology, v. 99, n. 13, p. 5731–5737, 2008.

SOTTI, G. Biogás de digestão anaeróbia dos resíduos orgânicos de restaurante universitário com efluente sanitário. Londrina. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica do Paraná. 60 p. 2014

SPEECE, R. E., 1996. Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. Archae Press, USA.

STORCK, C.R. et al. Folhas, talos, cascas e sementes de vegetais: composição nutricional, aproveitamento na alimentação e análise sensorial de preparações. Ciência Rural, Santa Maria, v. 43, n. 3, p. 537-543, 2013.

TANG, J. et al. Inhibitory effects of acetate and ethanol on biohydrogen production of *Ethanoligenens harbinese* B49. International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, n. 1, p. 741–747, 2012.

THAVEESRI, J., 1995. Granulation and stability in upflow anaerobic sludge bed reactors in relation to substrates and liquid surface tension. Ph.D. Thesis. GhentmUniversity, Belgium.

THOMPSON, J.C.; HE, B.B. Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks. Applied Engineering in Agriculture, v. 22, n. 2, p. 261-265, 2006.

TORRES, Elizabeth Aparecida Ferraz da Silva et al. Composição centesimal e valor calóricode alimentos de origem animal. Cienc. Tecnolol. Aliment., v. 20, n. 2, p. 145-150, maio/ago.2000.

TRIOLA, M. F., 2008. Introdução à Estatística. LTC, 10ª ed.656p.

VALLERO, M. V. G. et al. Effect of NaCl on thermophilic (55??C) methanol degradation in sulfate reducing granular sludge reactors. Water Research, v. 37, n. 10, p. 2269–2280, 2003.

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. Fuel Processing Technology, v. 86, p. 1097–1107, 2005.

VAN HAANDEL, A.; LETTINGA, G., 1999. Tratamento anaeróbio de esgoto. Um manual para regiões de clima quente. Ed. Campina Grande, Brasil: Universidade da Paraíba.

VANDEVIVERE P., DE BAERE L., VERSTRAETE W. Types of anaerobic digesters for solid wastes in biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes. v. 4, p. 111-147, London, IWA Publishing. 2002.

VAN HAANDEL, A. C., MARAIS, G. v. R. (1999). O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado: Teoria e Aplicações para Projetos e Operações. Campina Grande: Epgraf, 472 p.

VERMA S. Anaerobic digestion of biodegradable organics in municipal solid waste Master of Science thesis. Department of Earth and Environmental Engineering, Henry Krumb School of Mines, Foundation School of Engineering and Applied Science, Columbia University, 2002.

VIANA, M.B.; FREITAS, A.V; LEITÃO, R.C.; PINTO, G.A.S.; SANTAELLA, S.T. Anaerobic digestion of crude glycerol : a review. Environmental Technology Reviews, v. 1, n. 1, p. 37–41, 2012.

VIJAYARAGHAVAN, K.; RAMANUJAM, T. K. Effect of chloride and condensable tannin in anaerobic degradation of tannery wastewasters. Bioprocess Engineering, v. 20, n. 6, p. 499–503, 1999.

VON SPERLING, M. Inrodução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto. 4ª ed. Belo Horizonte: UFMG, v1., 470p., 2014.

WANG, H., BROWN, S.L., MAGESAN, G.N., SLADE, A.H., QUINTERN, M., CLINTON, P.W., PAYN, T.W. Technological options for the management of biosolids. Enviromental Science Pollution Research, v. 15, p. 308-317, 2008.

WANG, X. et al. Optimizing feeding composition and carbon-nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw. Bioresource Technology, v. 120, p. 78–83, 2012.

WEF, Water Environment Federation. Design of Municipal Wastewater Treatment Plants. Vol.1, 3ª ed. Manual of Practice nº 8, cap 12 - 829 p. 1992.

WEILAND, P.: Grundlagen der Methangärung – Biologie und Substrate; VDI-Berichte, nº 1620 "Biogas als regenerative Energie – Stand und Perspektiven"; VDI-Verlag; p. 19-32, 2001.

YADVIKA, S.; SREEKRISHNAN T.R.; KOHLI, S.; RANA, V. Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques - a review. Bioresource Technology, v. 95, p. 1-10, 2004.

YAZDANI, S.S.; GONZALEZ, R. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. Current Opinion in Biotechnology, v. 18, n. 3, p. 213–219, 2007.

YU, H., HUANG, G.H.. Effects of sodium as a pH control amendment on the composting of food waste. Bioresource Technolology. v. 100, p. 2005–2011, 2009.

ZHANG, R. et al. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. Bioresource Technology, v. 98, n. 4, p. 929–935, 2007.

ZHANG, C. et al. Biogas by semi-continuous anaerobic digestion of food waste. Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 175, n. 8, p. 3901–3914, 2015.

ZHANG, J. et al. Optimization and microbial community analysis of anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge based on microwave pretreatment. Bioresource Technology, v. 200, p. 253–261, 2016.

APÊNDICE A

Análise dos resultados para PEM

Realizou-se uma análise de variância com todas as interações entre os fatores, considerando todas as ordens, verificando-se que o efeito quadrático da variável GB e a interação do efeito quadrático entre GB e RA (1Q by 2Q) não eram estatisticamente significativas, considerando um nível de confiança de 95% (p-level < 0,05). A Figura A1 apresenta o coeficiente de determinação R^2 de 0,99099 e um R^2 ajustado de 0,98798. Tais resultados permitem definir que o modelo é capaz de descrever as variáveis em questão; entretanto, pode-se melhorar esse modelo ainda mais, excluindo-se as variáveis que não foram significativas.

Effect Estimates; Var.:Remoção SSV (%); R-sqr=,99099; Adj:,98798 (Spreadsheet SSV e PEM_replicas)
2 3-level factors, 1 Blocks, 33 Runs; MS Residual=3,706777
DV: Remoção SSV (%)

Factor	Effect	Std.Err.	t(24)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	53,3428	0,356537	149,6136	0,000000	52,6069	54,0786	53,3428	0,356537	52,6069	54,0786
(1)GB (%)(L)	-39,3803	0,907595	-43,3898	0,000000	-41,2535	-37,5071	-19,6902	0,453797	-20,6267	-18,7536
GB (%)(Q)	-1,1937	0,725445	-1,6455	0,112902	-2,6910	0,3035	-0,5969	0,362723	-1,3455	0,1518
(2)R.A (%)(L)	12,4049	0,907595	13,6679	0,000000	10,5317	14,2781	6,2025	0,453797	5,2659	7,1391
R.A (%)(Q)	14,3178	0,725445	19,7366	0,000000	12,8206	15,8151	7,1589	0,362723	6,4103	7,9075
1L by 2L	-3,4153	1,111572	-3,0725	0,005220	-5,7095	-1,1212	-1,7077	0,555786	-2,8547	-0,5606
1L by 2Q	2,8156	0,962650	2,9249	0,007414	0,8288	4,8024	1,4078	0,481325	0,4144	2,4012
1Q by 2L	11,2887	0,962650	11,7267	0,000000	9,3019	13,2755	5,6444	0,481325	4,6510	6,6378
1Q by 2Q	-1,2549	0,699349	-1,7944	0,085350	-2,6983	0,1884	-0,6275	0,349674	-1,3492	0,0942

Figura A1. ANOVA resultante do planejamento experimental do tipo 3^2 para otimização da PEM.

A Figura A2 apresenta a análise de variância sem os fatores não estatisticamente significativos (com valor de p > 0,05), no intuito de ajustar os valores. O coeficiente de determinação R^2 foi de 0,98794 e o R^2 ajustado foi de 0,98515. Apesar da redução dos valores de R^2, observou-se que o modelo implementado descrevia satisfatoriamente o comportamento das variáveis em estudo.

ANOVA; Var.:Remoção SSV (%); R-sqr=,98794; Adj:,98515 (Spreadsheet SSV e PEM_replicas)
2 3-level factors, 1 Blocks, 33 Runs; MS Pure Error=3,706777
DV: Remoção SSV (%)

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)GB (%)(L)	6978,640	1	6978,640	1882,671	0,000000
(2)R.A (%)(L)	692,471	1	692,471	186,812	0,000000
R.A (%)(Q)	1502,934	1	1502,934	405,456	0,000000
1L by 2L	34,993	1	34,993	9,440	0,005220
1L by 2Q	31,711	1	31,711	8,555	0,007414
1Q by 2L	509,742	1	509,742	137,516	0,000000
Lack of Fit	30,100	2	15,050	4,060	0,030281
Pure Error	88,963	24	3,707		
Total SS	9869,554	32			

Figura A2: ANOVA resultante do planejamento experimental do tipo 3^2 para otimização da PEM após a retirada de termos não significativos.

A partir dos resultados obtidos foi possível a construção de um modelo empírico que descreve o processo dentro das condições estudadas (Equação 1A), sendo incluídos no modelo somente os termos estatisticamente significativos ($p < 0,05$).

$$PEM = 53,3 - 39,4x + 12,4xy + 14,3y^2 - 3,4xy + 2,8xy^2 + 11,3\,x^2y \quad \text{(Equação 1A)}$$

Onde:

PEM = Produção específica de metano (mL CH_4/g $VSS_{aplicados}$)

GB (x) = Glicerol bruto (%)

RA (y) = Resíduo alimentar (%)

Considerando válido o modelo gerado (Equação 1A), foi construída uma curva de contorno para PEM em função de % GB e % RA, apresentada na Figura 4.20, e utilizada para a interpretação dos resultados.

Outra análise que pode ser feita é através do teste F, ou seja, os valores de F calculado, apresentados na Figura A2, devem ser comparados com o valor de F tabelado, de acordo com o número de experimentos e grau de liberdade adotado. A relevância de um fator é constatada quando o valor de F calculado for maior que o valor de F tabelado, o que se verificou neste estudo.

A fim de legitimar se o modelo se adequava aos dados experimentais, verificou-se a normalidade dos resíduos. A Figura A3 representa a probabilidade normal dos resíduos, que permite definir como satisfatória a adequação do modelo.

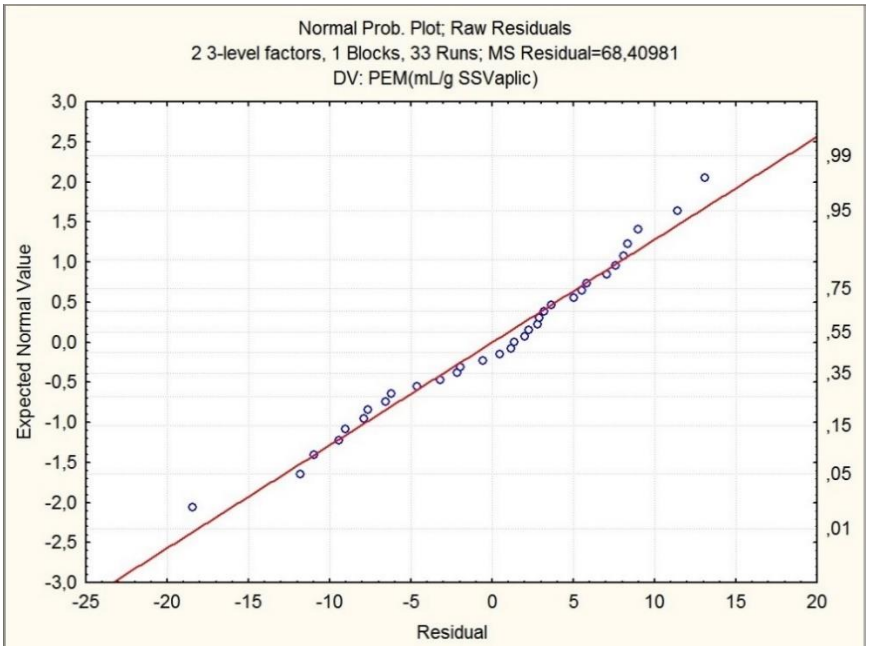


Figura A3. Valores preditos versus os observados, resultante do planejamento experimental do tipo 3^2 para otimização da PEM.

Outro teste realizado no intuito de verificar a adequação do modelo é a homogeneidade da variância, que pode ser observada na Figura A4. Os resultados sugerem que a variância não apresenta uma distribuição totalmente homogênea. A Figura A5 apresenta um histograma, com análise quantitativa (Shapiro-Wilk, Kolgomorov-Smirnov) para verificação do modelo através do teste da normalidade dos resíduos. Para que a distribuição seja considerada adequada, o valor de p deve ser maior que 0,05. Considerando-se que o gráfico de probabilidade normal foi satisfatório, pode-se atribuir a baixa representação de distribuição no histograma ao tamanho do n amostral.

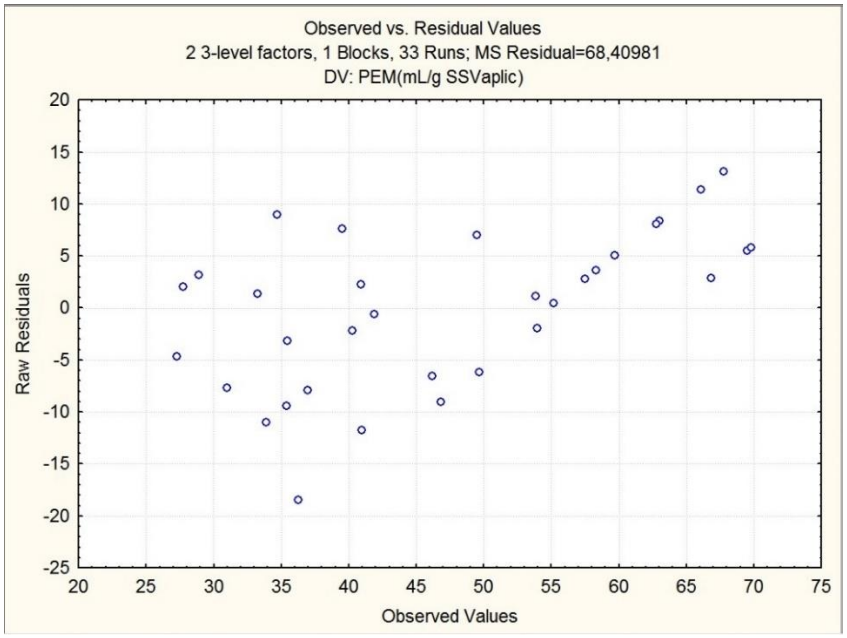


Figura A4. Homogeneidade da variância, resultante do planejamento experimental do tipo 3^2 para otimização da PEM.

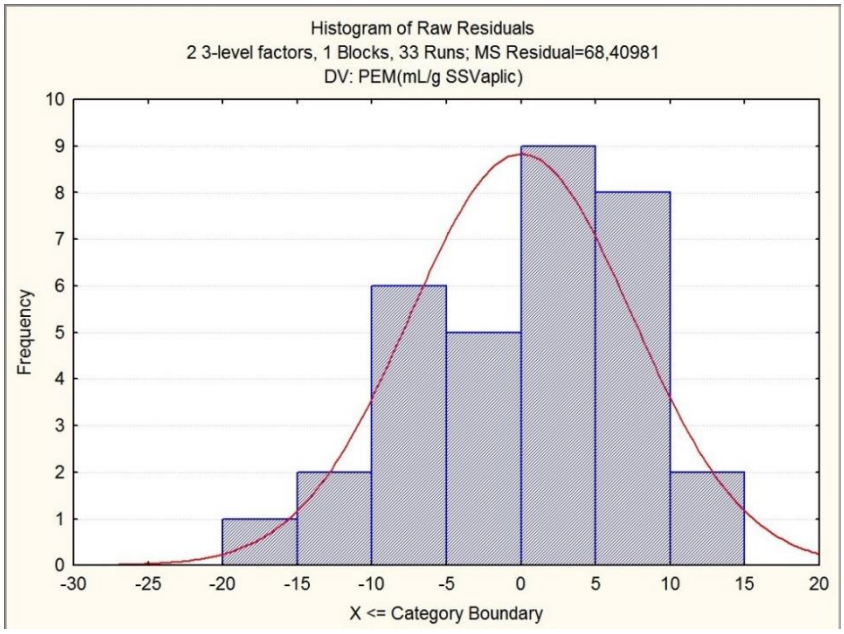


Figura A5. Histograma.

Análise dos Resultados para SSVr

Realizou-se uma análise de variância com todas as interações entre os fatores, considerando todas as ordens, se verificando que o efeito quadrático da variável RA e a interação do efeito linear de GB com o quadrático de RA (1L by 2Q) não eram estatisticamente significativos, considerando um nível de confiança de 95% (p-level < 0,05). A Figura A6 mostra que o coeficiente de determinação R^2 foi de 0,82661 e o R^2 ajustado 0,76882. Tais resultados permitem definir que o modelo é capaz de descrever as variáveis em questão; entretanto, pode-se melhorar esse modelo ainda mais excluindo-se essas variáveis que não foram significativas.

Effect Estimates; Var.:PEM(mL/g SSVaplic); R-sqr=,82661; Adj:,76882 (Spreadsheet SSV e PEM_replicas)
2 3-level factors, 1 Blocks, 33 Runs; MS Residual=42,14843
DV: PEM(mL/g SSVaplic)

Factor	Effect	Std.Err.	t(24)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	**Std.Err. Coeff.**	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	44,8087	1,202256	37,27049	0,000000	42,3273	47,29001	44,80867	1,202256	42,3273	47,29001
(1)GB (%)(L)	-7,1680	3,060444	-2,34214	0,027802	-13,4844	-0,85155	-3,58400	1,530222	-6,7422	-0,42577
GB (%)(Q)	10,6199	2,446229	4,34132	0,000222	5,5711	15,66862	5,30993	1,223115	2,7855	7,83431
(2)R.A (%)(L)	17,3353	3,060444	5,66432	0,000008	11,0189	23,65177	8,66766	1,530222	5,5094	11,82589
R.A (%)(Q)	-2,3550	2,446229	-0,96272	0,345287	-7,4038	2,69373	-1,17752	1,223115	-3,7019	1,34686
1L by 2L	-13,8502	3,748263	-3,69510	0,001134	-21,5862	-6,11416	-6,92510	1,874132	-10,7931	-3,05708
1L by 2Q	5,6811	3,246091	1,75014	0,092870	-1,0185	12,38072	2,84056	1,623046	-0,5092	6,19036
1Q by 2L	-10,6268	3,246091	-3,27371	0,003211	-17,3264	-3,92716	-5,31338	1,623046	-8,6632	-1,96358
1Q by 2Q	9,2073	2,358231	3,90433	0,000671	4,3402	14,07445	4,60365	1,179115	2,1701	7,03723

Figura A6. ANOVA resultante do planejamento experimental do tipo 3^2 para otimização da SSVr.

A Figura A7 apresenta a análise de variância sem os efeitos não estatisticamente significativos (com valor de p > 0,05), no intuito de ajustar os valores. O coeficiente de determinação R^2 foi de 0,79779 e o R^2 ajustado foi de 0,75112. Apesar da redução dos valores de R^2, observou-se que o modelo implementado descrevia satisfatoriamente o comportamento das variáveis em estudo.

ANOVA; Var.:PEM(mL/g SSVaplic); R-sqr=,79779; Adj:,75112 (Spreadsheet SSV e PEM_replicas)
2 3-level factors, 1 Blocks, 33 Runs; MS Pure Error=42,14843
DV: PEM(mL/g SSVaplic)

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)GB (%)(L)	231,211	1	231,211	5,48563	0,027802
GB (%)(Q)	757,183	1	757,183	17,96468	0,000288
(2)R.A (%)(L)	1352,311	1	1352,311	32,08449	0,000008
1L by 2L	575,484	1	575,484	13,65374	0,001134
1Q by 2L	451,712	1	451,712	10,71718	0,003211
1Q by 2Q	603,837	1	603,837	14,32643	0,000905
Lack of Fit	168,165	2	84,083	1,99492	0,157954
Pure Error	1011,562	24	42,148		
Total SS	5834,076	32			

Figura A7. ANOVA resultante do planejamento experimental do tipo 3^2 para otimização da SSVr após a retirada de termos não significativos.

A partir dos resultados obtidos foi possível a construção de um modelo empírico que descreve o processo dentro das condições estudadas (Equação 2A), sendo incluídos no modelo somente os termos estatisticamente significativos ($p<0,05$).

$$SSVr = 44,8 – 7,2x + 10,6x^2 + 17,3y – 13,8xy -10,6\ x^2y\ *9,2\ x^2y^2 \qquad \text{(Equação 2A)}$$

Onde:

SSVr = Sólidos suspensos voláteis removidos (%)

GB (x) = Glicerol bruto (%)

RA (y) = Resíduo alimentar (%)

Considerando válido o modelo gerado (Equação 2A) foi construída uma curva de contorno para SSVr em função de % GB e % RA representada na Figura 4.21 e utilizada para a interpretação dos resultados.

Na comparação dos valores de F calculado, apresentados na Figura A7, com o valor de F tabelado, de acordo com o número de experimentos e grau de liberdade adotado, verificou-se a normalidade dos resíduos (valores preditos versus os observados) (Figura A8). Os pontos próximos à linha contínua indicam que os valores preditos apresentam boa concordância com os valores experimentais, o que indica um bom ajuste do modelo.

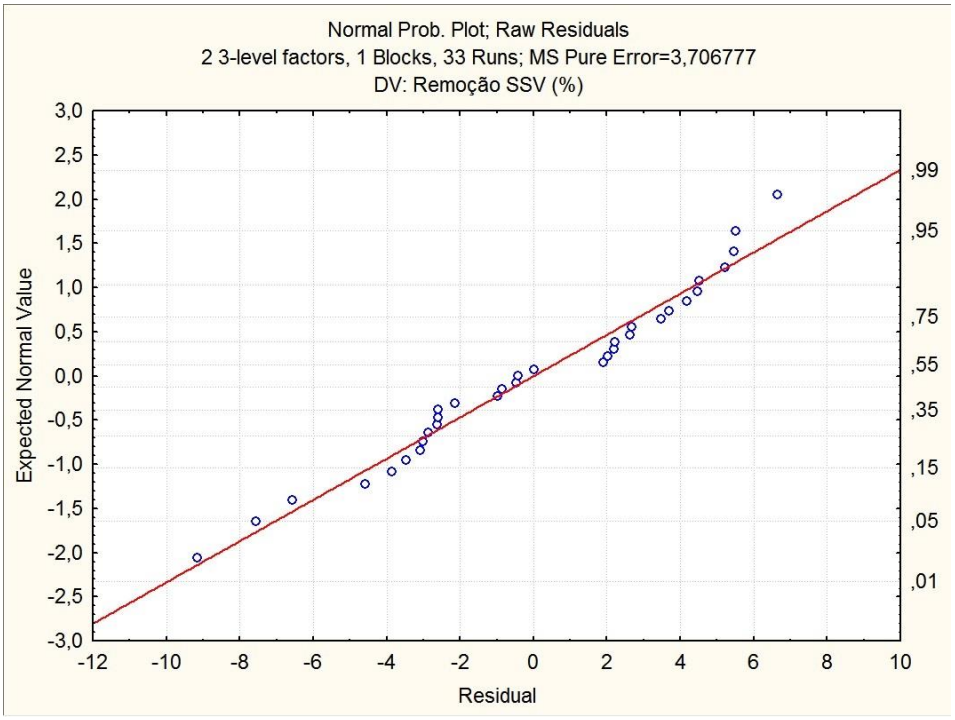


Figura A8. Valores preditos versus os observados, resultante do planejamento experimental do tipo 3^2 para otimização da SSVr.

Esta validade pode ser ainda confirmada através do gráfico da homogeneidade da variância. Pela Figura A9 é possível observar que os pontos estão distribuídos de forma aleatória, o que caracteriza variância constante dos erros.

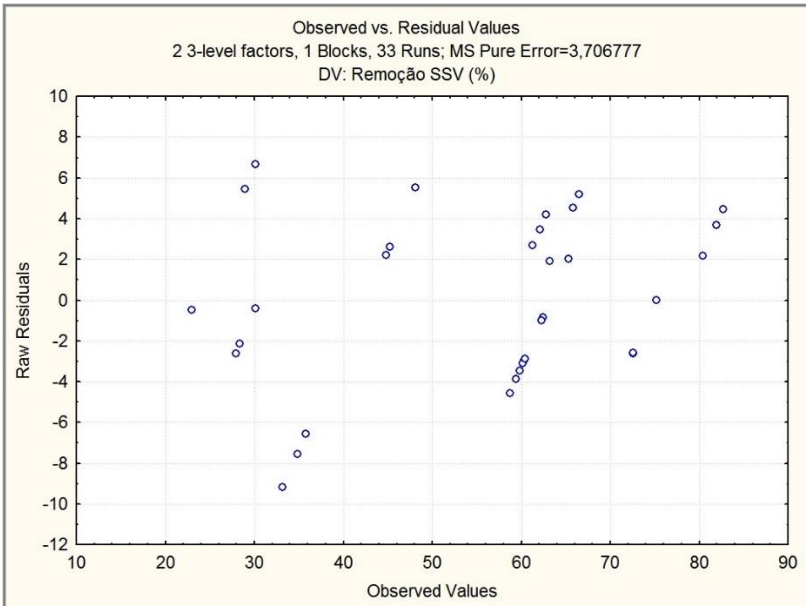


Figura A9. Homogeneidade da variância, resultante do planejamento experimental do tipo 3^2 para otimização da SSVr.

A Figura A10 apresenta um histograma, com análise quantitativa (Shapiro-Wilk, Kolgomorov-Smirnov) para verificação do modelo através do teste da normalidade dos resíduos. Considerando-se que o gráfico de probabilidade normal foi satisfatório, pode-se atribuir a baixa representação de distribuição no histograma ao tamanho do n amostral.

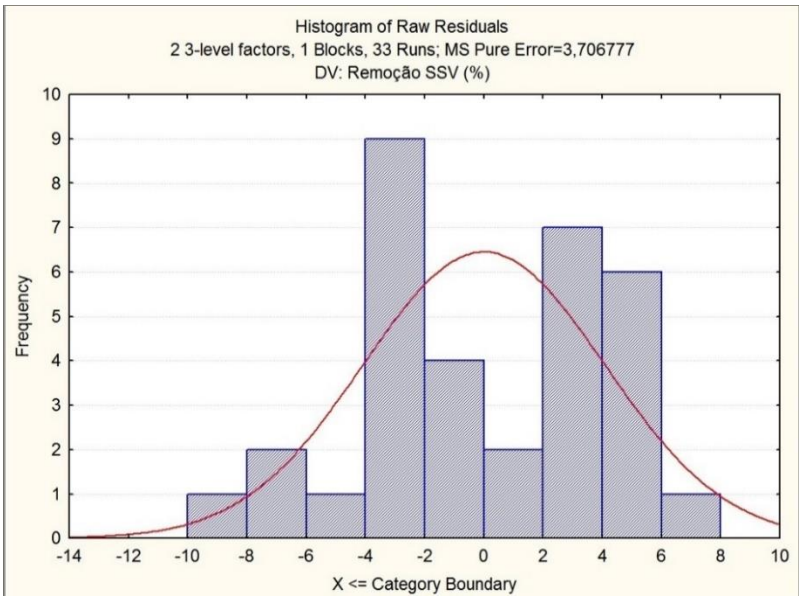


Figura A10: Histograma.

ANEXO A

Métodos analíticos

pH

O pH das amostras foi medido por leitura direta em potenciômetro da marca Quimis (modelo Q 400 AS).

Sólidos totais e sólidos suspensos (fixos e voláteis)

Para amostras de lodo, de resíduo alimentar ou da mistura de ambos, foram realizados sólidos totais, fixos e voláteis. As amostras foram filtradas em filtros de fibra de vidro, com porosidade de 1,2 μm, sob vácuo, e o resíduo retido nos mesmos colocados em cápsulas de porcelana previamente taradas (secas em mufla durante 30 minutos e resfriadas em dessecador) (P1). Os conjuntos (cápsulas e filtros contendo amostra) eram aquecidos em estufa a 105ºC até peso constante (P2). Após esta etapa, eram levados à mufla a 550ºC por 30 minutos, resfriados e pesados (P3).

Nas amostras de misturas contendo glicerol e lodo ou glicerol, lodo e resíduo alimentar, foi feita a determinação dos sólidos suspensos totais, fixos e voláteis, sendo realizada com amostras centrifugadas em tubo falcon a 3500 rpm por 10 min, em centrífuga da marca QUIMIS. O sobrenadante era descartado e o produto de fundo encaminhado para determinação dos SSF e SSV. Tal procedimento foi adaptado pelo fato da interferência na análise de sólidos, como já citado em Materiais e Métodos, caso as amostras fossem filtradas em filtro de fibra de vidro. Um esquema simplificado da realização das análises de sólidos em geral é apresentado na Figura A.11 a seguir.

Após os procedimentos supracitados, obtêm-se os resultados P1, P2 e P3. As concentrações dos sólidos totais, voláteis e fixos, foram calculadas a partir das equações a seguir (APHA, 2005):

$$\text{ST ou SST} = \frac{(P2-P1).10^6}{Va}$$

$$\text{STF ou SSF} = \frac{(P3-P1).10^6}{Va}$$

$$\text{STV ou SSV} = \frac{(P2-P3).10^6}{Va}$$

Sendo:

ST e SST= sólidos totais e sólidos suspensos totais (mg/L)

STF e SSF = sólidos totais fixos e sólidos suspensos fixos (mg/L)

STV e SSV = sólidos totais voláteis e sólidos suspensos voláteis (mg/L)

P1 = peso da cápsula vazia (g)

P2 = peso do conjunto (cápsula+resíduo) após estufa (g)

P3 = peso do conjunto (cápsula+resíduo) após mufla (g)

Va = volume da amostra (mL)

Na caracterização do resíduo alimentar as amostras eram semi-sólidas e, nesse caso, mediu-se a massa ao invés do volume, sendo o cálculo feito de acordo com as equações apresentadas, substituindo-se Va por ma (massa da amostra) em gramas.

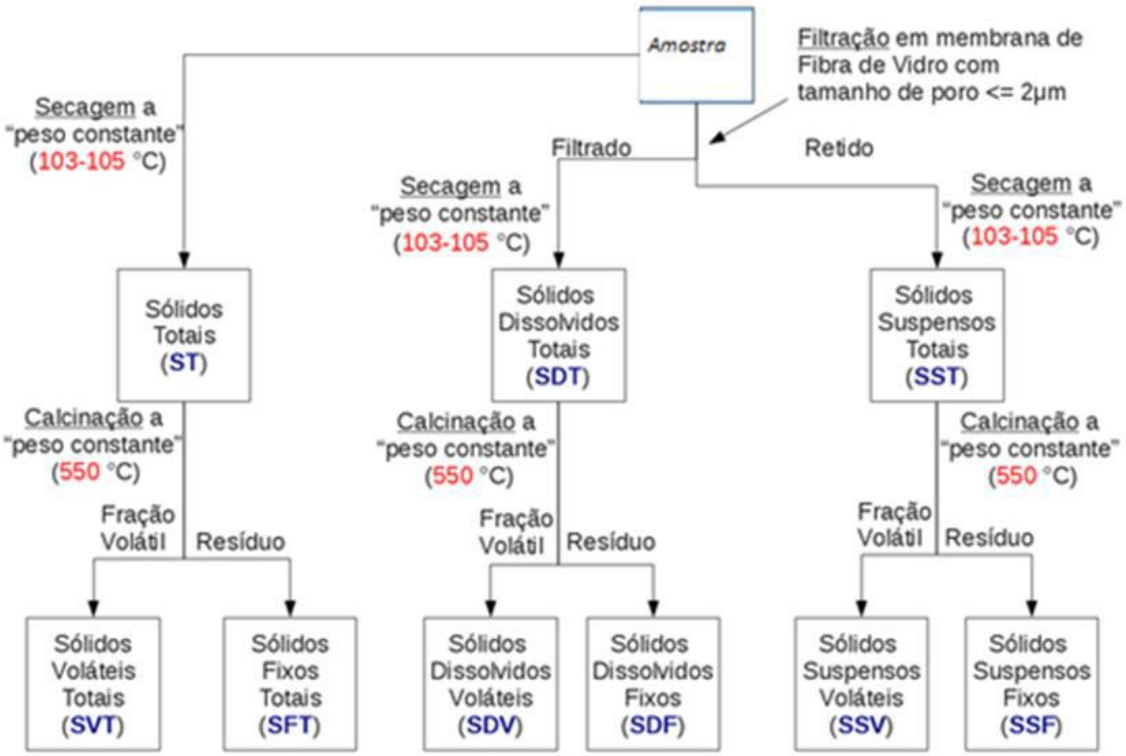


Figura A.11. Esquema simplificado da análise de sólidos. Fonte: SILVEIRA (2016).

Alcalinidade Total

A alcalinidade foi medida por método potenciométrico, segundo metodologia descrita por Ripley et al. (1986). As amostras eram centrifugadas a 3500 rpm por 10 min, em centrífuga da marca QUIMIS. Em seguida, o sobrenadante era filtrado em membrana de 0,45 µm de tamanho de poro e 50 mL do filtrado transferidos para becher de 100 mL. O pH medido era levado até 5,75 com adição de H_2SO_4 0,01N, anotando-se este valor (V1). Esta alcalinidade é denominada parcial, podendo ser aproximada à alcalinidade a

bicarbonato, uma vez que compreende 80% de bicarbonato e 20% de sais de ácidos orgânicos voláteis. Continuava-se a titulação com H_2SO_4 0,01N até pH 4,3, anotando-se o volume (V2). Esta alcalinidade é denominada intermediária, podendo ser aproximada àquela devida a sais de ácidos voláteis.

A titulação ocorreu em titulador automático 888 Tritando da marca Metrohn, de forma a reduzir erros experimentais. O resultado final era fornecido pelo software, que já havia sido configurado para realizar todos os cálculos necessários, bem como as médias. O resultado da alcalinidade total é o somatório das alcalinidades parcial e intermediária (V3= V1+V2), como segue na equação a seguir.

$$A\ total = \frac{V3xNH2SO4x50000}{V\ amostra}$$

Sendo:

A total = Alcalinidade Total em mg $CaCO_3$/L

V3 = Somatório dos volumes de H_2SO_4 gastos nas titulações da alcalinidade parcial e intermediária

N_{H2SO4} = Normalidade do ácido sulfúrico diluído utilizado na titulação

V amostra = Volume da amostra utilizado para análise em mL.

Ácidos Voláteis Totais

A determinação dos ácidos voláteis totais é realizada de acordo com método descrito por DiLallo e Albertson (1961), que consiste em reduzir o pH da amostra utilizada para determinação da alcalinidade total de 4,3 para 3,3 com H_2SO_4 0,005M e então levar à fervura durante 3 min, para remover o dióxido de carbono da solução. Após fervura, a amostra é resfriada em banho de água até temperatura ambiente e então é realizada a titulação com solução padronizada de NaOH 0,005M até pH 4,0, desprezando-se esse volume. Continua-se a titulação da amostra (pH=4,0) com solução padronizada de NaOH 0,005 M até pH 7,0 e anota-se o volume (V). A titulação ocorreu em titulador automático 888 Tritando da marca Metrohn, de forma a reduzir erros experimentais. O resultado final era fornecido pelo software, que já havia sido configurado para realizar todos os cálculos necessários. A equação a seguir demonstra os cálculos utilizados:

$$Av = \frac{VxN\ NaOHx\ 60.000}{Vamostra}$$

Sendo:

Av = Ácidos Voláteis Totais em (mg/L ácido acético)

V = Volume de NaOH utilizado na titulação da amostra entre pH 4 e 7 (mL)

N_{NaOH} = Normalidade da solução de NaOH utilizada na titulação

V amostra = Volume da amostra utilizado na análise (mL).

Volume e Composição dos Gases

Nos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia em escala de bancada, seringas plásticas graduadas de 60 mL, conectadas aos frascos tipo penicilina, permitiram quantificar o volume de biogás produzido por deslocamento do êmbolo das mesmas. A composição do biogás foi analisada por cromatografia em fase gasosa em cromatógrafo VARIAN MICRO GC 4900. O biogás produzido era recolhido em ampolas gasométricas e injetado diretamente no cromatógrafo nas seguintes condições:

Coluna = PPQ-10m x 0,32 mm

Temperatura da coluna = 50ºC

Detector = condutividade térmica (TCD)

Temperatura do detector = 250ºC

Temperatura do injetor = 80ºC

Gás de arraste = Hélio e Nitrogênio

Tempo de injeção = 1 min

Concentração de Glicerol

A concentração de glicerol foi determinada pelo método espectrofotométrico adaptado de Bondiolli e Bella (2005). As amostras eram centrifugadas em tubos falcon a 3500 rpm por 10 mim, em centrífuga da marca QUIMIS. Em seguida, o sobrenadante era filtrado em membrana de 0,45 µm de tamanho de poro. Em um tubo Hach eram adicionados 100 µLda amostra, diluída se necessário. Em seguida, adicionava-se 1,9 mL de solução de etanol 50% v/v, seguida de 1,2 mL de solução de periodato de sódio 10 mM e agitava-se por 30s. Por fim, adicionava-se 1,2 mL de solução de acetilcetona 0,2M e agitava-se por 1 min em um banho a 70 ºC para finalizar a reação. Após as amostras resfriadas em água corrente à temperatura ambiente, era realizada a leitura a 490 nm de absorvância em espectrofotômetro Hach. A conversão de absorvância se dava por meio de curva-padrão previamente preparada empregando-se glicerol PA como padrão.

Para elaboração da curva-padrão, foram preparadas soluções de diferentes concentrações de glicerol p.a. a partir de uma solução-mãe contendo 30 mg/L, empregando uma solução de etanol 50% (v/v) como diluente. O mesmo procedimento e reagentes citados acima foram utilizados para a curva-padrão.

Na Tabela A.1 estão os valores das concentrações de glicerol, em função dos volumes da solução-mãe de glicerol e etanol, bem como suas respectivas absorvâncias Valores do coeficiente de determinação acima de 95% e porcentagens de erro relativo no intervalo de 90 – 110% foram considerados como parâmetros aceitáveis para a curva-padrão empregada na quantificação do glicerol.

Tabela A.1. Soluções Padrões para Curva de Calibração na Determinação do Glicerol.

Volume de solução de glicerol (mL)	Volume da solução de etanol (mL)	Concentração de glicerol (mg/L)	Absorvância
0	2,0	0	0,0000
0,25	1,75	1,704545455	0,1850
0,5	1,50	3,409090909	0,4220
0,75	1,25	5,113636364	0,6380
1,0	1,0	6,818181818	0,9510
1,25	0,75	8,522727273	1,2055
1,50	0,5	10,22727273	1,5205
1,75	0,25	11,93181818	1,8435
2,0	0	13,63636364	2,1635

Concentração de metanol

A metodologia empregada na quantificação do metanol no Glicerol Bruto proveniente da produção de biodiesel foi baseada na norma brasileira ABNT NBR 15343: Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa (ABNT, 2012), sendo desenvolvida em cromatógrafo a gás (CG) marca Shimadzu, modelo GC 17-A, controlado com o software Class GC-10. A metodologia utilizada foi adaptada de García (2016).

Carbono Total e Nitrogênio Total

Estas análises foram realizadas no Laboratório H2CIN da Escola de Química/UFRJ. As amostras de lodo e resíduo alimentar (amostras sólidas) foram submetidas à combustão a 1075°C em analisador elementar (TRUSPEC micro, LECO) para obtenção da composição elementar em CHN (%). Hélio foi utilizado como gás de arraste. Já para o glicerol, a análise foi feita em um Total Organic Carbon Analyzer (TOCA) da marca Shimadzu.

Para se determinar o TOC, primeiramente ocorre a separação do carbono orgânico purgável do não-purgável, partindo da concentração do carbono total (TC). O método de análise utilizado foi o método direto, que consiste na quantificação do carbono orgânico

não purgável/volátil (NPOC), relacionando-o com a concentração de TOC, através de três etapas: acidificação com *sparging* (que serve para remover o carbono inorgânico da amostra), combustão catalítica a 680°C (que transforma o NPOC em CO_2, possibilitando sua quantificação pelo detector) e, por fim, a detecção da quantidade de CO_2 formado pelo detector de infravermelho não dispersivo (NDIR). As análises foram baseadas no método padrão 5310 B do Standard Methods (APHA, 2005).

Demanda Química de Oxigênio

A demanda química de oxigênio solúvel (DQOs) foi mensurada pelo método padrão de refluxo fechado colorimétrico, de acordo com o método padrão 5220 D (APHA, 2005). As amostras eram centrifugadas em tubos falcon a 3500 rpm por 10 mim, em centrífuga da marca QUIMIS. Em seguida, o sobrenadante era filtrado em membrana de 0,45 µm de tamanho de poro e diluído, se necessário. Para converter o valor de absorvância lido a 600 nm em DQO, era feita uma curva-padrão (de 0 a 1000 mg/L de DQO) com biftalato de potássio como substância padrão.

Concentração de Cloretos

A determinação de cloretos foi realizada de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005). Nesta metodologia utiliza-se um volume de amostra de 50 mL, titulada com uma solução de nitrato de prata a 0,0141 N. Para o branco, o mesmo procedimento foi adotado, sendo substituída a amostra pelo mesmo volume de água. O volume titulado é anotado e a concentração de cloreto é determinada com base no cálculo apresentado na equação a seguir. Utilizou-se titulador automático 888 Tritando da marca Metrohn para uma precisão ainda maior nas análises.

$$Cl - (\frac{mg}{L}) = \frac{(A-B)*N*35.450}{Va}$$

Sendo:

A = Volume de $AgNO_3$ gasto na titulação da amostra (mL)

B = Volume de $AgNO_3$ gasto na titulação do branco (mL)

Va = Volume da amostra (mL)

N = Normalidade da solução de Nitrato de Prata

Concentração de Carboidratos

A concentração de carboidratos foi determinada na amostra de resíduo alimentar pelo método de Dubois et al. (1956). Nesta metodologia, prepara-se, para a curva-padrão, uma solução de glicose a 1 g/100 mL, a qual é armazenada a 4°C. Para a reação, coloca-se 1 mL de amostra e 1 mL de solução de fenol 5% (m/v), em seguida adicionam-se 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Como a reação é exotérmica, aguarda-se que a amostra chegue à temperatura ambiente, para isso os tubos são colocados em um banho a 30ºC por 15 minutos. A leitura da absorvância era realizada em espectrofotômetro a 490 nm e convertida em mg/L de carboidratos (equivalente glicose) empregando-se a curva-padrão previamente preparada.

Determinação de proteínas

A determinação da concentração de proteínas também ocorreu apenas na amostra de resíduo alimentar, pelo método de Lowry et al. (1951). Nesta metodologia, prepara-se, para a curva-padrão, uma solução de albumina de soro bovino a 1 mg/mL, a qual é armazenada a 4°C. Para a reação, coloca-se 0,4 mL de amostra e 2 mL de solução de tartarato de sódio e potássio em conjunto com sulfato de cobre, agita-se a amostra com o auxílio de um vortex e aguarda-se 10 minutos. Em seguida, adiciona-se 0,2 mL do reagente Folin-ciocalteau diluído em água (1:1), a amostra é homogeneizada com o auxílio de um vortex e mantida no escuro por 30 minutos. Após este período, a absorvância da amostra é lida em espectrofotômetro a 750 nm e convertida em mg/L de proteína empregando-se a curva-padrão previamente preparada.

Óleos e Graxas (O&G)

A determinação de O&G no resíduo alimentar foi realizada através de extração em Soxhlet, utilizando hexano como solvente, de acordo com procedimento padrão (APHA, 2005). Aproximadamente 5 g da amostra de resíduo foi pesada e anotou-se (m). Foi feita uma pré-secagem da amostra de resíduo com sulfato de magnésio durante 30 minutos. Após este tempo, retirou-se o excesso de sulfato de magnésio. Então, a amostra seca foi colocada em um papel de filtro dobrado que foi colocado dentro de um cartucho de extração previamente limpo pela extração com hexano por 2 horas. Os cartuchos com as amostras foram colocados para secar em estufa a 105°C por 30 minutos.

A análise era realizada utilizando-se balões limpos com pérolas de vidro, previamente tarados após secagem a 105°C e resfriamento em dessecador, obtendo-se P0.

Em cada balão foram colocados 200 mL de hexano, sendo estes conectados ao extrator Soxhlet contendo o cartucho com a amostra. A extração com hexano era realizada a uma velocidade de 20 ciclos por hora durante 4 horas. Após esse período, o hexano foi evaporado em roto-evaporador e o balão, contendo os resíduos oleosos, colocado para secar em estufa a 70°C até peso constante e, após resfriamento, pesado novamente, obtendo-se P1. A concentração de O&G no resíduo foi calculada pela equação a seguir.

$$O \& G = \frac{(P1 - P0) x 10^3}{m}$$

Sendo:

O&G = concentração de óleos e graxas (mg/g)

P1 = massa do balão contendo o óleo extraído (g)

P0 = massa do balão contendo apenas as pérolas de vidro (g)

m = massa da amostra utilizada (g)

Umidade

A umidade foi medida em analisador infravermelho (IV 2000 Gehaka).

Fósforo total

A concentração de fósforo total foi determinada pela digestão de 100 mL de amostra em balão Kjeldahl com 1 mL de H_2SO_4 concentrado e 5 mL de HNO_3 concentrado, sob aquecimento, até a completa liberação de fumos de NO e SO_2. Após o resfriamento, foram adicionados 20 mL de água destilada e quantidade suficiente de NaOH 1 mol/L para o ajuste do pH para 7,0. A amostra era avolumada a 100 mL e, posteriormente, 35 mL desta solução foram adicionados a balão volumétrico de 50 mL, juntamente com 10 mL do reagente vanadato-molibdato. Após completar o volume com água destilada e aguardar 10 min, a leitura de absorvância era realizada em espectrofotômetro a 490 nm. O branco reacional era preparado pela adição de água no lugar da amostra e uma curva-padrão foi elaborada com solução padrão de KH_2PO_4 (APHA, 2005), sendo a concentração de fósforo total calculada pela equação a seguir:

$$PT = \frac{ABSa * 100 * 50}{\alpha * Va * 35}$$

Sendo: PT = Fósforo Total (mg/L)

ABSa = Absorvância da amostra

α = Coeficiente angular da curva

Va = Volume da amostra (mL)

TRABALHOS GERADOS NA TESE

Artigos:

Ferreira, J.S.; Volschan Jr., Cammarota, M.C. Co-digestion of sewage sludge with crude or pretreated glycerol to increase biogas production. Submetido em 21/10/2017 em *International Biodeterioration and Biodegradation*.

Ferreira, J.S.; Cammarota, M.C.; Volschan Jr., I. Optimization of methane production based on substrate content of sewage sludge, *Journal of Energy and Power Engineering*. Aceito em 30/08/2017. In press.

Trabalhos completos em Anais:

Ferreira, J.S.; Volschan Jr., I.; Cammarota, M.C. Enhanced methane production from sewage sludge co-digested with food waste and crude glycerol. Aceito para apresentação oral no 1st Latin American SDEWES Conference, January 28-31, Rio de Janeiro, RJ, 2018.

Ferreira, J.S.; Volschan Jr., I.; Cammarota, M.C. Codigestão de lodo e glicerol bruto visando ao aumento da produção de metano. Anais do 29º Congresso Brasileiro de Engenharia Ambiental e Sanitária, 2 a 6 de Outubro, São Paulo, SP, 2017.

Ferreira, J.S.; Volschan Jr., I.; Cammarota, M.C. Efeito da adição de resíduo alimentar na codigestão de lodo de esgoto. Anais do 29º Congresso Brasileiro de Engenharia Ambiental e Sanitária, 2 a 6 de Outubro, São Paulo, SP, 2017.

Ferreira, J.S.; Cammarota, M.C.; Volschan Jr., I. Optimization of methane production based on substrate content of sewage sludge, OFMSW and glycerol. IWA Specialist Conference on SludgeTech Management, 9th to 13th July, London, England, 2017 (apresentação oral).

Ferreira, J.S.; Silveira, N.C; Volschan Jr., I.; Cammarota, M.C. Codigestão de lodo de esgoto com resíduos urbanos e industriais visando ao aumento da produção de metano. Anais do 2° Simpósio Brasil Alemanha em Meio Ambiente Urbano e Industrial - Resíduos Sólidos: Minimização e Valoração, 5 a 7 de Abril, Curitiba, PR, 2016.