

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS

CAMPUS GOIÂNIA

COORDENAÇÃO DO MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS



Karla de Carvalho Cunha de Lima

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOMETANO A PARTIR DA
CO-DIGESTÃO DO LODO COM O GLICEROL BRUTO DO BIODIESEL**

Goiânia, 2016.

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
CAMPUS GOIÂNIA
COORDENAÇÃO DO MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTEN-
TÁVEIS

Karla de Carvalho Cunha de Lima

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOMETANO A PARTIR DA
CO-DIGESTÃO DO LODO COM O GLICEROL BRUTO DO BIODIESEL

Relatório de pesquisa apresentado à Coordenação do Programa de Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis.

Orientação Prof.: Dr. Sérgio Botelho de Oliveira

Co-orientação Prof.: Dr. Danns Pereira Barbosa

Goiânia, 2016.

L7324a Lima, Karla de Carvalho Cunha de.

Avaliação do potencial de produção de biometano a partir da co-digestão do lodo com o glicerol bruto do biodiesel / Karla de Carvalho Cunha de Lima. – Goiânia: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, 2016.

76 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira.

Coorientador: Prof. Dr. Danna Pereira Barbosa.

Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Coordenação do Programa de Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

1. Resíduos industriais. 2. Digestão anaeróbia. 3. Biogás. I. Oliveira, Sérgio Botelho de (orientador). II. Barbosa, Danna Pereira (coorientador). III. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás. IV. Título.

CDD 628.445

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Karol Almeida da Silva Abreu CRB1/ 2.740
Biblioteca Professor Jorge Félix de Souza,
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Goiânia.

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS IFG
CAMPUS GOIÂNIA
COORDENAÇÃO DO MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Karla de Carvalho Cunha de Lima

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOMETANO A PARTIR DA
CO-DIGESTÃO DO LODO COM O GLICEROL BRUTO DO BIODIESEL**

Relatório de pesquisa apresentado à Coordenação do Programa de Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis.

Orientação Prof.: Dr. Sérgio Botelho de Oliveira

Co-orientação Prof.: Dr. Danna Pereira Barbosa

Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveria, IFG

Prof. Dr. Danna Pereira Barbosa, PUC Goiás

Prof^o. Dr^o. Carid, UFG

Aprovado em: ___/___/___

Obs.:

“A CIÊNCIA HUMANA DE MANEIRA NENHUMA NEGA A EXISTÊNCIA DE DEUS. QUANDO CONSIDERO QUANTAS E QUÃO MARAVILHOSAS COISAS O HOMEM COMPREENDE, PESQUISA E CONSEGUE REALIZAR, ENTÃO RECONHEÇO CLARAMENTE QUE O ESPÍRITO HUMANO É OBRA DE DEUS, E A MAIS NOTÁVEL.” (GALILEU GALILEI)

AGRADECIMENTOS

Neste momento gostaria de expressar o meu reconhecimento a todos aqueles que contribuíram para que a conclusão deste estudo fosse possível...

Em primeiro lugar, gostaria de mensurar o meu reconhecimento à DEUS, por toda força e sabedoria e, dizer que tudo que tenho, eu devo ao Senhor!

Ao meu orientador Sérgio Botelho, não só pela precisa orientação científica, como também, pelas pertinentes críticas e sugestões formuladas durante a elaboração deste.

Ao meu co-orientador Danni Barbosa, por toda ajuda prestada durante a realização prática deste trabalho, por sua paciência e amizade.

Um agradecimento especial aos Doutores Joachim Werner e Warde Antonieta por todos os conselhos e ajudas oferecidas, de coração os agradeço!

À professora da UFF- RJ, Keila Cassiano, por todos os ensinamentos da área de Estatística, indispensáveis para a Análise dos dados desta dissertação.

Aos meus colegas de Mestrado pelo apoio e pelas horas de descontração, em especial ao Marcos Ramos, Daiane Mamede, Adriano Ferreira, Leonardo Pinto, Pedro de Aquino, Josiene Barcelo e Gleice Alves.

Aos seguranças desta Instituição, pela compreensão de entrada e saída das Instalações, em horários privativos, afim de controlar a produção de Biogás no Equipamento utilizado.

Por último e, como os últimos também são os primeiros, agradeço de uma forma híper especial, aos meus Pais (Yres Ineu e Sebastiana Ribeiro) e ao meu Irmão (Carlos Cunha) todo o apoio, encorajamento, dedicação e carinho que sempre me dispensaram ao longo destes anos.

E sobretudo ao meu companheiro, de todas as horas, Paulo Henrique de Lima, por seu amor e por seu cuidado comigo e com nosso bebê, que está por vir!

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

Atualmente, as energias renováveis como o biogás têm ganhado espaço em consequência da busca por fontes energéticas menos poluidoras e que diminuam a dependência dos combustíveis fósseis. Ao mesmo tempo, o biodiesel tem se tornado no mundo um combustível atraente, uma vez que foi entendida a renovabilidade da sua natureza. Porém, de sua fabricação é gerado um importante subproduto, o glicerol, que na sua maioria não é reaproveitado, significando um alto custo na sua destinação final. Sendo assim, torna-se necessário encontrar usos alternativos para o glicerol residual a fim de manter a sustentabilidade econômica e ambiental de sua produção. Desta maneira, o efeito da adição do glicerol em co-digestão com o lodo gerado em uma indústria alimentícia foi testado no desempenho de reatores anaeróbicos em batelada. O objetivo deste estudo foi avaliar a utilização do glicerol como co-substrato, visando à produção de biogás, a partir da digestão anaeróbica destes com inoculo selecionado, sob condições mesofílicas. Neste intuito buscou-se a produção de biogás utilizando como substratos, as misturas de glicerol bruto, com o lodo alimentício, nas proporções de 1%, 2% e 4%. Contudo pôde-se avaliar o efeito deste Glicerol, tanto na eficiência de tratamento do lodo, como no volume do biogás produzido, com o propósito de se determinar a mistura ótima destes substratos e também um estudo cinético desta produção, utilizando reatores de bancada, com operação em Batelada. Pela adição de 4 %, a produção de biometano foi prejudicada devido a uma sobrecarga orgânica. Nos outros tratamentos, contudo, pode-se constatar a eficiência do glicerol na potencialização da produção de biogás.

PALAVRAS-CHAVE: DIGESTÃO ANAERÓBIA. GLICEROL. BIOGÁS.

ABSTRACT

Currently, renewable energy such as biogas has gained ground as a result of the search for energy sources less polluting and reduce dependence on fossil-fuel. At the same time, bio-diesel has become an attractive fuel in the world since it was understood renewability of its nature. However, its production is generated from the an important byproduct, glycerol, which is mostly not reused, meaning a high cost in its final destination. Therefore, it is necessary to find uses alternative to the residual glycerol in order to maintain economic and environmental sustainability of its production. Thus, the effect of addition of the glycerol co-digestion of the sludge generated in a food industry has been tested in the performance of anaerobic batch reactors. The aim of this study was to evaluate the use of glycerol as a co-substrate, in order to biogas production-tion, from the anaerobic digestion of these with selected inoculum, under mesophilic conditions. To this end biogas production was sought as substrates, the raw glycerol mistures, with food sludge in the proportions of 1%, 2% and 4%. However powder-to evaluate the effect of glycerol both in the sludge treatment efficiency as the volume of the biogas produced, in order to determine the optimal mixture of these substrates and also a kinetic study of the production, using reactors bench, with operations in Batch. By adding 4%, the production of bio-methane was undermined due to an over-organic load. In other treatments, however, it can be seen glycerol efficiency in potentiation of biogas production.

KEYWORDS: ANAEROBIC DIGESTION. GLYCEROL. BIOGAS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Rotas Metabólicas e Grupos Microbianos envolvidos na Digestão Anaeróbia.....	25
Figura 2: O Ciclo Sustentável de Biogás a partir da Digestão Anaeróbia.....	29
Figura 3- Sistema de Teste de Potencial Metanogênico, marca Bioprocess Control, Suécia, modelo AMPTS II, 2015.	40
Figura 4: Estufa utilizada para Análise de Umidade, Modelo MA 032/1, 2015.	42
Figura 5: Mufla utilizada para análise de Matéria Seca Orgânica (MSO), Modelo EDGCON 3P 1800, 2015	42
Figura 6: Amostras nos cadinhos, após Processo de Calcinação em Mufla.....	42
Figura 7: Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Chama (EAA), Modelo Spectr AA 50-B, 2016.	45
Figura 8: Espectrofotômetro Modelo Perkin Elmer Coleman 295, 2016.....	46
Figura 9: Unidade de Destilação Kjeldahl - Modelo UDK 129 - F30200120, 2015.....	47
Figura 10: Produção acumulada de metano do experimento preliminar em Sistema AMPTS II pelas amostras, em triplicata, do controle (lodo), do tratamento com (1% (m/m) [Gl.]), do inóculo (branco) e da celulose micro cristalina (controle positivo).	53
Figura 11: Produção acumulada de metano do segundo experimento em Sistema AMPTS II, pelas amostras, em triplicata, do Controle (lodo), dos Tratamentos com 2% (m/m) [Gl.] e 4%(m/m) [Gl.], do Inoculo (branco) e da Celulose microcristalina (controle positivo). .	54
Figura 12: Produção acumulada de Metano do Experimento Preliminar em Sistema AMPTS II pelas amostras, em triplicata, do Lodo (Controle), do Tratamento com (1% (m/m) [Gl.]), do Inoculo (Branco) e da Celulose Micro cristalina (Controle positivo).	58
Figura 13: Produção acumulada de metano do experimento preliminar em Sistema AMPTS II pelas amostras, em duplicada, do Controle (lodo), do Tratamento com (1% (m/m) [Gl.]), do Inoculo (branco) e da Celulose microcristalina (controle positivo).	59
Figura 14: Produção Média Diária de Metano do Experimento Preliminar em Sistema AMPTS II pelas amostras, em duplicata, do Lodo (Controle), do Tratamento com (1% (m/m) [Gl.]), do Inoculo (Branco) e da Celulose micro cristalina (Controle positivo)....	60
Figura 15: Média da Produção Acumulada de Metano do Experimento Preliminar em Sistema AMPTS II pelas amostras, em duplicata, do Lodo (Controle), do Tratamento com (1% (m/m) [Gl.]), do Inoculo (Branco) e da Celulose micro cristalina (Controle positivo)....	60

Figura 16: Média da Produção Acumulada de Metano aos 7, 14 e 28 dias, do Experimento Preliminar em Sistema AMPTS II pelas amostras, em duplicata, do Lodo (Controle), do Tratamento com (1% (m/m) [Gl.]), do Inoculo (Branco) e da Celulose microcristalina (Controle positivo).....	61
Figura 17: Médias e medianas, respectivamente, das produções diárias dos quatro tratamentos aos 28 dias.	62
Figura 18: Médias e medianas, respectivamente, das produções diárias dos quatro tratamentos aos 14 dias.	62
Figura 19: Produção Acumulada de Metano do Segundo Experimento em Sistema AMPTS II, pelas amostras, em triplicata, do Lodo (Controle), do Tratamento com (2% (m/m) [Gl.]), do Tratamento com (4% (m/m) [Gl.]), do Inoculo (Branco) e da Celulose micro cristalina (Controle positivo).....	64
Figura 20: Produção Acumulada de Metano do Segundo Experimento em Sistema AMPTS II, pelas amostras, em triplicata, do Lodo (Controle), do Tratamento com (2% (m/m) [Gl.]), do Tratamento com (4% (m/m) [Gl.]), do Inoculo (Branco) e da Celulose micro cristalina (Controle positivo).....	65
Figura 21: Produção Média Diária de metano do Segundo Experimento em Sistema AMPTS II pelas amostras, em duplicata, do Lodo (Controle), do Tratamento com (2% (m/m) [Gl.]), do Tratamento com (4% (m/m) [Gl.]), do Inoculo (Branco) e da Celulose micro cristalina (Controle positivo).	66
Figura 22: Média da Produção Acumulada de Metano do Segundo Experimento em Sistema AMPTS II pelas amostras, em duplicata, do Lodo (Controle), do Tratamento com (2% (m/m) [Gl.]), do Tratamento com (4% (m/m) [Gl.]), do Inoculo (Branco) e da Celulose micro cristalina (Controle positivo).....	66
Figura 23: Média Produção Acumulada de gás Metano aos 7, 14 e 28 dias, do Segundo Experimento em Sistema AMPTS II pelas amostras, em duplicata, do lodo (controle), do tratamento com (2% (m/m) [Gl.]), do tratamento com (4% (m/m) [Gl.]), do inoculo (branco) e da celulose micro cristalina (controle positivo).	67
Figura 24: Médias e Medianas das produções diárias dos cinco tratamentos aos 28 dias.	68
Figura 25: Médias e medianas das produções diárias dos cinco tratamentos aos 14 dias.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição usual do Biogás.....	26
Tabela 2: Caracterização do Lodo e Inóculo utilizados	48
Tabela 3: Caracterização dos substratos testados, considerando os percentuais de Glicerol adicionados no Lodo.....	49
Tabela 4: Concentrações adequadas de Micronutrientes conforme diferentes fontes bibliográficas.	50
Tabela 5: Laudo Analítico do Glicerol fornecido pela Indústria de Biodiesel	51
Tabela 6: Concentrações de AOV totais dos digestados após 28 dias de TRH.	52
Tabela 7: Resultados de BMP para o Experimento Preliminar em Sistema AMPTS II	53
Tabela 8: Resultados de BMP para o Segundo Experimento em Sistema AMPTS II	54
Tabela 9: Resultados de MSO dos Substratos iniciais e Digestados ao final do experimento.	56
Tabela 10: Degradação da Matéria Seca Orgânica nos Substratos após Processo de Digestão	56
Tabela 13: Carga percentual do Gás Metano produzido em cada tratamento até o primeiro dia, terceiro dia, sétimo dia, décimo quarto dia e vigésimo primeiro dia.....	63
Tabela 14: Carga percentual do Gás Metano produzido em cada tratamento até o primeiro dia, terceiro dia, sétimo dia, décimo quarto dia e vigésimo primeiro dia.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGV- Ácidos Graxos Voláteis
AMPTS II- Sistema de Teste de Potencial Automático de Metano
ANP- Agência Nacional de Petróleo
ANOVA- *Analysis of Variance*
BMP- Potencial de Produção de Metano
BEN- Balanço Energético Nacional
C - Carbono
CH₄ – Metano
CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV- Carga Orgânica Volumétrica
CNPQ- Conselho Nacional de Pesquisa
CO₂ – Dióxido de carbono
°C – Graus Celsius
DQO- Demanda Química de Oxigênio
EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ETE- Estação de Tratamento de Esgoto
L – Litro
Glic.- Glicerol Bruto
IEA- Agência Internacional de Energia
MMA- Ministério do Meio Ambiente
MSO- Matéria Seca Orgânica
MSI- Matéria Seca Inorgânica
mg - Miligrama
mL - Mililitro
N – Nitrogênio
NmL- Normal Mililitro
NADP- Fosfato de dinucleótido de nicotinamida e adenina
PCI- Potencial Calorífico Inferior
Pro Biodiesel- Programa Brasileiro de Biodiesel
pH – Potencial hidrogeniônico

Proinfra- Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia

PNPB- Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel

T – Temperatura

TRH- Tempo de Retenção Hidráulica

UASB- *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*

SV- Sólidos Voláteis

SPSS- *Statistical Package for the Social Sciences*

SUMÁRIO

CAPÍTULO I: Introdução, Objetivos e Justificativa.....	19
-CAPÍTULO I-	14
I. INTRODUÇÃO	14
1.1 Objetivos.....	16
1.1.1 Geral:	16
1.1.2 Específicos.....	16
1.2 Justificativa.....	16
-CAPÍTULO II-	18
2. revisão de literatura	18
2.0 Conjuntura Energética	18
2.1 Geração de Resíduos	19
2.2 Tratamento de Efluentes Industriais com Digestão Anaeróbia	21
2.3 Produção de Biogás	29
2.4 Parâmetros Operacionais do Processo de Digestão Anaeróbia	34
-CAPÍTULO III-.....	37
3. DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO	37
3.1 Materiais e Métodos	37
3.2 Montagem de Experimento em Sistema AMPTS II.....	39
3.3 Cultivo do Inoculo.....	41
3.4 Ensaio de Caracterização	41
3.5 Metodologia da Análise Estatística	47
-CAPÍTULO IV-	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 Resultado das Análises Físico-Químicas nas Biomassas e no Inóculo	48
4.2 Variações de pH e AOV Durante o Processo de DA	51
4.3 Produção de Biogás	52
4.4 Degradação da Matéria Orgânica	56
4.5 Análise Estatística do Experimento Preliminar	57
4.6 Análise Estatística do Segundo Experimento	63
5. CONCLUSÕES	70
6. REFERÊNCIAS	71

-CAPÍTULO I-

I. INTRODUÇÃO

As intensas atividades industriais e agroindustriais brasileiras geram grandes quantidades de resíduos – cerca de 97,7 e 290,8 mil ton/ano, respectivamente, segundo dados do Ministério do Meio Ambiente (2011). A Lei nº 12.305/10, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) é bastante atual e contém instrumentos importantes para permitir o avanço necessário ao País no enfrentamento dos principais problemas ambientais, sociais e econômicos decorrentes do manejo inadequado destes resíduos sólidos.

Considerada uma das hortaliças mais cultivadas no mundo, o tomate teve sua produção duplicada nos últimos 20 anos, devido ao aumento do consumo e da demanda por seus subprodutos. No setor agrícola, cerca de 822 milhões de toneladas/ano de resíduos orgânicos do processamento de frutas e vegetais são gerados no mundo (SANTOS et al., 2013).

Assim, o lançamento desses resíduos em corpos hídricos, sem tratamento prévio, pode proporcionar grande decréscimo na concentração de oxigênio dissolvido e modificações na comunidade biológica, em função do seu forte caráter ácido ou básico, e da grande concentração de sólidos orgânicos em suspensão (ANDRADE, 2014).

Outra consequência seria o acúmulo de resíduos sólidos orgânicos em aterros sanitários, e a geração de líquidos percolados e gases causadores do efeito estufa, em virtude da elevada concentração de matéria orgânica e umidade, oriunda desse tipo de resíduo (LIN et al., 2011).

Nos processos de tratamento dos efluentes líquidos, produzidos pelas próprias agroindústrias processadoras de alimentos, é também gerado como produto de descarte o lodo, proveniente dos sistemas de tratamento. Este subproduto tem alto potencial de impactos negativos ao meio ambiente, haja vista que não se tem, ainda, uma disposição econômica e ambientalmente viável para ele (SILVA et al., 2013).

Segundo dados fornecidos pelos colaboradores da agroindústria em estudo, o volume diário de efluente líquido produzido, considerando período de entressafra do tomate (janeiro a maio/2015 e novembro a dezembro/2015), é de aproximadamente 6.610 m³. Destes, são gerados cerca de dez toneladas de lodo por dia, sendo totalmente descartado no aterro sanitário do município de Nerópolis- GO.

A indústria de processamento de alimentos possui uma característica peculiar no que diz respeito a geração de efluentes líquidos: a sazonalidade. Por processar frutas e legumes

tem-se um efluente característico para cada um dos tipos de industrialização, que ocorre em diferentes épocas do ano, pela variabilidade da produção.

A digestão anaeróbia tem despertado grande interesse nos últimos anos, por ser uma alternativa tecnológica eficiente para o tratamento destes efluentes líquidos advindos do processamento de alimentos, das águas residuárias, dos restos de frutas e vegetais, assim como para a estabilização do lodo (APPLES et al., 2011; WAN et al., 2011).

Comumente a digestão anaeróbia ocorre mediante baixas aplicações de carga orgânica volumétrica (COV), sugerindo que a COV pode ser aumentada pela co-digestão com outros substratos biodegradáveis (BOLZONELLA et al., 2010).

Neste contexto, surge a importância de pesquisas e do desenvolvimento de tecnologias, que visem o aproveitamento destes resíduos orgânicos para obtenção de biogás, uma vez que estes efluentes industriais, associados às operações de processamento de frutas e legumes e da higienização de instalações e equipamentos de produção, são considerados matérias primas ideais por não implicarem elevados custos (LANDIM, 2014).

Visando o incremento na produção de metano no processo de biodigestão, diversos autores têm testado diferentes materiais orgânicos, e os melhores resultados tem sido alcançado quando é realizada a co-digestão de dois ou mais substratos que apresentem características complementares, proporcionando teor de sólidos e carga orgânica adequada, além da presença de micronutrientes essenciais (COIMBRA; ARAUJO et al., 2014).

Tendo em vista, substituir o uso do óleo diesel, o Brasil vem incorporando o Biodiesel na matriz energética pelo Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel (Pro-Biodiesel). Segundo o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), a partir de janeiro de 2010, ficou instituída a decisão de que o diesel seria comercializado com a adição de 5% de Biodiesel, aumentando, portanto, sua demanda comercial (BRASIL, 2009).

Em contrapartida, para cada quilo de Biodiesel produzido, aproximadamente 100 gramas de glicerol são gerados como subproduto, da reação de transesterificação (YAZDANI; GONZALEZ, 2007). De acordo com Viana (2011), estima-se que aproximadamente 300 mil toneladas desse subproduto foram geradas pelas usinas brasileiras de biodiesel no ano de 2011. Sendo assim, é necessário também, encontrar usos alternativos para o glicerol residual a fim de manter a sustentabilidade econômica e ambiental da produção de biodiesel.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral:

Este trabalho teve como objetivo geral estudar o lodo, um resíduo resultante do Sistema de Tratamento dos Efluentes, de uma indústria alimentícia, buscando soluções para o seu aproveitamento energético. A empresa produtora dos resíduos sob estudo, está situada na cidade de Nerópolis-GO.

1.1.2 Específicos

Para o estudo, desenvolvido neste trabalho, enumeram-se os seguintes objetivos específicos:

- Determinar as características físico-químicas dos substratos: o Lodo proveniente da ETE e o Glicerol oriundo da produção de biodiesel, e do Inóculo proveniente do processo de tratamento de efluente industrial via reator UASB de circulação forçada;
- Investigar a eficiência da adição do **Glicerol residual**, em co-digestão com o **Lodo** da indústria alimentícia, empregando processo de Digestão anaeróbia, na produção de Biogás;
- Definir as condições para a produção de Biometano, em sistema tipo Batelada, utilizando equipamento AMPTS II (Sistema de Teste de Potencial Automático de Metano);
- Mensurar a produção de biogás nos reatores descontínuos, e comparar o desempenho frente ao incremento de Glicerol ao Lodo, nas proporções em massa de **(1%, 2% e 4%)**.

1.2 JUSTIFICATIVA

Atualmente, a agroindústria do setor de alimentos, que produz o lodo em estudo na Estação de Tratamento de Efluentes da indústria alimentícia, conta com um sistema de tratamento formado por uma planta que contém dois reatores anaeróbios, tipo UASB (Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo) em funcionamento, com capacidade máxima de 850 m³ cada.

Tendo em aspiração um projeto, em fase de estudos, a agroindústria almeja aproveitar energeticamente o biogás gerado na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). A indústria de alimentos tem um alto custo com energia elétrica, além de demandar por matérias primas (cavaco de madeira e bagaço de cana de açúcar) para o funcionamento das caldeiras.

Contudo, a concentração média do metano gerado na ETE, segundo dados da Responsável Técnica pela planta, é de 55% em volume. Esta realidade, motivou este estudo, no intuito de viabilizar um aumento do volume e da concentração do biometano produzido e de propor soluções para aproveitamento energético do montante de lodo gerado na estação de tratamento de efluentes.

O volume de efluente tratado diariamente, no período de entressafra do tomate é de aproximadamente 6.610 m³. Destes são produzidas cerca de 10 toneladas de lodo, que é descartado no aterro sanitário da cidade de Nerópolis, situada no estado de Goiás.

Este resíduo, descartado diariamente, é fonte de biomassa que poderia ser empregada na queima direta em caldeiras para a geração de energia elétrica, a fim de abastecer a necessidade de consumo da própria agroindústria em estudo.

Porém, por apresentar umidade acima de 50 %, o lodo precisaria receber um tratamento antes de ser aproveitado na caldeira, inviabilizando assim, o custo para a empresa.

Portanto o lodo em estudo é um resíduo com potencial de produção de biogás, podendo ser aplicado em reator anaeróbio e ser degradado por consórcios de bactérias anaeróbias e assim gerar energia de origem renovável.

Este trabalho foi dividido em quatro capítulos, sendo que a introdução do tema, com seus objetivos e a justificativa, apresentam-se no capítulo 1. No capítulo 2, apresenta a revisão sistemática do tema e no capítulo 3 o desenvolvimento metodológico, seguidos dos resultados, discussões e recomendações futuras.

-CAPÍTULO II-

2. REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo dedica-se a introduzir as principais tecnologias, atualmente em uso nos processos de biodigestão anaeróbia, além de apresentar definições, conceitos necessários e normas aplicáveis, para o entendimento dos fatores que interferem nestes processos.

2.0 CONJUNTURA ENERGÉTICA

A Segunda Revolução Industrial gerou uma transformação profunda na sociedade e no seu estilo de vida, com a introdução da eletricidade, do petróleo e dos motores de combustão (AMIGUN et al., 2008).

Assim, a competitividade econômica dos países e a qualidade de vida de seus cidadãos, tornou-se excessivamente influenciada pela energia. De acordo com IEA (**International Energy Agency - 2006**), a demanda mundial por energia ainda vai crescer a uma média anual de 1,6%, até 2030, alavancada pelo crescimento exponencial do consumo energético dos países, em vias de desenvolvimento.

Esse desenvolvimento tecnológico aliado ao crescimento populacional, ocasionou um incremento na demanda por alimentos e produtos industrializados, impulsionando sobretudo, o consumo de energia e, conseqüentemente, contribuindo para a geração cada vez maior de resíduos orgânicos e inorgânicos (GUPTA; SUHAS, 2009).

Ao mesmo tempo, estão cada vez mais claras as evidências sobre a influência antrópica no aquecimento global pelas fontes não-renováveis de energia. Nesse contexto, as economias que melhor se posicionarem quanto ao acesso a recursos energéticos renováveis, de baixo custo e de baixo impacto ambiental (biomassa, resíduos industriais e agrícolas) obterão importantes vantagens comparativas (DANTAS, 2009).

A biomassa pode ser utilizada como insumo energético, sendo uma das primeiras fontes de energia utilizadas pelo homem (CASTRO, 2009). O seu uso tem ganhado destaque pela possibilidade de conversão em uma variedade de formas de energia, como: calor, eletricidade, hidrogênio, metanol, etanol e biogás (CHYNOWETH et al., 2001).

De acordo com a sua origem, a biomassa pode ser: florestal (madeira, principalmente), agrícola (soja, arroz e cana-de-açúcar, entre outras) e rejeitos industriais e urbanos (sólidos ou líquidos). Assim, seus derivados dependem tanto da matéria-prima utilizada, variando o potencial energético, quanto da tecnologia de processamento para obtenção dos energéticos (ANNEL, 2008).

Em 2002, o Ministério de Minas e Energia criou o Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica (Proinfa), que teve como objetivo desenvolver fontes alternativas e renováveis de energia para a produção de eletricidade, levando em conta características e potencialidades regionais, investindo na redução de emissões de gases de efeito estufa (MME, 2002).

O Brasil possui a matriz energética mais renovável do mundo industrializado, com 45,3% de sua produção proveniente de fontes como recursos hídricos, biomassa e etanol, além das energias eólica e solar (MME,2016).

Assim sendo, cada vez mais justifica-se o interesse de pesquisadores no desenvolvimento de tecnologias que visem o aprimoramento do uso de biomassas, tais como os resíduos orgânicos produzidos pelas agroindústrias de transformação de alimentos, para a produção de biogás.

2.1 Geração de Resíduos

Os resíduos sólidos, segundo a norma ABNT NBR 10.004 de 2004, são materiais heterogêneos resultantes de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Nesta definição, também estão incluídos os lodos provenientes de ETEs- Estações de Tratamento de Esgoto Industrial ou Sanitário, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como, os determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos receptores de água (ABNT, 2004).

Já os resíduos sólidos orgânicos, constituem a parte putrescível e não putrescível dos resíduos sólidos urbanos, dos resíduos sólidos rurais, de alguns tipos de resíduos industriais e dos resíduos provenientes de Estações de Tratamento de Esgoto Industrial ou Sanitário (ETEs), da coleta de resíduos nas áreas urbanas, como restos de alimentos, papéis, cortes de gramado, podas de árvores, resíduos gerados pelas indústrias de alimentos e os de atividades agrícolas (ZUO et al.,2013).

Esse material orgânico quando disposto no meio ambiente gera percolado, sendo responsável pela contaminação dos corpos aquáticos e do solo (SILVA, 2009). Os resíduos sólidos orgânicos presentes nos resíduos sólidos urbanos, estão sendo em sua grande maioria, dispostos em aterro sanitário, que em muitos municípios não dispõe de infraestrutura básica, passando a gerar lixiviado com elevada concentração de DQO e de determinados metais pesados, além do biogás que é constituído volumetricamente de Dióxido de Carbono (CO_2), Metano (CH_4), Ácido sulfídrico (H_2S) e Nitrogênio (N_2), que são lançados diretamente na atmosfera (HUI et al., 2006).

Em suma, estes resíduos orgânicos gerados pelas agroindustriais são materiais de baixo custo, apresentam boa disponibilidade, podendo ser reaproveitados em novos processos, reduzindo assim, a necessidade da disposição do resíduo no meio ambiente, além dos custos com os tratamentos (fim de tubo) destes efluentes produzidos (TIMOFIECSYK; PAWLOWSKY, 2002).

A preocupação com o meio ambiente leva a viabilização de projetos que conduzam à sustentabilidade do sistema de produção industrial, uma vez que vários tipos de resíduos alimentícios podem ser utilizados como matérias-primas em bioprocessos pela composição em carbono, já que eles têm os atributos de um excelente substrato para o crescimento de microorganismos, fornecendo-lhes os nutrientes essenciais (PANDEY et al., 2000).

No Brasil, são comercializadas cerca de 350 mil toneladas de produtos industrializados à base de tomates por ano, sendo em torno de 40% na forma de extrato simples concentrado.

A agroindústria hortifrutícola já movimentou no País um montante financeiro significativo e apresenta crescimento de mercado maior que o da fruta fresca, destinada tanto ao mercado interno quanto ao externo.

No Brasil, a busca por produtos alimentícios semi-prontos ou prontos para consumo ampliaram as vendas do molho de tomate em relação ao produto concentrado, como massa e o extrato de tomate. Segundo dados da Pesquisa de Orçamentos Familiares do IBGE, o consumo domiciliar de molho de tomate aumentou 56% de 2002 para 2008.

As principais indústrias de processamento de tomate se concentram basicamente nos estados de Goiás, localizando-se nas cidades de Goiânia e Nerópolis, e de São Paulo, em Matão e Araçatuba. Segundo estimativas da Hortifruti Brasil/Cepea, esses dois estados detêm 14.547 e 4.200 hectares, respectivamente, representando no ano de 2011 cerca de 72% e 21% do total cultivado de rasteiro no País.

Por consequência da elevada produção, a partir do processamento de alimentos, estas geram grande quantidade de efluentes, que apresentam alto teor de material orgânico (CHENG, 2007).

Em contrapartida, com a crescente necessidade de implementação dos combustíveis renováveis, no intuito de diminuir a dependência dos combustíveis fósseis, o Biodiesel tem se tornado uma alternativa importante, crescendo exponencialmente desde os anos 90.

O Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB) foi lançado em 2005 pelo governo do Brasil. Este agrupou tanto agroindústria de grande porte, como pequenos agricultores (MDA, 2011). O programa introduziu um conteúdo obrigatório de 2% (B2) de biocombustível adicionado ao diesel fóssil em 2008 e também estabeleceu em 5% (B5) a meta para 2013, embora na realidade isso tenha sido alcançado no ano de 2010.

O Brasil tornou-se o terceiro maior produtor mundial e consumidor de biodiesel em 2014, chegando ao consumo de 3,4 bilhões de litros (ANP, 2014).

Desta produção, emerge-se como subproduto da reação de transesterificação o Glicerol, constituinte natural de óleos e graxas, podendo atingir até 20% em peso do biodiesel, sendo a metade constituída por impurezas, como sabões de ácidos graxos. Assim, o Glicerol representa cerca de 10% do biodiesel produzido, sendo então gerados 100 kg do mesmo a cada um metro cúbico de Biodiesel originado (MOTA et al., 2009).

Segundo o Comitê Nacional de Política Energética (CNPE), a previsão de mistura ao óleo diesel em 2018 será de 20 % de Biodiesel (B20), justificando dessa forma a necessidade de se encontrar formas que utilizem esse excedente de glicerol gerado, uma vez que o mercado químico brasileiro atual não terá como absorver tamanha oferta.

Contudo, a preocupação com o meio ambiente mobiliza o desenvolvimento de projetos que possibilitem a sustentabilidade dos sistemas de produção industrial. Neste sentido, o processo da digestão anaeróbica oferece vantagens econômicas para as indústrias, quando comparadas aos métodos mais comuns de destinação e tratamento dos subprodutos por elas produzidos, como os aterros sanitários e a incineração (ALMEIDA, 2014).

2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS COM DIGESTÃO ANAERÓBIA

A crescente produção das indústrias de alimentos e a busca por produtos de melhor qualidade levam esse setor a gerar grandes quantidades de resíduos que na maioria das vezes se tornam problemas de cunho ambiental e econômico para a sociedade.

O Brasil é o maior produtor de tomate (*Lycopersicon esculentum Mill*) para processamento industrial (tomate rasteiro) da América Latina e, ocupa a nona posição mundial (IBGE, 2010). Estima-se que um terço da produção brasileira de tomate, seja destinado ao processamento industrial para fabricação de alimentos como molho, extratos, polpas, catchups, sucos, etc. (GAMEIRO et.al, 2007).

Esta hortaliça pode ter uma composição química média de 95% de água, 3,4% de hidratos de carbono, 1% de proteínas, 0,3% de gorduras e 0,5% de sais (BOLZONELLA et. al, 2010). Trata-se de um fruto totalmente perecível, frágil para colheita e para movimentação logística, podendo haver perdas agrícolas em quantidade.

Neste contexto está inserida a Agroindústria, que conta com um sistema eficaz de tratamento do efluente gerado pelo processamento de frutas e legumes, porém gera grandes quantidades de Lodo, os quais não são aproveitados energeticamente.

Atualmente, na agroindústria em estudo são gerados cerca de dez toneladas de lodo por dia, sendo coletados dos flutuadores da ETE. Este lodo é enviado para centrífuga para retirada parcial da umidade, e depois armazenado em tanque específico para posterior descarte em aterro sanitário.

Assim, uma biomassa de alto potencial energético é desperdiçada por apresentar custos adicionais para ser queimada em caldeiras da agroindústria, uma vez que depois de centrifugada, esta apresenta cerca de 30% de umidade.

Estes são chamados, coletivamente, de lodo de esgoto e devem ser tratados antes de serem dispostos nos corpos de água receptores, para a proteção do ambiente. A gestão deste lodo pode representar até 60% do custo total associado com o tratamento de águas residuais municipais (WANG et al., 2008).

De acordo com a Norma ABNT NBR 10004:2004, o lodo produzido na ETE da agroindústria em estudo entra na definição de resíduos sólidos Classe II A, por ser proveniente de sistemas de tratamento de água e resultante de atividades de origem industrial, cujas particularidades tornam inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos de água.

A digestão anaeróbia tem sido reconhecida como tecnologia ambientalmente viável para converter e valorizar os subprodutos provenientes das indústrias processadoras de alimentos, os quais são constituídos majoritariamente por matéria orgânica (FERREIRA, et al., 2012). Isso se justifica pelo fato de que, além de constituir alternativa de tratamento e estabilização para estes resíduos, produz-se energia limpa.

O Balanço Energético Nacional 2011 (BEN), referente a 2010, comprova os avanços já realizados pelas indústrias de alimentos para utilização de energia renovável. Diversos investimentos têm sido feitos para aproveitar cada vez mais esses subprodutos, como a adoção de novas tecnologias e equipamentos mais eficientes, a exemplo da geração de eletricidade a partir de biodigestores de dejetos animais e efluentes.

A digestão anaeróbica desempenha um papel vital para a estabilização de lodos de depuração, provenientes do tratamento municipal de águas residuais, possibilitando a reutilização benéfica ou eliminação do meio ambiente (PARK et al., 2006).

De acordo com a Resolução 375, de Agosto de 2006, a produção de lodos de esgoto é uma característica intrínseca dos processos de tratamento de esgotos e tende a um crescimento, no mínimo proporcional ao crescimento da população humana, sendo a solução para sua disposição considerada medida que se impõe caráter de urgência (CONAMA, 2006).

A Resolução dispõe ainda, que os lodos de esgoto/ efluentes correspondem a uma fonte potencial de riscos à saúde pública e ao meio ambiente e potencializam a proliferação de vetores de moléstias e organismos nocivos; pois são resíduos que podem conter metais pesados, compostos orgânicos persistentes e patógenos em concentrações prejudiciais à saúde e ao meio ambiente (CONAMA, 2006).

Neste desígnio, a biodigestão anaeróbia têm se tornado cada vez mais usual, principalmente em países desenvolvidos, que têm uma política de subsídio para o uso de energias renováveis.

Consiste num processo bioquímico bastante complexo, constituído por várias rotas metabólicas, que envolvem a participação de grupos distintos de bactérias, onde determinadas espécies podem desempenhar função específica para cada fase da digestão. (KHALID et al., 2011).

Microrganismos anaeróbios obrigatórios, altamente redutores interagem-se para promover a fermentação estável da matéria orgânica, resultando num gás combustível, designado por biogás, e num efluente digerido de utilidade agrícola.

As arqueas metanogênicas são anaeróbicas, ou seja, não utilizam oxigênio na produção de energia, e vivem em regiões pantanosas, lodos, esgotos e interior de tubos digestivos de animais herbívoros e cupins, onde produzem metano. Sua morfologia é muito variada, podendo ser no formato de cocos, espirilos e filamentos. As arqueas metanogênicas conseguem o carbono necessário para sua sobrevivência no acetato e no metanol, e elas não utilizam açúcares e proteínas, como muitos outros animais (AMABIS; MARTHO, 2004).

Sob o ponto de vista ecológico, o metabolismo metanogênico é dependente da presença de outros microorganismos, cuja atividade no meio anaeróbio gera os precursores para a metanogênese (VAZOLLER, 1995).

A decomposição anaeróbia de compostos orgânicos pode ser descrita como um processo em que se enquadram quatro fases metabólicas distintas – hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, sendo levadas a cabo por três grandes grupos de microrganismos, as bactérias fermentativas, acetogênicas e as *archeas* metanogênicas (BOTHEJU; BAKKE, 2011).

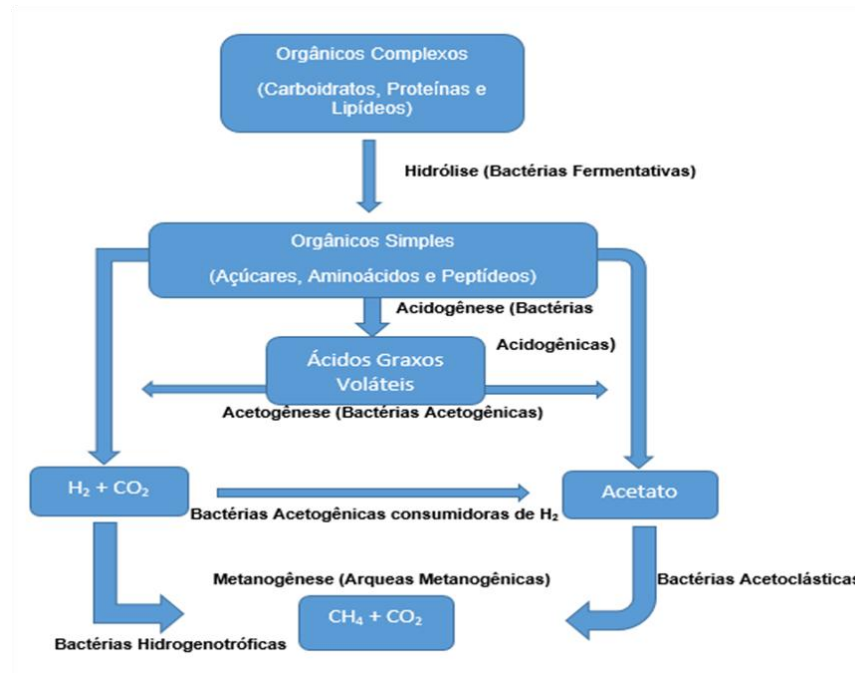
Estas bactérias, primeiramente, convertem os compostos orgânicos complexos (substrato) em compostos dissolvidos, num processo denominado hidrólise. Assim, os oligômeros e monômeros formados, de tamanhos consideravelmente pequenos, podem ser metabolizados no interior das células bacterianas. Posteriormente, processa-se a fase de acidificação, que consiste na transformação destes substratos em ácidos graxos de cadeia curta (ácidos acético, propiônico, butírico e valérico), H₂, CO₂ e pequenas quantidades de ácido láctico e álcoois. É nesta fase em que são produzidas quantidades relevantes de ácidos graxos voláteis (compostos orgânicos simples e de alta solubilidade) (FERREIRA, 2010).

Já na terceira fase (acetogênese), esses compostos são convertidos por bactérias acetogênicas em precursores do biogás (ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono). Estes substratos serão degradados, posteriormente, pelas *archeas* metanogênicas estritamente anaeróbias, convertendo-os em metano (CH₄) e gás carbônico (CO₂). Os microrganismos metanogênicos desenvolvem-se em faixa de pH neutro (6,5 - 8,0), por serem mais sensíveis a distúrbios (ROHSTOFFE, 2010). A Figura 1 representa as rotas metabólicas envolvidas no processo de Digestão Anaeróbia.

Segundo Delrisco et al. (2011), a digestão anaeróbia de substratos agrícolas tem sido empregada nos últimos anos por permitir a produção de energia renovável, ter baixo custo de manutenção, além de ser capaz de converter resíduos orgânicos (subprodutos) em biogás e condicionantes de solo orgânicos.

Entretanto, não se trata de um processo simples, já que são operações em que se exigem o controle e a otimização dos dados, sendo necessário o planejamento e o estudo por parte dos pesquisadores da área e pelas indústrias interessadas (FNR & BMELV, 2010).

Figura 1: Rotas Metabólicas e Grupos Microbianos envolvidos na Digestão Anaeróbia



Fonte: Adaptado de CHERNICHARO (1997).

A eficiência do processo de digestão anaeróbia é influenciada pela combinação de diferentes fatores, tais como as características do substrato (composição, proporção de componentes, tamanho das partículas e biodegradabilidade). Depende também da especificidade na escolha do inoculante (consórcio de microrganismos, a exemplo, das *archeas* e bactérias metanogênicas), do volume útil dos reatores e da razão mássica de inoculante por substrato. Outras variáveis a serem monitoradas de forma a manter o processo estável são: a temperatura, pH, disponibilidade de nutrientes e o teor de sólidos (GUTTLER, 2012).

Os processos de digestão anaeróbia ocorrem, em sua maioria, em ambientes mesófilos, uma vez que a operação é mais estável e requer uma menor quantidade de energia despendida no processo, temperaturas da ordem de 30 a 38°C (WANG et al., 2008).

O Reator UASB é uma tecnologia de tratamento biológico de efluentes baseada na decomposição anaeróbia da matéria orgânica. Consiste em uma coluna de escoamento ascendente, composta de uma zona de digestão, uma zona de sedimentação, e o dispositivo separador de fases Gás-Sólido-Líquido. O efluente afluí ao reator e após ser distribuído pelo seu fundo, segue uma trajetória ascendente, desde a sua parte mais baixa, até encontrar a manta de lodo (inóculo decompositor), onde ocorre a mistura, a biodegradação e a digestão anaeróbia do conteúdo orgânico, tendo como subproduto a geração de gases metano, carbônico e sulfídrico. Ainda em escoamento ascendente, e através de passagens definidas pela estrutura dos disposi-

tivos de coleta de gases e de sedimentação, o efluente industrial alcança a zona de sedimentação. O leito de sólidos em suspensão constitui a manta de lodo e, em função do fluxo contínuo e ascendente de efluentes, neste leito é que ocorre a decomposição do substrato orgânico pela ação de organismos anaeróbios (VAN HAANDEL et al., 2006).

Conforme Hansen e Cheong (2007), para uma boa performance do processo de biodigestão anaeróbia é essencial que o substrato contenha hidratos de carbono, nitrogênio, fósforo, hidrogênio, oxigênio, água e outros, os quais são considerados elementos indispensáveis para o desenvolvimento dos microrganismos decompositores. Depois do carbono, os componentes essenciais em maior concentração são o nitrogênio e o fósforo.

Quanto à inibição de uma ou mais fases do processo de digestão, esta pode ocorrer devido a componentes e substâncias tóxicas presentes no substrato, bem como pela formação de compostos intermediários, tais como ácidos graxos voláteis (AGV), nos estágios da decomposição (ROHSTOFFE, 2010).

A diminuição no valor do pH, a baixa eficiência de remoção de DQO e a conseqüente diminuição na produção de biogás são indicadores usuais desta inibição. Particularmente, a inibição do processo de metanogênese ocorre com uma baixa produção de biogás, como conseqüência de uma elevada concentração de AGV (HANSEN; CHEONG, 2007).

O biogás produzido durante a digestão anaeróbia é essencialmente constituído por compostos onde o carbono se encontra no seu estado máximo de redução e de oxidação, isto é, na forma de metano (CH_4) e de dióxido de carbono (CO_2), respectivamente (BOTHEJU; BAKKE, 2011).

Os outros gases constituintes aparecem em quantidades bem reduzidas, conforme demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1: Composição usual do Biogás

Gás	Símbolo	Concentração (%)
Metano	CH_4	50-75
Dióxido de Carbono	CO_2	25-45
Vapor de Água	H_2O	2-7
Ácido Sulfídrico	H_2S	0,1-0,5
Monóxido de Carbono	CO	0-0,3
Nitrogênio	N_2	1-2
Hidrogênio	H_2	0,3
Oxigênio	O_2	Vestígios

Nota: A composição do Biogás é função direta da quantidade de matéria orgânica presente nos resíduos.

Fonte: Adaptada de AEBIOM (2009).

O estudo da viabilidade de emprego do biogás normalmente se inicia pela avaliação de sua equivalência energética, quando comparado ao combustível a ser substituído. De acordo com Mercado (2010), o interesse do biogás como recurso energético deve-se ao seu principal constituinte: o metano. Este gás puro, em condições normais de pressão e temperatura (1atm e 0 °C), tem um poder calorífico inferior (PCI)¹ de 9,9 kWh/m³.

Desta forma, as vantagens de se produzir biogás sobre outro tipo de combustível renovável existente no mercado, relaciona-se com o fato de o mesmo conter um PCI compatível com o do gás natural, podendo ser produzido a um menor custo através de matéria prima biodegradável, considerada como subproduto industrial (ABBASI et al., 2012).

Apesar do lodo (substrato) ser digerido sozinho, na maioria das aplicações, o uso de co-substratos na digestão anaeróbia é uma tendência crescente para melhorar o rendimento de metano, com vários benefícios associados (YAZDANI; GONZALEZ, 2007). Os benefícios da co-digestão incluem: diluição de potenciais compostos tóxicos, melhoria do equilíbrio de nutrientes, efeitos sinérgicos de microrganismos, aumento da carga de matéria orgânica biodegradável e melhor rendimento de biogás (SOSNOWSKI et al., 2003).

Xie et al., (2011) concluíram em seus estudos que a co-digestão anaeróbia utilizando esterco de animais e resíduos vegetais garantiu um processo de degradação estável dos substratos com um pH ótimo, equilibrando a relação C/N e ainda, diminuindo a inibição pela amônia livre.

O glicerol é considerado uma fonte de carbono altamente reduzida e assimilável por bactérias e leveduras, sob condições aeróbicas e anaeróbicas para a obtenção de energia metabólica, como regulador do potencial redox e para a reciclagem de fosfato inorgânico dentro da célula (RIVALDI et al., 2012). O glicerol bruto contém elementos nutricionais, como fósforo, enxofre, magnésio, cálcio, nitrogênio e sódio e que são factíveis de serem utilizados pelos microrganismos para seu crescimento durante processos fermentativos (THOMPSON e HE, 2013).

Autores que conduziram experiências de co-digestão do glicerol com lamas de águas residuais observaram que com a adição de 1% (v/v) de glicerol na biomassa alimentada, poderia aumentar os rendimentos de biogás. No entanto, verificaram que o uso de 3% (v/v) de glicerol desestabilizou o sistema, cessando assim o processo de digestão anaeróbia (JENSEN et al, 2014)

¹ PCI: é a quantidade de energia por unidade de massa (ou de volume, no caso dos gases) liberada na oxidação de um determinado combustível.

BABA et al. (2013), em seus experimentos com esterco, resíduos de indústria alimentícia e glicerina, nas concentrações de 0 a 6,5%, também relataram que a adição de glicerina acima deste nível pode ocasionar uma sobrecarga orgânica e uma redução na taxa de produção de metano, podendo esta até ser interrompida.

Razaviarani et al. (2013) descreveram que o glicerol adicionado nas lamas de águas residuárias em 1,1% (v/v), não só aumentava a produção de biogás como também melhorava a remoção de demanda química de oxigênio (DQO) e de sólidos voláteis (VS).

Durante a execução de experimentos em reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), no tratamento de águas residuárias do processamento de batata, outros autores notaram que a produção de biogás foi aumentada em 0,74 L de biogás por mililitro (mL) de glicerol adicionado (MATA-ALVAREZ et al., 2014).

Entretanto, o glicerol, subproduto da reação de transesterificação na produção de biodiesel, vem misturado com água, ácidos graxos e sabões. Assim, após a reação, a massa reacional é constituída por duas fases. A fase mais pesada é composta por glicerol bruto com excessos de álcool, água e impurezas inerentes ao processo, e a menos densa, é constituída de uma mistura de estéres metílicos ou etílicos, também com excessos reacionais (PARENTE, 2003).

Desta forma, o glicerol muitas vezes apresenta um pH elevado, sendo que a sua adição em altas concentrações em reatores com baixa capacidade tampão pode ocasionar a toxicidade das *archeas* metanogênicas por amônia, diminuindo assim o desempenho do processo de digestão (CHEN et al., 2008).

Segundo Amon et al. (2006), a quantidade de glicerol adicionada ao substrato para um processo de biodigestão, deve ter um nível de concentração limitante, sendo necessário fazer um estudo para que a quantidade acrescentada não cause sobrecarga orgânica no biodigestor.

De acordo com Borzani et al. (2001), o fato da glicerina ser um álcool provavelmente intensifica o efeito bacteriostático em altas concentrações. Outra explicação para essa tendência inibitória na produção de biogás com altas concentrações de glicerina bruta pode estar associada à contaminação da glicerina por restos de biodiesel ou uma sobrecarga orgânica no biodigestor (ROBRA, 2006).

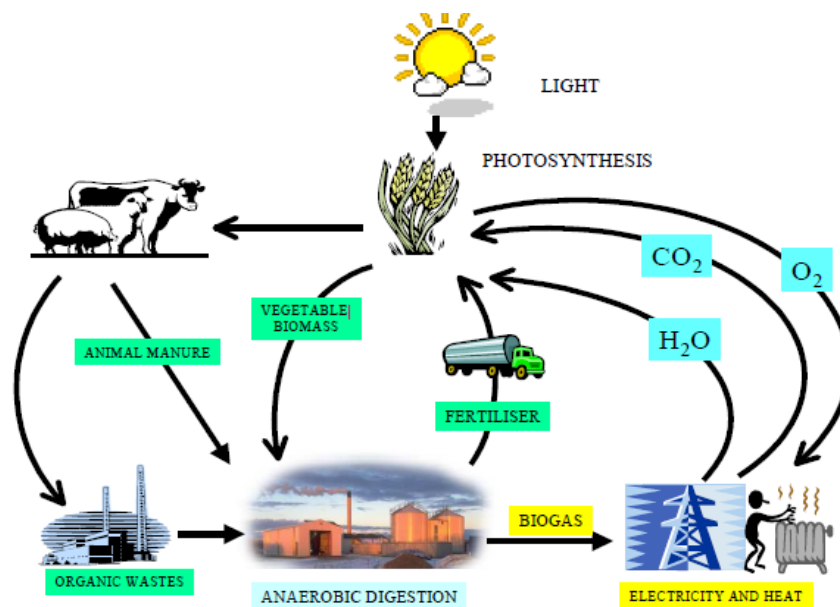
Em alguns casos, o glicerol é usado como a única fonte de carbono para a produção de metano. Quando o glicerol bruto é a única fonte de carbono, a aplicação da carga orgânica é geralmente limitada pela acumulação de sais nos sistemas anaeróbicos. Metanol e sais de cálcio, magnésio e fósforo são os principais compostos inibitórios encontrados no glicerol bruto

(CASTRILLÓN et al., 2011; JENSEN et al., 2014). Outro aspecto importante diz respeito à escolha da configuração do reator.

Nesse sentido, um importante parâmetro operacional é a carga orgânica volumétrica (COV), que determina quantos quilos de matéria orgânica seca (MOS) devem ser carregados no biodigestor por m^3 de volume de trabalho, por unidade de tempo do processo (ROHSTOFFE, 2010).

A Figura 2 apresenta o ciclo sustentável de produção do Biogás, a partir da tecnologia de digestão anaeróbia.

Figura 2: O Ciclo Sustentável de Biogás a partir da Digestão Anaeróbia



Fonte: AL SEADI (2001).

2.3 PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Uma fonte significativa de metano de combustão limpa é a digestão bacteriana anaeróbia (em ausência de oxigênio) de diversos tipos de biomassa. Este processo, realizado em digestores anaeróbios em estações de tratamento de esgoto/ efluentes, reduz a quantidade de matéria orgânica degradável em excesso neste lodo e ainda produz metano para atender as suas necessidades energéticas (MANAHAN, 2013). De acordo com o mesmo autor, a digestão anaeróbia da matéria orgânica diminui também o descarte destes resíduos e os problemas causados à saúde por meio da destruição dos patógenos presentes neles, o que muitas vezes ocorre a temperaturas elevadas.

Outra vantagem é que o valor fertilizante destes resíduos é conservado, o que permite que eles sejam aplicados pelo solo para fertilizar culturas sem grandes preocupações com a disseminação de patógenos e com teores de fósforo e nitrogênio ainda maiores do que na da biomassa tratada por Compostagem, em presença de ar ambiente (MANAHAN, 2013).

Assim, a matéria orgânica quando decomposta em meio anaeróbio (ausência de oxigênio) origina uma mistura gasosa chamada de biogás. Esse processo é comum na natureza e ocorre, por exemplo, em pântanos, fundos de lagos, esterqueiras e no rúmen de animais ruminantes, por meio de diversos microrganismos (FNR & BMELV, 2010).

Além disso, são produzidas certas quantidades de energia (calor) e uma nova biomassa. A mistura gasosa formada é composta principalmente de metano (50% - 75% em volume) e dióxido de carbono (25% - 50% em volume), como já mencionado na Tabela 1, que apresenta a composição do biogás. O biogás contém ainda pequenas quantidades de hidrogênio, sulfeto de hidrogênio, amônia e outros gases traço, sendo sua composição totalmente influenciada pelos substratos utilizados, pela técnica de fermentação e pelas diferentes tecnologias usadas no processo (KALTSCHMITT, 2003).

As condições do meio, por sua vez, influenciam a composição e atividade da biocenose microbiana e, com isso, têm influência direta nos produtos metabólicos originados. A descrição das condições do meio deve distinguir entre digestão úmida e digestão de sólidos (também denominada fermentação a seco), visto que os dois processos podem apresentar diferenças quanto ao teor de umidade, concentração de nutrientes e transporte de substâncias (ROHSTOFFE, 2010).

Do ponto de vista biológico, não é adequado classificar estritamente os processos em digestão úmida ou seca, pois os microrganismos sempre necessitam de um meio líquido para o seu crescimento e sobrevivência. O teor de matéria seca dos substratos separadamente não é o fator determinante para a classificação do processo, mas sim o teor de matéria seca da mistura de substratos com a qual o biodigestor é alimentado (BRAUN, 2001).

Por essa razão, a classificação do processo em digestão úmida ou seca deve se dar com base no conteúdo da massa seca no biodigestor. Em ambos os casos, os microrganismos necessitam estar em contato direto com a água em seu ambiente.

Braun (2001) considera que, no caso de cultivos energéticos, se o teor de matéria seca no biodigestor for igual ou inferior a 12%, a digestão é classificada como úmida, pois tal teor de umidade permite o bombeamento do conteúdo do biodigestor.

Quanto aos microrganismos decompositores, as *archeas* metanogênicas estão entre os seres vivos mais antigos da Terra, tendo se originado entre 3 a 4 bilhões de anos atrás, numa

época em que a atmosfera era muito diferente da que hoje conhecemos. Por isso, esses microrganismos precisam de um ambiente livre de oxigênio (ROHSTOFFE, 2010).

Para a maioria das espécies de *archeas*, uma quantidade pequena de oxigênio já é suficiente para impedir que sobrevivam. No entanto, é impossível evitar completamente que o oxigênio penetre no biodigestor. Mesmo sob essas condições, as *archeas* metanogênicas não são inibidas nem cessam a sua atividade imediatamente. Isso se explica pelo fato de elas coexistirem com bactérias aeróbias oriundas das etapas de degradação precedentes (KALTSCHMITT, 2003).

Algumas das espécies de bactérias, as denominadas bactérias anaeróbias facultativas, sobrevivem tanto em ambientes com oxigênio quanto em sua completa ausência. Desde que a entrada de oxigênio não seja excessivamente grande, essas bactérias o consomem antes que ele prejudique as *archeas* metanogênicas, dependentes de um meio sem oxigênio (BRAUN, 2001).

Com relação a temperatura, cada microrganismo envolvido nos processos metabólicos tem a sua própria faixa de temperatura ideal. A variação da temperatura acima ou abaixo dessa faixa ideal pode acarretar a inibição dos microrganismos, podendo levar até mesmo a danos irreversíveis no processo de degradação (LINDORFER, 2006). Em função de sua temperatura ótima, os microrganismos envolvidos na degradação se dividem em psicrófilos, mesófilos e termófilos, a saber:

- A temperatura ótima para o desenvolvimento dos microrganismos psicrófilos é abaixo de 25 °C. Embora dispense o aquecimento do substrato e do biodigestor, essa faixa de temperatura se caracteriza por uma lenta decomposição e reduzida produção de gás.

- A maioria dos microrganismos metanogênicos apresenta picos de crescimento em faixas mesofílicas de temperatura entre (37 e 42 °C). Essa faixa de temperatura permite rendimentos relativamente elevados de gás e proporciona uma boa estabilidade do processo (WEILAND, 2009).

- A digestão com culturas termofílicas é adequada em processos que requerem o extermínio de germes nocivos pela higienização do substrato ou os que utilizam como matéria-prima substratos com temperaturas intrinsecamente elevadas, a exemplo das águas residuárias. A faixa de temperatura ideal de tais culturas é de 50 a 60 °C. A temperatura mais elevada proporciona maior taxa de decomposição e torna o substrato menos viscoso. Em contrapartida, a manutenção dessa faixa de temperatura significa um custo maior com energia no processo de digestão. Além disso, o processo de digestão nessa faixa de temperatura é mais suscetível a distúrbios e a variações do modo de operação no biodigestor, uma vez que existe um

número menor de espécies de microrganismos metanogênicos em condições termofílicas (WEILAND, 2001).

Segundo o mesmo autor, a regra da temperatura vale também para o valor do pH. Os microrganismos envolvidos nos diversos estágios de decomposição necessitam de diferentes valores de pH para o seu desenvolvimento ótimo. No caso das bactérias hidrolíticas e acidogênicas, o pH ideal é de (5,2 a 6,3). Estas bactérias, porém, não dependem estritamente dessa faixa e são capazes de transformar o substrato mesmo na presença de valores de pH levemente elevados, sendo a sua atividade apenas ligeiramente diminuída. Já as bactérias acetogênicas e as archeas metanogênicas, dependem inteiramente de um pH neutro entre 6,5 e 8 (LEBUHN et al., 2008).

Independentemente de o processo se realizar em um ou vários estágios, o valor do pH no sistema é determinado automaticamente pelos metabólitos ácidos e alcalinos produzidos na decomposição anaeróbia (KALTSCHMITT, 2003).

Se o processo for alimentado com uma quantidade muito grande de matéria orgânica em um curto período de tempo, ou se a metanogênese por alguma razão for inibida, eleva-se a concentração dos metabólitos ácidos da acidogênese. Em situações normais, o valor do pH se neutraliza pelo efeito tampão do carbonato e da amônia produzidos (LEBUHN et al., 2008).

Por outro lado, o valor do pH se reduz quando a capacidade de tamponamento do sistema se esgota, ou seja, quando ocorre um acúmulo muito grande de ácidos orgânicos. Isso, por sua vez, aumenta o efeito inibitório pelo sulfeto de hidrogênio e pelo ácido propiônico, o que em pouco tempo pode acarretar a parada do processo no biodigestor (ROHSTOFFE, 2010).

O valor do pH também pode se elevar caso a decomposição de compostos nitrogenados ocasione a liberação de amônia, a qual reage com a água formando íon amônio. Esse fato aumenta o efeito inibitório pela amônia. No tocante ao controle do processo, porém, deve-se observar que, como o valor do pH se altera lentamente, portanto o uso desse parâmetro para controlar o processo tem restrições, ainda que, em função de sua importância, ele tenha de ser medido continuamente (LEBUHN et al., 2008).

A taxa de crescimento e a atividade das diversas populações de microrganismos estão também condicionadas à concentração e a disponibilidade de nutrientes. Os limites máximo e mínimo de concentrações, típicos de cada espécie são difíceis de definir, uma vez que existe uma grande diversidade de culturas, em parte caracterizadas por uma excepcional capacidade adaptativa (SEYFRIED, 1990).

Segundo o mesmo autor, a fim de que se produza o máximo de metano pelo substrato utilizado, a disponibilidade dos nutrientes para os microrganismos deve ser mantida em níveis

ótimos. A quantidade de metano que pode ser obtida do substrato é determinada pelo seu teor de proteínas, gorduras e carboidratos. A proporção adequada entre macro e micronutrientes é um pré-requisito para a estabilidade do processo. Após o carbono (C), o nitrogênio (N) é o nutriente mais importante, sendo necessário para a formação de enzimas responsáveis pela realização do metabolismo. Por isso, é importante que o substrato tenha a relação C/N correta (BRAUN, 2001).

Uma relação C/N muito elevada (muito carbono e pouco nitrogênio) reduz a atividade metabólica. Como consequência, o carbono não é completamente degradado e o rendimento de metano não atinge o seu pico máximo.

Conforme Bischoff (2009), a abundância de nitrogênio favorece a um processo inverso por causar a formação excessiva de amônia (NH_3), capaz de inibir o crescimento das bactérias mesmo em baixas concentrações, podendo até ocasionar o colapso de toda a população de microrganismos.

Por isso, para que o processo transcorra adequadamente, a razão entre Carbono e Nitrogênio (C/N) deve estar na faixa de (10 a 30) (BRAUN, 2001).

Contudo, as bactérias se caracterizam por uma alta capacidade adaptativa e, portanto, não se podem considerar os limites como absolutos e válidos para qualquer situação. Principalmente a amônia livre (NH_3), não iônica, que prejudica as bactérias mesmo em pequenas concentrações (VDI, 2006).

Mesmo porque, amônia livre se encontra em equilíbrio com a concentração de amônio (NH_4^+) (a amônia reage com a água formando o amônio e um íon OH^- e vice-versa). Portanto, se a concentração dos íons OH^- se elevar e tornar o pH muito alcalino, o equilíbrio se desloca e a concentração da amônia aumenta. A elevação do pH de 6,5 para 8, por exemplo, leva a um aumento de 30 vezes na concentração de amônia livre. O aumento da temperatura no biodigestor também desloca o equilíbrio em direção à amônia de efeito inibidor (DROSG, 2013).

Além dos macronutrientes carbono (C) e nitrogênio (N), o fósforo (P) e o enxofre (S) são nutrientes igualmente essenciais ao metabolismo dos microrganismos. Visto que, os aminoácidos têm em sua composição o (S), e os compostos de (P) são fundamentais para a formação da ATP (adenosina trifosfato) e da NADP (nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato), responsáveis pelo transporte de energia (BISCHOFF, 2009).

Para que a dose de nutrientes aos microrganismos seja adequada e suficiente, a relação C: N: P: S no reator deve ser de 600: 15: 5: 3 (LINDORFER, 2006; BRAUN, 2006).

A disponibilidade de micronutrientes é essencial para a sobrevivência dos microrganismos. As archeas metanogênicas necessitam de cobalto (Co), níquel (Ni), molibdênio (Mo)

e selênio (Se), sendo que algumas espécies de arqueas exigem também o tungstênio (W). Os elementos níquel, cobalto e molibdênio são cofatores em reações essenciais no metabolismo. Já o magnésio (Mg), ferro (Fe) e manganês (Mn) são micronutrientes importantes para o transporte de elétrons e a função de determinadas enzimas (BISCHOFF, 2009).

Por outro lado, o andamento do processo pode ser retardado pela ação de substâncias inibidoras, que, em determinadas circunstâncias, são capazes de diminuir a taxa de degradação, mesmo em baixas concentrações. Devem-se diferenciar os inibidores que atingem o biodigestor pela adição de substrato, daqueles originados como compostos intermediários em estágios da decomposição (ROHSTOFFE, 2010).

Isso se aplica principalmente a antibióticos, solventes, desinfetantes, herbicidas, sais e metais pesados, substâncias capazes de inibir o processo de digestão mesmo em pequenas quantidades. O aporte de antibióticos geralmente se dá pela adição de adubos orgânicos ou gorduras animais, sendo que o efeito inibidor varia bastante entre os diferentes antibióticos. Já metais pesados, são danosos ao processo de digestão somente quando diluídos. Eles são agregados pelo sulfeto de hidrogênio, composto também formado durante o processo de digestão, e precipitados na forma de sulfeto de baixa solubilidade (WEILAND, 2001).

Porém, como mencionado, o enxofre também é um importante macronutriente, que deve estar presente em concentração suficiente para a formação de enzimas, de forma que a precipitação muito acentuada do sulfeto pode provocar a inibição processo de metanogênese. Pois, à medida que o pH se reduz, tem-se o aumento da fração de ácido sulfídrico (H_2S) livre, agravando o risco de inibição. É possível reduzir o teor de H_2S por meio da sua precipitação com íons de ferro, formando sulfeto. O H_2S também pode reagir com outros metais pesados, ligando-se e precipitando sob a formação de íons sulfeto (S^{2-}) (LINDORFER et al., 2006).

2.4 PARÂMETROS OPERACIONAIS DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA

Um importante parâmetro operacional é a carga orgânica volumétrica (COV), que indica a massa em quilos (Kg) de matéria orgânica seca (MOS) devem ser carregados nos reatores por m^3 de volume de trabalho, por unidade de tempo. A carga orgânica volumétrica é expressa em $kg\ MOS.m^{-3}d^{-1}$.

A COV pode ser indicada para cada estágio (reator impermeável a gases, isolado e aquecido), para todo o sistema (total dos volumes de trabalho de todos os estágios) e incluindo ou não a recirculação de material (ROHSTOFFE, 2010).

Para que a comparação entre as COVs de diferentes tratamentos seja a mais representativa possível, esse parâmetro deve ser calculado preferencialmente para o sistema como um todo (considerando as misturas dos substratos avaliados), e para este estudo não levou em conta a recirculação de material, uma vez que o processo foi executado em regime de bateladas. A Equação 1 é usada para quantificar a Carga Orgânica Volumétrica.

$$COV = \frac{M \cdot C}{V_r \times 100} \quad [\text{kg MOS m}^{-3} \text{ d}^{-1}]$$

Eq. 1

Onde:

M = Quantidade introduzida de substrato por unidade de tempo [kg/d];

C = Concentração da matéria orgânica [% MOS];

V_R = volume do reator [m^3].

Outro parâmetro operacional, que também permite o dimensionamento dos reatores utilizados no processo de digestão é o tempo de retenção hidráulica (TRH). Este representa o tempo médio calculado que um substrato permanece no biodigestor até a sua saída. Para obtê-lo, divide-se o volume do reator (VR) pela quantidade de substrato introduzida diariamente (V) (ROHSTOFFE, 2010). A Equação 2 expressa o tempo de retenção hidráulica:

$$TRH = \frac{V_R}{V} \quad [\text{d}]$$

Eq. 2

Onde:

V_R = volume do reator [m^3];

V = Volume de Substrato introduzido [m^3/d].

Para este parâmetro, é importante observar que se o tempo de retenção for muito curto, os microrganismos têm pouco tempo para decompor o substrato, resultando assim em um rendimento biogás inferior ao valor esperado.

Quanto aos parâmetros que expressam o desempenho do processo de digestão anaeróbia, está a produtividade P (CH_4), o rendimento A (CH_4) e a taxa de degradação da matéria orgânica adicionada.

A produtividade é expressa pela produção de gás em relação ao volume do biodigestor. Ela é definida pelo cociente entre a produção diária de gás e o volume do reator, indicando, portanto, a eficiência do processo.

A produtividade pode se referir tanto à produção de biogás ($P(\text{Biogás})$) quanto à produção de metano P (CH_4), sendo expressa em $\text{Nm}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1})$ (ROHSTOFFE, 2010). A Equação 3 pode ser usada para calcular a produtividade de metano durante o processo:

$$P(\text{CH}_4) = \frac{V(\text{CH}_4)}{V_R} \quad \text{Nm}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1})$$

Eq. 3

Onde:

$V_{(\text{CH}_4)}$ = Produção de Metano [Nm^3/d];

V_R = Volume do Reator [m^3].

Já o rendimento expressa a produção de gás em relação à quantidade de substrato introduzida. Este rendimento também pode se referir tanto à produção de biogás ($A(\text{biogás})$) quanto à produção de biometano ($A(\text{CH}_4)$) (Equação 4). Ele é determinado pelo quociente entre o volume de gás produzido e a quantidade de matéria orgânica introduzida, sendo expressa em $\text{Nm}^3/\text{t}(\text{MOS})$ (ROHSTOFFE, 2010). O valor do rendimento reflete a eficiência da produção de biogás e metano, por parte do substrato escolhido.

$$A(\text{CH}_4) = \frac{V(\text{CH}_4)}{m \text{ MOS}} \quad \text{Nm}^3(\text{t}^{-1} \cdot \text{MOS})$$

Eq. 4

Onde:

$V_{(\text{CH}_4)}$ = Produção de Metano [Nm^3/d];

m = MOS Matéria Orgânica Seca Introduzida [t/d].

-CAPÍTULO III-

3. DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO

O estudo da produção de biogás em reatores em batelada, a partir de resíduos de uma indústria de alimentos foi um tema inovador, desenvolvido por meio desta pesquisa. Por conseguinte, foi necessário desenvolver a metodologia do processo, assim como pesquisar, adquirir e explorar condições experimentais adequadas ao mesmo. Este teve início com um arranjo experimental, em batelada, que ao longo do seu desenvolvimento foi sendo melhorado. Por este motivo, as experiências que foram realizadas por meio de procedimentos operacionais padrão, adaptados do manual do Equipamento de Avaliação de Produção de Biogás AMPTS II.

Neste capítulo descrevem-se as condições experimentais aplicadas aos processos de digestão, para avaliar o potencial de produção de biogás pelos os resíduos industriais alimentícios, suplementados com Glicerol, num conjunto de duas montagens experimentais. Indicam-se também, os métodos de monitoramento dos substratos e da produção de biogás utilizados nestes processos de digestão anaeróbia.

3.1 Materiais e Métodos

As amostras de lodo foram coletadas no flotador da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) de uma indústria de alimentos, seguindo os procedimentos padrão de coleta e amostragem da Diretriz Alemã VDI 4630. Derivado do processamento de alimentos, este foi proveniente do processamento de tomate (60%), milho e ervilha (38%) e gorduras (2%). Para inocular o processo utilizou-se bactérias anaeróbias (inóculo) que também foram coletadas na (ETE), específicas para o processo de tratamento, no reator de fluxo ascendente (UASB).

O glicerol bruto (subproduto da produção de biodiesel), utilizado como co-substrato, neste estudo foi adquirido junto a uma empresa de biodiesel em Goiás.

Os ensaios de caracterização físico-químicos utilizados para as biomassas residuárias e o inóculo foram: Teor de Matéria Seca (MS), Teor de Matéria Seca Orgânica (MSO), Teor de Matéria Seca Inorgânica (MSI), pH, fósforo total, nitrogênio total, nitrogênio Amoniacal, car-

bono orgânico; os micronutrientes: magnésio (Mg), ferro (Fe), manganês (Mn), selênio (Se), cobalto (Co) além dos metais pesados cobre (Cu), zinco (Zn) e níquel (Ni).

A fim de investigar a eficiência do glicerol em co-digestão com o lodo, visando incremento na produção de biogás, foram preparadas as misturas, através de um planejamento experimental, considerando diferentes percentuais de glicerol (1%, 2% e 4%) adicionados na massa de lodo e a realização do experimento em triplicata, com tempo de retenção hidráulica de 28 dias. Também foi testado o lodo sem adição de glicerol nas mesmas condições da mistura.

Para o cálculo das quantidades de substrato e inóculo de cada tratamento avaliado, foi utilizada uma equação que definiu a relação mássica do meio reacional. O inóculo e os tratamentos analisados foram pesados em uma proporção de 2:1, respectivamente, com base na MSO de cada um (VDI, 2006). Com o objetivo de comparar os resultados de produção de biogás, optou-se por adicionar a mesma quantidade de carga orgânica para os diferentes tratamentos, visto que, com a adição de glicerol, aumentava-se também a quantidade de matéria orgânica biodegradável. Assim, as quantidades adicionadas em cada reator foram balanceadas considerando razão de 2:1 e quantidade total de 400g, conforme Equações 5 e 6.

$$2 = \frac{m_{IS} \times VS_i}{m_{SS} \times VS_s} \quad \text{Eq. 5}$$

$$400 = m_{IS} + m_{SS} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde:

m_{IS} = Massa do inóculo líquido;

VS_i = Matéria Seca Orgânica (MSO) referente ao inóculo;

m_{SS} = Massa do substrato úmido;

VS_s = Matéria Seca Orgânica (MSO) referente ao substrato.

Já quantidade de inóculo necessária em cada reator foi calculada de acordo com a Equação 7.

$$m_{IS} = \frac{800 \times VS_s}{VS_i + 2 \times VS_s} \quad \text{Eq.7}$$

Assim, antes de se iniciar o experimento foram determinados os teores de matéria seca (MS) ou teor de sólidos (TS) e de Matéria Seca Orgânica (MSO) ou sólidos voláteis (SV) de cada um dos tratamentos e do inóculo, com base no Manual de Operação e Manutenção do Sistema de Testes de Potencial de Produção de Biogás a partir dos Substratos (AMPTS II), de 2014. As Equações 8 e 9 utilizadas representam esses cálculos.

$$MS = \frac{\text{massa seca} \times 100}{\text{massa fresca}} \quad \text{Eq. 8}$$

O resultado desta equação representa o teor de sólidos da amostra, onde a massa seca foi obtida através da secagem em estufa a 105°C, para retirada da umidade da amostra por evaporação. Já a Equação 9, representa o teor de sólidos orgânicos que foram carbonizados no forno mufla, a temperatura de 550°C.

$$MSO = \frac{\text{massa seca} - \text{massa inorgânica} \times 100}{\text{massa fresca}} \quad \text{Eq. 9}$$

3.2 Montagem de Experimento em Sistema AMPTS II

O processo de digestão anaeróbia foi realizado em batelada, e para tanto utilizou-se o equipamento AMPTS II, montado no laboratório de biogás do IFG-GO, em parceria com a UFG-GO, doado pela GIZ, através da Embaixada da Alemanha, por recursos do Projeto PROBIOGÁS, em 2014. Pela complexidade em se controlar o processo de digestão anaeróbia, considerando um sistema isotérmico e isobárico, optou-se pelo uso deste dispositivo analítico de medição automática de biometano, pelo qual avaliou-se também o perfil de degradação do substrato escolhido.

O sistema consiste de uma incubadora em banho-maria, com controle automático de temperatura, provido por 15 reatores iguais, de 650 mL de volume total, sendo de 400 mL o volume útil e 250 mL de headspace. O sistema é controlado por um software, que permite a visualização dos dados de volume acumulado de biometano e de vazão em tempo real, a partir da degradação dos substratos. Assim, os testes em triplicata podem ser realizados sob a mesma condição e com agitação programada.

O biogás produzido em cada reator passa por um sistema de purificação composto por solução alcalina, onde gases ácidos como CO_2 e H_2S reagem com a solução de hidróxido de sódio (NaOH) 3 M, deixando passar somente gás metano para a unidade de monitoramento de biometano (contador de bolhas).

A contagem do metano gerado ocorre com a passagem de gás (por mangueiras de TYGON) até o contador de bolhas, que contabiliza o gás através do equilíbrio mecânico de um peso calibrado de plástico, interligado ao sistema elétrico. Quando o gás chega ao mecanismo de contagem, o arraste de gás desequilibra o empuxo do peso calibrado, fazendo com que este se movimente, contabilizando a produção de biogás.

O sistema de reatores e de contagem de bolhas é monitorado *on-line* por computador através do software BioProcess Control, que permite definir as relações entre os substratos testados e monitorar a quantidade de gás produzido por meio da normalização do volume e da geração de arquivos numéricos e gráficos. Na Figura 3, tem-se a representação do equipamento utilizado nos testes de avaliação de potencial da produção de biogás, pelas biomassas residuais em estudo.

Figura 3- Sistema de Teste de Potencial Metanogênico, marca Bioprocess Control, Suécia, modelo AMPTS II, 2015.



Equipamento doado pela Agência de Cooperação Alemã GIZ. (Foto da própria Autora)

Os reatores foram operados em temperatura mesofílica (40°C) e em ambiente anaeróbico, através da aplicação de gás nitrogênio. O tempo de retenção hidráulica (TRH) do experimento foi de 28 dias, com carga orgânica de 23,48 g para todos os tratamentos avaliados. A

razão de inóculo/lodo de 2:1, com base na matéria seca orgânica, foi estabelecida a partir de experimento preliminar, sendo então selecionada para o balanço das quantidades a serem adicionadas nos reatores para os experimentos posteriores.

3.3 Cultivo do Inoculo

As bactérias anaeróbias coletadas na (ETE) da agroindústria, via reator UASB de circulação forçada, foram cultivadas no Laboratório de Biogás do IFG-GO, em um reator de fluxo contínuo confeccionado de material de polietileno, de capacidade de 30 L, e cor escura, com a finalidade de não permitir a incidência de luz, permanecendo em temperatura ambiente.

O cultivo proporcionou uma boa qualidade para o inoculo testado, uma vez que este foi alimentado com uma solução aquosa do próprio lodo (sem o incremento de glicerol), sendo então adaptado ao substrato utilizado nos experimentos. A carga orgânica volumétrica alimentada, diariamente, foi de 1,0 [Kg MSO. m⁻³], seguida de agitação lenta para homogeneização.

Durante todo o cultivo foram mensurados os valores de temperatura e pH, que mantiveram-se constantes em 28 °C e 6,7, respectivamente.

3.4 Ensaio de Caracterização

Antes de dar início ao experimento, fez-se necessário realizar os ensaios de caracterização para o lodo, o inoculo e para os diferentes tratamentos com glicerol. As análises dos parâmetros físico-químicos feitas no laboratório de biogás do IFG e no Laboratório de Solos da Escola de Agronomia da UFG tiveram o objetivo principal de definir a quantidade, em massa, a ser adicionada em cada um dos reatores.

Primeiramente buscou-se conhecer a fração biodegradável do substrato, através da determinação do seu teor de umidade (teor de matéria seca). Para isso, todas as amostras foram secas a 105° C em estufa, até que atingissem peso constante. A Figura 4, ilustra o equipamento utilizado para esta análise.

Para a determinação da fração de componentes orgânicos na matéria seca, foi feita a calcinação destas amostras secas, a 550° C, por 3 horas de duração. Assim, permitiram-se expulsar substâncias voláteis presentes, como ácidos voláteis a vapor. Esta determinação da concentração feita, foi um fator determinante para a confiabilidade do balanço de massas. Nas Figuras 4 e 5 estão ilustrados a mufla (equipamento utilizado na calcinação das amostras) e as amostras no cadinho, após o processo de calcinação, respectivamente.

Figura 4: Estufa utilizada para Análise de Umidade, Modelo MA 032/1, 2015.



(Foto da própria autora).

Figura 5: Mufla utilizada para análise de Matéria Seca Orgânica (MSO), Modelo EDGCON 3P 1800, 2015



(Foto da autora)

Figura 6: Amostras nos cadinhos, após Processo de Calcinação em Mufla.



(Foto da autora)

Nos substratos avaliados também foram feitas análises de micronutrientes e macronutrientes. Os micronutrientes são minerais que ocorrem em concentrações muito baixas, depen-

dendo do substrato. Porém são metais pesados que em doses muito elevadas, podem inibir a produção de biogás. Assim, a proporção adequada entre macro e micronutrientes é um pré-requisito para a estabilidade do processo de digestão, afim de se produzir biogás.

Dessa forma, após o período de vinte e oito dias de incubação, o processo de digestão anaeróbia foi avaliado em cada um dos reatores por meio da medição dos seguintes parâmetros nos digestados (subproduto da digestão): Teor de matéria seca (MS), Teor de matéria seca orgânica (MSO), Teor de matéria seca inorgânica (MSI), pH, Concentração de ácidos orgânicos voláteis (AOV) e Volume de biogás produzido.

As análises para determinação dos sólidos totais (ST), da fração de sólido volátil total (SVT), dos resíduos inorgânicos e do pH foram feitas com base nas metodologias do Standard Methods For The Examination The Water and Wastewater, (APHA), 2005. O ensaio para obtenção de AOV foi feito por meio da titulação de 20 mL, da amostra com ácido sulfúrico, concentração de 0,05 mol.L⁻¹, até atingir as três faixas de pH 5,0; 4,3 e 4,0. Posteriormente, o valor de AOV total foi calculado em mg.L⁻¹ através da Equação 10, de acordo com DROSG (2013).

$$\text{AOV} = \frac{[131,340 * (V_{\text{pH}4.0} - V_{\text{pH}5.0}) * N_{\text{H}_2\text{SO}_4}] - [3,08 * V_{\text{pH}4.3} * N_{\text{H}_2\text{SO}_4}]}{V_{\text{amostra}} * 1,000} - 10,9$$

Eq. 10

Onde:

V_{pH 4.0}: Volume em (mL) de ácido adicionado até pH=4,0;

V_{pH 4.3}: Volume em (mL) de ácido adicionado até pH= 4,3;

V_{pH 5.0}: Volume em (mL) de ácido adicionado até pH= 5,0;

V_{amostra}: Volume da amostra a ser titulada;

M_{H₂SO₄}: Molaridade do ácido sulfúrico usado (0,2 mol.L⁻¹)

A quantidade de biogás produzido em cada um dos tratamentos em estudo foi processada pelo software do Sistema AMPTS II, por meio de dados de volume acumulado de biometano em cada reator, sendo que, estes dados foram usados para a elaboração de gráficos que possibilitaram a comparação do potencial de geração de metano, pelos tratamentos sem e com incremento de glicerol. Desta forma, o volume de metano gerado em cada reator foi calculado com base na quantidade em gramas de MSO adicionada. A Equação 11, utilizada para

esta determinação, seguiu as normas do Manual do AMPTS-II, Apêndice A- BMP TEST USING AMPTS II- Descrição do Método, (2014):

$$BMP = \frac{VS - VB(m IS - m IB)}{m VS, SS} \quad [\text{Nml/ g VS}]$$

Eq. 11

Onde:

BMP: Volume normalizado de metano produzido por grama de VS do substrato adicionado;

VS: Volume acumulado de metano produzido a partir do reator com a amostra;

VB: Valor médio do volume acumulado de metano produzido pela triplicata de brancos (reatores com inóculo);

mIS: Quantidade total de inóculo no reator da amostra;

mIB: Quantidade total de inóculo no reator do branco;

m VS,SS: Quantidade de MSO do substrato adicionada no reator.

As análises de caracterização para os tratamentos avaliados e para o inoculo foram realizadas nos laboratórios de biogás, do IFG e da UFG, seguindo as Metodologias do Standard Methods e do Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos, da Instrução Normativa (IN) n° 28, de 27 de julho de 2007.

Os contaminantes inorgânicos analisados foram: Chumbo (Pb), Cromo (Cr) e Níquel (Ni). O micronutrientes determinados foram o Zinco (Zn), Ferro (Fe), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Selênio (Se), Manganês (Mn) e Cobalto (Co). Também foram determinadas as concentrações dos macronutrientes: Carbono (C), Fósforo (F) e Nitrogênio (N).

Para realizar as análises foi executado o processo da extração com ácido clorídrico (HCl) concentrado, das amostras de lodo (controle), do inóculo (branco) e dos tratamentos com adição de Glicerol. Para a extração foi realizada a pesagem de 1,000 g de cada uma das amostras analisadas. Posteriormente, estas foram transferidas para erlenmeyers de 125 mL, onde foi adicionado 10 mL de (HCl) concentrado, por meio de uma pipeta volumétrica. Essas amostras foram levadas para uma chapa aquecedora para que o volume fosse reduzido ao máximo, ficando bem próximo de secar o extrato. Depois, as amostras foram retiradas da chapa e resfriadas.

Em seguida, preparou-se uma solução, utilizando-se de uma proveta graduada de volume de 25,0 mL, que foi preenchida com 20,0 mL de água destilada e 5,0 mL de ácido clorídrico concentrado, sendo essa mistura transferida para o extrato. Em seguida a mistura foi aquecida por 10 minutos, a uma temperatura de 200 °C e, logo após resfriada até temperatura ambiente. Depois do resfriamento, a solução foi filtrada com auxílio de um funil de vidro e papel de filtro qualitativo de 3 micras de porosidade. O filtrado foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL. O filtrado retido foi lavado com água destilada e em seguida, o balão foi completado com água destilada, até atingir o menisco. Os elementos foram quantificados utilizando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (EAA).

A Figura 7 mostra o espectrofotômetro de absorção atômica utilizado na quantificação dos elementos. Para cada tipo de elemento utilizado foi colocado uma lâmpada de cátodo oco específico do elemento em análise.

Figura 7: Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Chama (EAA), Modelo Spectr AA 50-B, 2016.



(Foto da Autora).

Para análise de fósforo, as amostras foram extraídas conforme procedimento de extração com os oxidantes (HNO_3 e HClO_4). A extração iniciou-se com ataque químico fortemente ácido e a quente, com a função de extrair todo o seu conteúdo de fósforo, transformando-os em H_2PO_4^- (Fosfato diácido). Este, em presença do oxianion molibdênio (MoO_4^{2-}), em meio redutor (estanho metálico), originou um complexo azul, cuja a intensidade foi proporcional à quantidade de fósforo. As leituras do elemento Fósforo nos padrões e nas amostras foram realizadas em um Espectrofotômetro UV/Vis, Modelo (Perkinelmer Coleman 295), 2015, de acordo com método validado pelo Laboratório de Solos, da faculdade de Agronomia, UFG.

Figura 8: Espectrofotômetro Modelo Perkin Elmer Coleman 295, 2016.



(Foto da Autora).

A análise do elemento carbono nos tratamentos avaliados ocorreu com a extração das mesmas conforme o procedimento específico para este macro-nutriente, onde foi realizada a oxidação das amostras (matéria orgânica) pelo ácido crômico e ácido sulfúrico. O carbono foi oxidado a CO_2 e o cromo teve o seu número de oxidação reduzido de +6 para +3, adquirindo uma cor esverdeada a qual pode ser medida por Colorimetria. Os resultados em concentração de carbono foram obtidos através de uma tabela, preparada com o auxílio de uma curva de calibração, sendo que esta tabela foi efetuada utilizando-se amostras de solo, com teor de matéria orgânica conhecidos, por meio de padrões da EMBRAPA. As leituras do elemento Carbono nos padrões e nas amostras foram realizadas em um Espectrofotômetro, Modelo Perkinelmer Coleman 295, seguindo metodologia do Laboratório de Solos, da faculdade de Agronomia da UFG.

Para a análise do macronutriente nitrogênio, foi utilizado a técnica de extração do teor de nitrogênio ácido e, a quente, com ácido sulfúrico. Para tanto, preparou-se a mistura digestora com agentes catalisadores e sais, que tiveram a finalidade de elevar o ponto de ebulição do ácido sulfúrico e junto com o ácido, oxidarem a matéria orgânica, transformando o nitrogênio na forma de Sulfato de Amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. A determinação do Nitrogênio foi feita em um destilador que transformou o Nitrogênio Amoniacal em Amônia, a qual foi fixada pelo ácido Bórico e posteriormente, titulada com ácido Sulfúrico, até o ponto de viragem da rea-

ção, que evidenciou a nova formação do Nitrogênio amoniacal, em presença de indicadores ácidos-bases. Titulou-se a amônia com ácido sulfúrico a 0,02 M até que a amostra virou a cor de azul-esverdeado para róseo. Em seguida, fez-se a leitura anotando o volume de ácido sulfúrico gasto, multiplicando-se o resultado por 0,28, obtendo-se dessa forma, a porcentagem de Nitrogênio contida nas amostras. Para tanto, utilizou-se o método validado pelo Laboratório de Solos, da UFG. As titulações do elemento Nitrogênio, nas amostras foram realizadas em uma unidade de Destilação Kjeldahl, conforme Figura 9.

Figura 9: Unidade de Destilação Kjeldahl - Modelo UDK 129 - F30200120, 2015.



(Foto da Autora).

3.5 METODOLOGIA DA ANÁLISE ESTATÍSTICA

A partir dos dados coletados nos experimentos, foi construído um banco de dados que foi analisado pelo programa SPSS (Statistical Package for the Social Science), versão 22.0 e pelo aplicativo Microsoft Excel 2007.

Para caracterização das amostras e análise descritiva do comportamento das variáveis de produção diária e acumulada de gás, os dados foram sintetizados por meio do cálculo de estatísticas descritivas (média, mediana, mínimo, máximo, desvio padrão, coeficiente de variação), além dos gráficos descritivos.

-CAPÍTULO IV-

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados alcançados ao longo de 90 dias de experimentação, assim como, a caracterização dos substratos antes e após experimentos. A avaliação dos dados obtidos foi correlacionada com resultados encontrados por outros autores, sendo os mesmos apresentados na forma de Tabelas, Gráficos e textos.

Buscou-se evidenciar a eficiência da adição do Glicerol residual, em co-digestão com o lodo da indústria alimentícia, nos percentuais de 1%, 2% e 4%, empregando processo de Digestão Anaeróbia na produção de Biogás.

4.1 Resultado das Análises Físico-Químicas nas Biomassas e no Inóculo

As Tabelas 2 e 3 mostram os parâmetros físico-químicos do inóculo e das misturas para os diferentes tratamentos com glicerol, avaliados neste estudo.

Tabela 2: Caracterização do Lodo e Inóculo utilizados

Parâmetros	Lodo	Inóculo
MS (%)	12,69	8,14
MSO (%)	6,84	7,15
pH	4,50	6,80
Nitrogênio Total (g. Kg ⁻¹)	40,80	0,616
Nitrogênio Amoniacal (%)	0,50	< L.Q
Carbono Orgânico (%)	37,00	0,70
Fósforo Total (g. Kg ⁻¹)	4,80	2,45
Ferro (mg. Kg ⁻¹)	7.300,00	0,13
Cobre Total (mg.Kg ⁻¹)	44,00	< L.Q
Zinco (mg.g ⁻¹)	0,11	0,53
Magnésio (g. Kg ⁻¹)	0,6	< L.Q
Manganês Total (mg.Kg ⁻¹)	127,00	< L.Q
Cobalto (mg.Kg ⁻¹)	1,00	< L.Q
Níquel Total (mg.Kg ⁻¹)	1,20	< L.Q
Selênio Total (mg.Kg ⁻¹)	< L.Q	< L.Q
Cromo Total (mg.Kg ⁻¹)	0,80	< L.Q

Legenda: L.Q: Limite de Quantificação Analítica

Notas:

1 A amostras foram analisadas de acordo com as metodologias determinadas pelo Instituto Adolf Lutz, Métodos de Análises Físico-Químicas para Alimentos, edição IV.

2 Os limites são estabelecidos pela Norma ABNT NBR 10004:2004- Classificação de Resíduos Sólidos da Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2º ed. De 31 de maio de 2004.

3 Os ensaios de absorção atômica seguiram os requisitos da Norma ISO/ IEC 17025:2005.

Tabela 3: Caracterização dos substratos testados, considerando os percentuais de Glicerol adicionados no Lodo

Parâmetros	Subst. 1 (1 % (m/m) [Gl.])	Subst. 2 (2 % (m/m) [Gl.])	Subst. 3 (4 % (m/m) [Gl.])
MS (%)	13,41	13,88	15,20
MSO (%)	8,69	9,58	10,77
Nitrogênio Total (g. Kg ⁻¹)	42,00	43,40	45,0
Nitrogênio Amoniacal (%)	0,80	0,85	1,00
Carbono Orgânico (%)	38,00	40,00	45,00
Fósforo Total (g. Kg ⁻¹)	4,90	5,40	6,50
Ferro (mg. Kg ⁻¹)	7.400,00	6.600,00	5.440,00
Cobre Total (mg.Kg ⁻¹)	45,00	41,00	37,00
Zinco (mg.g ⁻¹)	0, 13	0,15	0,20
Magnésio (g. Kg ⁻¹)	0,70	0,50	0,42
Manganês Total (mg.Kg ⁻¹)	128,00	113,00	106,00
Cobalto (mg.Kg ⁻¹)	1,50	1,40	1,25
Níquel Total (mg.Kg ⁻¹)	1,40	1,00	0,80
Selênio Total (mg.Kg ⁻¹)	< L.Q	< L.Q	< L.Q
Cromo Total (mg.Kg ⁻¹)	0,80	0,90	0,95

Legenda: L.Q: Limite de Quantificação Analítica

Notas:

1 A amostras foram analisadas de acordo com as metodologias determinadas pelo Instituto Adolf Lutz, Métodos de Análises Físico-Químicas para Alimentos, edição IV.

2 Os limites são estabelecidos pela Norma ABNT NBR 10004:2004- Classificação de Resíduos Sólidos da Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2º ed. De 31 de maio de 2004.

3 Os ensaios de absorção atômica seguiram os requisitos da Norma ISO/ IEC 17025:2005.

Os teores de Matéria Seca (MS) referem-se ao sólido total presente nos substratos, quer seja de origem orgânica ou inorgânica, e é um indicador da massa total a ser tratada. (LEITE; POVINELLI, 1999). Analisando-se os dados das Tabelas 2 e 3, observou-se que ao adicionar as porcentagens de 1%, 2% e 4% de Glicerol no Lodo, os valores de MS se tornam maiores, conforme objetivo deste estudo, em função do incremento da carga de matéria orgânica biodegradável. O mesmo pode ser observado para os resultados de MSO, que representam os sólidos orgânicos presentes nos substratos. Estes resultados, expressos em % (m/m), foram obtidos a partir da média de 3 determinações por amostra.

Outros parâmetros considerados fundamentais para a estabilidade do processo de digestão anaeróbia são a proporção de macronutrientes. Para que o processo transcorra adequadamente, a relação C/N deve estar na faixa de 10 a 30 (ROHSTOFFE, 2010). Pelos resultados expressados na Tabela 3, observou-se que, para os três substratos avaliados a razão C/N está com os resultados acima (**47.5 %**, **47.1%** e **45%**) dos valores relatados pela literatura, uma vez que, os valores percentuais de carbono, dos tratamentos foram respectivamente, 38,0%;

40,0% e 45,0% e os valores percentuais para o elemento nitrogênio para os mesmos tratamentos foram estimados em 0,80; 0,85 e 1,00; respectivamente.

Os compostos de fósforo também desempenham um papel importante no processo de degradação pela formação de ATP (Adenosina trifosfato) e da NADP (Nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato), responsáveis pelo transporte de energia. A proporção deste macronutriente, assim como a de carbono e nitrogênio, deve apresentar uma oferta adequada para as arqueas metanogênicas, em torno de 600:15:5, considerando a relação C:N:P (WEILAND, 2003). Analisando-se os dados das Tabelas 2 e 3, notou-se que a adição do glicerol nos substratos avaliados aumentou a quantidade de fósforo, proporcionalmente, sendo essa observação justificada pela presença de fósforo na composição do glicerol. Os valores encontrados para o fósforo, nos substratos 1, 2 e 3, mostrados na Tabela 3, estão bem próximos ao descrito por Weiland (2003). Quanto à análise de fósforo, os valores encontrados: 4,90; 5,40 e 6,50 estão em concordância com o relatado por Weiland (2003).

Com relação aos micronutrientes, analisou-se as quantidades presentes de magnésio (Mg) (**0,70 (g/ Kg⁻¹); 0,50 (g/ Kg⁻¹) e 0,42 (g/ Kg⁻¹)**, para os respectivos tratamentos, de ferro (Fe) (**7.400,00 (mg/ Kg⁻¹); 6.600,00 (mg/ Kg⁻¹) e 5.440,00 (mg/ Kg⁻¹)**) e de manganês total (Mn) (**128,00 (mg/ Kg⁻¹); 113,00 (mg/ Kg⁻¹) e 106,00 (mg/ Kg⁻¹)**) em cada um dos substratos em estudo. Os resultados apresentados na Tabela 3, estão dentro da faixa de variação dos micronutrientes encontrados na literatura, conforme Tabela 4 (BISCHOFFSBERGER et al., 2005).

Tabela 4: Concentrações adequadas de Micronutrientes conforme diferentes fontes bibliográficas.

Micro-Nutriente	CONCENTRAÇÃO (mg/kg)			
	SEYFRIED, (1991)	VDI (4630)	BISCHOFF, (2009)	BISCHOFF, (2009)
Co	50	5000	600	120
Ni	252,5	5000	6	15
Se	80	140	8	18
Mo	50	102,5	500	150
Mn	N.E	25000	25000	N.E
Fe	10000	5000	10000	N.E

*Concentração ideal recomendada em Usinas de Biogás.

Os metais pesados são danosos ao processo de digestão, porém a capacidade adaptativa dos microrganismos é alta e, portanto não se podem considerar os limites como absolutos em qualquer situação (ROHSTOFFE, 2010). De acordo com Weiland (2003), os valores para

o cobre (Cu) e zinco (Zn) não podem ultrapassar as concentrações de 50 mg.kg⁻¹ e 150 mg.kg⁻¹, respectivamente. Analisando-se os dados da Tabela 3 e os relatados pela literatura, na Tabela 4, observou-se que os resultados expressados são inferiores aos limites descritos pelos autores.

A caracterização do glicerol utilizado foi fornecida pela indústria de biodiesel e pode ser visualizada na Tabela 5.

Tabela 5: Laudo Analítico do Glicerol fornecido pela Indústria de Biodiesel

Análises	Resultados
Glicerol Total (%)	78,70
Umidade (%)	11,01
Acidez (%)	0,05
Fósforo (mg.kg ⁻¹)	37,00
pH	5,50

A co-digestão do glicerol bruto em biodigestores para a produção de biogás é uma alternativa para a recuperação de resíduos orgânicos, visto que o Glicerol é fonte de carbono e nutrientes para o solo, após a digestão anaeróbica. A sua incorporação em substratos com alto teor de nitrogênio, conforme proposto por este estudo, torna possível o aproveitamento dos resíduos orgânicos industriais, advindos do processamento de alimentos.

A adição dos percentuais de glicerol bruto, nas concentrações de 1%, 2% e 4% no Lodo, em % (m/m), foram feitas com base no glicerol bruto total, ou seja, com base em sua (MSO) total, segundo resultado expressado na Tabela 4.

4.2 VARIAÇÕES DE PH E AOV DURANTE O PROCESSO DE DA

A avaliação destes parâmetros foi considerada muito importante neste estudo, pois foi capaz de demonstrar a estabilidade final do sistema, após período de retenção hidráulica de 28 dias, para cada experimento feito.

Os resultados de pH do digestado final para todos os tratamentos avaliados mantiveram-se dentro da faixa de (6,8 - 7,7), considerado normal para o processo de digestão anaeróbica, visando produção de biogás.

Os resultados da análise de ácidos orgânicos voláteis estão apresentados na Tabela 6, e correspondem à média das triplicatas de cada amostra de digestado avaliada.

Tabela 6: Concentrações de AOV totais dos digestados após 28 dias de TRH.

Parâmetro	Controle	Subst. 1 (1 %(m/m) [Gl.])	Subst. 2 (2 %(m/m) [Gl.])	Subst. 3 (4 % (m/m) [Gl.]
AOV (mg.L ⁻¹)	337,15	475,70	577,50	1631,00

Observando os resultados obtidos é notável que a adição do glicerol da indústria de biodiesel resulta na elevação da concentração total de ácidos orgânicos voláteis, pois o glicerol é convertido a ácido propiônico, através da digestão anaeróbica. Esta observação está de acordo com os resultados relatados na literatura (YAZDANI; GONZALEZ, 2007). Dessa forma, no substrato 3, em que foram adicionados (4%) de glicerol no lodo, houve tendência clara de sobrecarga orgânica, por meio do aumento dos níveis de AOV totais, durante o período de digestão.

Esta observação pode ser explicada pelo fato de que um incremento orgânico promove diferenças cinéticas entre os microrganismos acidogênicos, acetogênicos e metanogênicos, causando um desequilíbrio entre a produção e o consumo de produtos intermediários, podendo gerar um acúmulo de dióxido de carbono, hidrogênio e acetato e, dependendo da intensidade da sobrecarga orgânica, resulta no acúmulo de AOV.

Para os demais percentuais, mesmo com o incremento de glicerol, os AOV totais se mantiveram em níveis baixos, comprovando condições mais estáveis de operação para estes digestores.

4.3 Produção de Biogás

A produção de metano ou BMP foi definida neste estudo como o volume de metano produzido pela quantidade de MSO das misturas de substratos adicionadas em cada reator. Assim, a produção foi calculada por meio dos dados de volume acumulado que foram gerados pelo contador de bolhas e processados pelo software do sistema AMPTS II. Utilizou-se para o cálculo o resultado das médias das triplicatas.

Para a avaliação do potencial de geração de metano dos tratamentos em estudo, foram feitos dois experimentos, executados em triplicata de reatores. Para o experimento preliminar, avaliou-se o potencial de geração de metano pelo controle e pelo tratamento com 1% [Gl.]. Para tanto, os reatores foram montados com as seguintes composições: i) controle (lodo + inóculo); ii) substrato 1 (lodo + 1% [Gl.] + inóculo); iii) controle positivo (celulose microcristalina + inóculo) e iv) branco (inóculo). Os resultados de BMP obtidos estão apresentados

na Tabela 7, e os de produção acumulada de metano, ilustrados no Gráfico apresentado na Figura 10.

Tabela 7: Resultados de BMP para o Experimento Preliminar em Sistema AMPTS II

Parâmetro	Controle (0% (m/m) [Gl.])	Subst.1 (1% (m/m) [Gl.])
BMP (NmL/g VS)	744,0	422,3

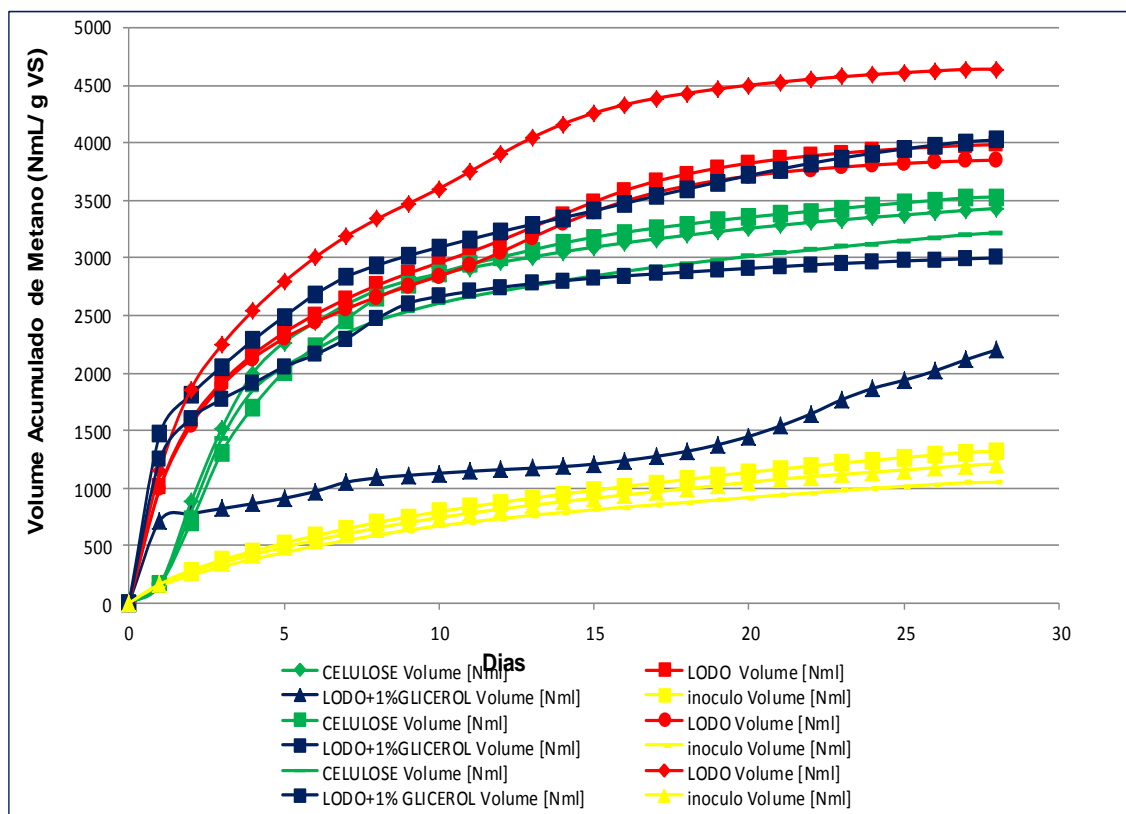


Figura 10: Produção acumulada de metano do experimento preliminar em Sistema AMPTS II pelas amostras, em triplicata, do controle (lodo), do tratamento com (1% (m/m) [Gl.]), do inóculo (branco) e da celulose micro cristalina (controle positivo).

No segundo experimento foi testado o potencial de geração de metano pelos demais tratamentos com glicerol, 2% (m/m) e 4% (m/m), em comparação com o controle. As composições dos reatores foram: i) controle (lodo + inóculo); ii) substrato 2 (lodo + 2% [Gl.] + inóculo); iii) substrato 3 (lodo + 4% [Gl.] + inóculo); iv) controle positivo (celulose microcristalina + inóculo) e v) branco (inóculo). Os resultados de BMP obtidos estão apresentados na Tabela 8, e os da produção acumulada de metano na Figura 11.

Tabela 8: Resultados de BMP para o Segundo Experimento em Sistema AMPTS II

Parâmetro	Controle	Subst.2 (2% (m/m) [Gl.])	Subst.3 (4% (m/m) [Gl.])
BMP (NmL/gVS)	183,3	284,4	0

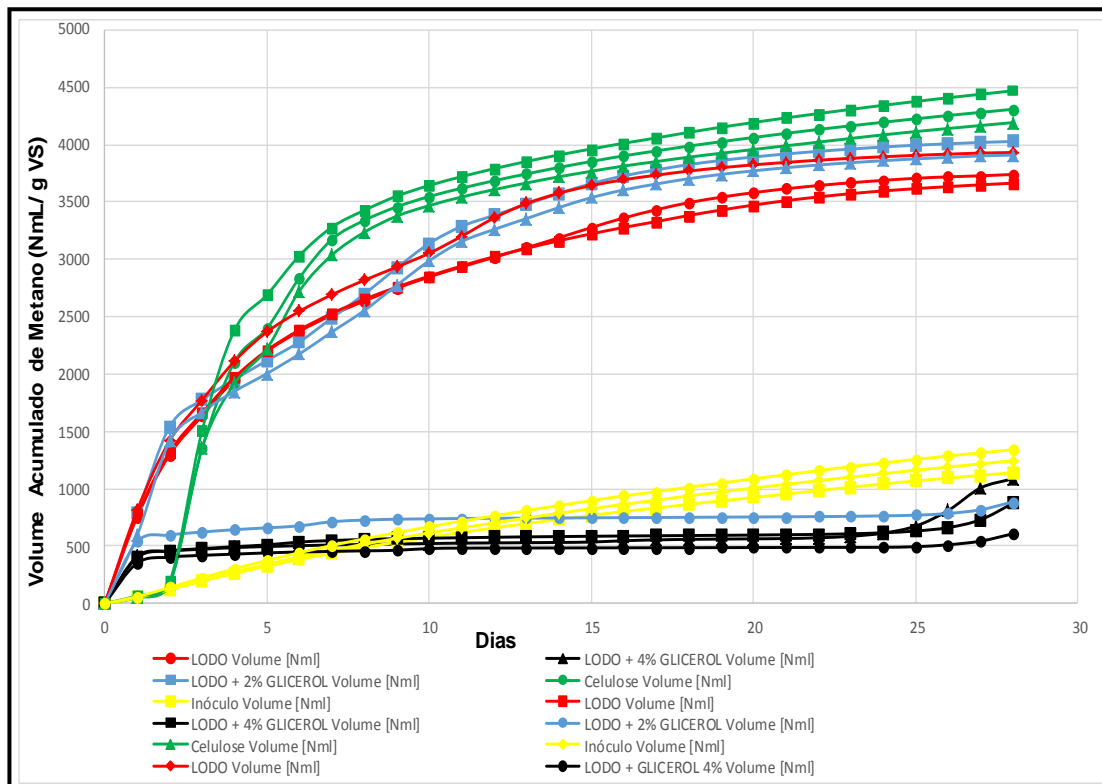


Figura 11: Produção acumulada de metano do segundo experimento em Sistema AMPTS II, pelas amostras, em triplicata, do Controle (lodo), dos Tratamentos com 2% (m/m) [Gl.] e 4% (m/m) [Gl.], do Inóculo (branco) e da Celulose microcristalina (controle positivo).

A duração dos experimentos estendeu-se por todo o tempo em que houve produção de biogás, o que equivaleu a um TRH de 28 dias. Nos dois experimentos em batelada, as triplicatas de reatores com branco (inóculo) foi utilizada no intuito de compensar a quantidade de biogás produzida por ele.

Como controle positivo nestes experimentos, foi usada a celulose microcristalina, substrato padrão 100% biodegradável, adicionada para testar a capacidade de degradação por parte do inóculo cultivado.

Os resultados do experimento preliminar e do segundo experimento confirmam o objetivo deste estudo quanto ao potencial de geração de biogás pelo lodo, biomassa residuária do

flotador da ETE escolhida como substrato, e do incremento desta produção pela suplementação com glicerol.

O experimento preliminar apresentou intercorrências no resultado do volume de metano gerado pelas triplicatas com adição de (1%) de glicerol, tendenciando desta forma, a uma produção maior de metano pelo controle (tratamento sem a adição de glicerol). Essa divergência apresentada (Figura 11) pode ser justificada por falhas no preparo destas amostras, referentes à agitação e incorporação do Glicerol na mistura, antes que esta fosse adicionada nos reatores.

Em relação ao segundo experimento, nota-se que os resultados foram mais precisos e confiáveis pela maior proximidade das triplicatas apresentadas na Figura 11. O resultado evidenciou também, a estabilidade do processo de digestão para os reatores com o Controle (sem adição de glicerol) e para o Tratamento com (2%) de glicerol, nos quais houve produção considerável de metano. Entretanto, houve uma disparidade em relação ao resultado de produção de metano por uma das triplicatas com adição de (2%) de glicerol, que também pode ser justificada por uma homogeneidade irregular da mistura. Contudo, a produção de metano do tratamento com 2% m/m [Gl.] foi 35,6% maior que a originada pelo Controle.

Quanto ao tratamento com a adição 4% Gl. m/m no lodo, este gerou sobrecarga de matéria orgânica nos reatores, fato que comprova a inibição da conversão em metano. A adição de 4% em MSO da massa de lodo aumentou a carga orgânica do meio reacional, e este respondeu com um aumento imediato na produção de metano nos primeiros dias do experimento, ocorrendo em seguida uma diminuição repentina que se manteve até o final do TRH, conforme ilustrado na Figura 11.

Wohlgemuth (2009), testou a Glicerina pura de 0 a 4% (v/v) em dejetos suínos e concluiu que a adição de 2% (v/v) obteve maior produção de biogás e metano, e que a adição de 4% de Glicerina resultou em sobrecarga de DQO e colapso no digestor. Para a situação dos experimentos realizados no presente estudo encontrou-se resultados compatíveis, mesmo considerando características diferentes para os substratos testados. Assim, o resultado para o cálculo de BMP destes digestores foi negativo, pois o volume acumulado de metano pelo inóculo foi maior do que o produzido pelo tratamento com 4% de glicerol. Portanto, considerou-se este valor como nulo.

4.4 Degradação da Matéria Orgânica

Um importante parâmetro para se avaliar a eficiência do processo de digestão anaeróbia está na medição da sua taxa de degradação da matéria orgânica inicial, ou seja, da quantidade de matéria orgânica que foi convertida em biogás pelo processo. O cálculo dos valores de matéria seca (MS), matéria seca orgânica (MSO) e matéria seca inorgânica (MSI) foram realizados na amostra inicial de lodo, em cada um dos tratamentos avaliados com glicerol, no inóculo, e ao final do experimento em todos digestados (produto final da digestão anaeróbia).

Desta forma, os valores encontrados ao final do processo puderam ser comparados com os teores de MSO presentes nos reatores no início do experimento em batelada. A carga orgânica total adicionada nos reatores foi de 23,48 g para todas as misturas avaliadas, considerando o teor de MSO de cada substrato e a quantidade em massa pesada de cada um. Os resultados dos teores de MSO mensurados nos digestados e nos tratamentos iniciais são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Resultados de MSO dos Substratos iniciais e Digestados ao final do experimento.

Teor de Matéria Seca Orgânica		
Concentração de Glicerol % (m/m)	Afluente (%)	Digestado (%)
0	6,84	3,55
1	8,69	3,58
2	9,58	3,61
4	10,77	4,01

Assim, após o processo de digestão anaeróbica foi verificado uma redução nos teores de MSO, resultado já esperado, pela quantidade que foi degradada durante o TRH. A carga orgânica final passou, então, a ser de 14,2g para o controle, 14,32 g para o tratamento com adição de 1% (m/m) [Gl.] no lodo, 14,44g para o substrato com incremento de 2% (m/m) [Gl.] e 16,04 g para o tratamento com 4% (v/v) [Gl.]. Os percentuais de degradação da matéria orgânica nos reatores estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 10: Degradação da Matéria Seca Orgânica nos Substratos após Processo de Digestão

Degradação da Matéria Seca Orgânica	
Tratamentos	Redução (%)
Controle	39,5
Subst.1 (1% (m/m) [Gl.]	39,0
Subst. 2 (2% (m/m) [Gl.]	38,5
Subst. 3 (4% (m/m) [Gl.]	31,7

Os valores encontrados a partir dos experimentos em batelada estão dentro dos valores citados pela literatura, com ressalva para o tratamento com a adição 4% (m/m) [Gl.] no lodo, que apresentou uma remoção de matéria orgânica inferior aos outros avaliados, devido ao alto conteúdo orgânico, representado pela maior quantidade em massa de Glicerol Bruto adicionada neste tratamento.

Para o Substrato 3, embora a matéria orgânica tenha sido reduzida em 31,7%, observou-se que houve um acúmulo de ácidos orgânicos, ultrapassando 500 mg. L^{-1} , limite de concentração relatado por alguns autores (MARCHAIM, 1992; SOUZA, 1984). A quantidade liberada dentro dos reatores foi bem superior à quantidade que bactérias acetogênicas e metanogênicas conseguiam metabolizar, inibindo assim, o processo de geração de metano.

Quanto as taxas de redução da matéria orgânica pelos demais tratamentos, pode-se concluir que as percentagens de remoção foram bem próximas às que os autores mencionaram em seus estudos (ALMEIDA, 2014; TEIXEIRA et.al, 1985).

4.5 Análise Estatística do Experimento Preliminar

O gráfico exibido na Figura 12 traz a distribuição da Produção acumulada de Gás Metano do Experimento preliminar em Sistema AMPTS II pelas amostras em triplicatas dos quatro tratamentos: celulose micro cristalina (controle positivo), lodo (controle), lodo com 1% (m/m) de glicerol e do inóculo (branco). Os resultados do gráfico mostram que as triplicatas de reatores com o inóculo, destacaram-se como as de menor produção de gás metano, uma vez que as amostras em branco deveriam gerar apenas a quantidade de metano proveniente ao consórcio bacteriano, sem a adição de substrato.

Observa-se também, que houve um comportamento de produção de gás bem distinto de uma das triplicatas do controle e do lodo com 1% (m/m) de Glicerol, em relação às outras duas. Este comportamento destoante de uma das triplicatas, de cada tratamento avaliado, pode ter ocorrido devido a falhas no preparo destas amostras, referentes à agitação e incorporação do Glicerol na mistura, antes que estas fossem adicionadas nos reatores.

Para um mesmo tratamento, uma unidade da triplicata com produção destoante das demais aumenta a variabilidade intra-tratamento. Uma vez que variabilidade alta no processo contamina as estatísticas de análise com vieses, comprometendo a confiabilidade dos resultados, buscou-se reduzir a variabilidade intra-tratamento desconsiderando a triplicata que resultou na curva de produção mais destoante das demais em cada tratamento avaliado.

Sendo assim, foram consideradas duplicatas de cada tratamento examinado, garantindo mais homogeneidade intra-tratamento, e cujas curvas de eficiência na produção acumulada dos 28 dias podem ser vistas na Figura 13.

A Figura 13 mostra curvas de produção de gás metano, ao se comparar separadamente cada tratamento avaliado, mais homogêneas do que se fosse considerado as experimentações em triplicatas. A maior discrepância intra-tratamento entre as produções em duplicatas é vista na produção do Substrato 1 (Lodo com 1% (m/m) [Gl.]). Nas demais, as duplicatas de um mesmo tratamento apresentaram produções de gás Metano similares, com menor variabilidade.

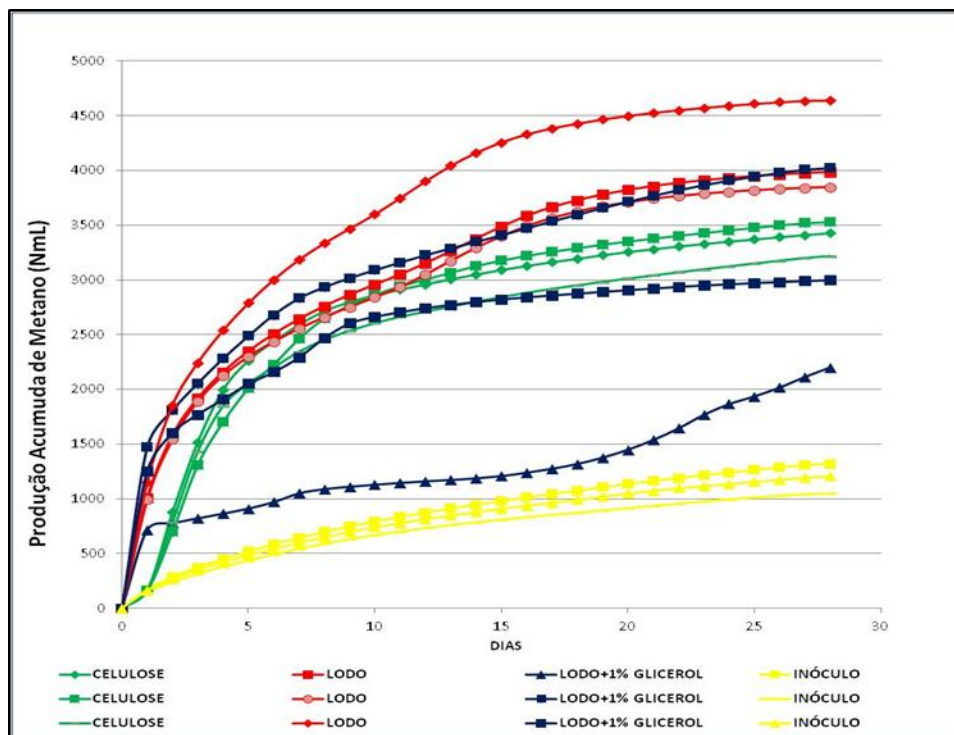


Figura 12: Produção acumulada de Metano do Experimento Preliminar em Sistema AMPTS II pelas amostras, em triplicata, do Lodo (Controle), do Tratamento com (1% (m/m) [Gl.]), do Inoculo (Branco) e da Celulose Micro cristalina (Controle positivo).

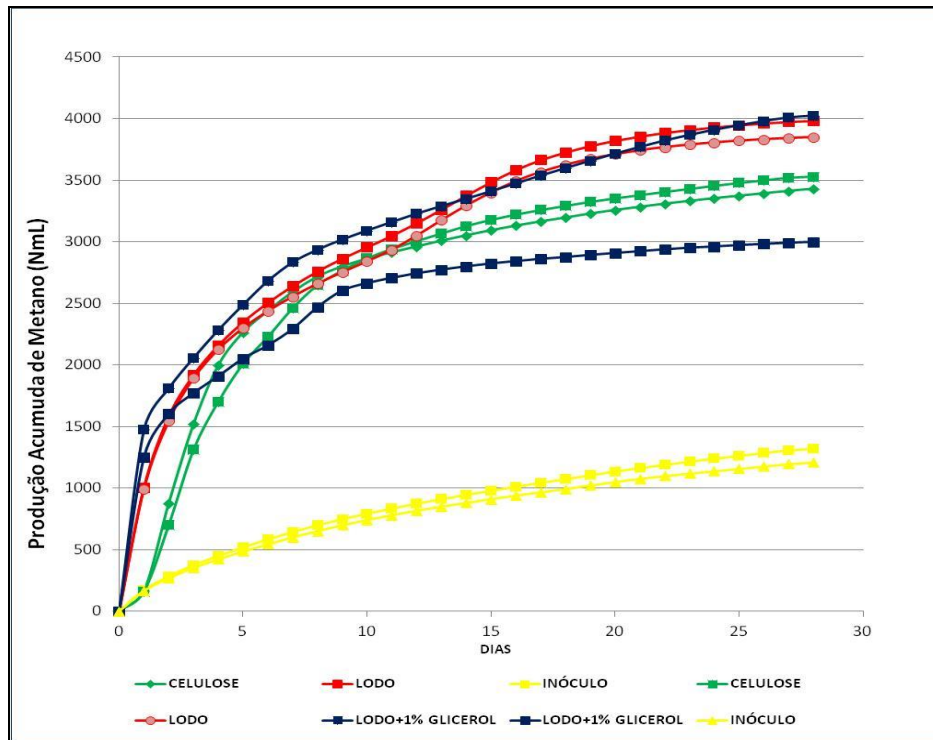


Figura 13: Produção acumulada de metano do experimento preliminar em Sistema AMPTS II pelas amostras, em duplicada, do Controle (lodo), do Tratamento com (1% (m/m) [Gl.]), do Inóculo (branco) e da Celulose microcristalina (controle positivo).

O gráfico da Figura 14 mostra a evolução da Produção Média Diária de cada tratamento considerado. Observa-se que nos três primeiros dias, os três principais dias de maior produção, o tratamento com Lodo + (1% (m/m) [Gl.]) tem produção sobreposta aos demais tratamentos, porém, após o terceiro dia este tratamento tem produção diária sempre inferior a algum dos demais tratamentos.

Na Figura 15 está apresentada a média da Produção Acumulada das duplicatas de cada tratamento. Neste gráfico, pode-se ver que o tratamento com 1% [Gl.] (m/m) tem a maior produção de metano, até o terceiro dia. Do terceiro ao nono dia, sua produção equipara-se à do lodo (controle) e, do nono dia em diante, a produção do Substrato 1, equipara-se à produção do tratamento com a celulose micro cristalina.

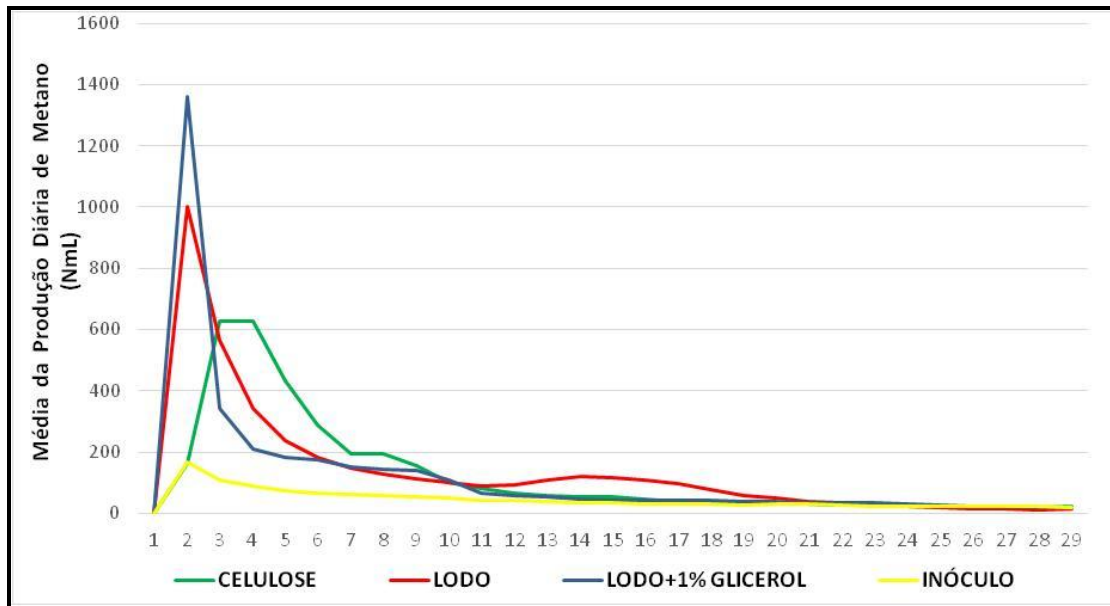


Figura 14: Produção Média Diária de Metano do Experimento Preliminar em Sistema AM-PTS II pelas amostras, em duplicata, do Lodo (Controle), do Tratamento com (1% (m/m) [Gl.]), do Inoculo (Branco) e da Celulose micro cristalina (Controle positivo).

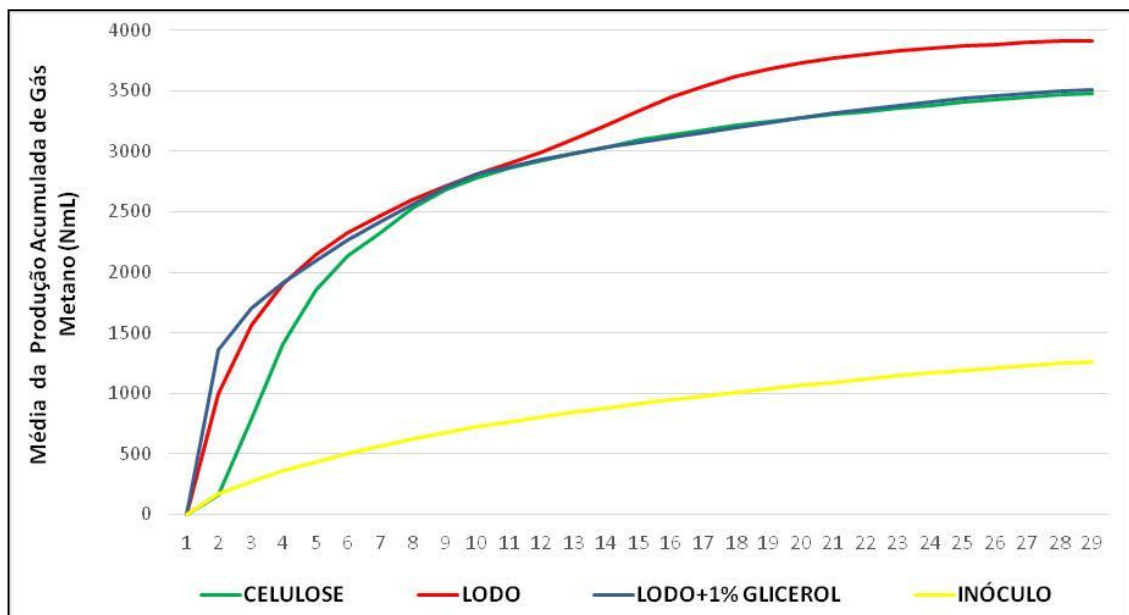


Figura 15: Média da Produção Acumulada de Metano do Experimento Preliminar em Sistema AMPTS II pelas amostras, em duplicata, do Lodo (Controle), do Tratamento com (1% (m/m) [Gl.]), do Inoculo (Branco) e da Celulose micro cristalina (Controle positivo).

Na Figura 16 são apresentadas as médias da Produção Acumulada das duplicatas de cada tratamento aos 7 dias, aos 14 dias e aos 28 dias. Neste gráfico pode-se observar que nos

sete primeiros dias as produções dos tratamentos com celulose, lodo e lodo + 1% (m/m) de Glicerol são praticamente iguais. O ganho de produção é não linear e, muito pequeno nos próximos 7 dias e nos 7 dias finais. Aos 14 dias de produção, e também aos 28 dias de produção, o lodo destaca-se com a maior produção em relação aos outros dois tratamentos examinados. Aos 28 dias, a produção do Substrato 1 (lodo com 1% (m/m) de Glicerol) termina quase que equiparada à produção do tratamento com celulose. Porém a significância destas diferenças entre as produções dos distintos tratamentos deve ser feita por testes baseados nas médias ou medianas como preconiza a metodologia estatística.

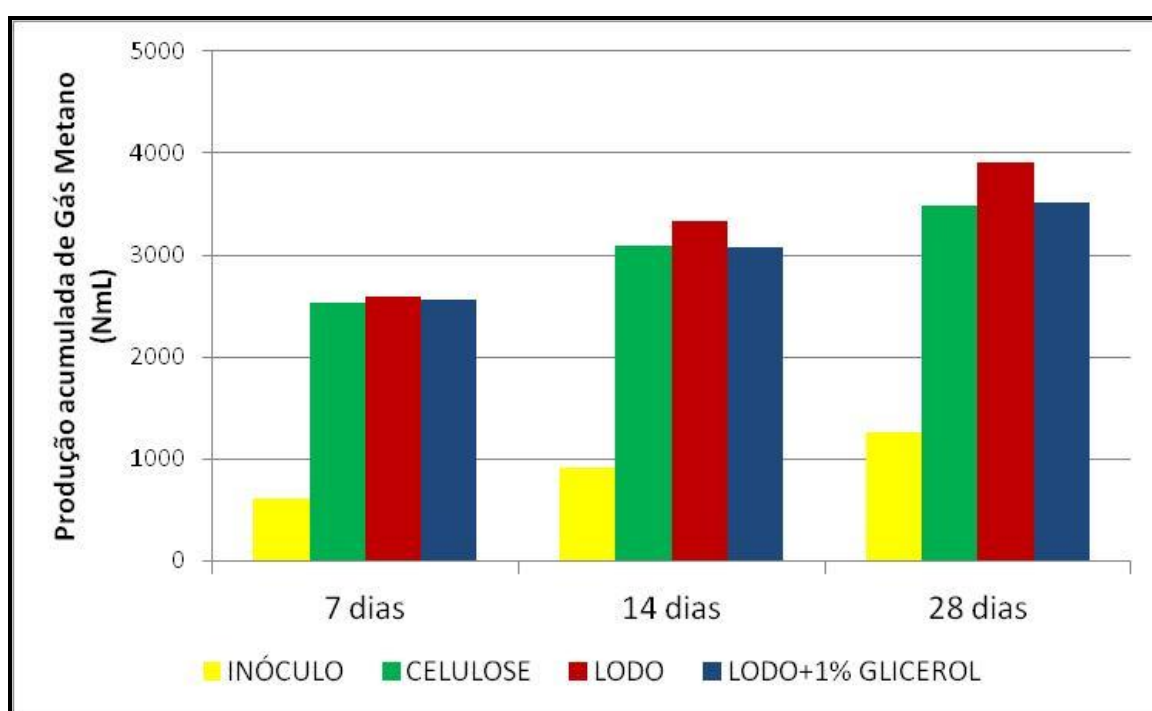


Figura 16: Média da Produção Acumulada de Metano aos 7, 14 e 28 dias, do Experimento Preliminar em Sistema AMPTS II pelas amostras, em duplicata, do Lodo (Controle), do Tratamento com (1% (m/m) [Gl.]), do Inoculo (Branco) e da Celulose microcristalina (Controle positivo).

Já os Gráficos de barras exibidos nas Figuras 17 e 18, trazem a comparação das médias e medianas das produções diárias para os quatro tratamentos, aos 28 dias e aos 14 dias, respectivamente. As barras de tratamento marcadas na base com a mesma letra maiúscula significam que as produções destes tratamentos não se diferem significativamente, sob o ponto de vista estatístico.

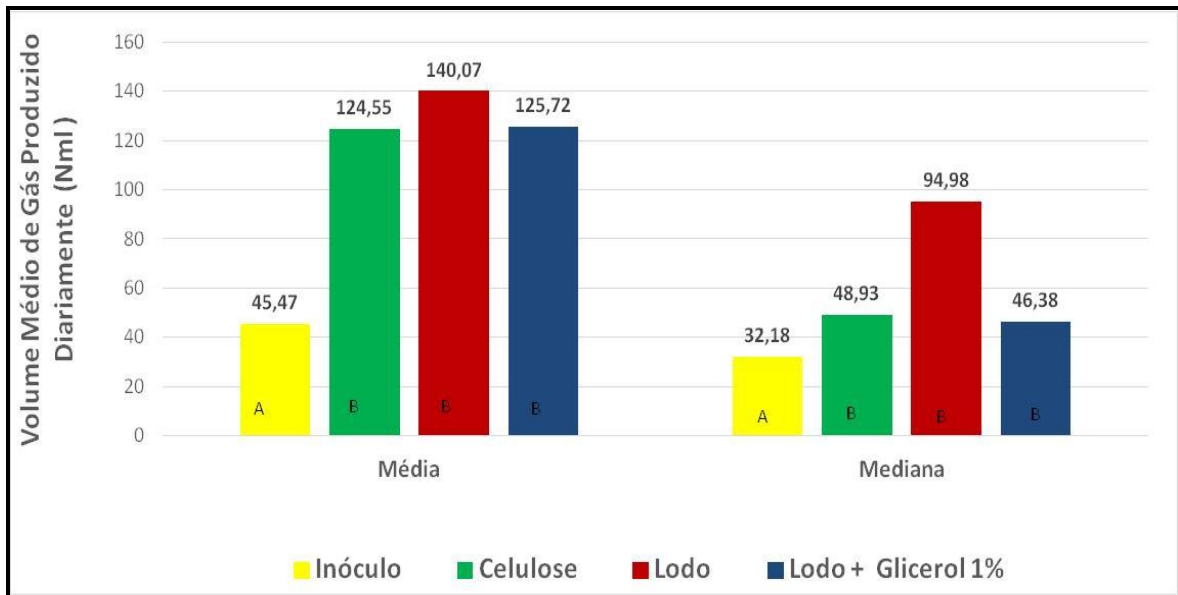


Figura 17: Médias e medianas, respectivamente, das produções diárias dos quatro tratamentos aos 28 dias.

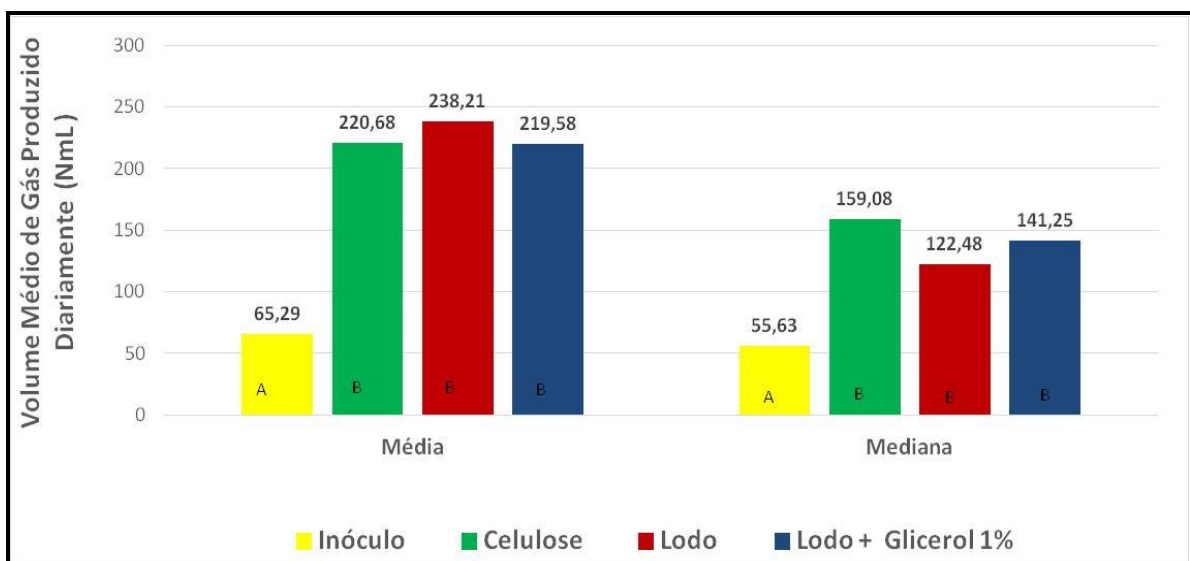


Figura 18: Médias e medianas, respectivamente, das produções diárias dos quatro tratamentos aos 14 dias.

Como pode ser verificado nos gráficos anteriores, a produção de gás metano não ocorre linearmente e, tem a maior atividade nos primeiros dias. A Tabela 13 mostra a carga percentual de gás produzido em cada tratamento até o primeiro dia, até o terceiro dia, até o sétimo dia, até o décimo quarto dia e até o vigésimo primeiro dia. O tratamento com Lodo + 1% Gl (m/m) destaca-se como o de maior produção relativa no primeiro dia.

Enquanto o tratamento com celulose só produz no primeiro dia, 4,7% do gás produzido aos 28 dias de TRH, o tratamento lodo + 1% Gl. (m/m) produz 38,8% do gás metano logo no primeiro dia, produzindo até o terceiro dia 54,5% do gás produzido nos 28 dias totais. Ou seja, uma há maior velocidade de geração de gás metano nos primeiros dias do processo de digestão anaeróbia por parte deste tratamento em relação aos demais.

Tabela 11: Carga percentual do Gás Metano produzido em cada tratamento até o primeiro dia, terceiro dia, sétimo dia, décimo quarto dia e vigésimo primeiro dia.

Percentual de produção gerada até:	INOCULO	CELULOSE	LODO	LODO + 1% Gl. (m/m)
Primeiro Dia	13,3%	4,7%	25,5%	38,8%
Terceiro Dia	28,7%	40,7%	48,6%	54,5%
Sétimo Dia	49,2%	72,6%	66,3%	73,0%
Décimo quarto dia	72,3%	88,8%	85,2%	87,6%
Vigésimo primeiro dia	88,6%	95,7%	97,0%	95,3%

Contudo, verifica-se que o tratamento com lodo + (1% (m/m) [Gl.]) não gerou quantidade de produção de metano significativamente distinta dos tratamentos com lodo e celulose ao final de 14 dias, e ao final dos 28 dias do processo de digestão. Entretanto, o tratamento lodo + (1% (m/m) [Gl.]) apresentou como vantagens: a maior produção diária média verificada, 1361,40 NmL, ocorrida no primeiro dia e a maior velocidade de geração de metano nos 8 primeiros dias. Este tratamento foi o que cumpriu mais rapidamente, as cargas dos percentis 50 e 75, ou seja, é o que apresentou maior velocidade de produção de gás metano nos primeiros dias. Por esta razão, procurou-se investigar se concentrações maiores que 1% (m/m) de glicerol bruto poderiam imputar em ganhos significativos na geração de metano, em co-digestão com o lodo escolhido como substrato neste estudo.

4.6 Análise Estatística do Segundo Experimento

O gráfico exibido na Figura 19 traz a distribuição da Produção Acumulada de Gás Metano no segundo experimento em Sistema AMPTS II pelas amostras em triplicatas dos cinco tratamentos: celulose micro cristalina (controle positivo), lodo (controle), lodo com 2% (m/m) de glicerol, lodo com 4% (m/m) de glicerol e inóculo (branco).

O gráfico mostra que as triplicatas do tratamento com Inoculo destacam-se como as de menor produção de gás. Observa-se também que há principalmente para os reatores do lodo e

do lodo com 2% (m/m) de Glicerol, uma das unidades de triplicata com comportamento de produção de Metano bem distinto das demais unidades. Este comportamento pode ter sido devido à elevada viscosidade do glicerol residual do processamento do biodiesel que dificultou a eficiência da dispersão do mesmo no lodo. Assim sendo, foram consideradas duplicatas para cada tratamento avaliado, garantindo mais homogeneidade intra-tratamento, cujas curvas de eficiência na produção acumulada dos 28 dias (tempo de retenção hidráulica) podem ser vistas na Figura 20.

A Figura 20 mostra, portanto, as duplicatas de um mesmo tratamento com curvas mais homogêneas e próximas. Desta maneira, todas as duplicatas de um mesmo tratamento, apresentaram produções de gás metano similares, com pouca variabilidade entre si.

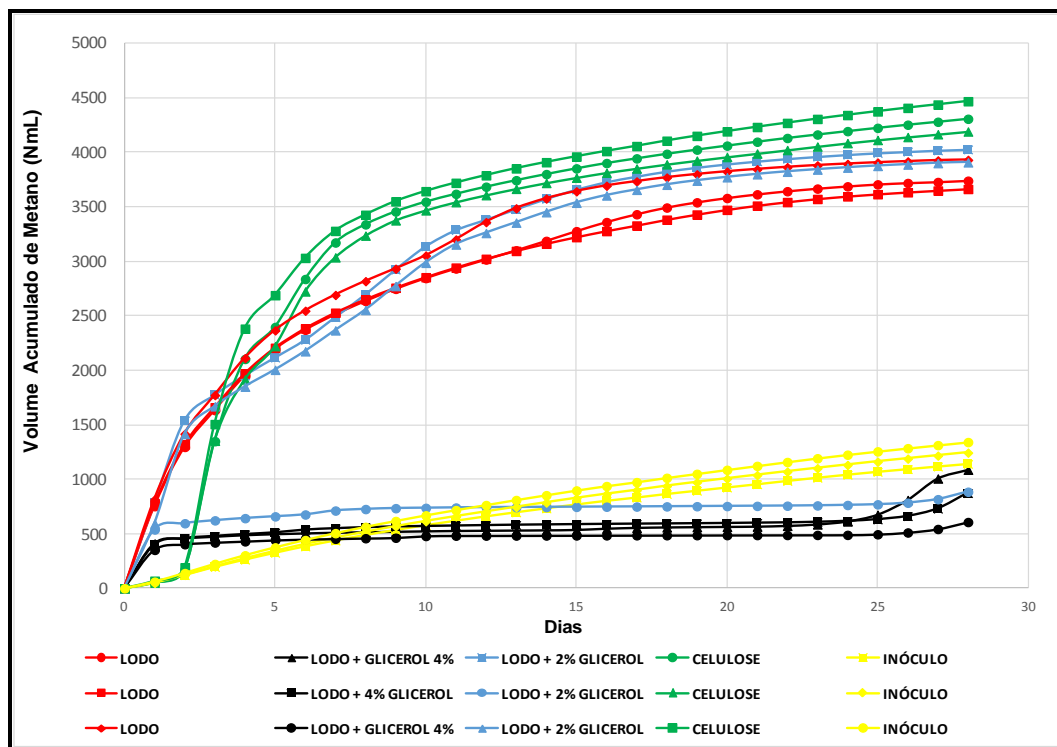


Figura 19: Produção Acumulada de Metano do Segundo Experimento em Sistema AMPTS II, pelas amostras, em triplicata, do Lodo (Controle), do Tratamento com (2% (m/m) [Gl.]), do Tratamento com (4% (m/m) [Gl.]), do Inóculo (Branco) e da Celulose micro cristalina (Controle positivo).

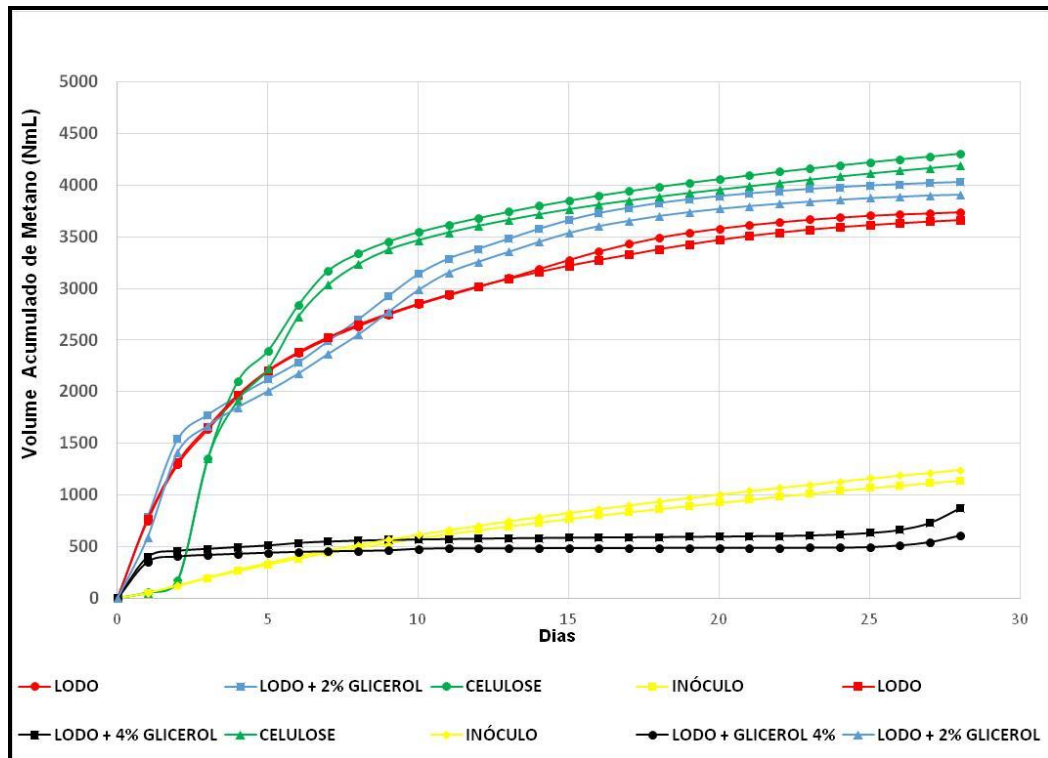


Figura 20: Produção Acumulada de Metano do Segundo Experimento em Sistema AMPTS II, pelas amostras, em triplicata, do Lodo (Controle), do Tratamento com (2% (m/m) [Gl.]), do Tratamento com (4% (m/m) [Gl.]), do Inoculo (Branco) e da Celulose micro cristalina (Controle positivo).

O gráfico da Figura 21 mostra a evolução da Produção Média Diária de cada tratamento estudado. A Figura 22 apresenta a média da Produção Acumulada das duplicatas de cada tratamento.

Através delas, pode-se perceber que para o segundo experimento a produção do lodo com 2% Gl (m/m), alterna sua colocação com a produção do controle até o nono dia. A partir do nono dia, a produção de Gás Metano deste tratamento é maior que a produção do lodo (sem a adição de Glicerol).

Um fato importante verificado no segundo experimento é que o tratamento com lodo + 4% Gl. (m/m) teve baixa eficiência na produção de Metano, sendo que sua produção diária foi maior que a produção do inoculo, apenas nos três primeiros e três últimos dias. No gráfico da figura 22, pode-se ver que a partir do nono dia, o tratamento lodo + 4% Gl. (m/m) tem produção de gás Metano acumulada inferior à produção acumulada do tratamento com o controle e com o inoculo. Convém notar que todas as curvas dos outros tratamentos apresentam tendência de estabilidade da produção ao final de 28 dias. As curvas do Tratamento lodo + 4% Gl.

(m/m) apresentaram uma ligeira tendência de crescimento nos dois últimos dias, do tempo de retenção hidráulica.

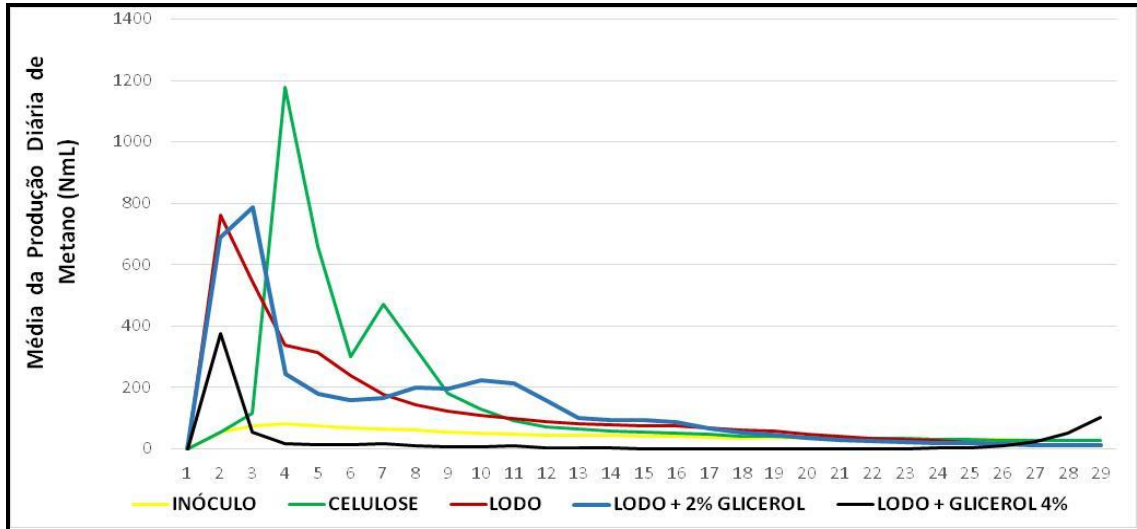


Figura 21: Produção Média Diária de metano do Segundo Experimento em Sistema AMPTS II pelas amostras, em duplicata, do Lodo (Controle), do Tratamento com (2% (m/m) [Gl.]), do Tratamento com (4% (m/m) [Gl.]), do Inoculo (Branco) e da Celulose micro cristalina (Controle positivo).

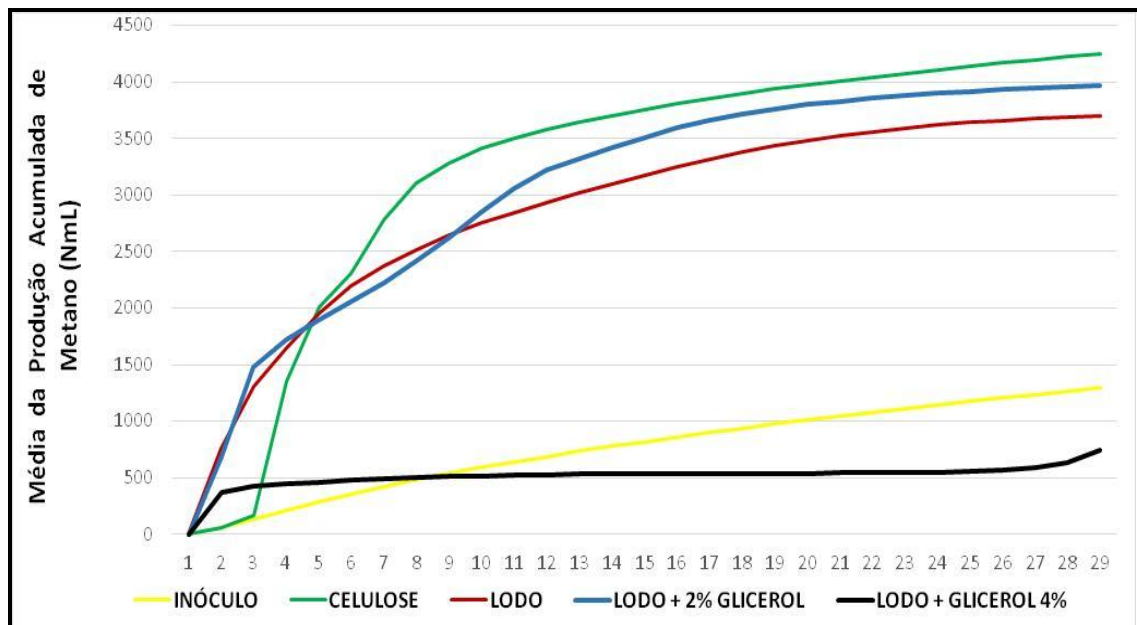


Figura 22: Média da Produção Acumulada de Metano do Segundo Experimento em Sistema AMPTS II pelas amostras, em duplicata, do Lodo (Controle), do Tratamento com (2% (m/m) [Gl.]), do Tratamento com (4% (m/m) [Gl.]), do Inoculo (Branco) e da Celulose micro cristalina (Controle positivo).

Na Figura 23 é apresentada a média da Produção Acumulada das duplicatas de cada tratamento aos 7 dias, aos 14 dias e aos 28 dias. Neste gráfico, pode-se ver que nos 7 primeiros dias as produções dos tratamentos com lodo e lodo + 2% Gl. (m/m) são praticamente iguais. O ganho de produção é não linear e muito pequeno nos próximos 7 dias e nos 7 dias finais, porém aos 14 dias de produção o lodo + 2% Gl. (m/m) destaca-se com maior produção em relação ao controle (lodo sem a adição de glicerol); característica que se conserva até o vigésimo oitavo dia. A significância da diferença entre a produção dos distintos tratamentos deve ser feita por testes baseados nas médias ou medianas, como já mencionado para a análise do Experimento Preliminar, por meio de metodologia estatística.

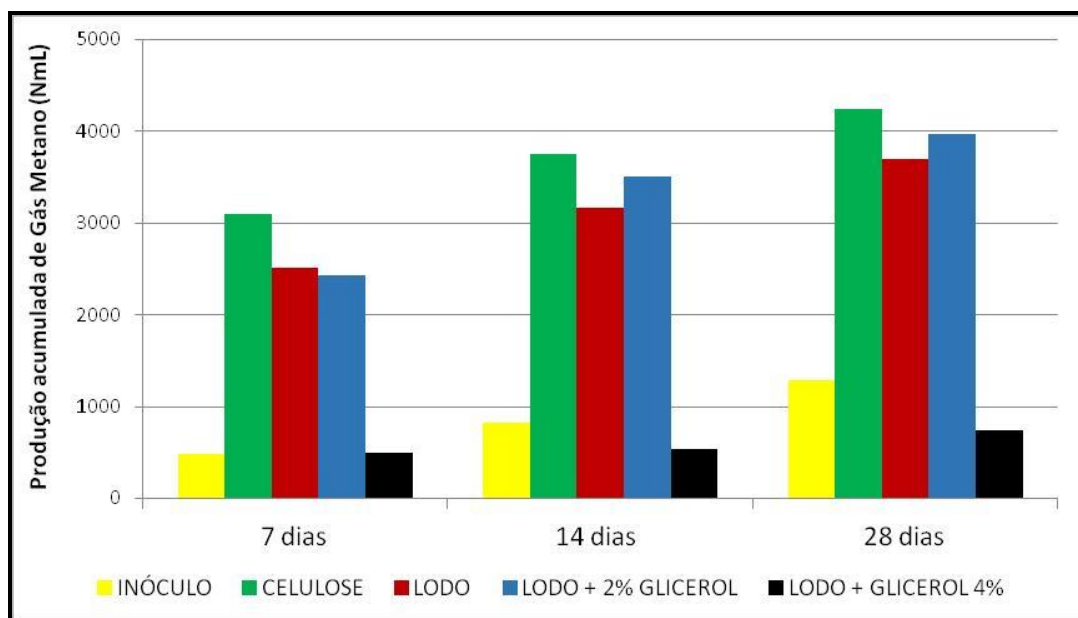


Figura 23: Média Produção Acumulada de gás Metano aos 7, 14 e 28 dias, do Segundo Experimento em Sistema AMPTS II pelas amostras, em duplicata, do lodo (controle), do tratamento com (2% (m/m) [Gl.]), do tratamento com (4% (m/m) [Gl.]), do inoculo (branco) e da celulose micro cristalina (controle positivo).

Os Gráficos de Barras exibidos nas Figuras 24 e 25, trazem a comparação das médias e medianas das produções diárias dos 5 tratamentos aos 28 dias e aos 14 dias, respectivamente. As barras de tratamento marcadas na base com mesma letra maiúscula significam que as produções destes tratamentos não se diferem significativamente, sob o ponto de vista estatístico.

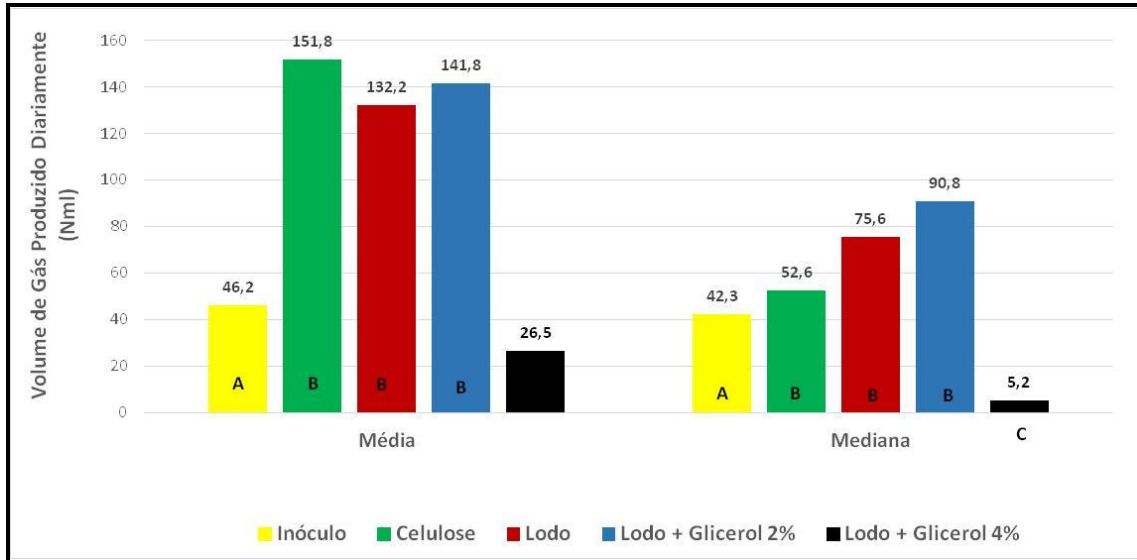


Figura 24: Médias e Medianas das produções diárias dos cinco tratamentos aos 28 dias.

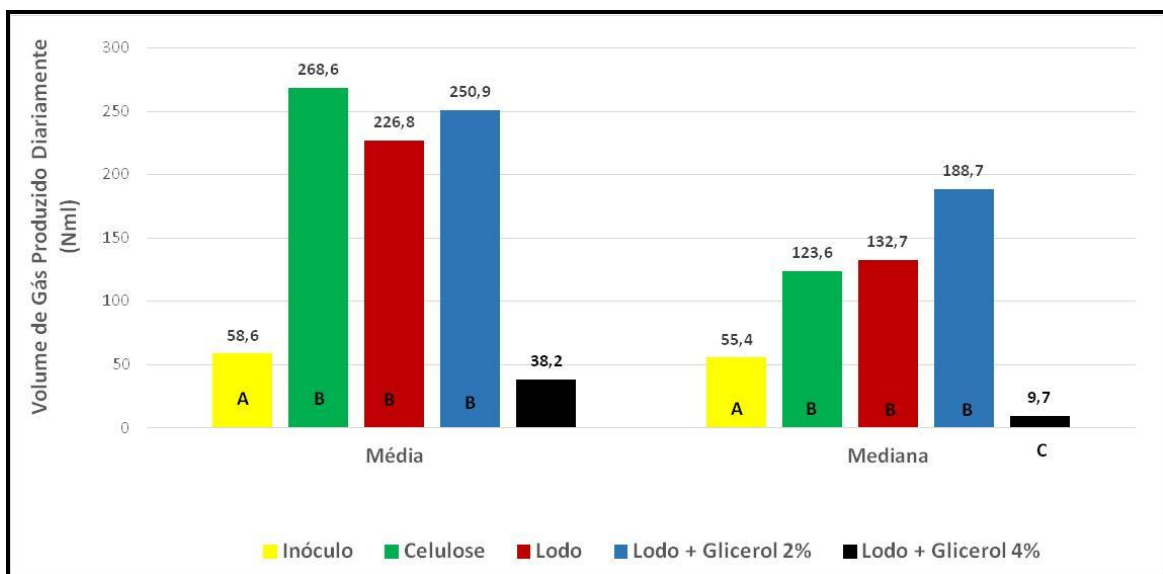


Figura 25: Médias e medianas das produções diárias dos cinco tratamentos aos 14 dias.

Como pode ser verificado nos gráficos anteriores, a produção de gás metano não ocorre linearmente e, tem a maior atividade nos primeiros dias. A Tabela 14 a seguir, analisa a carga percentual de gás produzido em cada um dos tratamentos até o primeiro dia, até o terceiro dia, até o sétimo dia, até o 14° dia e até o 21° dia.

O tratamento com lodo + 4% Gl. (m/m) destaca-se como o de maior produção relativa no primeiro dia, enquanto que o tratamento com celulose só produz no primeiro dia 1,3% do gás produzido nos 28 dias do (TRH), o tratamento com lodo + 4% Gl. (m/m) produz 50,8% do gás metano no primeiro dia e 60,7% até o terceiro dia.

Tabela 12: Carga percentual do Gás Metano produzido em cada tratamento até o primeiro dia, terceiro dia, sétimo dia, décimo quarto dia e vigésimo primeiro dia.

Percentual de Produção Gerado Até:	INÓCULO	CELULOSE	LODO	LODO + 2% (m/m) GLICEROL	LODO + 4% (m/m) GLICEROL
Primeiro dia (%)	4,2	1,3	20,6	17,4	50,8
Terceiro dia (%)	16,4	31,8	44,5	43,4	60,7
Sétimo Dia (%)	37,5	73,1	68,1	61,2	67,7
Décimo quarto dia (%)	63,4	88,5	85,8	88,5	72,1
Vigésimo primeiro dia (%)	83,6	95,1	96,2	97,2	73,5

Ou seja, há maior velocidade de geração de gás nos primeiros dias no tratamento com lodo + 4% Gl. (m/m), em relação aos demais tratamentos. Porém, sua velocidade de produção cai muito a partir do sétimo dia, a ponto de, até o 21º dia, o tratamento com lodo + 4% Gl. (m/m) só produziu aproximadamente 6% a mais de gás metano. Terminando o vigésimo primeiro dia com 73,5% do gás produzido. Depois deste, os procedimentos com maiores velocidades de produção, nos primeiros dias, são o lodo e o lodo + 2% Gl. (m/m).

5. CONCLUSÕES

- Os resultados mostraram que as adições de 1% (m/m) e 2% (m/m) de glicerol bruto no sistema de digestão anaeróbia do lodo, foram eficientes na redução da MSO, havendo adaptação dos microrganismos envolvidos no processo de degradação com os substratos.
- No tratamento com 2% (m/m) de glicerol bruto, a produção de biogás foi 35,6% maior que a obtida pelo controle. No entanto, quando foram adicionados 4% Gl.(m/m) no lodo, houve sobrecarga de matéria orgânica nos reatores e sobretudo, um acúmulo de AOV, que inibiram a atividade metanogênica, impossibilitando desta forma, a produção de biogás.
- A presença de glicerol bruto na concentração de 2 % (m/m) no lodo contribuiu para a redução deste último parâmetro. Além disso, a adição de glicerol bruto como substrato no processo de co-digestão anaeróbia foi determinante para a obtenção dos elevados incrementos na produção de biogás.
- Os resultados obtidos utilizando a mistura ótima destes substratos em reator de escala piloto foram bastante satisfatórios, alcançando incrementos superiores na produção de biogás em comparação com a utilização somente de lodo como substrato para a bi-odigestão.
- O tratamento com lodo + 2% (m/m) glicerol bruto, a partir do terceiro dia, teve sua geração de gás metano bem maior do que o tratamento só com lodo (controle).
- Os resultados confirmam que a Biodigestão Anaeróbia pode ser uma tecnologia viável para o tratamento destes resíduos agroindustriais, com a vantagem de incrementar a produção energética, quando feita com a adição ponderada de glicerol bruto.

6. REFERÊNCIAS

ABNT, Norma. 10004. Resíduos sólidos- Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ABBASI, T.; TAUSEEF, S. M.; ABBASI S. A. Anaerobic digestion for global warming control and energy generation - an overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16: 3228 – 3242.

AEBIOM. A Biomass road map for Europe. European Biomass Association, 2009.

ALMEIDA, C.A.; ALVES, A. J.; OLIVEIRA, S. B.; ZANG, J.W.; CALIXTO, W. P.; DOMINGUES, E. G. Study of parameters for the design of a continuous flow laboratory biogas reactor. International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPQ14) Cordoba (Spain), 8th to 10th April, 2014.

AMABIS & MARTHO. *Biologia dos Organismos*. (Livro). Vol. 2. 714p. Editora Moderna, 2004.

ANNEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. A produção de energia elétrica a partir da biomassa, 2008.

AMON, T; AMON, B; BODIZORA, B; WOLISTSCH, W. Optimising methane yield from anaerobic digestion of manure: effects of dairy systems and of glycerine supplementation. *Int. Congr. Ser.* 1293, 217-220, 2006.

ANDRADE, G. S. Avaliação Experimental da Duração de Combustão para Diferentes Combustíveis, em um Motor Padrão Ciclo Otto ASTM-CFR. 2007. 132p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

ANDRADE, L.R; HELBEL, A.F.: Caracterização e Tratamento de Efluentes Gerados por Destilaria de Álcool. DEA. Fundação Universidade Federal de Rondônia. Jul./ 2009.

ARAÚJO, L. C. A.: Co-digestão anaeróbia dos dejetos de ovinos e glicerina bruta. Dissertação de Mestrado. Dourados, MS: UFGD, 42f., 2012.

APPLES, L.; LAUWERS, J.; DEGREVE, J.; HELSEN, L.; LIEVENS, B.; WILLEMS, K., et al. Anaerobic digestion in global bio-energy production: 71 Potential and research challenges. *Renew Sust Energy*, v. 15, p. 4295–4301, 2011.

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.

BISCHOFBERGER, W.; DICHTL, N.; ROSENWINKEL, K. H.; SEYFRIED, C.F.; BOHNKE, B. *Anaerobtechnik*. Verlag Springer: Berlin Heidelberg. S. 65-84, 2005.

BOLZONELLA, D.; BATTISTONI, P.; SUSINI, C.; CECCHI, F. Anaerobic codigestion of waste activated sludge and OFMSW: the experience of Viareggio and Treviso plants (Italy). *Water Sci Technol*, v. 53, p. 203–211, 2006.

BORZANI, W. ; AQUARONE, E. ; LIMA, U. A. ; SCHMIDELL, E. ; *Biotecnologia Industrial*, v. 2, editora Edgard Blucher LTDA, 2001.

BRASIL. Resolução nº 06, de 16 de setembro de 2009. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. *Diário Oficial da União, Brasília, DF*, 26 out. 2009. Seção 1, p. 99.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente (Conama). Decreto nº 7.404 de 23 de dezembro de 2010. Regulamenta a Lei nº 12.305 de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília, 23 dez. 2010.

CASTRO, N. J. Tecnologias Ambientais: Energia Renovável a partir de Biomassa e Resíduos Agrícolas. Seminário Nacional de Gestão de Resíduos. Auditório da Biblioteca Central. Universidade Federal de Viçosa, 27 ago., 2009.

CHEN, X.; ROMANO, R.; ZHANG, R.; Anaerobic co-digestion of dairy manure and glycerin. ASABE ANNUAL MEETING, Providence, Rhode Island, 2008.

CASTRILLÓN, L.; FERNÁNDEZ-NAVA, Y.; ORMAECHEA, P.; MARAÑÓN, E. Optimization of biogas production from cattle manure by pre-treatment with ultrasound and co-digestion with crude glycerin. *Bioresource Technology*, v. 102(17), p. 7845-7849, 2011.

DANTAS, G. A. Tecnologias Ambientais: Energia Renovável a partir de Biomassa e Resíduos Agrícolas. Seminário Nacional de Gestão de Resíduos. Auditório da Biblioteca Central. Universidade Federal de Viçosa, 27 ago., 2009.

DIGMAN, B.; KIM, D.S. Review: alternative energy from food processing wastes. *Environ. Prog.* 27(4), 524-534, 2008.

DI MARIA, F.; SORDI, A.; CIRULLI, G.; MICALE, C. Amount of energy recoverable from an existing sludge digester with the co-digestion with fruit and vegetable waste at reduced retention time. *Applied Energy*, v. 150, p. 9-14, 2015.

DROSG, B. Process Monitoring in Biogas Plants. IEA Bioenergy. Technical Brochure, 2013.

EPE. Balanço Energético Nacional 2011: Ano Base 2010. Rio de Janeiro, 2011.

FAVERO, L. P., BELFIORE, P., SILVA, F.L. & CHAN, B. L. *Análise de dados: modelagem multivariada para tomada de decisões*. Rio de Janeiro: Elsevier, 2009.

FERREIRA, M. Viabilidade técnico-econômica do aproveitamento de biogás. Dissertação de Mestrado em Qualidade e Gestão do Ambiente. Universidade de Évora, 2010.

FERREIRA, M.; MARQUES, I. P.; MALICO, I. Biogas in Portugal: Status and public policies in a European context. *Energy Policy*. 43: 267-274, 2012.

FNR & BMELV. Guia Prático do Biogás: Geração e Utilização. FNR- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.V.1. p.1-232. 2010.

GAMEIRO, A. H.; CAIXETA FILHO, J. V.; ROCCO, C. D.; RANGEL, R. Estimativas de perdas no suprimento de tomates para processamento industrial no estado de Goiás. *Informações Econômicas*, São Paulo, v. 37, n. 7, p. 07-16, jul. 2007.

GANESH, R.; TORRIJOS, M.; SOUSBIE, P.; STEYERA, J. P.; LUGARDONB, A.; DELGENESA, J. P. Anaerobic co-digestion of solid waste: effect of increasing organic loading rates and characterization of the solubilised organic matter. *Bioresource Technology*, Amsterdam, v. 130, p. 559–569, 2013.

GUTTLER, J. Casein whey as booster for anaerobic co-gestion of primary sludge. A thesis presented for the requirements for the degree of Master of Engineering in Environmental Engineering. Institute of Technology and Engineering, College of Science, Massey University. New Zealand. pp. 167, 2012.

HALES, B.A., EDWARDS, C., RITCHIE, D.A., HALL, G., PICKUP, R.W. AND SAUNDERS, J.R. Isolation and identification of methanogen-specific DNA from blanket bog peat by PCR amplification and sequence analysis. *Applied and Environmental Microbiology* 62: 668-675, 1996.

HANSEN, C. L.; CHEONG, D. Y. Fermentation, biogas and biohydrogen production from solid food processing. Woodhead Publishing in Food Science, Technology and Nutrition, 2007.

HEINZ, Alimentos do Brasil Ltda. Planta Industrial no Município de Nerópolis- GO, Brasil. Visita técnica no dia 09 de Julho, 2015.

HOLM-NIELSEN, J. B.; LOMBORG, C. J.; OLESKOWICZ-POPIEL, P.; ESBENSEN, K. H. On-line near infrared monitoring of glycerol-boosted anaerobic digestion processes: evaluation of process analytical technologies. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 99, n 2, p. 302-313. Fev., 2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Pesquisa Industrial Anual (PIA), 2008.

JENSEN, P.D.; ASTALS, S.; LU, Y.; DEVADAS, M.; BATSTONE, D.J. Anaerobic codigestion of sewage sludge and glycerol, focusing on process kinetics, microbial dynamics and sludge dewaterability. *Water Research*, v. 67, p. 355-366, 2014.

KALTSCHMITT. M, THRAN. D, SMITH. K.R. in Meyers RA, ed., *Encyclopedia of Physical Science and Technology*; Vol 14: 203-228; Academic Press, San Diego, 2003.

KHALID, A. et al. The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste management (New York, N.Y.)*, v. 31, n. 8, p. 1737–1744, ago. 2011.

YAZDANI, S. S.; GONZALEZ, R. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 18, p. 213-219, 2007.

YUAN, S.; CHEN, X.; LI, J.; WANG, F. CO₂. Gasification kinetics of biomass char derived from hightemperature rapid pyrolysis. *Energ Fuel*, v. 25, n. 5, p. 2314-21, 2011.

LANDIM, J. F. C. Caracterização e alternativas para melhoria operacional da estação de tratamento de efluentes de uma indústria alimentícia. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa - Área de Concentração em Engenharia Santária, Viçosa, MG, 2014.

LASTELLA, G., TESTA, C., CORNACCHIA, G., NOTORNICOLA, M., VOLTASIO, F., SHARMA, V.K. Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification. *Energy Conserv. Manage.* 43: 63–75, 2002.

LEBUNH.M: Process diagnosis using methanogenic Archea in maize-fed trace elemento depleted fermenters. *Anaerobic* 29: 22-28, 2014.

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*, Campina Grande – PB, v. 3, n. 2, p. 229-232, 1999.

LÓPEZ, J.A.S.; SANTOS, M.; PIRES, A.; Martin, A. Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing. *Bioresour Technol*, 100:5609 -15, 2009.

MA, J.; VAN, W.; CARBALLA, M.; VERSTRAETE, W. Improvement of the anaerobic treatment of potato processing wastewater in a UASB reactor by codigestion with glycerol. *Biotechnol Lett*; 30:861-7, 2008.

MEDRONHO, R. A., BLOCH, K. V., LUIZ, R.R. & WERNECK, G.L. *Epidemiologia*. São Paulo. Editora Atheneu, 2009.

MERCADO, A.G. Remoção de sulfeto de hidrogênio de biogas em instalação piloto com óxido de ferro. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC. 124 p. Novembro, 2010.

MANAHAN. S. E. Química ambiental [recurso eletrônico] / Stanley E. Manahan; tradução: Félix Nonnenmacher; revisão técnica: Wilson de Figueiredo Jardim. – 9. ed. – Dados eletrônicos. Porto Alegre: Bookman, 2013.

MARCHAIM, U. *Biogas process for sustainable development*. 1 ed. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations. 232 p. 1992.

MMA. Biodiesel: Atos Normativos, Autorizações de Produtores e o endereço eletrônico para o Boletim Mensal do Biodiesel emitido pela ANP. Disponível em: <http://www.anp.gov.br> > biocombustíveis > biodiesel > Boletim Mensal do Biodiesel, 2015.

MOTA, C.J.A., SILVA, C.X.A., GONCALVES, V. L.C.G., Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, Vol.32, No 03, 639-648, 2009.

PAGANO, M., GAUVREAU, K. *Princípios de Bioestatística*. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2004.

PANDEY, A.; SOCCOL, C.R.; NIGAN, P.; MOHAN, R. Biotechnological potential of agro-industrial residues. II: cassava bagasse. *Bioresource Technol*; 74: 81-7, 2000.

PARK, C., ABU-ORF, M.M., Novak. The digestibility of waste activated sludges. *Water Environment Research*, 78(1), 59-68, Novak, J.T, 2006.

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

RAMAKRISHMA, D.M.; VIRARAGHAVAN, T. Strategies for sludge minimization in activated sludge process - A review. *Fresenius Environmental Bulletin*, 14(1), 2-12, 2005.

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

ROHSTOFFE, F. N. Guia prático do biogás. Ministério da Nutrição, Agricultura e Defesa do Consumidor da Alemanha. 5ª edição. Gulzow, 2010.

SILVA, F.K.; EYNG, J. O tratamento de águas residuais de indústria de laticínios: um estudo comparativo entre os métodos de tratamento com biofiltro e com o sistema convencional de lagoas. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, Florianópolis, v.1, n.2, p.4-22, 2013.

SOUZA, M. E. Fatores que influenciam a digestão anaerobia. *Revista DAE*, v. 44, n.137, p.88- 94, jun., 1984.

SOSNSWSKI, P.; WIECZOREK, A.; LEDAKOWICZ, S. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes *Advances in Environmental Research*, Volume 7, Issue 3, May 2003, Pages 609-616, (2003).

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF). 21st edition, 2005.

TEIXEIRA, E. N. Adaptação de Estruturas Existentes (Esterqueiras) em Biodigestores. Dissertação de (Mestrado). UNICAMP, Campinas, 1985.

TIMOFIECSYK, F. R.; PAWLOWSSKY, U. Minimização de Resíduos na Indústria de Alimentos: Revisão. *B. CEPPA*, 18 (2), pp. 221-236, 2000.

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, 2013.

TRIOLA, M. F. Introdução à Estatística. 10ª Edição. LTC- Rio de Janeiro, 2008.

VAN HAANDEL, A.; KATO, M. T.; CAVALCANTI, P. F. F.; FLORENCIO, L. Anaerobic reactor design concepts for the treatment of domestic wastewater. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 5, p. 21-38, 2006.

VAZOLLER, R. F. Manual Técnico do Curso de Ecologia da Digestão Anaeróbia, CETESB, p. 100 – 107, São Paulo, 1995.

VDI-RICHTLINIEN-4630: Fermentation of organic material characterization of substrate, sampling collection of material data, fermentation tests, 92pp., Dusseldorf, Vig. 2006.

VIANA, M. B. Produção de biogás a partir de glicerol oriundo de biodiesel. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos – Campus de São Carlos – SP – Área de Concentração em Saneamento e Hidráulica, São Carlos, SP, 2011.

PAWLOWSKY, U. Tecnologia Limpa. Apostila do Curso de Tecnologia Limpa, Curitiba, PPGTA - UFPR, 2002.

XIE, S.; LAWLOR, P. G.; FROST, J. P.; HU, Z.; ZHAN, X. Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of pig manure and grass silage. *Bioresource Technology*, Amsterdam, v. 102, n. 10, p. 5728–5733, 2011.

ZUO, Z.; WU, S.; ZHANG, W.; DONG, R. Effects of organic loading rate and effluent recirculation on the performance of two-stage anaerobic digestion of vegetable waste. *Bioresource Technology*, Amsterdam, v. 146, p. 556–561, 2013.

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. *Environmental Science and Pollution Research*, 15(4), 308-317, 2008.

ZHANG, R., EL-Mashad, H. M., HARTMAN, K., FENGYU, W., LIU, G., CHOAT, C., GAMBLE, P. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. *Biore-source Technology*, 2006.

WEILAND, P. Production and energetic use of biogas from energy crops and wastes in Germany. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 109: 263-264, 2003.

WOHLGEMUTH, O. Co-digestion of hog manure with glycerol to boost biogas and methane production. Dissertação (Mestrado). Faculty of Graduate Studies, University of Manitoba, Winnipeg. 90 f., 2009.