

II-290 - CODIGESTÃO DE LODO E GLICEROL BRUTO VISANDO AO AUMENTO DA PRODUÇÃO DE METANO

Janaína dos Santos Ferreira⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Estadual de Maringá. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Doutoranda em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Escola de Química (TPQBq/EQ/UFRJ). Professor Substituto EBTT do IFSP Campus Capivari.

Isaac Volschan Jr.⁽²⁾

Engenheiro Civil e Sanitarista pela Universidade Santa Úrsula (USU). D.Sc. em Engenharia de Produção (PEP/UFRJ). Professor Associado do Departamento de Recursos Hídricos e Meio Ambiente da Escola Politécnica/UFRJ.

Magali Christe Cammarota⁽¹⁾

Engenheira Química pela Escola de Química (EQ/UFRJ). D.Sc. em Bioquímica (IQ/UFRJ). Professor Associado do Departamento de Engenharia Bioquímica, Escola de Química/UFRJ.

Endereço⁽¹⁾: Av. Athos da Silveira Ramos, nº 149, Centro de Tecnologia – Escola de Química, Departamento de Engenharia Bioquímica, Bloco E, Sala 203 - Cidade Universitária - Rio de Janeiro - RJ - CEP: 21941-909 - Brasil - Tel: +55 (21) 3938-7568 - e-mail: janajanee@hotmail.com, christe@eq.ufrj.br

Endereço⁽²⁾: Av. Athos da Silveira Ramos, nº 149, Centro de Tecnologia – Escola Politécnica, Departamento de Recursos Hídricos e Meio Ambiente, Bloco D, Sala 202 - Cidade Universitária - Rio de Janeiro - RJ - CEP: 21941-972 - Caixa Postal 68570 - Brasil - Tel.: +55 (21) 3938-7982 – e-mail: volschan@poli.ufrj.br

RESUMO

O aumento da geração de glicerol bruto, proveniente da produção de biodiesel, e o excesso de lodo secundário, responsável pelo alto custo de operação de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), são problemas reais e atuais no cenário de saneamento do Brasil. Portanto, alterações no processo de digestão anaeróbia do lodo que permitam a utilização do metano produzido e uma redução dos custos operacionais das ETE, são muito importantes. Uma destas alterações vem a ser a codigestão anaeróbia do lodo com outros resíduos orgânicos. Diante disso, esse estudo avaliou a codigestão do lodo com diferentes concentrações de glicerol residual da produção de biodiesel a fim de encontrar a melhor condição de produção de metano. A codigestão da mistura de lodo secundário e glicerol foi avaliada em escala de bancada sob condições mesofílicas (30 °C) e sem agitação. Foram conduzidos ensaios com glicerol bruto coletado na indústria de biodiesel (glicerol bruto sem pré-tratamento, com alta salinidade – GB_S), com glicerol após pré-tratamento para redução da salinidade (glicerol bruto pré-tratado – GB_T) e glicerol P.A. (como padrão, GPA). Primeiramente, foram conduzidos ensaios de codigestão de lodo com adição de 1% (v/v) de cada um dos três tipos de glicerol. Em seguida, foram conduzidos ensaios com menores concentrações de GB_S (0,3, 0,5 e 0,8% v/v). Nas menores concentrações houve um aumento médio de 49,8% na produção específica de metano (PEM) em comparação à condição controle (contendo apenas lodo). A remoção de sólidos voláteis foi menor em relação ao controle em todas as condições (em média 19%) contra 32% para o controle. Entretanto, a biodegradabilidade do glicerol foi maior que 80% em todas as condições com adição de glicerol abaixo de 1% (v/v). Para misturas de lodo e glicerol bruto em concentrações abaixo de 1% (v/v), o pH ligeiramente alcalino e a baixa relação ácidos voláteis totais/alcalinidade total (entre 0,2 e 0,3), ao final dos ensaios, indicaram uma boa capacidade de tamponamento do sistema. A melhor condição encontrada foi a mistura de 0,5% (v/v) de GB_S ao lodo, a qual levou a um aumento de aproximadamente 1,7 vezes da PEM em relação ao controle, atingindo 78,4 mL CH₄/g SSV aplicada.

PALAVRAS-CHAVE: Esgoto, Tratamento, Lodo Secundário, Codigestão Anaeróbia, Glicerol Bruto, Metano.

INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes de origem sanitária e industrial em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) 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 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 8,2 L/hab.d (VON SPERLING, 2014). Em 2014, a elevada população dos grandes centros urbanos levou a uma produção de lodo de 1,1 Mt (em base seca)/ano, sendo a maioria tratada de forma inadequada. A progressiva ampliação dos índices de coleta e tratamento de esgotos no Brasil induz ao conhecimento e domínio de processos e rotas tecnológicas aplicadas para uma maior eficiência da gestão do lodo gerado nas ETE.

Devido a 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 fétidos, 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 ETE, 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). A estabilização do lodo pelo processo de digestão anaeróbia apresenta vantagens como baixo custo de implantação e geração de metano, um gás com alto poder calorífico (CHERNICHARO, 2007), que pode ser empregado como fonte energética (KHANAL et al., 2008; IACOVIDOU et al., 2012).

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). Neste contexto é que se inserem processos que resultem na geração de menores quantidades de lodo, na recuperação da energia contida no biogás gerado em processos biológicos anaeróbios, bem como na recuperação de materiais e no uso benéfico do próprio lodo residual metano (WANG et al., 2008; BRISOLARA e QI, 2011; NGHIEM et al., 2014; SEMBLANTE et al., 2014). Dentre estes, a produção e o aproveitamento do biogás na etapa de digestão anaeróbia tornam-se uma solução cada vez mais atrativa, como uma tecnologia viável para produção de energia renovável, satisfazendo de certa forma, as crescentes preocupações com a segurança energética, impactos ambientais e aumento do custo de energia para o tratamento de águas residuais (KHANAL et al., 2008; JENICEK et al., 2013).

Processos e rotas tecnológicas têm sido estudadas, desenvolvidas e aplicadas visando ao aumento da produção de biogás em digestores anaeróbios de lodo de esgotos, e no sentido de viabilizar e potencializar o seu aproveitamento energético. Dentre estas, a codigestão do lodo, associada a outros resíduos de alto conteúdo de carbono, destaca-se como uma estratégia já comprovadamente viável. O cosubstrato pode fornecer nutrientes que estejam deficientes no lodo e, ao mesmo tempo, proporcionar um efeito sinérgico 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).

O glicerol resultante da produção de biodiesel, enquanto resíduo do processo industrial, ainda possui quantidade limitada de opções de aproveitamento. Por apresentar grande quantidade de carbono facilmente biodegradável, este pode ser indicado como um resíduo apropriado para a codigestão de lodo de esgotos (ÁNGEL et al., 2009; NARTKER et al., 2014; NGHIEM et al., 2014). Seu elevado potencial teórico de produção de metano, da ordem de 0,43 m³ CH₄/kg, o credencia como potencial cosubstrato na codigestão de resíduos orgânicos (ASTALS et al., 2011; MATA-ALVAREZ 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. Atualmente, a adição de biodiesel ao diesel é de 7%, com projeção de aumento para 9% 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 e fósforo (MA e HANNA, 1999; LOPEZ 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). A fim de alcançar um processo bem sucedido para a valorização do resíduo, são necessários estudos de codigestão anaeróbia a fim de se atingir um equilíbrio adequado entre carbono e nutrientes presentes na mistura (LOPEZ et al., 2009). Neste sentido, o objetivo desse trabalho é o de avaliar o efeito da adição de glicerol bruto, oriundo da produção de biodiesel, na codigestão anaeróbia de lodo visando ao aumento da produção de metano.

METODOLOGIA

Coleta e caracterização de lodo e glicerol bruto

O lodo de esgotos foi proveniente de sistema de lodos ativados convencional de ETE localizada no Rio de Janeiro-RJ, sendo coletado na linha de recirculação do decantador para o tanque de aeração, caracterizado em relação aos sólidos totais fixos (STF) e voláteis (STV), carbono, nitrogênio e umidade (APHA, 2005) e armazenado a 4°C até o momento de uso. O glicerol bruto foi proveniente de usina de biodiesel, localizada em Montes Claros-MG, que utiliza mistura de sebo (40%) e óleo de soja (60%) como matéria-prima. Este glicerol foi coletado após decantação da fase pesada e recuperação do álcool presente no glicerol e caracterizado com relação ao conteúdo de glicerol, carbono total, demanda química de oxigênio (DQO), salinidade, metanol e umidade. As características do lodo e do glicerol bruto são apresentadas na Tabela 1.

Glicerol foi quantificado pelo método de Bondioli e Bella (2005), metanol por cromatografia em fase gasosa (ABNT, 2012; GARCÍA, 2016), carbono e nitrogênio no lodo em analisador elementar TRUSPEC micro, LECO, e carbono total no glicerol em analisador COT da Shimadzu (APHA, 2005). Salinidade foi quantificada através da concentração de cloretos, pelo método argentométrico. Este último e demais parâmetros (umidade, sólidos, DQO) foram determinados por métodos padrão (APHA, 2005).

Tabela 1: Caracterização do Lodo e Glicerol Bruto (GB_S).

Parâmetro	Lodo – lote 1	Lodo - lote 2	Parâmetro	GB_S
Umidade (%)	96,3	96,5	% glicerol (m/m)	74,0
ST (mg/L)	25579	14110	Salinidade (mg Cl ⁻ /L)	37100
STF mg/L)	9789	5290	Metanol (mg/L)	19
STV mg/L)	15790	8820	DQO (g/L)	1119
C (%) ^a	34,7	--	Carbono Total (g/L)	411
N (%) ^a	5,4	--	Umidade (%)	8

^a g/100 g base seca

Devido à elevada concentração de cloretos na amostra de glicerol bruto, um método de precipitação de cloretos (ALBA, 2009) para redução desta concentração foi empregado, a fim de se avaliar o efeito do glicerol pré-tratado (após remoção de salinidade) 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 foram acrescentados 300 mL de uma solução de AgNO₃ (massa calculada considerando a concentração de cloretos e com base na reação $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl(s)} + \text{NaNO}_3(\text{aq})$). Após mistura por cerca de 2 min, a solução era deixada em repouso por 1 h para precipitação do AgCl formado. Os resultados obtidos comprovam que houve praticamente 100% de remoção da salinidade utilizando o método de precipitação de cloretos, pois a salinidade foi reduzida de 37100 mg Cl⁻/L para 18 mg Cl⁻/L no sobrenadante, que foi utilizado como glicerol tratado (GB_T).

Ensaio de codigestão anaeróbia em bancada

Todos os experimentos foram conduzidos em frascos penicilina de 100 mL com volume útil de 50 mL. Após introdução do lodo e glicerol, 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 30°C, sem agitação, até estabilização da produção de biogás.

Alíquotas iniciais eram tomadas para verificação do pH, concentrações iniciais de SSV, glicerol e cloretos. Após estabilização da produção de biogás, os frascos eram abertos e realizadas as medidas finais dos mesmos parâmetros iniciais, exceto cloretos. Em alguns casos, DQO solúvel, alcalinidade total e ácidos totais voláteis também foram mensurados. Ácidos voláteis totais foram medidos por método titulométrico (DILALLO e ALBERTSON, 1961), alcalinidade total por método potenciométrico (RIPLEY et al., 1986). Amostras do biogás acumulado eram tomadas e submetidas à cromatografia em fase gasosa para quantificação de metano.

Em uma primeira série de experimentos avaliou-se o efeito da salinidade sobre a codigestão anaeróbia de glicerol e lodo. Para tal, adicionou-se ao lodo a mesma concentração (1% v/v) de glicerol bruto (com salinidade elevada GB_S), de glicerol bruto após precipitação de cloretos/remoção de salinidade (glicerol tratado GB_T) e glicerol P.A. (controle, sem interferência de salinidade e outros inibidores GPA). Nesses experimentos o glicerol bruto e o glicerol P.A. foram diluídos 10 vezes antes de sua adição ao lodo, enquanto com o glicerol tratado não houve diluição, pois o mesmo já havia sido diluído no pré-tratamento. Nesses ensaios também houve correção do pH inicial com NaHCO₃ para 7,0 – 7,5. Cada condição foi conduzida com 4 réplicas por 15 dias.

Em uma segunda série de experimentos, menores percentagens de glicerol bruto foram avaliadas (0,3%, 0,5% e 0,8% v/v) na codigestão com lodo de esgoto. Os ensaios foram conduzidos com adição de glicerol bruto sem tratamento (GB_S). Assim como nos experimentos com 1% v/v de glicerol, também houve uma diluição de 10 vezes do glicerol bruto (GB_S) antes da mistura ao lodo e correção do pH inicial com NaHCO₃ para 7,0 – 7,4. Cada condição foi conduzida com 4 réplicas por 30 dias.

RESULTADOS

As características do lodo secundário (Tabela 1) revelaram baixa relação C/N (6,6), indicando deficiência de nutrientes para a digestão anaeróbia e relação STV/ST média de 0,615. Em geral, lodos de ETE (primário e secundário) apresentam valor médio da relação STV/ST de 0,65 e uma faixa adequada da relação C:N para a digestão anaeróbia é de 10 a 30 (METCALF & EDDY, 1991). Já a caracterização do glicerol bruto (Tabela 1) revelou baixa concentração de metanol e elevada concentração de DQO e salinidade, dentro de valores encontrados na literatura (NGHIEM et al., 2014; LÓPEZ et al., 2009). A baixa concentração de metanol indica que há uma recuperação eficiente deste reagente, utilizado na maioria das reações de transesterificação para produção de biodiesel. Tais concentrações não seriam inibitórias na digestão anaeróbia. No entanto, é necessário 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).

Na Figura 1 e Tabela 2 são apresentados resultados obtidos nos experimentos de codigestão anaeróbia de lodo de esgoto com 1% (v/v) de glicerol bruto (GB_S), glicerol pré-tratado (GB_T) e glicerol P.A. (GPA).

Tabela 2: Resumo dos principais parâmetros analisados ao final ^b do ensaio com lodo de esgoto e adição de 1% (v/v) de diferentes tipos de glicerol.

Condição	Parâmetros ^a						
	pH final	Remoção SSV (%)	Remoção DQOs (%)	Consumo de Glicerol ^d (%)	CH ₄ (%)	Volume de Biogás ^c (mL)	PEM ^c (mL CH ₄ /g SSV _{apl})
Controle	7,0	21,8±3,3	40,8	--	26,4±0,1	21,0±0,1	16,1±0,1
1% GB_S	4,8	7,5±0,8	31,1	50,0	22,5±0,7	14,0±1,1	10,3±0,6
1% GB_T	4,7	13,4±1,5	33,3	54,1	16,5±0,7	13,4±0,9	7,0±0,6
1% GPA	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 aos 15 dias. ^c medido a 30°C/1 atm. ^d concentração inicial de glicerol = 13,2 g/L. PEM = produção específica de metano.

Na Figura 1, verifica-se que a adição de 1% (v/v) de GB_S, GB_T ou GPA ao lodo provocou inibição na produção de biogás entre o 5º e 9º dias. A instabilidade no processo de codigestão com a adição de 1% (v/v) de glicerol ao lodo já foi reportada por diversos autores na literatura (FOUNTOLAKIS et al., 2010; SILVESTRE et al., 2015).

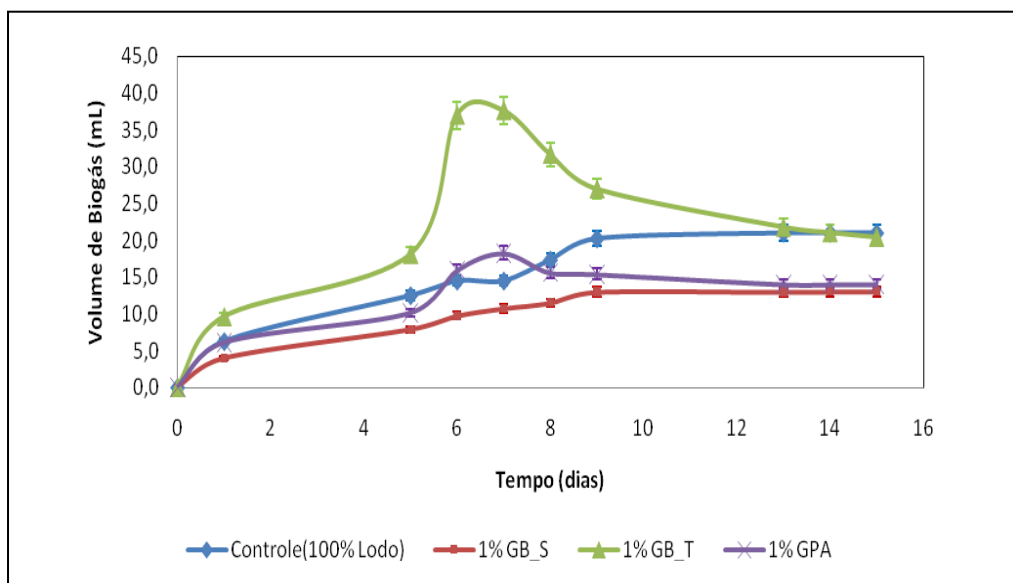


Figura 1: Volume de biogás (30 °C) acumulado com lodo puro (controle) e adição de 1% (v/v) de glicerol bruto (GB-S), glicerol tratado (GB-T) ou glicerol P.A. (GPA).

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 são menores que os 26,4% obtidos no controle (Tabela 2). A baixa porcentagem de metano no biogás no ensaio controle não era esperada, e pode ser atribuída a algum constituinte inibitório presente no lodo. No entanto, os menores volumes de biogás e percentuais de metano nos ensaios com adição de glicerol podem ser atribuídos ao acúmulo de ácidos voláteis totais (AVT) e à queda acentuada de pH, que levou à inibição dos microrganismos metanogênicos. Na condição final do ensaio de codigestão de lodo com glicerol 1% (v/v), notou-se queda de pH de 7,4 para 4,9, em média, e aumento médio de AVT de 210 para 1836 mg/L.

Ainda na Tabela 2, verifica-se que, apesar do consumo de glicerol ter sido em média de 50%, nas três condições testadas com adição de 1% (v/v) de glicerol (GB1_S, GB1_T e GPA) ao lodo, a remoção de SSV foi bem menor em relação ao controle, em média de 10% contra 21,8%, respectivamente. Como não houve aumento da PEM em relação ao controle, com valores de 9,0 (média dos ensaios com 1% glicerol) e 16,1 mL CH₄/g SSV aplicados, respectivamente, provavelmente todo o glicerol consumido foi convertido em AVT ou outro produto, de acordo com a rota bioquímica do glicerol, inibindo a metanogênese. 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 2).

Na Figura 2, percebe-se claramente o acúmulo de AVT e, conseqüentemente, a inibição na produção de metano com redução da produção específica de metano (PEM). Segundo Wang et al. (1999), a concentração de AVT é um ótimo indicativo para uma boa digestão anaeróbia, pois caso haja acúmulo destes ácidos, significa que os AVT produzidos não estão sendo convertidos em metano. Baba et al. (2013), em reator semi-contínuo em escala piloto (volume total de 30 m³), também verificaram que para cargas 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.

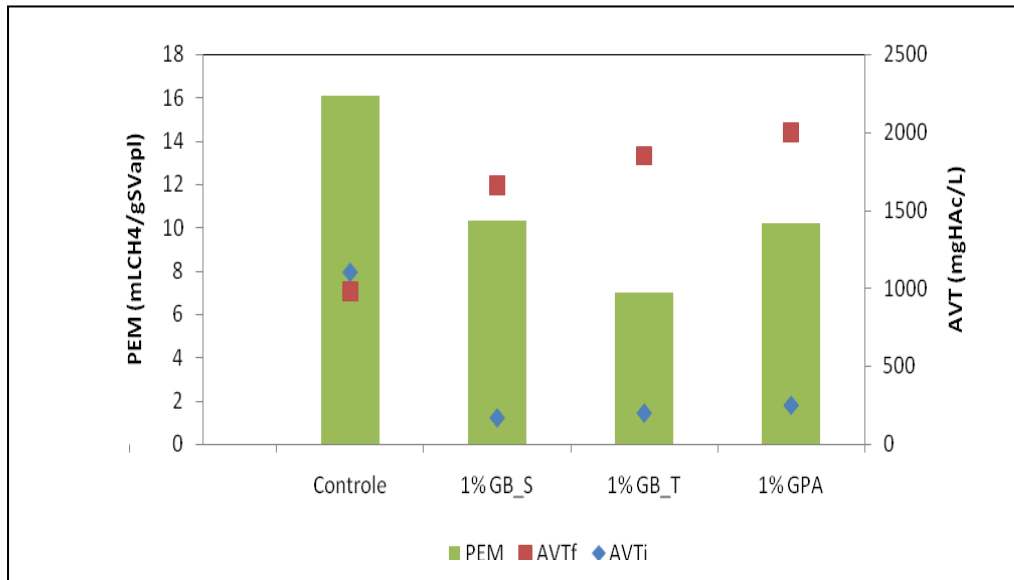


Figura 2: Concentração de ácidos voláteis totais (AVT) e produção específica de metano (PEM) no ensaio controle (100% Lodo) e com adição de 1% (v/v) de glicerol bruto (GB_S), glicerol pré-tratado (GB_T) ou glicerol P.A. (GPA). i: inicial, f: final.

A hipótese de que a adição de 1% (v/v) de glicerol ao lodo seria tolerável após um pré-tratamento para redução da salinidade, não se comprovou. Portanto, concentrações ainda menores de glicerol bruto sem pré-tratamento (GB) foram avaliadas. Diferente do que ocorreu com a 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 3). A adição de GB a 0,5% e 0,8% (v/v) apresentou resultados similares, com maior velocidade inicial de produção (2,3 mL/d) e maior volume final de biogás (39 mL) com 0,8%, em comparação ao controle (100% lodo), que apresentou valores de 1,3 mL/d e 30,5 mL.

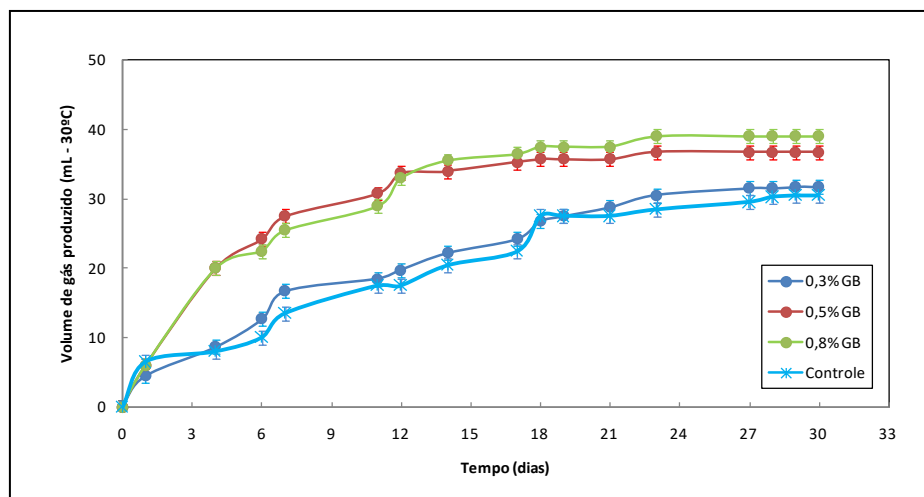


Figura 3: Volume acumulado de biogás na digestão de lodo de esgoto sem (Controle – 100% lodo) e com adição de baixas concentrações de glicerol bruto.

Na Tabela 3 é apresentado um resumo dos resultados obtidos nos experimentos de codigestão de lodo de esgoto com glicerol bruto em baixas porcentagens (abaixo de 1% v/v). Ao final dos ensaios, o pH ligeiramente alcalino e a baixa relação acidez volátil total/alcalinidade total (AVT/AT), entre 0,2 e 0,3 (Tabela 4), indicaram boa capacidade de tamponamento (CHERNICHARO, 2007). Comparando as três condições, a mistura com adição de 0,5% de glicerol bruto apresentou melhor resultado, praticamente dobrando a produtividade e a PEM em comparação ao controle. O valor da PEM e da porcentagem de metano no biogás para essa condição foi de 78,4 mL CH₄/g SSV aplicados e 84,1%, respectivamente. Já para a condição controle

(apenas lodo), no mesmo ensaio, obteve-se uma PEM de 45,4 mL CH₄/g SSV aplicados e 61,9% de CH₄ no biogás.

Tabela 3: Resumo dos resultados^a da codigestão de lodo de esgoto e glicerol bruto.

GB (% v/v)	pH final	SSVi (mg/L)	SSVf ^b (mg/L)	Remoção SSV (%)	Biogás ^c (mL)	CH ₄ (%)	Produtividade	PEM
0	7,0	8320	5655	32,0	30,5	61,9	1,6	45,4
0,3	7,5	8010	6300	21,3	31,8	78,2	2,7	62,0
0,5	7,4	7880	6350	19,4	36,8	84,1	3,4	78,4
0,8	7,4	8030	6790	15,4	39,0	65,5	2,8	63,6

^a médias de 4 réplicas. ^b valores finais aos 30 dias. ^c biogás medido a 30°C/1 atm. PEM = produção específica de metano (mL CH₄/g SSV_{aplicados}). Produtividade (mL CH₄/g SSV.d).

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 para PEM de 0,67 e 0,33 m³ CH₄/L glicerol aplicado, respectivamente. Assim como no presente trabalho, os autores também notaram instabilidade no processo para adição de 1% (v/v) de GB. Em relação à PEM, verificou-se no estudo de Nighiem et al. (2014) que esta era tanto maior quanto menor a porcentagem de glicerol adicionado, diferente do que ocorreu no presente estudo. Assim, conclui-se que valores acima ou abaixo de 0,5% de GB adicionado contribuem para uma menor PEM, apesar desta ser maior em relação ao controle para todas as porcentagens abaixo de 1,0 % (v/v) testadas.

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 CH₄/g STV aplicados com 100% lodo e na mistura binária, sendo a porcentagem de metano de 60 e 66,5%, respectivamente. Propriedades físico-químicas, tanto do glicerol quanto do lodo, podem justificar essa diferença nos valores da PEM. Hutnan et al. (2009), estudando 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.

No entanto, apesar do ganho em PEM, em relação ao controle, houve uma menor remoção de SSV na mistura de lodo com glicerol bruto em todas as três condições (20% em média) em relação ao controle (32%). Athanasoulia et al. (2014) também encontram remoção de SSV menor (25%), em relação ao controle (40%), na codigestão de lodo de esgoto com baixas porcentagens de glicerol (1 a 4% v/v) em reator CSTR operando com TDH de 12 a 20 dias. Isso pode ter ocorrido devido à maior disponibilidade de carbono proveniente do glicerol, contribuindo para o crescimento da biomassa ativa e aumentando a concentração de SVT (FOUNTOLAKIS et al., 2010).

O aumento da PEM na adição de glicerol abaixo de 1% (v/v) ao lodo deve-se, também, ao fato da alta biodegradabilidade do glicerol, que chega a atingir 82,9% para 0,8% de glicerol bruto (GB). O aumento da PEM e a alta biodegradabilidade do glicerol (acima de 80%) têm sido reportados por diversos autores, na codigestão de lodo com diferentes porcentagens de glicerol (1% a 4% v/v) (LÓPEZ 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 adição de glicerol abaixo de 1% (v/v) é a eficiência de remoção de DQOs ser maior, para todas as condições, em relação ao controle. Na melhor condição encontrada (0,5% GB) a remoção de DQOs foi de 77,6% contra 65,2% para o controle (Figura 4). Portanto, para esses ensaios fica evidente que houve o tamponamento e o favorecimento da atividade metanogênica. Na digestão anaeróbica, 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% (Mc CARTY, 1966).

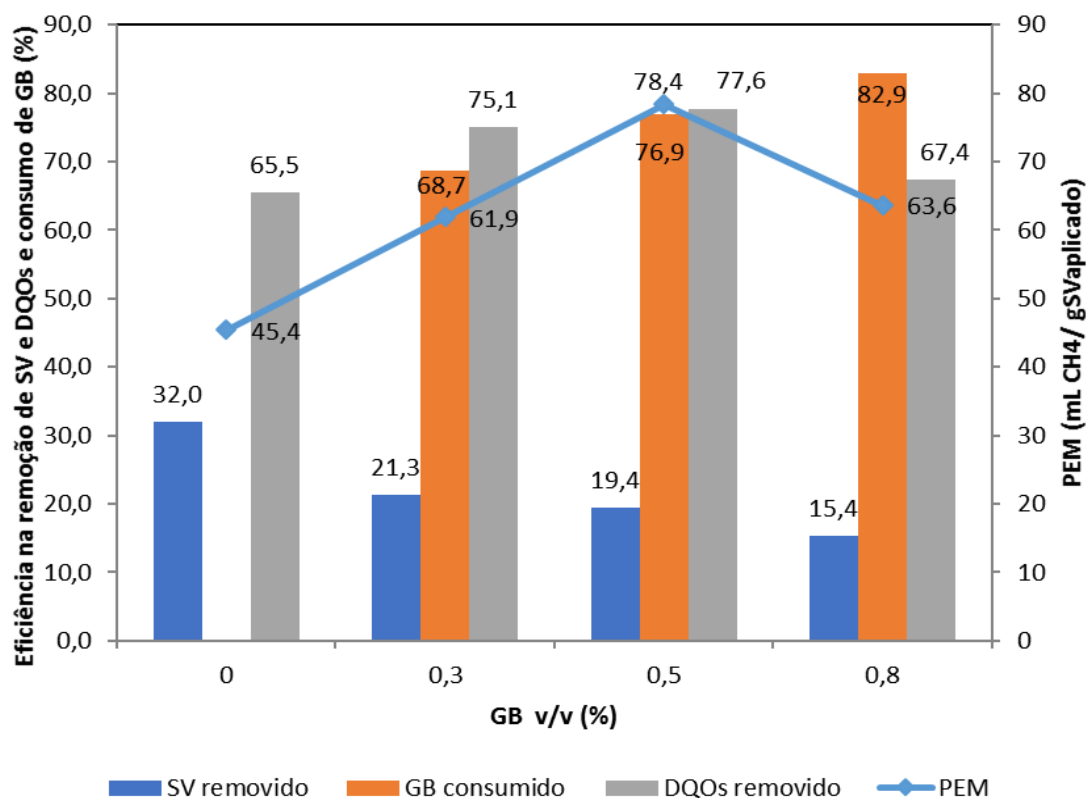


Figura 4: Eficiência da Remoção de SV, DQOs e glicerol em função da PEM para a codigestão de lodo com 0,5% (v/v) de glicerol bruto.

Na codigestão de lodo com adição de glicerol abaixo de 1% (v/v) observou-se um 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). 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 CaCO₃ (CHERNICHARO, 2007). 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 CaCO₃, indicando completa instabilidade do processo, para os ensaios com menores percentagens de glicerol adicionado ao lodo, nos quais houve o aumento da produção de metano em relação ao controle (Tabela 4), nota-se um aumento da alcalinidade total (de 282 para até 3210 mg CaCO₃/L), bem como uma baixa concentração de AVT na condição final (entre 650 e 863 mg HAc/L). Sendo assim, a relação AVT/AT (entre 0,2 e 0,3 mg HAc/mg CaCO₃) nas condições finais para os ensaios com menores concentrações iniciais de glicerol, estão dentro da faixa ótima para digestão anaeróbia, como anteriormente citado, justificando o aumento na produção específica de metano.

Tabela 4: Valores médios de pH, AVT, AT e relação AVT/AT na codigestão de lodo e glicerol bruto (GB).

GB (% v/v)	pHi	pHf	AVTi	AVTf	ATi	ATf	AVT/ATf
0	7,0	7,0	200	210	1100	980	0,20
0,3	7,4	7,5	583	650	288	3210	0,20
0,5	7,4	7,4	267	824	290	2914	0,28
0,8	7,4	7,4	153	863	282	2730	0,30

i = inicial; f = final. AVT = Ácidos Voláteis Totais (mg HAc/L); AT = Alcalinidade Total (mgCaCO₃/L).

Os valores finais de alcalinidade total estão de acordo com o que foi reportado por Mata-Alvarez et al. (2000), que afirmou que para se atingir condições estáveis o digestor deveria ter alcalinidade total acima de 1,5 g CaCO₃/L. 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. (2013), 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.

CONCLUSÕES

Dentre as baixas percentagens de glicerol bruto avaliadas neste estudo, verificaram-se melhores resultados com percentagens abaixo de 1% (v/v). Os resultados com 1% (v/v) de glicerol bruto e pré-tratado demonstraram que não há necessidade de um pré-tratamento para remoção da salinidade, se percentagens menores que 1% forem adicionadas ao lodo. A melhor condição encontrada foi para adição de 0,5% (v/v) de glicerol bruto ao lodo, na qual se obteve um aumento de 1,72 vezes da PEM em comparação ao controle.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT (Agência Brasileira de Normas Técnicas). NBR 15343: Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa, 2012.
2. ALBA, K.D. Uma alternativa para glicerina oriunda da produção de biodiesel: preparo de polióis e aplicação em adesivos poliuretânicos. Porto Alegre, 2009. Dissertação-Instituto de Química- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
3. ÁNGEL, J. et al. Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing. *Bioresource Technol.*, v. 100, n. 23, p. 5609–5615, 2009.
4. ANP (Agência Nacional de Petróleo). Produção Nacional de Biodiesel Puro - B100 (2005-2016). 2016.
5. APHA (American Public Health Association). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18 ed., New York, 2005.
6. ASTALS, S.; NOLLA-ARDEVOL, V.; MATA-ALVAREZ, J. Anaerobic co-digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic conditions: Biogas and digestate. *Bioresource Technol.*, v. 110, p. 63–70, 2012.
7. ATHANASOULIA, E., MELIDIS, P., AIVASIDIS, A. Co-digestion of sewage sludge and crude glycerol from biodiesel production. *Renew. Energ.*, v. 62, p. 73-78, 2014.
8. 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 Technol.*, v. 140, p. 342–348, 2013.
9. BONDIOLI P., BELLA L. D. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, v. 107, p. 153-157, 2005.
10. BRISOLARA, K.F.; QI, Y. Biosolids and sludge management. *Water Environ. Res.*, v. 87, p. 1147–1166, 2011.
11. CHERNICHARO, C.A.L. Reatores Anaeróbios. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, 379 p., 2007.
12. DILALLO, R.; ALBERTSON, O.R. Volatile acids by direct titration. *J. Wat. Pollut. Con. F.*, v. 23, p. 356-365, 1961.
13. FOUNTOLAKIS, M.S., PETOUSI, I., MANIOS, T. Co-digestion of sewage sludge with glycerol to boost biogas production. *Waste Manag.*, v. 30, p. 1849-1853, 2010.
14. GARCÍA, A.B. Produção de biohidrogênio a partir de efluentes da produção de biodiesel. Dissertação – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.
15. 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, 2009.
16. IACOVIDOU, E.; OHANDJA, D.G.; VOULVOULIS, N. Food waste co-digestion with sewage sludge - Realising its potential in the UK. *J. Environ. Manage.*, v. 112, p. 267–274, 2012.
17. ITO, T. et al. Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process. *J. Biosci. Bioeng.*, v. 100, p. 260–265, 2005.
18. JENICEK, P. et al. Energy self sufficient sewage wastewater treatment plants: is optimized anaerobic sludge digestion the key? *Water Sci. Technol.* v. 68, p. 1739-1743, 2013.
19. JENSEN, P. D. et al. Anaerobic codigestion of sewage sludge and glycerol, focusing on process kinetics, microbial dynamics and sludge dewaterability. *Water Res.*, v. 67, n. 60, p. 355–366, 2014.
20. JITRWUNG, R.; YARGEAU, V. Optimization of media composition for the production of biohydrogen from waste glycerol. *Int. J. Hydrogen Energ.*, v. 36, p. 9602–9611, 2011.

21. KHANAL, S.K. et al. Bioenergy and biofuel production from wastes/residues of emerging biofuel industries. *Water Environ. Res.*, v. 80, p. 1625-1647, 2008.
22. LOPÉZ, J.A.S., SANTOS, M.M., PÉREZ, A.F.C., Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing. *Bioresource Technol.*, v.100, p. 5609–5615, 2009.
23. MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: A review. *Bioresource Technol.*, v. 70, p. 1–15, 1999.
24. MATA-ALVAREZ, J.; MACÉ, S.; LLABRÉS, P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technol.*, v. 74, n. 1, p. 3–16, 2000.
25. MATA-ALVAREZ, J. et al. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, v. 36, p. 412–427, 2014.
26. McCARTY, 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.
27. METCALF & EDDY. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*. McGraw-Hill International Editions, 3rd ed., New York, 1991.
28. NARTKER, S. et al. Increasing biogas production from sewage sludge anaerobic co-digestion process by adding crude glycerol from biodiesel industry. *Waste Manage.*, v. 34, p. 2567–2571, 2014.
29. NGHIEM, L.D. et al. Co-digestion of sewage sludge and crude glycerol for on demand biogas production. *Int. Biodeter. Biodegr.*, v. 95, p. 160-166, 2014.
30. RAMAKRISKNA, D.M.; VIRARAGHAVAN, T., Strategies for sludge minimization inactivated sludge process e a review. *Fresen. Environ. Bull.* v. 14, p. 2-12, 2005.
31. RAZAVIARANI V.; BUCHANAN I.D.; MALIK S.; KATALAMBULA H. Pilot scale anaerobic co-digestion of municipal wastewater sludge with biodiesel waste glycerin. *Bioresource Technol.*, v.33, p. 206–212, 2013.
32. RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digester of high-strength wastes. *J. Water Pollut. Con. F.*, v. 58, p. 406-411, 1986.
33. 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 Technol.*, v. 155, p. 395–409, 2014.
34. SILVESTRE, G.; FERNANDEZ, B.; BONMATI, A. Addition of crude glycerine as strategy to balance the C/N ratio on sewage sludge thermophilic and mesophilic anaerobic co-digestion. *Bioresource Technol.*, v. 193, p. 377–385, 2015.
35. VAN HAANDEL, A.; LETTINGA, G. *Tratamento anaeróbio de esgoto. Um manual para regiões de clima quente*. Ed. Campina Grande, Brasil: Universidade da Paraíba, 1994.
36. VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto*. 4ª ed. Belo Horizonte: UFMG, v 1, 470 p., 2014.
37. WANG, Q. et al. Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion. *Biomass Bioenerg.*, v. 16, p. 407–416, 1999.
38. YADVIKA, S; SREEKRISHNAN T.R.; KOHLI, S; RANA, V. Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques-a review. *Bioresource Technol.*, v. 95, p. 1-10, 2004.