

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CÂMPUS CASCAVEL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO E GLICEROL

Camila Zanoni Silva

Cascavel - Paraná
Fevereiro - 2017

Camila Zanoni Silva

CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO E GLICEROL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração **Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental**.

Orientador: Prof. Dr. Eloy Lemos de Mello.

**Cascavel – Paraná
Fevereiro – 2017**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S579c

Silva, Camila Zanoni
Codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro sanitário e glicerol./Camila
Zanoni Silva. Cascavel, 2017.
66 f.

Orientador: Prof. Dr. Eloy Lemos de Mello
Revisão de português, inglês e normas: José Carlos da Costa
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná,
Campus de Cascavel, 2017
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola

1. Saneamento. 2. Aterro sanitário. I. Mello, Eloy Lemos de. II. Costa,
José Carlos da, Rev. III. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. IV.
Título.

CDD 20.ed. 628.44564
CIP-NBR 12899

Ficha catalográfica elaborada por Helena Soterio Beijo – CRB 9º/965

CAMILA ZANONI SILVA

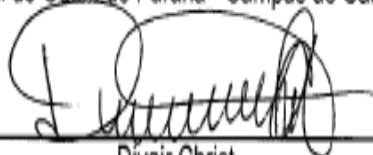
Co-digestão Anaeróbia de Lixiviado de Aterro Sanitário e Glicerol

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Recursos Hídricos, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



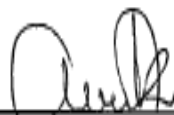
Orientador(a) - Eloy Lemós de Mello

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



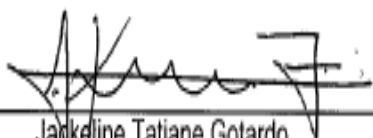
Divair Christ

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Cristiane Kreutz

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Campo Mourão



Jaqueline Tatiane Gotardo

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Cascavel, 17 de fevereiro de 2017

BIOGRAFIA

Camila Zanoni Silva, natural de Cascavel, Estado do Paraná, nascido em 11 de agosto de 1990. Graduada em Engenharia Ambiental, pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, (UTFPR), *campus* Campo Mourão em 2014. Em 2015 ingressou no Mestrado em Engenharia Agrícola na Área de concentração e na linha de pesquisa: Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, orientado pelo Prof. Dr. Eloy Lemos de Mello.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me guiar e me fortalecer a cada novo dia me dando saúde, paciência, sabedoria e iluminando meu caminho para concluir mais esta etapa da minha vida.

Aos meus pais Sinolice e Donizetti, por tornarem uma realidade esta conquista, nada seria possível sem o incentivo e a motivação constante de ambos.

Às amigas e colegas de PGEAGRI Ketllin, Karine, Regiane e Bruna por deixaram meus dias mais leves e alegres, muito obrigada pela compreensão e paciência.

Agradeço à UNIOESTE *campus* Cascavel, em especial ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola (PGEAGRI), pela oportunidade para realizar essa formação.

Ao meu orientador professor Dr Eloy Lemos de Mello e a Dra. Jackeline Tatiane Gotardo, pelas orientações, ensinamentos, amizade e pela compreensão durante todo o trabalho.

A todos os professores do programa, em especial à Dra. Simone Damasceno Gomes, ao Dr. Divair Christ e aos técnicos: Edison Barbosa da Cunha e Euro Kava Kailer, por toda amizade e auxílio.

Às agências de fomento CAPES e CNPq pela bolsa de estudo durante o período da realização do trabalho.

CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO E GLICEROL

RESUMO

O presente estudo tem como objetivo avaliar a eficiência da codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro sanitário em associação com glicerol proveniente da produção de biodiesel. Os substratos foram caracterizados pelos parâmetros físico-químicos. Os ensaios para avaliar a codigestão anaeróbia foram realizados em reatores batelada, ligados a eudiômetros que mediram o volume de biogás. Simultaneamente, réplicas destrutivas foram desenvolvidas com a finalidade de realizar o testemunho dos reatores. A fim de determinar os parâmetros ótimos de dimensionamento para codigestão anaeróbia, foi utilizada a ferramenta de planejamento experimental. Os fatores significativos para a codigestão anaeróbia foram estabelecidos pelo emprego do delineamento Plackett e Burman. Posteriormente, o Delineamento Composto Central Rotacional aplicado à Metodologia de Superfície de Resposta foi utilizado, a fim de se estabelecerem as condições ótimas para o processo de codigestão. Primeiramente, foram analisadas quatro variáveis independentes: tempo (30, 40 e 50 dias), pH (6,7, 8), concentração de lixiviado + glicerol (99%+1%, 95%+5% e 91+9%) e relação alimento/microrganismo (0.5, 1.2, 1.9 g de DQO/ g de SSV). Após a definição das variáveis que exerciam influência no processo de codigestão, foram avaliadas três variáveis influentes: tempo (14, 18, 24, 30 e 34 dias), concentração de lixiviado + glicerol (93,4%+6,6%, 90%+10%, 85%+15%, 80+20% e 76,6+23,4) e relação alimento/microrganismo (0,5; 0,6; 0,7; 0,8 g de DQO/ g de SSV). A partir da otimização do processo de codigestão anaeróbia, conseguiu-se aumentar a concentração de glicerol e diminuir o tempo de operação dos reatores, além da obtenção de resultados satisfatórios em termos de remoção de DQO (96%) e Produção de metano (205 L CH₄/m³)

Palavras-chave: chorume, tratamento anaeróbio, Plackett e Burman.

ANAEROBIC CODIGESTION FROM LANDFILL LEACHATE AND GLYCEROL

ABSTRACT

The present study aims to evaluate the efficiency of anaerobic codigestion of landfill leachate in association with glycerol, obtained from biodiesel production. The substrates (leachate and glycerol) were characterized by physicochemical parameters. The assays, used to evaluate anaerobic codigestion, were carried out in batch reactors, connected to eudiometers that measured biogas volume. At the same time, replicas destructive were developed as testimony of the reactors. Thus, an experimental planning tool was used to determine the optimal sizing parameters for anaerobic codigestion and significant factors for anaerobic codigestion were determined by Plackett and Burman delineation. Subsequently, the Rotational Central Composite Design applied to the Response Surface Methodology was used to establish the optimal conditions for the codigestion process. Firstly, four independent variables were analyzed: time (30, 40 and 50 days), pH (6, 7, 8), leachate + glycerol concentration (99% + 1%, 95% + 5% and 91 + 9 %) and food/ microorganism ratio (0.5, 1.2, 1.9 g COD/g of VSS). Three influential variables were evaluated after the definition of variables that influenced codigestion process: time (14, 18, 24, 30 and 34 days) leachate + glycerol concentration (93.4%+6.6%, 90%+10%, 85%+15%, 80+20% and 76.6+23.4) as well as food/ microorganism ratio (0.5, 0.6, 0.7, 0.8 g COD/g of VSS). By optimizing the anaerobic codigestion process, it was possible to increase glycerol concentration and decrease reactors operating time as well as obtain feasible results to remove COD (96%) and methane production (205 L CH₄/m³).

Keywords: slurry, anaerobic treatment, Plackett and Burman.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Digestão anaeróbia	4
3.2 Codigestão anaeróbia	8
3.3 Relação alimento/microrganismo.....	10
3.4 Lixiviado	11
3.5 Glicerol.....	14
4 MATERIAL E MÉTODOS	18
4.1 Experimento	18
4.2 Localização do experimento	20
4.3 Análise físico-química do lixiviado e glicerol bruto	21
4.4 Inóculo.....	21
4.5 Codigestão anaeróbia	21
4.5 Delineamento experimental	24
4.5.1 Seleção de fatores planejamento Plackett e Burman (PB).....	24
4.5.2 Delineamento composto central rotacional (DCCR).....	25
4.5.3 Otimização e validação experimental	26
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1 Características do efluente bruto	27
5.2 Planejamento Plackett e Burman (PB).....	27
5.2.1 Análise da influência dos parâmetros na codigestão	27
5.2.1 Produção de metano	32
5.2.2 Análise dos efeitos	35
5.3 Delineamento composto central rotacional (DCCR).....	38
5.3.1 Análise da influência dos parâmetros na codigestão	38
5.3.2 Produção de metano	42

5.3.3	Superfície de resposta.....	46
5.3.4	Otimização do sistema	52
5.4	Modelo de Gompertz modificado	54
6	CONCLUSÃO	58
	REFERÊNCIAS	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Sequência das rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.	6
Figura 2	Estrutura química do glicerol.	14
Figura 3	Separação de fases após reação de transesterificação para produção de biodiesel.	15
Figura 4	Fluxograma das atividades desenvolvidas na pesquisa.....	19
Figura 5	Lagoa de evaporação de lixiviado do aterro sanitário de Cascavel - PR.....	20
Figura 6	Modelo esquemático de uma unidade experimental utilizada na codigestão anaeróbia do efluente.	22
Figura 7	Esquema do minirreator para monitoramento dos reatores de maior volume, com detalhe para saída de gás na lâmina de água.	23
Figura 8	Estratégia experimental realizada.	25
Figura 9	DQO de entrada e saída dos reatores nos períodos de 10 a 40 dias.....	29
Figura 10	N-NH ₄ de entrada e saída dos reatores nos períodos de 10 a 40 dias.....	30
Figura 11	Valores de pH de entrada e saída dos reatores nos períodos de 10 a 40 dias. .	32
Figura 12	Produção de metano dos reatores com tempo de operação de 30 dias.....	33
Figura 13	Produção de metano dos reatores com tempo de operação de 50 dias.....	34
Figura 14	Produção de metano dos reatores com tempo de operação de 40 dias.....	35
Figura 15	Efeitos dos fatores tempo, pH, concentração de lixiviado + glicerol e relação A/M na resposta remoção matéria orgânica.....	37
Figura 16	Efeitos dos fatores tempo, pH, concentração de lixiviado + glicerol e relação A/M na resposta produção de CH ₄	37
Figura 17	DQO de entrada e saída dos reatores nos períodos de 10 a 30 dias.....	39
Figura 18	Remoção de matéria orgânica do reator branco.	40
Figura 19	Concentração de nitrogênio amoniacal presente nas réplicas.	41
Figura 20	Valores de pH das réplicas.	42
Figura 21	Gráfico da produção de metano dos reatores operados com 24 dias, durante o processo de codigestão anaeróbia.	44
Figura 22	Gráfico da produção de metano dos reatores operados com 30 dias, durante o processo de codigestão anaeróbia.	44
Figura 23	Gráfico da produção de metano dos reatores operados com 18 dias, durante o processo de codigestão anaeróbia.	45

Figura 24	Superfície de resposta tempo x concentração lixiviado + glicerol para resposta remoção de DQO.	48
Figura 25	Superfície de resposta tempo x relação A/M para resposta remoção de DQO. .	48
Figura 26	Superfície de resposta concentração lixiviado + glicerol x relação A/M para resposta remoção de DQO.	49
Figura 27	Superfície de resposta tempo x concentração lixiviado + glicerol para resposta produção de CH ₄	50
Figura 28	Superfície de resposta tempo x relação A/M para resposta produção de CH ₄ . .	51
Figura 29	Superfície de resposta concentração lixiviado + glicerol x relação A/M para resposta produção de CH ₄	51
Figura 30	Ponto ótimo para remoção de DQO e produção de CH ₄ , determinado pelo método da desejabilidade.	52
Figura 31	Estimativas para ajuste do modelo de Gompertz modificado e obtidas a partir da produção de metano nos reatores com tempo de operação de 18 dias: R1(a), R3(b), R5(C), R7(d).	55
Figura 32	Estimativas para ajuste do modelo de Gompertz modificado e obtidas a partir da produção de metano nos reatores com tempo de operação de 24 dias: R11(a), R12(b), R13(C), R14(d), R15(e), R16(f), R17(g), R18(h).	56
Figura 33	Estimativas para ajuste do modelo de Gompertz modificado e obtidas a partir da produção de metano nos reatores com tempo de operação de 30 dias: R2(a), R4(b), R6(C), R8(d).	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Variação da composição do lixiviado em função da idade do aterro	13
Tabela 2	Parâmetros utilizados, seus respectivos métodos de análises, e referências	21
Tabela 3	Parâmetros estatísticos utilizados no teste Plackett e Burman	24
Tabela 4	Matriz do planejamento Plackett e Burman com os fatores codificados e níveis reais utilizados	24
Tabela 5	Concentrações e variáveis utilizadas no DCCR	26
Tabela 6	Matriz do delineamento composto central rotacional (DCCR) com os fatores codificados e níveis reais utilizados	26
Tabela 7	Composição físico-química do glicerol e lixiviado	27
Tabela 8	Concentrações de entrada, saída e porcentagem de remoção de DQO, N-NH ₄ , óleos e graxas e pH após o processo de codigestão	28
Tabela 9	Análise dos efeitos das variáveis: tempo, pH, concentração de lixiviado + glicerol, relação A/M do processo de codigestão na porcentagem de remoção de DQO e produção de CH ₄	36
Tabela 10	Concentrações de entrada, saída e porcentagem de remoção de DQO, N-NH ₄ , óleos e graxas e pH após o processo de codigestão	38
Tabela 11	Produção de CH ₄ acumulada para cada reator	43
Tabela 12	Análise da variância (ANOVA) para a variável de resposta remoção de DQO...	47
Tabela 13	Análise da variância (ANOVA) para a variável de resposta produção CH ₄	49
Tabela 14	Resultados preditos e experimentais, obtidos nas condições ótimas estabelecidas.....	53
Tabela 15	Parâmetros cinéticos da equação de Gompertz modificada e obtidos a partir da produção de metano, nos reatores com tempo de operação de 18, 24 e 30 dias	54

1 INTRODUÇÃO

Desde a realização da Conferência das Nações Unidas sobre Meio ambiente e Desenvolvimento - Rio-92, as questões ambientais ganharam mais visibilidade e teve início a busca por estratégias para conciliar o desenvolvimento com a conservação e a proteção dos ecossistemas.

Uma das estratégias da Conferência, visando o desenvolvimento sustentável foi a criação de um programa conhecido como Agenda 21. No que diz respeito a resíduos sólidos, no documento os integrantes da Conferência reconhecem que a degradação do meio ambiente são causados, entre outros, pelos padrões insustentáveis de produção e consumo, sendo imprescindível uma mudança significativa desse modelo, com a finalidade de reduzir, ao mínimo, a geração de resíduos em todas as fases de ciclo do produto ou serviço.

A partir dos princípios estabelecidos na Agenda 21, foi criada a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). A lei foi criada visando, principalmente, a acabar com a disposição inadequada dos resíduos sólidos e dispõe sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluídos os perigosos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis.

Dentre as metas da PNRS destaca-se a que estabelece que até agosto de 2014, todos os lixões a céu aberto deveriam ser extintos e todo o resíduo sólido gerado no país deveria ter seu destino técnico e ambientalmente corretos. Para que essa meta seja alcançada, será necessária a implantação e a operação de um grande número de novos aterros sanitários no Brasil.

Mesmo com os novos aterros sanitários operando em condições adequadas, há a geração de gases e lixiviado. Segundo Ferraz e Povinelli (2015), as fases sólida e gasosa que ocorrem no aterro sanitário já vêm sendo dominadas, o grande problema ambiental reside na fase líquida conhecida como lixiviado.

O lixiviado ou percolado é um efluente muito complexo com alto potencial de contaminação e difícil tratabilidade devido à grande variabilidade em sua composição. Para evitar que esse efluente gere prejuízos ao meio ambiente é necessário que ele seja submetido a um tratamento, antes da sua disposição final.

Atualmente existem muitas alternativas e tecnologias para o tratamento do lixiviado, a utilização de tratamentos biológicos aeróbios, anaeróbios e combinados sequenciais têm

sido muito utilizado para este fim. Após o tratamento, o lixiviado pode ser recirculado para o interior da massa de resíduos e pode ser lançado na rede pública de esgoto sanitário ou, ainda, evaporado.

Deve-se destacar, também, outro resíduo gerado em grandes volumes na agroindústria, com alto potencial poluente, denominado glicerol.

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, lançado pelo Governo brasileiro, inclui o biodiesel na matriz energética nacional e fixa a adição de um percentual mínimo obrigatório de biodiesel ao óleo diesel, que chegará a 10%, em volume, em 2019. A implantação do programa acarretará um aumento da oferta de glicerol, subproduto gerado na produção do biodiesel.

Provavelmente, o mercado não conseguirá absorver essa superprodução, por isso, é importante a busca por estudos para o aproveitamento economicamente viável desse subproduto.

A digestão anaeróbia vem sendo utilizada para o tratamento de resíduos ou efluentes líquidos, pois trata a fração orgânica biodegradável dos resíduos, produzindo biogás e um produto final estabilizado. Porém, a digestão anaeróbia de um único substrato pode apresentar algumas desvantagens ligadas à falta de nutrientes de alguns substratos.

Um exemplo é o glicerol que, devido à ausência de nitrogênio e de outros nutrientes em sua composição, não pode ser aproveitado como substrato único na monodigestão (ROBRA et al., 2006), o que remete aos processos de codigestão, nos quais outros substratos ricos em nitrogênio e minerais complementam a oferta de nutrientes favorecendo o processo (FISCHER, 2002).

A codigestão anaeróbia de dois ou mais substratos vem sendo considerada uma opção viável para aumentar a eficiência do processo de digestão anaeróbia. Segundo Mata-Alvarez (2014), a codigestão anaeróbia supera os inconvenientes da digestão, com um único substrato e aumenta a viabilidade econômica de reatores, devido à maior produção de biogás.

Em função do exposto e da escassez de trabalhos que visem a codigestão desses resíduos, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência da codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro sanitário, em associação com glicerol proveniente da produção de biodiesel.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Avaliar a eficiência da codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro sanitário, em associação com glicerol proveniente da produção de biodiesel.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar a codigestão anaeróbia em batelada, com adição de glicerol bruto ao lixiviado, em diferentes proporções de volume, verificando a produção de metano;

- Realizar a codigestão anaeróbia em batelada, com adição de glicerol bruto ao lixiviado, em diferentes proporções de volume, verificando a redução da carga orgânica.

- Determinar parâmetros ótimos de operação para codigestão anaeróbia, visando à otimização da produção de metano e redução da carga orgânica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é a consequência de uma série metabólica de interações entre os vários grupos de microrganismos e é definida como um processo biológico no qual a matéria orgânica biodegradável é convertida a biogás por um consórcio de diferentes tipos de microrganismos anaeróbios, na ausência de oxigênio. (KANGLE et al., 2012).

A digestão anaeróbia pode ser executada em dois diferentes sistemas: batelada ou contínuo. No sistema em batelada, a biomassa é inserida no começo do processo. No sistema contínuo, a biomassa é continuamente inserida no reator (CHRISTY; GOPINATH; DIVYA, 2014).

De acordo com Zhang, Qiu e Chen (2012), a digestão anaeróbia é considerada uma tecnologia promissora e viável para o tratamento de resíduos, pois, além da possibilidade de produção de energia renovável na forma de biogás, faz a reciclagem de subprodutos, tais como fertilizantes valiosos ou condicionadores de solo.

Christy, Gopinath e Divya (2014) afirmam que essa tecnologia de tratamento de resíduos melhora a qualidade ambiental e produz energia sustentável. Para De Vrieze et al. (2015), a digestão anaeróbia é uma tecnologia ambiental chave no presente e futuro da economia de base biológica. Segundo Romero-Güiza et al. (2016), a digestão anaeróbia é uma tecnologia usada no mundo todo para o tratamento de resíduos orgânicos e possui benefícios ambientais claros, incluindo geração de metano como energia renovável.

A formação de metano nos reatores anaeróbios é bastante desejável, pois a matéria orgânica medida como DQO é efetivamente removida na fase líquida, pois o metano apresenta baixa solubilidade em água (FORESTI et al., 1999)

De acordo com Elsayed et al. (2016), a digestão anaeróbica possui diversas vantagens, entre elas se pode citar: baixo ou, até mesmo, nenhum consumo de energia; estabilização da matéria-prima; produção de biomassa residual, com a possibilidade de sua utilização como fertilizante. Além disso, é considerada uma das técnicas mais adequadas para a produção de energia renovável a partir de resíduos.

O processo de digestão anaeróbia pode ser dividido em 4 etapas (FORESTI et al., 1999; CHERNICHARO, 2007).

- a) Hidrólise: fase inicial do processo anaeróbio, como as bactérias não são capazes de assimilar matéria orgânica em partículas, os componentes orgânicos

complexos (polímeros) são hidrolisados em compostos mais simples (monômeros), pela ação de enzimas extracelulares (CHERNICHARO, 2007). Esta etapa vem sendo considerada limitante da velocidade do processo de digestão anaeróbia, isto é, a velocidade de conversão do material orgânico complexo para biogás é limitada pela velocidade da hidrólise (CAMPOS; ANDRADE NETO, 1999).

Vários fatores são conhecidos por influenciarem a hidrólise, incluindo o pH, a temperatura, o tamanho de partícula e potencial de inibidores tais como ácidos graxos voláteis e amoníaco (LETTINGA et al., 1996).

- b) Acidogênese: neste processo, os produtos gerados na hidrólise são metabolizados no interior das bactérias fermentativas e são convertidos em ácidos orgânicos, álcoois, ácido láctico, gás carbônico, hidrogênio, amoníaco e sulfeto de hidrogênio (CHERNICHARO, 2007).

Segundo Meester et al. (2012), do ponto de vista termodinâmico, a acidogênese é a etapa menos favorecida energeticamente, pois o tempo de geração é baixo e o rendimento é alto.

- c) Acetogênese: os ácidos orgânicos com mais de dois carbonos são convertidos em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono pelas bactérias acetogênicas. Aproximadamente, 70% da matéria orgânica digerida são convertidas em acetato, enquanto o restante é concentrado no hidrogênio formado.
- d) Metanogênese: é a etapa final do processo de digestão anaeróbia de compostos em metano e dióxido de carbono. O acetato e o gás hidrogênio são convertidos em metano pelas arqueias metanogênicas. Em função de sua fisiologia as arqueias metanogênicas são divididas em dois grupos principais: as acetoclásticas que formam metano a partir do ácido acético ou metanol e as hidrogenotróficas, que utilizam hidrogênio e dióxido de carbono na produção de metano.

Na Figura 1 é apresentado o fluxograma resumido da sequência de processos metabólicos e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.

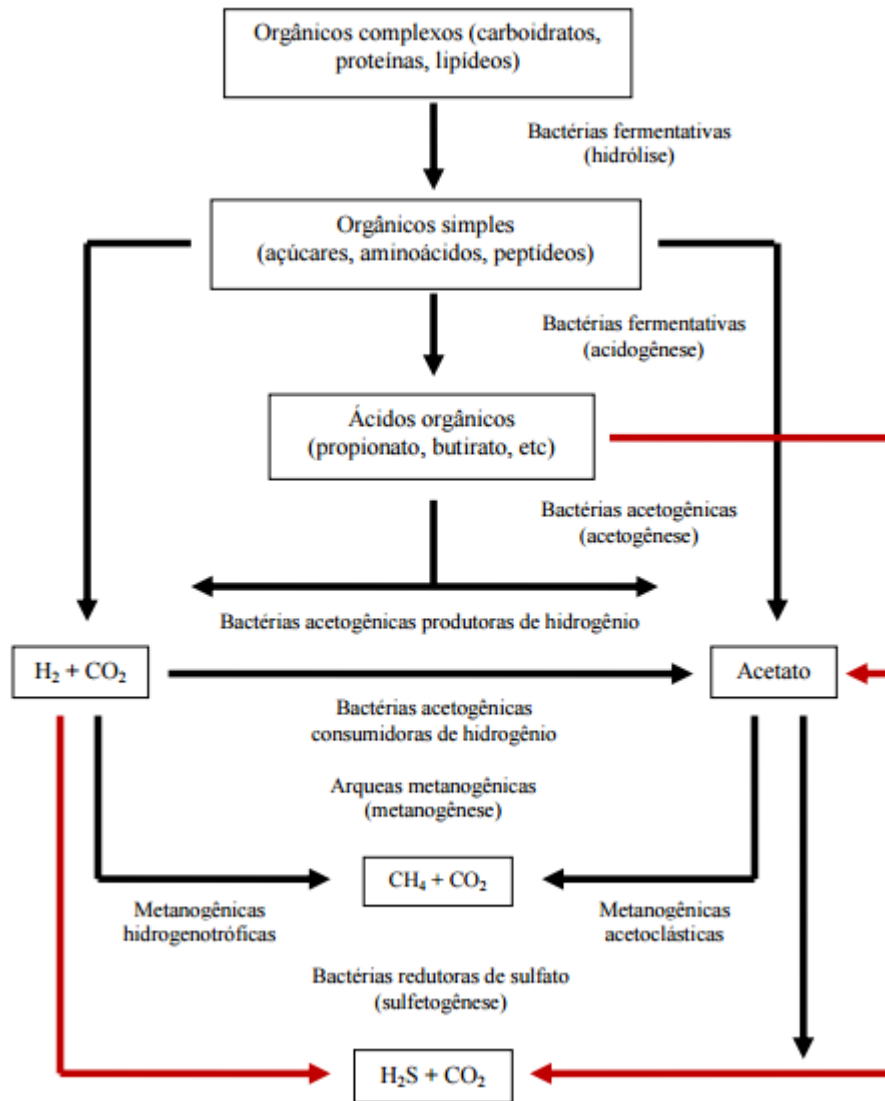


Figura 1 Sequência das rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.

Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007).

O desempenho da digestão anaeróbia é influenciado por vários fatores entre eles destacam-se: a temperatura, o pH, a alcalinidade, relação C/N, que serão discutidos nos tópicos seguintes.

A temperatura é um importante fator que pode determinar o desempenho e a estabilidade do processo de digestão anaeróbia (LIN et al., 2016), pois pode causar alteração na velocidade do metabolismo bacteriano e na solubilidade do substrato (SILVA, 2014).

Dois intervalos proporcionam condições ótimas de digestão para a produção de metano: as faixas de mesófilas, de 30 °C a 35 °C) e termófilas de 50 °C a 55 °C (KANGLE et al., 2012).

Para Bowen et al. (2014), a digestão anaeróbia na faixa mesofílica apresenta melhor estabilidade do processo e maior riqueza em bactérias, porém podem oferecer baixos

rendimentos de metano, má biodegradabilidade e desvantagens relacionadas com desequilíbrio de nutrientes

Segundo Mao et al. (2015), a digestão anaeróbia na faixa termofílica tem a vantagem de apresentar taxas de reação mais rápidas e maior capacidade de carga, conseqüentemente, maior produtividade.

O valor e estabilidade do pH também é um parâmetro fundamental nos reatores anaeróbios, pois afetam as atividades de populações microbianas específicas acidogênicas (ZHANG; QIU; CHEN, 2012).

Os diferentes grupos de bactérias envolvidos no processo de digestão anaeróbia possuem diferentes valores ótimos de pH para seu desenvolvimento (BRANCOLI, 2014).

A faixa adequada de pH aumenta a capacidade de produção de metano pelas arqueias metanogênicas, já o pH muito baixo ou acima do ótimo, pode causar distúrbios no sistema (JUNG et al., 2000; HU et al., 2014; WANG et al., 2014).

Mao et al. (2015) relatam que o pH ótimo para produção de biogás está na faixa entre 6,8 a 7,4. Chernicharo (2007) afirma que valores abaixo de 4,0 e acima de 8,0 devem ser evitados, pois o primeiro pode significar uma concentração alta de ácidos graxos voláteis e, portanto, uma inibição de metanogênese e o segundo pode favorecer a formação de amônia que, em níveis elevados, pode ser tóxica aos microrganismos.

WANG et al. (2014) observou a elevação da concentração de DQO dissolvida com o pH 4, indicando que a hidrólise de resíduos alimentares pode ser promovida em condições ácidas, proporcionando a conversão da DQO em metano. O mesmo autor afirma que as condições ácidas contribuem para a etapa de hidrólise e acidificação das macromoléculas e sólidos suspensos voláteis dos resíduos.

A alcalinidade é essencial, pois mantém o sistema em equilíbrio, para que não ocorra a variação de pH (SILVA, 2014). Na digestão anaeróbia, é derivada a partir da degradação de nitrogênio orgânico que contenha aminoácidos e proteínas. Durante a sua degradação, os grupos amino são lançados e ocasionam a produção de amônia. O amoníaco irá ainda reagir com CO₂, dando origem à alcalinidade na forma de amônio bicarbonato (KANGLE et al., 2012).

A relação entre a quantidade de carbono e nitrogênio presentes na matéria-prima (relação C/N) é de extrema importância para o processo de digestão anaeróbia, pois quantidades insuficientes de carbono ou nitrogênio podem limitar o desempenho do processo (KANGLE et al., 2012). A alta relação C/N fornece quantidade de nitrogênio insuficiente para manter a biomassa celular, o que ocasiona a rápida degradação do nitrogênio, resultando em menor produção de biogás (MAO et al., 2015).

Por outro lado, a baixa relação C/N pode aumentar o risco de inibição de amoníaco, que é tóxico para bactérias metanogênicas e faz com que a utilização de fontes de carbono seja insuficiente. A inibição de amoníaco pode ser evitada através da otimização da relação

C/N no processo de digestão anaeróbia; a relação considerada ótima está entre 20 e 30 (MAO et al., 2015).

3.2 Codigestão anaeróbia

A codigestão anaeróbia utiliza simultaneamente diferentes tipos de resíduos no processo de digestão e tem como principal objetivo melhorar a produção de biogás (BELLE et al, 2015).

Essa união vem sendo considerada uma opção interessante para superar as limitações da digestão com apenas um substrato, pois, além de fornecer nutrientes que podem manter o equilíbrio do processo e aumentar a produção de metano, ela também pode reduzir os custos do tratamento de vários resíduos (MATA-ALVAREZ, 2014).

Segundo Mazareli (2015), a proporção entre os substratos utilizados na codigestão anaeróbia é um fator importante para melhor aproveitamento e estabilidade do processo.

A codigestão anaeróbia possibilita o aumento da fonte de carbono externa e a concentração de matéria orgânica, melhorando os rendimentos de produção de metano (KANGLE et. al. 2012; KOUPAIE, 2014).

Panepinto e Genon (2016) afirmam que o potencial de metano, depende essencialmente da composição da matriz, ou seja, do conteúdo da substância volátil e da relação C:N. Para Álvarez, Otero e Lema (2010), a principal questão para uma codigestão bem sucedida está no equilíbrio entre vários parâmetros na mistura de cossustrato, tais como: macro e micronutrientes, relação C:N, nível de pH, compostos tóxicos, matéria orgânica biodegradável e matéria seca.

Fountoulakis e Manios (2009) utilizaram glicerol bruto como um cossustrato na digestão anaeróbica de fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU) e uma mistura de duas águas residuárias: uma de uma planta de processamento de oliva e outra de um matadouro (numa proporção de 1:4). O FORSU tinha uma proporção de carbono-nitrogênio-fosforo (C:P:N) de cerca de 100: 1,7: 0,2, enquanto que a mistura das duas águas residuárias tinha um C:N:P de cerca de 100: 0,6: 0,2, por isso foi adicionado nitrogênio (0,25 g/L), sob a forma de ureia.

Foram utilizados dois reatores anaeróbios e o inóculo foi proveniente da planta de tratamento de esgoto municipal. Em uma primeira experiência, o glicerol (1%) foi adicionado no 46º dia; em uma segunda experiência ao 36º dia.

Os autores descobriram que pela adição de 1% (v/ v) de glicerol bruto na mistura de agua residuária a produção de metano aumentou 0,731ml/d. Com a adição do glicerol na

fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos, a eficiência de remoção de sólidos voláteis foi de 64,6% e o rendimento de metano foi de 367 mL CH₄.

A concentração média de DQO ficou estável antes e depois da adição de glicerol, indicando que a matéria orgânica adicional do glicerol foi completamente convertida em metano.

Oliveira, Alves e Costa (2015) realizaram a otimização da produção de biogás a partir de macroalgas, os autores avaliaram as condições ideais para a produção de metano a partir da macroalga *Sargassum* sp. codigerida com glicerol e resíduo de óleo de fritura. Para isso foram testadas três variáveis: porcentagem de sólidos totais de algas, concentração de cossustrato (glicerol e óleo de fritura) e o tipo de cossustrato (glicerol e óleo de fritura). O inóculo utilizado foi lodo granular anaeróbio proveniente de uma indústria de cervejaria.

Foram realizados testes de biodegradabilidade anaeróbia para determinar o potencial bioquímico de metano a partir de *Sargassum* sp. codigerido com glicerol ou óleo de fritura, para isso foi utilizado um delineamento fatorial no qual, a concentração de macroalga, a concentração e o tipo de cossustrato (100% de glicerol ou 100% de óleo de cozinha), foram estudados em duas variáveis respostas: potencial bioquímico de metano e taxa de produção de metano.

Os ensaios de biodegradabilidade foram realizados em reatores com volume útil de 50 mL em que 50% (v/v) eram inóculo. O teste foi conduzido a 37 °C, durante 42 dias.

Os autores concluíram que o potencial bioquímico de metano de *Sargassum* sp. sem nenhum cossustrato foi de 181 L CH₄. A adição do glicerol e óleo de fritura causou um aumento no potencial bioquímico de metano para 56% (com 0,5% de macroalga e 3,0 g de glicerol), e 46% (com 1,31% de macroalga e 0,88 g de óleo de fritura). A taxa de produção de metano aumentou 38% e 19% nos mesmos ensaios com glicerol e óleo de cozinha, respectivamente. De acordo com o modelo definido, as condições ideais, maximizando a potencial bioquímico de metano e a taxa de produção de metano, foram 1,31% de *Sargassum* sp. e 0,88 g de glicerol.

Panpong et al. (2015) utilizaram algas verdes-azuis (*Microcystis* sp) como cossustrato na codigestão anaeróbia de águas residuárias de uma fábrica de conservas de fruto do mar, suplementadas com 1% (v/v) de glicerol.

O teor de algas verdes-azuis foi fixado em 5, 10 e 15% (v/v), o inóculo foi proveniente da estação de tratamento de águas residuais de alimentos congelados. Foram utilizadas garrafas de soro como reatores e o volume de lodo foi mantido constante a 125 ml e a temperatura a 35°C, ao total foram 64 dias de experimento.

Tanto o cossustrato algas verde-azul quanto a água residual apresentaram uma baixa relação inicial de C:N, sendo de 7 e 11, respectivamente, enquanto o glicerol apresentou elevada relação inicial C:N: 949.

Os autores chegaram à conclusão que a codigestão anaeróbia de água residual de conservas de fruto do mar suplementadas com glicerol melhorou tanto a qualidade como a quantidade de biogás.

A relação C:N de água residual (94%) + glicerol (1%) + cossustrato (5%) foi de 18, ou seja, maior do que a de água residual sozinha, que teve C:N = 11, como resultado, o nitrogênio amoniacal total diminuiu de 1,036 a 809 mg/L, enquanto, sem 1% de glicerol a mistura de 95% de água residual e 5% de cossustrato obteve relação C/N = 9 e a concentração de nitrogênio amoniacal total foi 1434 mg /L.

A mistura considerada ótima foi de 94% de água residuária + 1% de glicerol + 5% de cossustrato (v/v). Essa relação obteve um total de 3431 mL CH₄. Quando o aumento da concentração do cossustrato passou de 5% foi observada uma redução na produção de metano.

Silvestre, Fernández e Bonmatí (2015) estudaram o efeito da adição de glicerina como cossustrato na codigestão anaeróbia de lodo de esgoto anaeróbio sob temperaturas termófilas e mesófilas. Os autores realizaram testes de biodegradabilidade anaeróbica e de atividade metanogênica específica para determinar o potencial máximo de metano e a biodegradabilidade anaeróbica das diferentes amostras de glicerol bruto. Foram utilizados dois reatores contínuos de tanque agitado operados com um tempo de retenção hidráulica de 20 dias a temperaturas mesófilas e termófilas, respectivamente.

Com a caracterização dos resíduos foi observado que o teor de matéria orgânica das amostras de glicerol, foi mais de 32 e 24 vezes maior do que no lodo de esgoto, e cerca de 95-100% de sólidos totais do glicerol foram sólidos voláteis.

Os autores concluíram que o processo na faixa mesofílica, aumentou a produção de metano em 148% com a primeira amostra de glicerol (1% v/v). Os resultados sugerem que o glicerol pode ser usado como cossustrato na digestão anaeróbica, mas, dependendo das características do glicerol e temperatura operacional, diferentes parâmetros devem ser considerados para operar de forma constante. O processo de codigestão anaeróbia na faixa das termófilas de lodo de esgoto com glicerol mostrou grande instabilidade.

3.3 Relação alimento/microrganismo

A relação alimento microrganismo (A/M), também chamada de carga de lodo, baseia-se na matéria orgânica presente no afluente a ser tratado e a quantidade de microrganismos necessários para degradá-la (VON SPERLING, 2005).

Brito (2006) define a relação alimento/ microrganismo como a quantidade de carga orgânica que se aplica a biomassa por dia, dada em g DQO/ g SSV.dia.

Segundo Von Sperling (2005), quanto maior a carga de DQO fornecida a um valor unitário de biomassa (elevada relação A/M), menor será a eficiência na assimilação deste substrato, pois, significa maior oferta de matéria orgânica biodegradável do que a capacidade de consumo da biomassa. Inversamente, quanto menos matéria orgânica for fornecida às bactérias (baixa relação A/M), menor será a oferta de substrato e, por consequência, maior será a demanda pelo alimento, causando maior eficiência na redução da DQO, pois, os mesmos irão consumir praticamente toda a matéria orgânica do afluente.

O objetivo de controlar a relação A/M é o de manter constante esta relação, de forma a garantir remoção uniforme de substrato (VON SPERLING, 2005).

Silva (2007), ao variar a relação A/M (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 g DQO/ g SSV) em reatores em batelada, para estudar o efeito de antibióticos utilizados em suinocultura sobre a digestão anaeróbia de efluentes concluiu que a relação A/M deve ser em torno de 1 a 1,5 g DQO/ g SSV.

Almeida e Bianchi (2013) avaliaram a relação A/M no tratamento aeróbio por lodo ativado da manipueira em reator batelada sequencial e afirmaram que a relação A/M entre 0,27 e 0,46 apresentaram reduções de matéria orgânica superiores a 95%,

Veluchamy e Kalamdhad (2017) testaram diferentes relações A/ M (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 g DQO/ g SSV) e encontraram o maior rendimento de metano com relação A/ M 2,0 g DQO/ g SSV.

De acordo com Penna (1994), para determinar a quantidade de biomassa, existe uma quantidade de substrato apropriada, que pode variar com a natureza e atividade do lodo. Isto é, a relação A/ M deve ser pesquisada caso a caso, considerando em cada pesquisa os parâmetros específicos que se apresentem ao pesquisador.

3.4 Lixiviado

Nas últimas décadas, com o crescimento populacional excessivo e à alteração dos hábitos de consumo a produção de resíduos aumentou significativamente (HOORNWEG; BHADA-TATA; KENNEDY, 2013). Atualmente o método de eliminação de resíduo mais utilizado em todo o mundo são os aterros sanitários, porém, a principal consequência desse método está ligada à geração do chorume (SILVA et al., 2017).

A NBR 8419/1992 (ABNT, 1992) define sumeiro ou chorume como sendo o líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos, que tem como características cor escura, mau cheiro e elevada recalcitrância na degradação bioquímica.

O lixiviado é o resultado de percolação de água que infiltra nos resíduos que sofreram decomposição microbiana aeróbica e anaeróbia (CHOFQI et al., 2004; SOUTO, 2009; GUPTA et al., 2014; MUKHERJEE et al., 2015).

Apesar do termo chorume ainda ser muito utilizado no meio técnico brasileiro, no presente estudo assim como em outros trabalhos (SOUTO, 2009; BRITO, 2014; DEGUEURCE et al. 2016), optou-se em utilizar a denominação lixiviados, para se padronizar com as definições internacionais, visto que em Portugal e nos países de língua espanhola também se utiliza o termo *lixiviados*. Na França se utiliza o termo *lixiviat* e nos países de língua inglesa se utiliza o termo *leachate*.

Segundo Silva (2014), o lixiviado pode ser gerado da umidade natural do lixo, da água de constituição da matéria orgânica, das enzimas que as bactérias existentes no lixo expelem no processo de decomposição da matéria orgânica e da água proveniente da precipitação pluviométrica sobre o aterro que, dependendo da sua quantidade, pode aumentar significativamente o volume de lixiviado.

Renou et al. (2008) destacam que o lixiviado possui grande potencial poluidor e sua composição varia de acordo com as fases da digestão anaeróbia, idade do aterro, além da origem de resíduos que nele são depositados.

De acordo com Brito (2014), ainda que a origem dos resíduos seja essencial e a composição do chorume varie de acordo com sucessivos estágios de estabilização, a idade do aterro pode definir suas características. Esse autor destaca que a existência da relação entre a idade do aterro e a composição da matéria orgânica do lixiviado pode ser de grande importância na escolha do processo de tratamento adequado para o efluente.

Os lixiviados pertencentes a um aterro novo apresentam baixos valores de pH, alto teor de matéria orgânica biodegradável de fácil remoção pelos micro-organismos envolvidos no tratamento biológico, metais na forma solúvel, baixa concentração de nitrogênio amoniacal, tóxico à biomassa ativa em altas concentrações, e elevada concentração de ácidos graxos voláteis de baixo peso molecular, sendo o tratamento biológico, nesse caso, o mais indicado. (RENOU et al., 2008)

O lixiviado característico de um aterro consolidado apresenta pH maior que 7 e a matéria orgânica remanescente é predominantemente refratária, a exemplo das substâncias húmicas, com elevada concentração de nitrogênio amoniacal, sendo indicada a associação de tratamento biológicos e físico-químicos (RENOU et al., 2008; AMARAL et al., 2009; SOUTO, 2009; BIDONE, POVINELLI, 2010; BRITO, 2014). A Tabela 1 apresenta a variação da composição do lixiviado em função da idade do aterro.

Tabela 1 Variação da composição do lixiviado em função da idade do aterro

Parâmetro (mg/L)	Aterro novo (Menos de 2 anos) Variação	Aterro consolidado (Mais de 10 anos) Variação
Alcalinidade	1000 – 10000	200 – 1000
Amônia	10 – 800	20 – 40
Cádmio	< 0,5	< 0,5
Chumbo	0,5	1
Cloreto	200 – 3000	100 – 400
Cobre	< 0,5	< 0,5
Condutividade	600 – 9000	-
Cromo total	0,02 - 1,5	0,02 - 1,5
DBO	2000 – 30000	100 - 200
DQO	3000 – 60000	100 - 500
Ferro total	50 – 1200	20 - 200
Manganês	75 – 125	0,06
Mercurio	0,00005 - 0,16	0,00005 - 0,16
Nitrato	5,0 – 40	5,0 - 10
pH	4,5 - 7,5	6,6 - 7,5
Potássio	200 – 1000	50 - 400
Sólidos totais	10000 – 14000	1200
Sulfato	50 – 1000	20 - 50

Fonte: Adaptado de Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993).

A biodegradabilidade do lixiviado varia com a idade do aterro e pode ser constatada pela relação DBO₅/DQO. Quando essa relação for maior que 0,5 indica um aterro novo e instável, já a relação entre 0,1 e 0,5 indica um aterro moderadamente estável e um aterro antigo e estável é indicado por uma relação DBO/DQO menor que 0,1. Essa taxa diminui devido a presença de ácidos fúlvicos e húmicos que são produzidos nos aterros consolidados e que são de difícil biodegradação (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993);

Diferentemente de outros países, no Brasil ainda não há nenhum levantamento sobre a quantidade exata de chorume produzida. Todavia, estima-se uma produção aproximada de 10 bilhões de litros por ano.

Segundo Rocha (2014), a preocupação na gestão de resíduos sólidos urbanos deve ser grande, devido à composição tóxica e recalcitrante do lixiviado.

A contaminação do lixiviado no solo, nas águas subterrâneas, nas águas superficiais e no ar, não só pode afetar o ambiente, mas também perturbar o equilíbrio ecológico causando danos irreversíveis ao meio ambiente (CORTÉS-LORENZO et al., 2014).

Por isso, torna-se fundamental o estudo de novas técnicas que visem à redução de sua geração e o seu tratamento adequado, a fim de adequá-lo aos parâmetros de qualidade determinados pela legislação ambiental.

3.5 Glicerol

Nos últimos anos, devido a fortes políticas governamentais e incentivos, houve um aumento global da produção de biodiesel e, por consequência, um aumento da produção do seu principal subproduto o glicerol (AYOUB; AHMAD, 2012; ARDI; AROUA; HASHIM, 2015)

O glicerol, também denominado 1, 2, 3-propanetriol, é um tri-álcool, com 3 carbonos, sem cor e sem odor, viscoso, não tóxico, que se liquefaz em 17,8 °C. Foi descoberto em 1779 por Scheele, durante o processo de saponificação do azeite de oliva; ocorre naturalmente em formas combinadas, como nos triglicerídeos e em todos os óleos graxos animais e vegetais (PACHAURI, HE, 2006; MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). Sua fórmula química é $C_3H_5(OH)_3$ e sua estrutura química está representada na Figura 2.

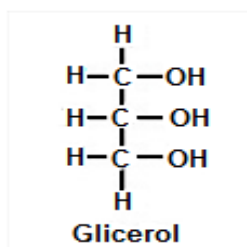


Figura 2 Estrutura química do glicerol.

O termo glicerol é aplicado apenas ao composto puro, 1, 2, 3-propanetriol. Os produtos comerciais purificados, que contenham quantidade igual ou superior a 95% de glicerol, são designados por glicerina (MORRISON, 1994; KNOTHE et al., 2006).

O glicerol pode ser obtido em vários processos podendo ser em via química ou fermentativa, entre eles destacam-se: transesterificação (produção de biodiesel); saponificação (fabricação de sabão); hidrólise para a produção de ácidos graxos; (WANG, et al., 2001; ALDIGUIER et al., 2004; TAN; AZIZ; AROUA; 2013; ARDI; AROUA; HASHIM, 2015). Porém, a maior parte do glicerol produzido é obtido da produção de biodiesel e é denominado por glicerol bruto (DHABHAI et al., 2016).

Diversas espécies vegetais podem ser utilizadas para produção de biodiesel, entre elas mamona, girassol, pinhão manso, babaçu, dendê (palma), amendoim e soja, dentre outras, além de sebo bovino (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).

Após a obrigatoriedade da mistura de 5% de biodiesel ao óleo diesel fóssil, estabelecida pela Lei 11.097/2005, a produção de biodiesel no Brasil cresceu em grande escala, e por consequência, elevou a geração de resíduos. Em 2016, aumentaram os percentuais de adição de biodiesel e o índice da mistura passará dos atuais 7% para 8% até 2017, com o incremento de um ponto percentual a cada 12 meses. Com isso, o índice passará para 9% até 2018 e para 10% até 2019.

Segundo a Agência Nacional de Petróleo Gás natural e Biocombustível, em 2015, foram produzidos no Brasil 346.839 m³ de glicerol, desses 135.799 m³ foram produzidos na Região Sul. No Estado do Paraná, onde o presente estudo foi realizado, foram produzidos 36.190 m³ (ANP, 2016).

Segundo Viana (2011), a produção global de glicerol é superior a 3.000.000 toneladas e espera-se para 2020 um aumento para 4,6 milhões de toneladas, devido ao aumento da procura de biodiesel utilizando.

O processo químico de produção de biodiesel é chamado transesterificação e ocorre entre um óleo vegetal ou gordura animal (triglicérido) reagindo com um álcool de cadeia curta (geralmente metanol) para obtenção de biodiesel e consequente liberação de glicerol, na presença de um catalisador químico (MA; HANNA, 1999; JOHNSON; TACONI, 2007).

Após a reação o glicerol e os ésteres, formam um líquido de duas fases facilmente separáveis por decantação e centrifugação, sendo o biodiesel a fase menos densa e o glicerol a fase mais densa, conforme se visualiza na Figura 3 (CASTELLÓ, 2009).



Figura 3 Separação de fases após reação de transesterificação para produção de biodiesel.

Fonte: Boni (2008).

Estima-se que 1 kg de glicerol bruto é gerado para cada 10 kg de biodiesel produzido pela reação de transesterificação (KONGJAO; DAMRONGLERD; HUNSOM, 2010; ARDI; AROUA; HASHIM, 2015), apresentando-se como um líquido viscoso, de cor parda escura (OOI; YONG; HAZIMAH, 2004). Dependendo da matéria-prima e o processo selecionado, o glicerol bruto pode apresentar quantidades significativas de impurezas como metanol, água, catalisador e uma mistura de outros materiais orgânicos (sabões e gorduras que não reagiram e óleos) (BOHON et al., 2011)

Devido à grande oferta no mercado, os preços do glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel vêm diminuindo, deixando o processo de refino economicamente

inviável, principalmente quando as unidades de refinação encontram-se distantes do consumidor final (ZHOU et al., 2008; WOHLGEMUT, 2009).

No início de 2007, o valor de glicerol bruto com diferentes graus de impurezas, proveniente da produção de biodiesel estava entre 114 e 228 US \$/tonelada. Em 2008, o preço do glicerol bruto foi de aproximadamente 62 US \$/tonelada, e o valor do glicerol com 99,5% de pureza foi trazido ao mercado por 1.470,00 US \$/tonelada. Em 2013, o glicerol bruto foi exportado para a China por preços entre 50 a 70 US \$/tonelada (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013).

Segundo Pellegrin et al. (2013), o aumento na produção de biodiesel, aumenta de forma gradativa a disponibilidade do glicerol bruto, seu maior subproduto. Estima-se que o aumento da disponibilidade fará o preço do glicerol bruto chegar zero, ou seja, transformar-se em um resíduo sem valor econômico (CIRIMINNA et al., 2014).

Segundo Rivaldi et al. (2007), o baixo valor comercial do glicerol está diretamente ligado à presença de impurezas. Por isso, a necessidade de um tratamento desse coproduto, para que possa obter um valor agregado comercial (MARÇON, 2010).

É essencial tratar resíduos industriais como o glicerol, por seu potencial poluidor, pois não havendo um tratamento e destinação adequada, estes podem poluir o solo, contaminar águas superficiais e subterrâneas. Além disso, existe o risco do impacto ecológico ao serem lançados no ambiente (ALBUQUERQUE, 2014).

O glicerol puro tem uma série de aplicações, como na indústria de cosméticos, detergentes, tintas, automóveis, alimentos, tabaco, farmacêutica, papel e celulose, têxtil, resinas e aditivos e de couro, porém, o glicerol proveniente da produção de biodiesel possui impurezas que afetam e encarecem seu processamento industrial (WANG et al., 2001; BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011; CIRIMINNA et al., 2014).

Para que o glicerol bruto possa atender às exigências industriais é preciso atingir um elevado grau de pureza que só é alcançado por meio de processos complexos e com preços elevados, principalmente para pequenos e médios produtores nacionais de biodiesel (VIANA et al., 2012; CIRIMINNA et al., 2014).

Devido a isso, uma grande quantidade de efluentes contendo glicerol pode ser descartada no meio ambiente sem nenhum tratamento, aumentando consequentemente os problemas e riscos ambientais (RIVALDI et al., 2007).

O glicerol é considerado uma grande fonte de carbono orgânico e isso faz com que o mesmo seja usado para aumentar a produção de metano em digestores anaeróbicos. Estudos indicaram que a digestão de substâncias recalcitrantes foi melhorada pela adição de substratos facilmente degradáveis como glicerol (AMON et al., 2006; ALVAREZ; OTERO; LEMA, 2010; SANTIBÁÑEZ; VARNERO; BUSTAMANTE, 2011).

Uma alternativa viável que vem sendo adotada para o tratamento do resíduo de glicerol é a aplicação do processo de codigestão anaeróbia. Nesse processo, é possível

reduzir a carga poluente presente no resíduo pela conversão biológica dos compostos orgânicos carbonáceos a gases combustíveis, o hidrogênio (H_2) e metano (CH_4) (ALBUQUERQUE, 2014).

Visando evitar futuros problemas, consequentes do acúmulo de glicerol, mantendo a sua sustentabilidade econômica e ambiental, é essencial encontrar usos alternativos para esse resíduo (VIANA et al., 2012).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Experimento

O estudo consiste na codigestão anaeróbia de lixiviado associado com glicerol, para o tratamento do lixiviado proveniente de aterro sanitário e o aproveitamento do glicerol, com variação (v/v).

Visando à otimização do processo de codigestão, foi utilizado o método estatístico denominado Planejamento Experimental, dessa forma, é possível reduzir o número de ensaios, necessários para a determinação dos parâmetros e valores que demonstram os melhores resultados no processo.

Um fluxograma com as atividades realizadas na pesquisa, de forma a atingir os objetivos deste estudo, pode ser visualizado na Figura 4.

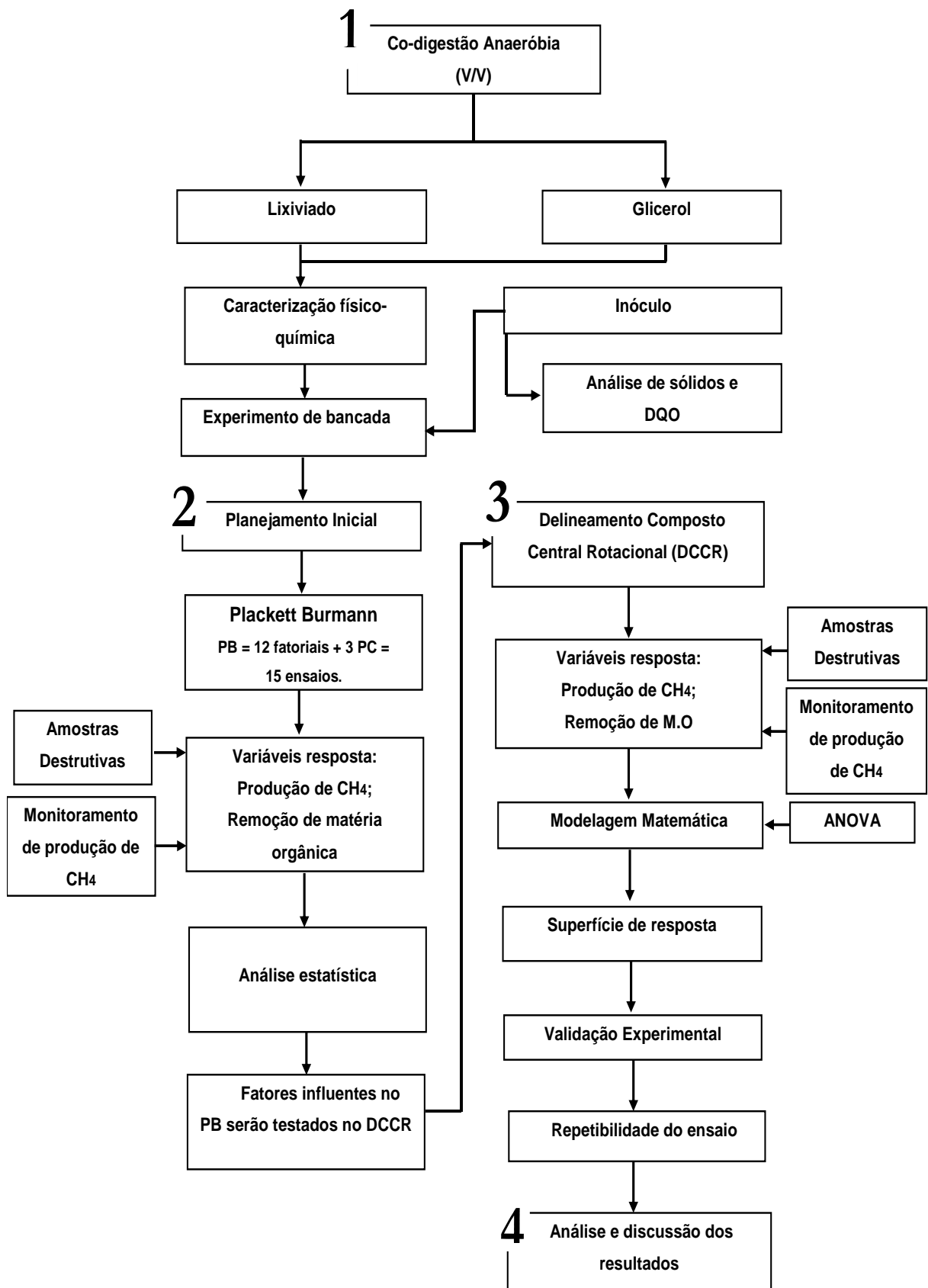


Figura 4 Fluxograma das atividades desenvolvidas na pesquisa.

4.2 Localização do experimento

As análises do experimento foram realizadas no Laboratório de Saneamento da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, *campus* Cascavel. Os ensaios de bancada foram realizados no Laboratório de Reatores da mesma universidade.

O lixiviado utilizado foi proveniente do aterro sanitário municipal, Classe II A (não perigoso e não inerte) localizado na área rural do município de Cascavel - PR, que possui uma área de 23 hectares e recebe uma quantidade diária total de resíduo domiciliar de 240 t/dia. O aterro possui impermeabilização inferior, sistema de drenagem e remoção de percolato, sistema de drenagem superficial e aproveitamento de gases.

Todo lixiviado utilizado para pesquisa foi coletado de forma única, a fim de proporcionar homogeneidade nas amostras, ou seja, todos os ensaios realizados durante o experimento foram realizados com efluente oriundo da mesma coleta e, portanto, apresentando as mesmas características.

Após a coleta, as amostras de lixiviado foram transportadas em temperatura ambiente até o Laboratório de Saneamento, onde foram caracterizadas com base nos seus parâmetros físico-químicos, armazenadas e congeladas.

A Figura 5 representa o local da coleta do lixiviado.



Figura 5 Lagoa de evaporação de lixiviado do aterro sanitário de Cascavel - PR.

As amostras de glicerol bruto foram coletadas no Laboratório de Produção de Biodiesel da Universidade Estadual do Oeste do Paraná que é responsável por produzir biodiesel e utiliza como matéria prima óleo vegetal, extraído da soja e resíduos de óleo de cozinha.

O glicerol coletado foi transportado até o Laboratório de Saneamento, onde foi caracterizado com base nos seus parâmetros físico-químicos.

4.3 Análise físico-química do lixiviado e glicerol bruto

Nas análises físico-químicas do lixiviado e glicerol bruto foram caracterizados os seguintes aspectos do efluente, através dos métodos citados, conforme ilustra a Tabela 2.

Tabela 2 Parâmetros utilizados, seus respectivos métodos de análises, e referências

Parâmetros	Unidade	Método de Análise	Protocolo APHA (2005)
pH	-	Potenciométrico	4500_H ⁺
DBO	mg.L ⁻¹	Repiométrico	5210 - D
DQO	mg.L ⁻¹	Espectrofotométrico	5220_D
Sólidos totais	mg.L ⁻¹	Biodegradabilidade	5210_D
Sólido fixos	mg.L ⁻¹	Gravimétrico	2540_E
Sólidos voláteis	mg.L ⁻¹	Gravimétrico	2540 - D
Sólidos dissolvidos	mg.L ⁻¹	Gravimétrico	2540 C
Nitrogênio amoniacal	mg.L ⁻¹	Titulométrico	4500_NH4

4.4 Inóculo

O inóculo utilizado no estudo foi o lodo anaeróbio flocculento proveniente de um reator anaeróbio de leito fluidizado (RALF) de Estação de Tratamento de Esgotos (ETE).

Após a coleta, o inóculo foi caracterizado em função dos sólidos totais, voláteis, fixos, sólidos suspensos, suspensos voláteis, suspensos fixos, dissolvidos totais e demanda química de oxigênio (DQO).

4.5 Codigestão anaeróbia

A medição da produção do gás metano foi baseada nos trabalhos de Suárez et al. (2012) e Cosmann, (2015).

Para os ensaios da codigestão anaeróbia do lixiviado e glicerol foram utilizados os seguintes materiais e processos: banho-maria, responsável pelo aquecimento e manutenção da temperatura a 30 °C; frascos de vidro de 600 mL (volume útil de 500 mL), utilizados como reatores; medição da produção de gás metano, por eudiômetros com volume total de 450 mL.

Os frascos contendo 300 mL da mistura (lixiviado + glicerol) foram inoculados com 100 mL de lodo (inóculo) e devidamente vedados com rolha de borracha, conectados aos eudiômetros que foram preenchidos com uma solução de NaOH na concentração de 20%. A produção de biogás foi medida de forma volumétrica, ou seja, o biogás produzido nos reatores segue para o interior do eudiômetro através do tubo que os conecta e que está acima da solução de NaOH e desloca o volume de líquido correspondente. A leitura do volume de gás foi realizada uma vez por dia, por meio de régua de 20 cm fixadas aos eudiômetros.

Os reatores foram envoltos com papel alumínio para evitar a incidência de luz no processo, também foram manualmente agitados, duas vezes ao dia, com o objetivo de aumentar o contato dos microrganismos com o substrato.

Após o fim de cada tempo de operação, foi construído um gráfico temporal de produção acumulada de metano, observada pelo deslocamento de volume do NaOH em litros, em função do tempo (dias). A equação modificada de Gompertz (Equação, 1) foi usada para descrever as curvas de produção de metano de cada um dos reatores em batelada (ZWIETERING et al., 1990).

$$P(t) = P \cdot \exp\left\{-\exp\left[\frac{R_m \cdot e}{p} \cdot (\lambda - t) + 1\right]\right\} \quad (1)$$

Na Equação (1) P é a produção cumulativa de metano (mL), λ é o tempo de fase lag (h), p é o potencial de produção de metano (mL), R_m é a velocidade de produção de metano (mL/h) t é o tempo do processo(h) e e é o número de Euler (2.71828).

A Figura 6 apresenta o modelo esquemático da unidade experimental utilizada na codigestão anaeróbia de lixiviado e glicerol.

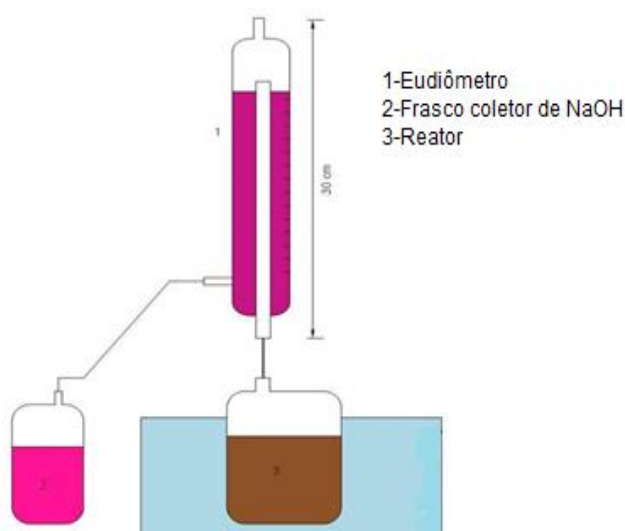


Figura 6 Modelo esquemático de uma unidade experimental utilizada na codigestão anaeróbia do efluente.

Simultaneamente à unidade experimental padrão, descrita na Figura 6, foram montadas réplicas com recipientes plásticos de 500 mL e volume útil de 450 ml no total de 45 réplicas no primeiro experimento e 31 réplicas no segundo, com as mesmas condições dos tratamentos observados na unidade padrão. Entretanto, nestas não houve a medição de gases através de eudiômetros, sendo incubados a 30 °C, em câmara de demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Os minirreatores apresentaram saída de gás, diretamente em lâmina de água, como apresentado na Figura 7.

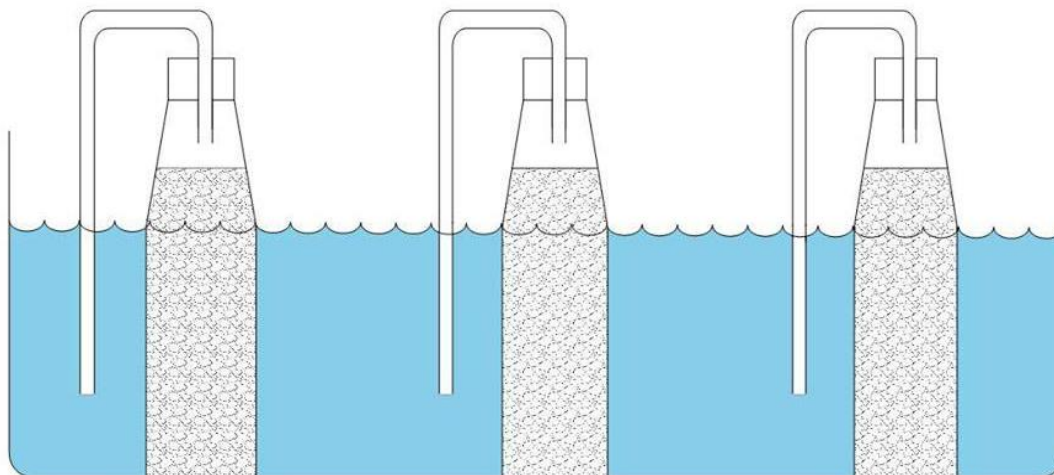


Figura 7 Esquema do minirreator para monitoramento dos reatores de maior volume, com detalhe para saída de gás na lâmina de água.

A finalidade das réplicas foi realizar o testemunho dos reatores, possibilitando o acompanhamento ao longo do tempo, já que os reatores-padrão só foram abertos no fim de cada experimento. Assim, os minirreatores foram utilizados como amostras destrutivas e avaliados a cada 10 dias.

No segundo experimento também foram desenvolvidas 3 réplicas-controle (sem adição de glicerol), com a finalidade de comparar a eficiência dos dois processos ao fim de 18, 24 e 30 dias.

Para realização da primeira série de experimentos foi utilizado um planejamento fatorial Plackett e Burman, que permite utilizar um grande número de variáveis com um número reduzido de experimentos, visando à seleção das variáveis que são importantes na análise e, em seguida, elaborar uma estratégia de otimização com o uso de outros tipos de planejamento (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

4.5 Delineamento experimental

4.5.1 Seleção de fatores planejamento Plackett e Burman (PB)

Para seleção de fatores significativos foi utilizada a metodologia de planejamento Plackett e Burman (PB), com doze ensaios nos níveis -1 e +1, e três pontos centrais (0), totalizando 15 ensaios, realizados em sequência aleatória (PLACKETT; BURMAN, 1946).

Foi avaliada a influência dos fatores: tempo, pH, mistura de lixiviado com glicerol e relação A/M sobre as variáveis respostas que são: o processo de remoção de matéria orgânica em porcentagem (%) e a produção de metano em mL de CH₄.

Na Tabela 3 é apresentada a matriz de dados utilizada neste delineamento; Na Tabela 4 são apresentadas as concentrações correspondentes de cada parâmetro para cada nível do planejamento fatorial.

Tabela 3 Parâmetros estatísticos utilizados no teste Plackett e Burman

Nível	-1	0	+1	Unidade
Tempo	30	40	50	Dias
pH	6	7	8	-
Concentração L+G	1	5	9	%
Relação A/M	0,5	1,2	1,9	g de DQO/ g de SSV

Nota: L+G = Lixiviado + glicerol.

Tabela 4 Matriz do planejamento Plackett e Burman com os fatores codificados e níveis reais utilizados

Reatores	Tempo	pH	Concentração de L + G	Relação A/M
R1	+1 (50)	-1 (6)	+1 (91+9)	- 1 (0,7)
R2	+1 (50)	+1 (8)	-1 (99+1)	+1 (2,5)
R3	- 1 (30)	+1 (8)	+1 (91+9)	-1 (0,7)
R4	+1 (50)	-1 (6)	+1 (91+9)	+1 (2,5)
R5	+1 (50)	+1 (8)	- 1 (99+1)	+1 (2,5)
R6	+1 (50)	+1 (8)	+1 (91+9)	-1 (0,7)
R7	-1 (30)	+1 (8)	+1 (91+9)	+1 (2,5)
R8	-1 (30)	-1 (6)	+1 (91+9)	+1 (2,5)
R9	-1 (30)	-1 (6)	-1 (99+1)	+1 (2,5)
R10	+1(50)	-1 (6)	-1 (99+1)	-1 (0,7)
R11	-1 (30)	+1 (8)	-1 (99+1)	-1 (0,7)
R12	-1 (30)	-1 (6)	-1 (99+1)	-1 (0,7)
R13	0 (40)	0 (7)	0 (95+5)	0 (1,6)
R14	0 (40)	0 (7)	0 (95+5)	0 (1,6)
R15	0 (40)	0 (7)	0 (95+5)	0 (1,6)

Nota: L + G = Lixiviado + glicerol; Relação A/M = relação alimento/microrganismo.

A partir dos resultados obtidos com o delineamento Plackett e Burman, efetuou-se a análise da influência dos parâmetros em função das duas variáveis resposta. Para tanto,

determinou-se os fatores que causam maior influência sob as variáveis resposta por meio do diagrama de Pareto e análise de variância (ANOVA), no intervalo de 90% de confiança. Isso deu origem a uma segunda etapa do planejamento experimental, seguindo um delineamento composto central rotacional (DCCR).

4.5.2 Delineamento composto central rotacional (DCCR)

Posteriormente à análise do delineamento Plackett e Burman, foram selecionadas os fatores mais significativos no processo de codigestão anaeróbia para realizar a otimização dos resultados encontrados, para isso, foi proposto um delineamento composto central rotacional (DCCR).

Dessa maneira, os fatores que foram codificados e avaliados nesta fase da pesquisa foram: tempo, concentração de lixiviado + glicerol e relação A/M. Para a realização do delineamento, foram utilizados 8 pontos fatoriais, 6 pontos axiais e 4 pontos centrais, no intuito de estimar o erro experimental, totalizando 18 ensaios, para as respostas remoção de matéria orgânica (%) e produção de metano (mL de CH₄).

O esquema apresentado na Figura 8 demonstra a estratégia realizada para as três variáveis respostas estudadas. Inicialmente foi realizado um delineamento Plackett e Burman, em que foram avaliados estatisticamente os efeitos das 4 variáveis, visando à seleção dos fatores mais importantes a considerar em experimentos posteriores, na codigestão anaeróbia. A partir da análise dos efeitos principais pelo PB, foi realizado um DCCR.

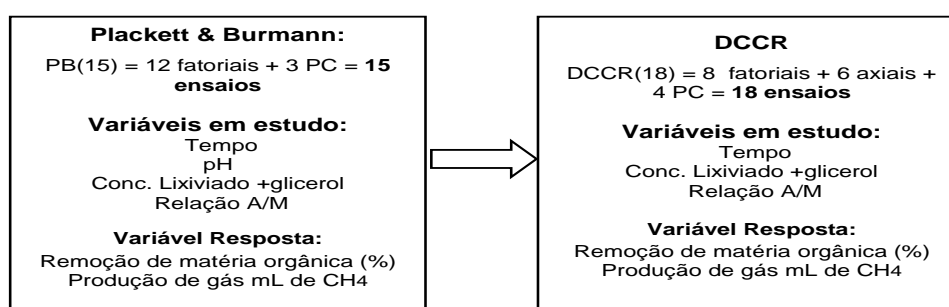


Figura 8 Estratégia experimental realizada.

Na Tabela 5 são indicadas as variáveis, seus valores e respectivos níveis, já com a adição dos pontos axiais necessários para a formação das superfícies de resposta.

Por sua vez, na Tabela 6 é apresentada a matriz do DCCR usada nesta etapa do experimento, com três variáveis de dois níveis cada, além da adição de seis pontos axiais (+1,68 e -1,68) para a formação da superfície de resposta e três repetições no ponto central para análise da repetibilidade e ajuste dos ensaios.

Tabela 5 Concentrações e variáveis utilizadas no DCCR

Nível	-1,68	-1	0	1	1,68	Unidade
Tempo	14	18	24	30	34	dias
Conc. L+G	93,4+6,6	90+10	85+15	80+20	76,6+23,4	%
Rel. A/M	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	g de DQO/ g de SSV

Tabela 6 Matriz do delineamento composto central rotacional (DCCR) com os fatores codificados e níveis reais utilizados

Reatores	Tempo	Concentração de L + G	Relação A/M
R1	-1 (18)	-1 (90+10)	-1 (0,5)
R2	+1 (30)	-1 (90+10)	-1 (0,5)
R3	-1 (18)	+1 (80+20)	-1 (0,5)
R4	+1 (30)	+1 (80+20)	-1 (0,5)
R5	-1 (18)	-1 (90+10)	+1 (0,7)
R6	+1 (30)	-1 (90+10)	+1 (0,7)
R7	-1 (18)	+1 (80+20)	+1 (0,7)
R8	+1 (30)	+1 (80+20)	+1 (0,7)
R9	-1,68 (14)	0 (85+15)	0 (0,6)
R10	+1,68 (34)	0 (85+15)	0 (0,6)
R11	0 (24)	-1,68 (93,4+6,6)	0 (0,6)
R12	0 (24)	+1,68 (76,6+23,4)	0 (0,6)
R13	0 (24)	0 (85+15)	-1,68 (0,4)
R14	0 (24)	0 (85+15)	+1,68 (0,8)
R15	0 (24)	0 (85+15)	0 (0,6)
R16	0 (24)	0 (85+15)	0 (0,6)
R17	0 (24)	0 (85+15)	0 (0,6)
R18	0 (24)	0 (85+15)	0 (0,6)

4.5.3 Otimização e validação experimental

Posteriormente a realização dos ensaios do DCCR foi calculada a produção de metano e remoção da matéria orgânica, a partir desses resultados determinou-se o ponto ótimo.

Visando aumentar à consistência dos resultados obtidos e comprovar a efetividade da otimização do processo, foram realizados 4 ensaios com os parâmetros e seus respectivos valores correspondentes ao ponto ótimo encontrado na etapa anterior do estudo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Características do efluente bruto

As análises físico-químicas do lixiviado e do glicerol bruto utilizado neste estudo apresentam as suas composições descritas na Tabela 7.

Tabela 7 Composição físico-química do glicerol e do lixiviado

Parâmetro	Unidade	Glicerol	Lixiviado
Sólidos Totais	mg/L	20376	3333,0
Sólidos Voláteis	mg/L	-	43050,0
DQO	mg/L	1104783	869,0
DBO	mg/L	-	400,0
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	-	721,5
Ph	-	-	8,7
Cor	NTU	-	192,0

Na Tabela 7, observa-se que o glicerol oriundo da produção de biodiesel possui DQO de 1.104.783 mg/L, valor que se encontra dentro do esperado visto que o glicerol bruto pode variar de 912 a 1760 g/L (JENSEN et al., 2014; PANPONG et al., 2014).

5.2 Planejamento Plackett e Burman (PB)

O delineamento experimental Plackett e Burman foi utilizado para selecionar as variáveis que exerceram influência significativa no processo de codigestão anaeróbia identificando quais dos fatores estudados apresentaram efeitos significativos sobre as variáveis respostas.

5.2.1 Análise da influência dos parâmetros na codigestão

Na Tabela 9 são apresentadas as concentrações iniciais e finais de DQO de cada reator, bem como a porcentagem de remoção da matéria orgânica.

Em relação à eficiência na remoção da demanda química de oxigênio, é possível observar que a porcentagem de remoção de matéria orgânica variou de 58,7 a 99,8%.

As maiores reduções foram de 98,8%, 99,4% e 99,1% nos reatores R1, R6 e R3, respectivamente. Os mesmos reatores apresentavam 91% de lixiviado + 9% de glicerol, resultado diferente do que foi encontrado por outros autores.

Siqueira (2012), utilizando reatores em batelada operando com dejetos de bovinos de leite e glicerina bruta com concentrações de 0%, 2%, 4% e 6%, atingiu redução de 68% no tratamento controle e de 38% no tratamento com glicerina 2%, entretanto, nos demais tratamentos houve um significativo acréscimo de matéria orgânica, após o processo de biodigestão (90 e 118%).

Tabela 8 Concentrações de entrada, saída e porcentagem de remoção de DQO, N-NH₄, óleos e graxas e pH após o processo de codigestão

Parâmetros												
R	Conc.de L + G (%)	DQO Entrada mg/L	DQO Saída mg/L	Efic. %	N-NH ₄ Entrada mg/L	N-NH ₄ Saída mg/L	Efic. (%)	OG E mg/L	OG S mg/L	Efic. %	pH E	pH S
R1	91+9	117836	205	99,8	66,7	10,1	84,1	1,005	0,003	99,7	6	8,6
R2	99+1	9291	3837	58,7	49,0	32,2	30,2	0,011	0,0002	98,2	8	7,4
R3	91+9	117836	1007	99,1	66,7	13,6	79,4	1,005	0,026	97,3	8	8,2
R4	91+9	117836	2387	97,9	66,7	10,5	82,9	1,005	0,019	98,1	6	8,4
R5	99+1	9291	1266	86,3	49,0	31,1	36,5	0,011	0,007	35,5	8	8,9
R6	91+9	117836	616	99,4	66,7	11,4	81,2	1,005	0,007	99,2	8	8,8
R7	91+9	117836	3131	97,3	66,7	20,1	69,8	1,005	0,023	97,6	8	7,0
R8	91+9	117836	3193	97,2	66,7	20,4	69,3	1,005	0,057	94,3	6	7,4
R9	99+1	9291	3055	67,1	49,0	42,5	13,1	0,011	0,009	12,7	6	8,0
R10	99+1	9291	663	92,8	49,0	24,3	49,0	0,011	0,002	74,1	6	8,7
R11	99+1	9291	669	91,9	45,8	37,0	19,2	0,011	0,006	37,3	8	8,2
R12	99+1	9291	833	91,0	49,0	28,3	42,2	0,011	0,009	18,2	6	8,6
R13	95+5	52582	2487	95,2	51,9	18,8	63,7	0,448	0,026	94,0	7	7,8
R14	95+5	52582	2499	95,2	51,9	18,8	63,7	0,448	0,019	95,7	7	7,9
R15	95+5	52582	1835	96,5	51,9	19,3	62,7	0,448	0,020	95,5	7	7,5

Notas: R = Reatores; E = Entrada; Efic. = Eficiência; S = saída; DQO = Demanda química de oxigênio; OG = Óleos e graxas; N-NH₄ = Nitrogênio amoniacal.

Backes (2011), utilizando reatores em batelada operando com dejetos bovinos e adição de 0%, 3%, 6% e 9% de glicerina bruta, o experimento demonstrou a diminuição de 50% da matéria orgânica no tratamento controle para os dejetos de bovinos e de 38% nos dejetos de suínos e aumento em todos os tratamentos com adição de glicerina.

Nghiem et al. (2014) demonstraram que a injeção de glicerol intermitente numa dose elevada de 3%, na condução do experimento não apresentou remoção de matéria orgânica. Razaviarani et al. (2013) relataram que a adição de 1,8% de glicerol ao lodo de esgoto pode desestabilizar a digestão anaeróbica

Observa-se que, segundo a literatura citada acima, ao aumentar a concentração de glicerol no substrato, diminui-se sensivelmente a eficiência na remoção de matéria orgânica.

Com os resultados das amostras destrutivas (Figura 9), foi possível observar que a maior conversão de matéria orgânica ocorreu nos 20 primeiros dias de operação. A remoção de DQO variou de 47,03 a 99,8%.

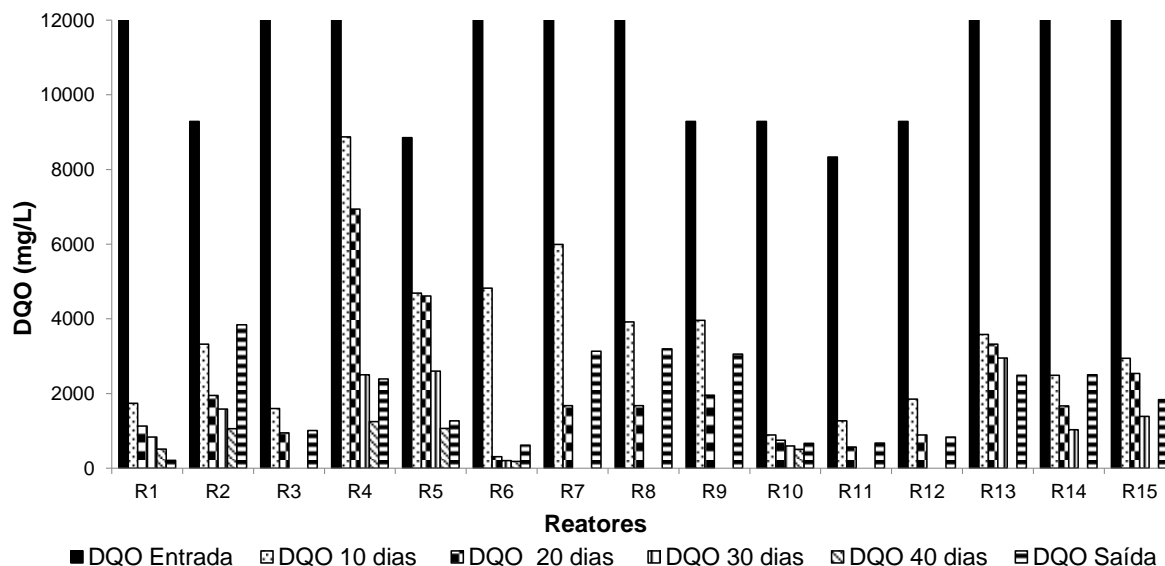


Figura 9 DQO de entrada e saída dos reatores nos períodos de 10 a 40 dias.

A fim de verificar a degradação de toda matéria orgânica de difícil degradabilidade presente no lixiviado foi montado um reator testemunho (sem adição de glicerol), com tempo de operação de 30 dias.

Durante os 30 dias de operação do reator branco foi possível analisar que ele possuía uma DQO de entrada de 869 mg/L e de saída de 436 mg/L, apresentando uma eficiência de 49,7%.

Os reatores R3, R7, R8 que também operaram por 30 dias com DQO inicial de 117836 mg/L e terminaram o processo com DQO de saída de 1007 mg/L, 3131 mg/L e 3193 mg/L, respectivamente, alcançando uma eficiência de 99,1%, 97,3% e 97,2%, respectivamente.

Os reatores R9, R11 e R12 possuíam DQO inicial de 9291 mg/L e, após 30 dias de operação, apresentaram DQO de 3055 mg/L, 669,6 mg/L e 833,7 mg/L, respectivamente, atingindo eficiência de 67,1%, 91,9% e 90%, respectivamente.

Comparando-se o reator branco com os reatores ligados aos eudiômetros com tempo de operação de 30 dias, é possível verificar que o potencial de degradação do reator branco que era de 49,7% subiu para 67,1, 91,9 e 91% quando adicionado 1% de glicerol e ultrapassou 97% quando adicionado 9% de glicerol.

No que diz respeito a DQO, o reator R1 apresentou a maior eficiência, pois apresentou a menor DQO de saída.

Uma possível explicação para elevada eficiência na remoção de matéria orgânica pode ser o elevado índice de carbono orgânico de fácil degradação presente no glicerol que, ao ser misturado com o carbono orgânico de difícil degradação presente no lixiviado, aumenta a biodegradabilidade da amostra final.

Em termos de remoção de matéria orgânica os resultados apresentados mostram que a codigestão anaeróbia de lixiviado e glicerol é uma opção viável para o tratamento desses resíduos.

O nitrogênio amoniacal nos reatores apresentou uma eficiência de remoção de 13,18 a 84,19%.

Analisando-se o gráfico de remoção de N-NH₄ das amostras destrutivas (Figura 10), é possível observar que os reatores R1, R2, R4, R5, R6, e R10, que foram abertos com 40 dias, apresentaram uma diferença mínima, quando comparados com as amostras dos reatores.

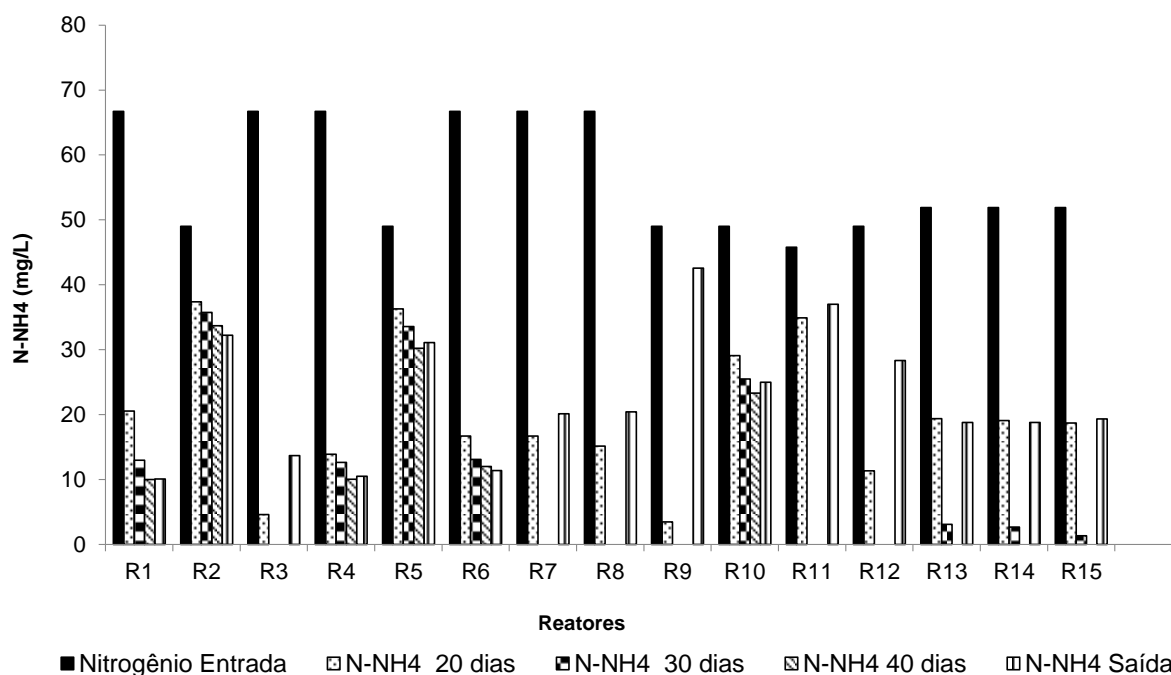


Figura 10 N-NH₄ de entrada e saída dos reatores nos períodos de 10 a 40 dias.

Já para as amostras destrutivas 3, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14 e 15, abertas com 20 e 30 dias de operação, houve uma diferença significativa com a saída, isso pode ter ocorrido devido à quantidade de hidróxido de sódio utilizada nas amostras para realização da análise.

Os reatores R2, R5, R9, R10, R11, R12, que apresentavam concentração de lixiviado + glicerol de 99 + 1% e os reatores R7 e R8, com concentração de 91 + 9% não produziram efluente dentro do limite exigido pela legislação vigente.

A relação DQO/NH₄ variou entre 0,3 e 2,5 mg/L e os reatores que tiveram as menores eficiências apresentaram a menor relação DQO/NH₄. Os reatores R2 e R10, que

apresentavam em sua concentração 99% de lixiviado e 1% de glicerol, alcançaram a menor relação DQO/NH₄: 0,3 mg/L, ou seja, para cada g de DQO removida foi possível remover 0,3 mg/L de NH₄.

Isoldi e Koetz (1998) relatam que, para o melhor desempenho das bactérias nitrificantes, autotróficas, a relação DQO/NH₄ do efluente deve ser menor do que 3 e a temperatura deve estar entre 28 e 36°C.

É importante ressaltar que a função de um reator anaeróbio não é a remoção de nitrogênio, por isso, recomenda-se um pós-tratamento com função de remoção de nutrientes para lançamento em corpo receptor.

Durante o período de codigestão anaeróbia, é possível verificar a remoção de óleos e graxas na faixa de 12,7 a 97,7%. Observa-se que os reatores R5, R9, R11 e R12 que tiveram menos que 50% de eficiência possuíam em sua concentração somente 1% de glicerol. E os reatores R1, R3, R4, R6, R13, R14, R15 que apresentaram eficiência maior que 90% continham em sua concentração 9% de glicerol, composto rico em óleos, gorduras e graxas.

Apesar de o glicerol ser rico em óleos e graxas o valor de entrada ficou abaixo do encontrado na literatura, isso pode ter ocorrido devido a erros na rotina laboratorial, dado que para determinar a concentração de óleos e graxas com a metodologia gravimétrica é necessário grande volume de amostra para ser filtrada. Devido ao tamanho do reator não foi possível obter tal volume para realização da análise.

A codigestão anaeróbia de lixiviado e glicerol, nessas condições, produziu efluente dentro do limite exigido pela legislação vigente. Não precisando de um pós-tratamento para remoção de óleos e graxas para lançamento em corpo receptor.

No decorrer do experimento, o pH das amostras destrutivas ficou entre 7,2 e 8,6 (Figura 11) e não tiveram grandes alterações em relação aos reatores principais, que ficaram em torno de 7,4 e 8,8. Com exceção dos reatores R7 e R2, foi observado o aumento no pH para todos os outros reatores principais, isso pode ter ocorrido devido à captura de CO₂ pela solução de hidróxido de sódio utilizada (COSMANN, 2015).

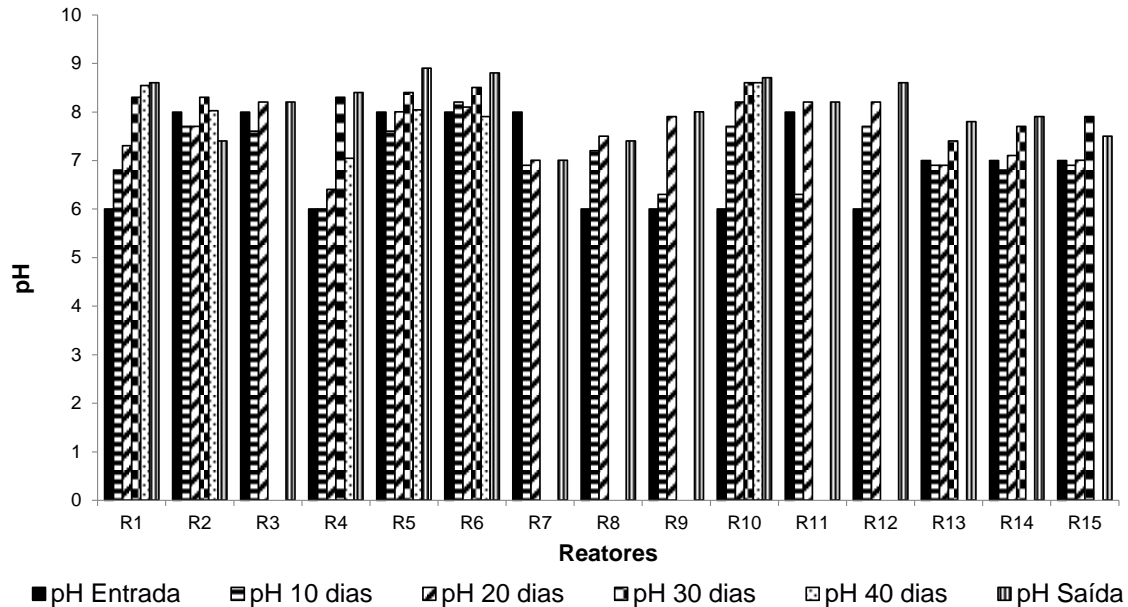


Figura 11 Valores de pH de entrada e saída dos reatores nos períodos de 10 a 40 dias.

O monitoramento do pH tem como principal objetivo a eliminação do risco de inibição das bactérias metanogênicas, pelos baixos valores de pH, evitando qualquer falha no processo (CHERNICHARO, 2007)

Com exceção dos reatores R3 e R9, a codigestão anaeróbia de lixiviado e glicerol, nessas condições, produziu efluente com pH dentro do limite determinado pela Resolução 430/2011 – CONAMA, que estabelece valores entre 5 e 9 (CONAMA, 2011).

5.2.1 Produção de metano

Os ensaios foram executados em lotes de 30, 40 e 50 dias. Nos reatores R7, R8 e R11 a produção de metano teve início a partir do terceiro dia de experimento, os demais somente a partir da segunda semana. Os resultados da produção de metano são mostrados na Figura 12.

A produção de metano foi diretamente influenciada pelo tempo e pela relação alimento/microrganismo. Assim, cada tempo testado apresentou um comportamento diferente.

Para o tempo de 30 dias (Figura 12) foi observado que a maior produção de metano ocorreu no reator R7 com $L\ CH_4/m^3$, seguido pelo reator R8 com $725,04\ L\ CH_4/m^3$, os dois reatores continham concentração de $91 + 9\%$.

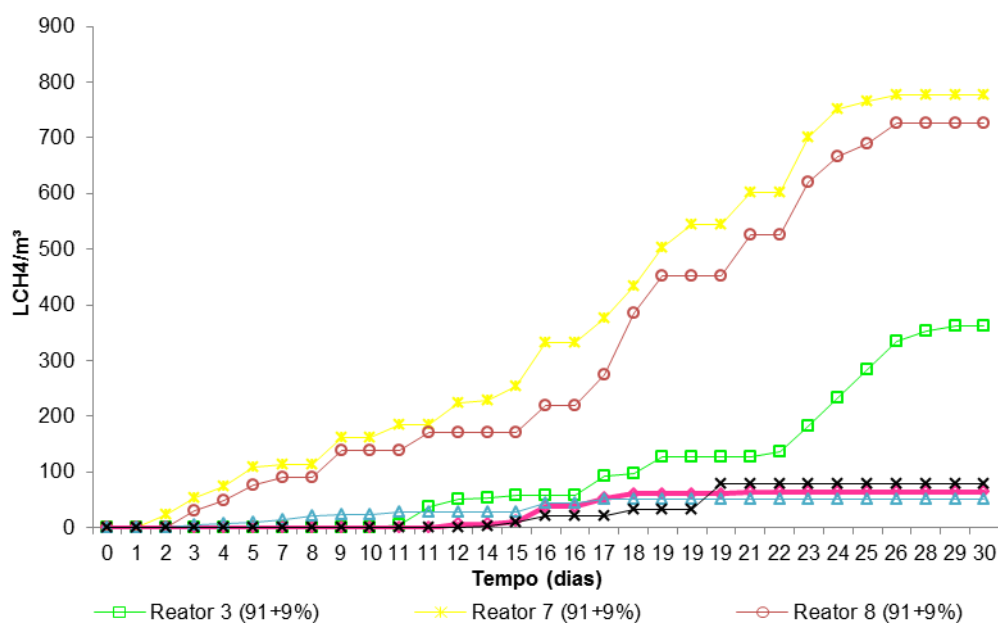


Figura 12 Produção de metano dos reatores com tempo de operação de 30 dias.

Já os reatores R3 com concentração de 91 + 9% e R11 com concentração de 99 + 1 não ultrapassaram a produção de 362,95 L CH₄/m³.

A menor produção de metano ocorreu em reator operado com 30 dias, nos reatores R9 e R11 com 25,53 e 50,89 L CH₄/m³, respectivamente. Os dois reatores apresentavam 1% de glicerol.

De modo geral, nas condições estudadas os reatores operados com tempo de 30 dias não favoreceram a produção de metano.

Segundo Shi et al. (2015), o pH é um dos indicadores cruciais para avaliar a estabilidade do processo de digestão anaeróbia e tem uma influência significativa sobre as fases acidogênica e metanogênicas. O potencial hidrogeniônico (pH) dos reatores com tempo de 30 dias aumentou durante o experimento, a baixa produção de metano pode ter ocorrido devido à maior parte dos reatores apresentarem pH maior que 8.

Mao et al. (2015) relatam que pH acima de 8,0 deve ser evitado, pois pode favorecer a formação de amônia que, em níveis elevados, pode ser tóxica aos microrganismos.

Apenas os reatores R7 e R8 apresentaram pH na faixa considerada ótima (entre 6,8 e 7,4). O tempo de operação de 50 dias (Figura 13) obteve a maior produção de metano no experimento 1, o que ocorreu no reator R5 com concentração de 99 + 1% que produziu 1534,91 L CH₄/m³, seguido pelo reator R4 com concentração de 91 + 9% e o reator R2 com 99 + 1% que produziram 1399,97 L CH₄/m³ e 879,77 L CH₄/m³, respectivamente. Os reatores R1, R6 e R10 não ultrapassaram a produção de 381,48 L CH₄/m³.

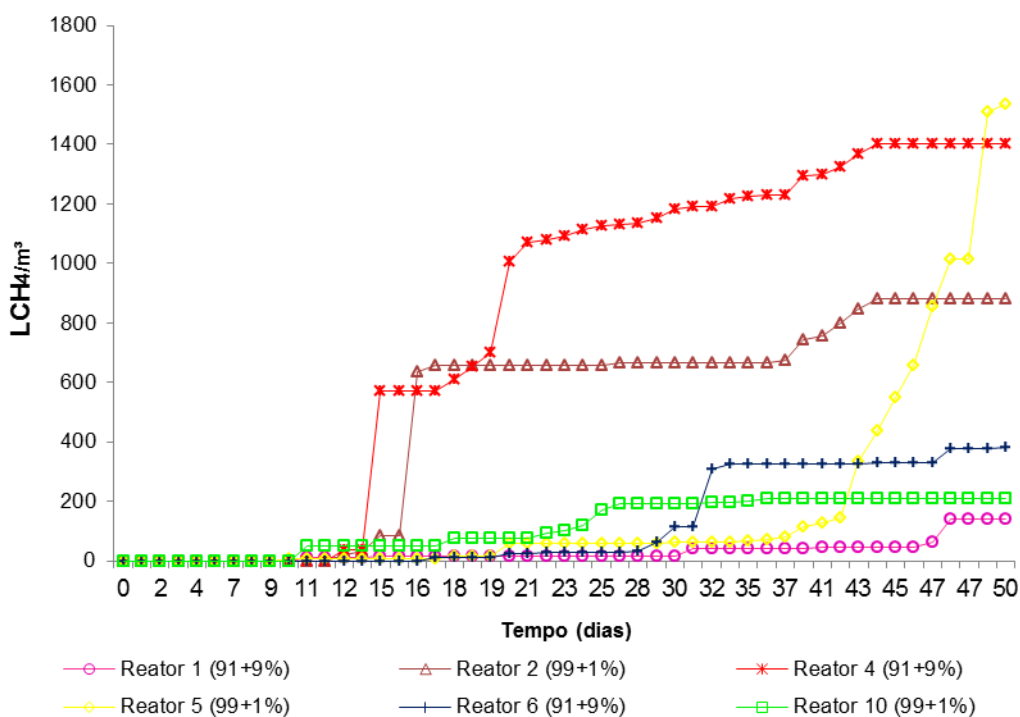


Figura 13 Produção de metano dos reatores com tempo de operação de 50 dias.

É possível observar que o reator que apresentou a maior produção de metano possuía concentração de 99% de lixiviado e 1% de glicerol, evidenciando que a menor concentração de glicerol obteve maior produção de metano.

O mesmo comportamento foi encontrado por Nghiem et al. (2014) que, ao investigarem a aplicação de doses de glicerol de 0,63 e 3,0 % (v/v) em digestor piloto, verificaram que, em termos de produção de biogás por volume de glicerol adicionado, a dose mais baixa (0,63 % v/v) foi mais eficaz.

Ao comparar o reator R5 que apresentava concentração de 1% de glicerol e alcançou os melhores resultados em termos de produção de metano, com o reator R4 que possuía 9% de glicerol, é possível verificar que não há uma diferença muito significativa na produção de metano entre os dois reatores. Esses resultados indicam que a maior concentração de glicerol não acarretou sobrecarga ao reator, apresentando resultados satisfatórios na produção de metano.

Esse comportamento difere do encontrado por Athanasoulia, Melidis e Aivasidis (2014) que tinham como objetivo avaliar a utilização de glicerol como cossubstrato durante o tratamento anaeróbio de lodo de esgoto, utilizando misturas suplementadas com 0%, 2%, 3% e 4% de glicerol.

Os autores relataram que a adição de 2% e 3% de glicerol resultou em uma melhora significativa na taxa de produção de biogás. No entanto, quando adicionado 4% de glicerol, o sistema falhou, concluindo que a adição de baixas concentrações de glicerol bruto poderia ser uma perspectiva promissora em estações de tratamento de águas residuárias, uma vez que aumenta significativamente a produção de metano. Concentrações maiores que 4%

devem ser evitadas, pois, são prejudiciais aos microrganismos responsáveis pela produção de biogás.

O pH dos reatores operados com 50 dias aumentou durante o experimento, ficando acima de 8, com exceção do reator R2 que apresentou pH = 7,4, considerado ótimo para a produção de biogás.

O reator R5 que apresentou pH de saída de 8,9 obteve a maior produção de biogás, o que indica que nesse reator, nas condições estudadas, o pH elevado pode não ter sido prejudicial aos microrganismos, contrariando Mao et al. (2015) que afirmam que pH acima de 8 pode ser prejudicial ao microrganismos responsáveis pela produção de biogás.

Tal como representado na Figura 14, os pontos centrais com tempo de operação de 40 dias apresentaram produção de metano semelhante, não ultrapassando 253,89 L CH₄/m³ essa semelhança na produção de metano entre os reatores indica que o experimento foi realizado sob controle e baixo erro experimental.

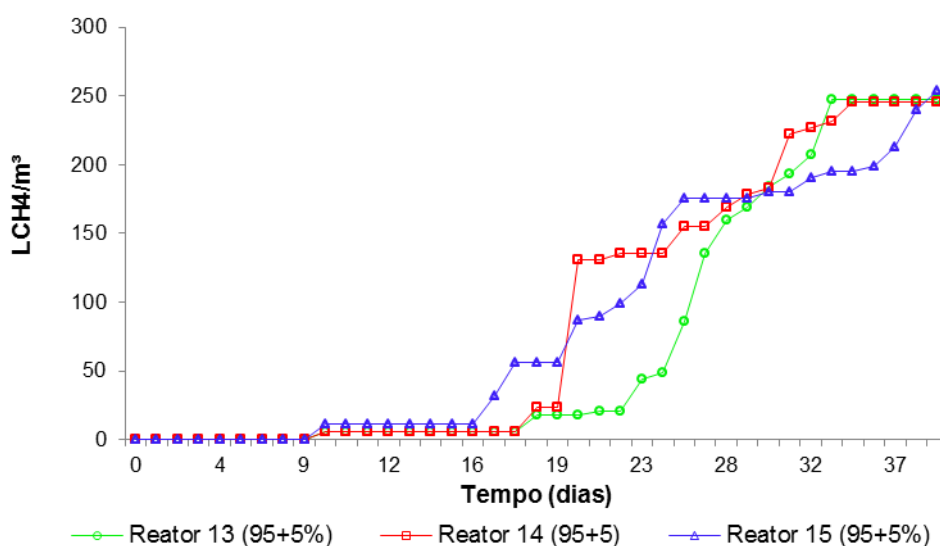


Figura 14 Produção de metano dos reatores com tempo de operação de 40 dias.

5.2.2 Análise dos efeitos

O principal objetivo do emprego da metodologia de Plackett e Burman (PB) foi avaliar o efeito dos fatores, dentro das faixas estudadas, em relação à produção de CH₄ e porcentagem de remoção de matéria orgânica, de modo a identificar se possuem efeito significativo sobre as respostas em um nível de significância de 10%.

Cabe ressaltar que, estatisticamente, variáveis significativas são aquelas que apresentaram p-valor igual ou inferior ao nível de significância estabelecido pelo pesquisador que, neste estudo adotou o índice de 10%, pois, sendo o processo

microbiológico pode ser considerado significativamente diferente de um processo físico-químico.

Na Tabela 9 são apresentados os efeitos das variáveis sobre as respostas de remoção de matéria orgânica (%) e produção de metano (ml).

Tabela 9 Análise dos efeitos das variáveis: tempo, pH, concentração de lixiviado + glicerol, relação A/M do processo de codigestão na porcentagem de remoção de DQO e produção de CH₄

	Remoção de matéria orgânica (%)		Produção de CH ₄ (mL CH ₄)	
	Efeito	p-valor	Efeito	p-valor
Tempo	-1,4467	0,777249	3,428167	0,091017
pH	-2,1800	0,670695	3,185167	0,112960
Conc. L + G	17,1700	0,006229	1,715167	0,371542
Relação A/M	-11,5867	0,042196	5,503167	0,013303

Observa-se, que dentre os fatores avaliados, as variáveis, concentração de lixiviado + glicerol e relação A/M apresentaram influência significativa ($p < 0,1$) na remoção de matéria orgânica. Entretanto, é possível verificar na Figura 15 que os dois fatores possuem efeito contrários sobre a variável resposta.

A variável concentração de lixiviado + glicerol possui efeito positivo sobre a remoção de matéria orgânica, indicando que é necessário aumentar a concentração de lixiviado e glicerol para melhorar a eficiência do processo.

Já a variável relação A/M possui efeito negativo, sendo que se deve diminuir a relação A/M para aumentar a remoção de matéria orgânica. Ou seja, deve-se aumentar a faixa de concentração do lixiviado + glicerol e diminuir a variável relação A/M nos próximos ensaios com o intuito de se obter maiores valores finais de remoção de matéria orgânica.

As variáveis tempo e pH não apresentaram influência significativa na remoção de matéria orgânica e possuem efeito negativo sobre a variável resposta. Indicando que para melhorar a remoção de matéria orgânica é necessário diminuir as duas variáveis.

Esse resultado indica que não houve diferença significativa dos reatores nos quais foi aplicado o menor tempo. Para os reatores com o maior tempo, essa informação é muito importante, indicando que, dentro da faixa estudada, pode ser fixada nas condições de maior produtividade do processo (tempo de 30 dias), resultando em economia pela redução do tempo de processo.

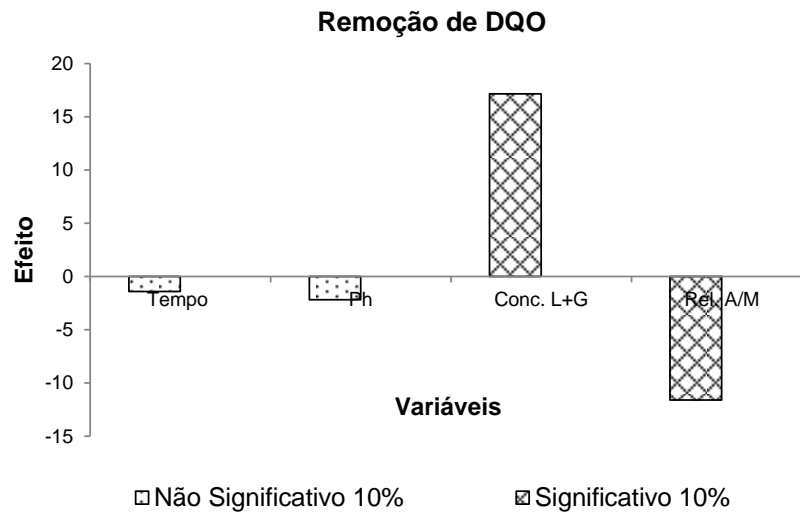


Figura 15 Efeitos dos fatores tempo, pH, concentração de lixiviado + glicerol e relação A/M na resposta remoção matéria orgânica.

Ao avaliar a influência dos fatores na produção de CH₄ diária (Figura 16), observa-se que, dentre as variáveis estudadas, tempo e relação A/M apresentaram valores de p menores que o nível de significância, indicando influência significativa sobre a produção de CH₄, ou seja, essas variáveis estão interferindo diretamente na produção de CH₄ diária, mostrando que com o passar do tempo é preciso ter uma relação alimento microrganismo maior, com isso a produção de gás também será maior.

Entretanto, todos os fatores estudados apresentaram efeito positivo sobre a resposta, indicando que, para aumentar a produção de CH₄ é necessário aumentar o tempo, o pH e a concentração lixiviado + glicerol e relação A/M.

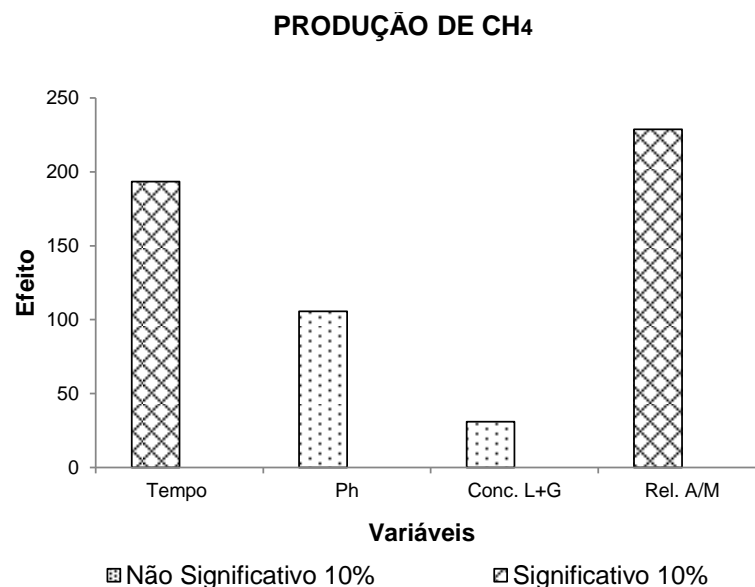


Figura 16 Efeitos dos fatores tempo, pH, concentração de lixiviado + glicerol e relação A/M na resposta produção de CH₄.

É possível observar nas Figuras 15 e 16 que os fatores tempo, pH e relação A/M apresentaram efeitos inversos em relação à remoção de matéria orgânica e produção de CH₄.

Devido ao efeito inverso dos fatores, foi necessário dar prioridade para uma das variáveis resposta para realizar o próximo planejamento, com isso optou-se por diminuir a relação A/M, visando aumentar a eficiência da resposta remoção de matéria orgânica (%), sendo este o principal objetivo do trabalho.

5.3 Delineamento composto central rotacional (DCCR)

Após a avaliação dos dados do planejamento Plackett e Burman, partiu-se para um delineamento composto central rotacional (DCCR). Os fatores estudados nesse segundo planejamento foram restringidos aos três identificados como significativos no estudo anterior, sendo eles: tempo, concentração de lixiviado + glicerol e a relação A/M.

5.3.1 Análise da influência dos parâmetros na codigestão

Na Tabela 10 são apresentadas as concentrações iniciais e finais bem como, a eficiência dos parâmetros estudados.

Tabela 10 Concentrações de entrada, saída e porcentagem de remoção de DQO, N-NH₄, óleos e graxas e pH após o processo de codigestão

R	Conc.de L + G (%)	Parâmetros										
		DQO Entrada mg/L	DQO Saída mg/L	Efic. %	N-NH ₄ E mg/L	N-NH ₄ S mg/L	Efic. (%)	OG E mg/L	OG S mg/L	Efic %	pH E	pH S
R1	90+10	123587	7027	94,3	40,7	12,8	68,5	1,024	0,004	99,6	6	6,3
R2	80+20	123587	6341	94,8	40,7	12,1	70,1	1,024	0,0344	96,6	6	7,1
R3	80+20	194261	6499	96,6	63,3	13,5	78,6	1,795	0,0275	98,5	6	5,6
R4	90+10	194261	4399	97,7	63,3	11,4	81,9	1,795	0,0288	98,4	6	6,4
R5	90+10	123587	6324	94,8	40,7	13,6	66,6	1,024	0,0152	98,5	6	6,3
R6	80+20	123587	5096	95,8	40,7	11,8	71,0	1,024	0,0331	96,8	6	6,6
R7	80+20	194261	9899	94,9	63,3	15,1	76,2	1,795	0,0282	98,4	6	5,6
R8	85+15	194261	7339	96,2	63,3	13,6	78,4	1,795	0,0034	99,8	6	5,6
R9	85+15	152309	11304	92,5	46,2	11,6	74,8	1,376	0,0215	98,4	6	5,3
R10	93,4+6,6	152309	5987	96,0	46,2	13,6	70,5	1,376	0,0427	96,9	6	5,7
R11	76,6+23,4	41336	3508	91,5	28,3	20,1	28,8	0,633	0,0019	99,7	6	8,5
R12	85+15	356494	4581	98,7	67,2	10,5	84,3	1,906	0,0285	98,5	6	7,0
R13	85+15	152309	3647	97,6	46,2	10,5	77,1	1,376	0,0111	99,2	6	7,9
R14	85+15	152309	9506	93,7	46,2	12,7	72,4	1,376	0,0303	97,8	6	7,4
R15	85+15	152309	5558	96,3	46,2	10,6	77,0	1,376	0,0257	98,1	6	6,9
R16	85+15	152309	8488	94,4	46,2	12,1	74,0	1,376	0,0103	99,3	6	7,2
R17	85+15	152309	6599	95,6	46,2	12,8	72,1	1,376	0,0272	98,0	6	7,0
R18	90+10	152309	6867	95,4	46,2	12,1	73,8	1,376	0,0362	97,4	6	6,9

Notas: R = Reatores; Ent = Entrada; Efic = Eficiência; DQO = Demanda química de oxigênio; N-NH₄ = nitrogênio amoniacal; OG = óleos e graxas.

Em relação à eficiência na remoção da demanda química de oxigênio, é possível observar que a porcentagem de remoção de DQO variou de 91,5 a 98,7%.

A maior remoção de DQO ocorreu no reator R12 com uma eficiência de 98,7% seguida pelo reator R4 com 97,7%. Os mesmos reatores apresentavam as maiores concentrações de glicerol: 23,4 e 20%, respectivamente.

Estudando os resultados das amostras destrutivas (Figura 17), foi possível observar que, nos 10 primeiros dias de operação, ocorreu a maior conversão de matéria orgânica. A remoção de DQO variou de 85,8 a 98,8%, apresentando pouca diferença dos reatores.

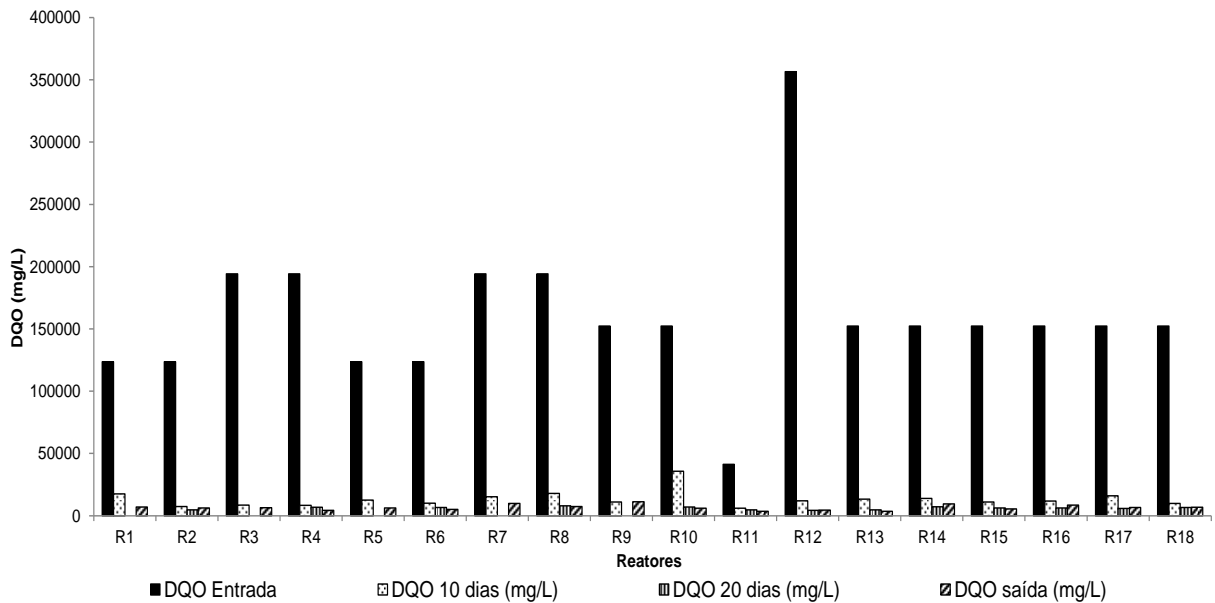


Figura 17 DQO de entrada e saída dos reatores nos períodos de 10 a 30 dias.

Para especificar com maior precisão a degradabilidade no segundo experimento, foi incluído um reator branco para verificar a degradação de toda matéria orgânica de difícil degradabilidade presente no lixiviado.

A remoção de matéria orgânica do reator branco está ilustrada na Figura 18.

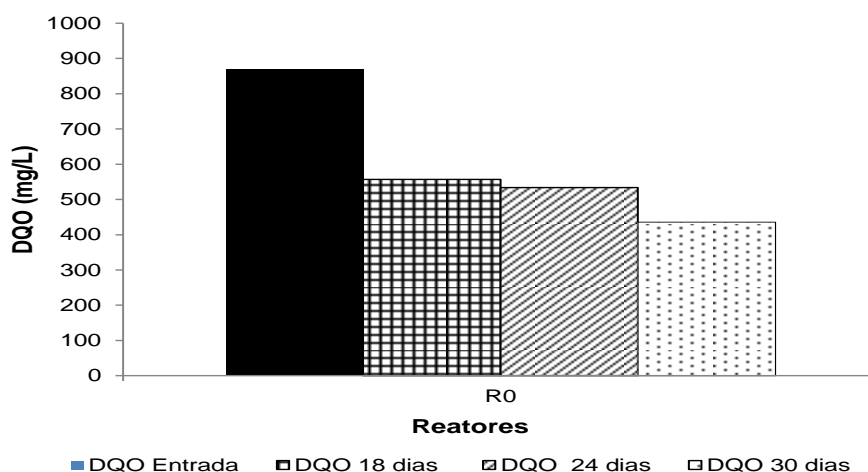


Figura 18 Remoção de matéria orgânica do reator branco.

Na Figura 18 é possível verificar que o efluente do reator branco entrou com DQO de 869 mg/L e saiu com 436 mg/L, a maior eficiência ocorreu no reator com tempo de operação de 30 dias, com uma eficiência de 49,7%, seguido pelos tempos de operação de 24 e 18 dias que alcançaram uma eficiência de 38,5 e 35,8%, respectivamente.

Em relação à remoção de matéria orgânica, verificou-se que, independentemente do tempo de operação utilizado, os reatores apresentaram alta degradabilidade. Isso pode ser verificado pela resposta do reator branco que apresentou eficiência de remoção de DQO de 49,7%, em comparação com os demais reatores que apresentaram eficiências maiores que 91%, demonstrando a capacidade da codigestão em melhorar o processo.

O reator R4, que operou durante 30 dias, apresentou DQO de entrada de 194261 mg/L e 4399 mg/L de saída. O reator R5 começou a operar com DQO de 123587 mg/L e operou por 18 dias apresentou DQO de saída maior: 6324 mg/L. Já o reator R12 apresentou DQO inicial de 356494 mg/L, operou por 24 dias e saiu com DQO de 4581 mg/L.

É importante ressaltar que a adição de glicerol nos tratamentos estudados aumentou a remoção de matéria orgânica, fato que foi confirmado ao comparar os resultados da remoção de matéria orgânica das amostras controle (sem adição de glicerol) e as amostras com adição de glicerol.

Esse comportamento também foi encontrado por Alvarez, Otero e Lema (2010), ao estudarem a codigestão anaeróbia de estrume suíno, resíduos de peixe e glicerol.

Os autores concluíram que o maior potencial de biodegradação foi alcançado nos experimentos em batelada com a maior concentração de glicerol. Os melhores resultados foram encontrados quando 11% de glicerol bruto foi adicionado à uma mistura composta de 84% estrume de suíno e 5% de resíduos de peixe. Contrariando os resultados de Razaviarani et al. (2013), que relataram que a adição de glicerol contínua a 3% (v/v) ao lodo primário poderia levar a uma grave deterioração no desempenho do digestor em relação à remoção de DQO.

A eficiência da remoção de nitrogênio nos reatores variou entre 28,8 e 84,3%. Com exceção do reator R11, todos os reatores produziram efluente dentro do limite determinado pela Resolução 430/2011 – CONAMA, que estabelece valores de até 20 mg/L (CONAMA, 2011).

Como citado, o reator anaeróbio não visa à remoção de nitrogênio, sendo indicado para pós-tratamento que vise à remoção de nutrientes para se adequar aos limites exigidos na legislação.

A relação DQO/NH₄ variou entre 3,66 e 6,21 mg/L. O reator R11 que apresentou a menor eficiência tinha em sua concentração 93,4% de lixiviado e 6,6% de glicerol e alcançou uma relação DQO/NH₄ de 4,61 mg/L, ou seja, para cada g de DQO removida foi possível remover 4,61 mg/L de NH₄.

A eficiência das réplicas variou entre 26,7 e 82,9% (Figura 19).

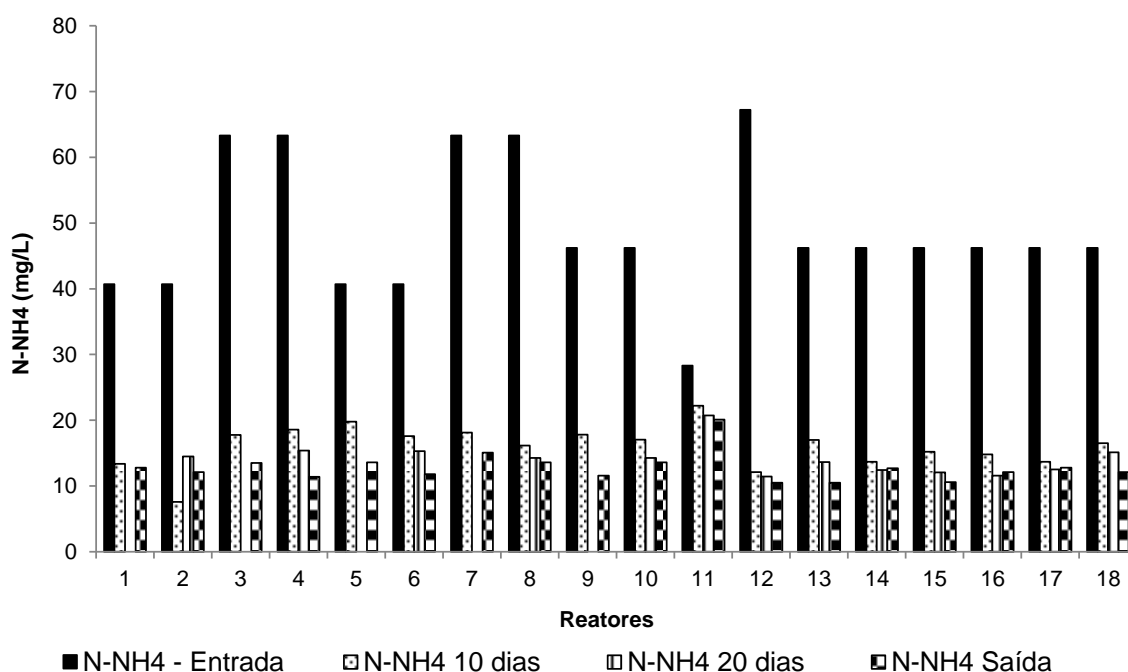


Figura 19 Concentração de nitrogênio amoniacal presente nas réplicas.

A eficiência de remoção de OG nos reatores variou entre 96,6 e 99,8%. Devido às maiores concentrações de glicerol, a concentração de óleos e graxas da entrada do experimento 2 foi maior que no experimento 1

Apesar das maiores concentrações de entrada, todos os reatores apresentaram efluente dentro do limite determinado pela Resolução 430/2011 – CONAMA, que estabelece valores abaixo de 50 mg/L para a presença de óleos vegetais e gorduras animais, sendo dispensado um pós tratamento para remoção (CONAMA, 2011).

Durante a condução do experimento, o pH das amostras dos reatores principais variou entre 5,3 e 8,5 e das réplicas entre 5,5 e 8,0 (Figura 20).

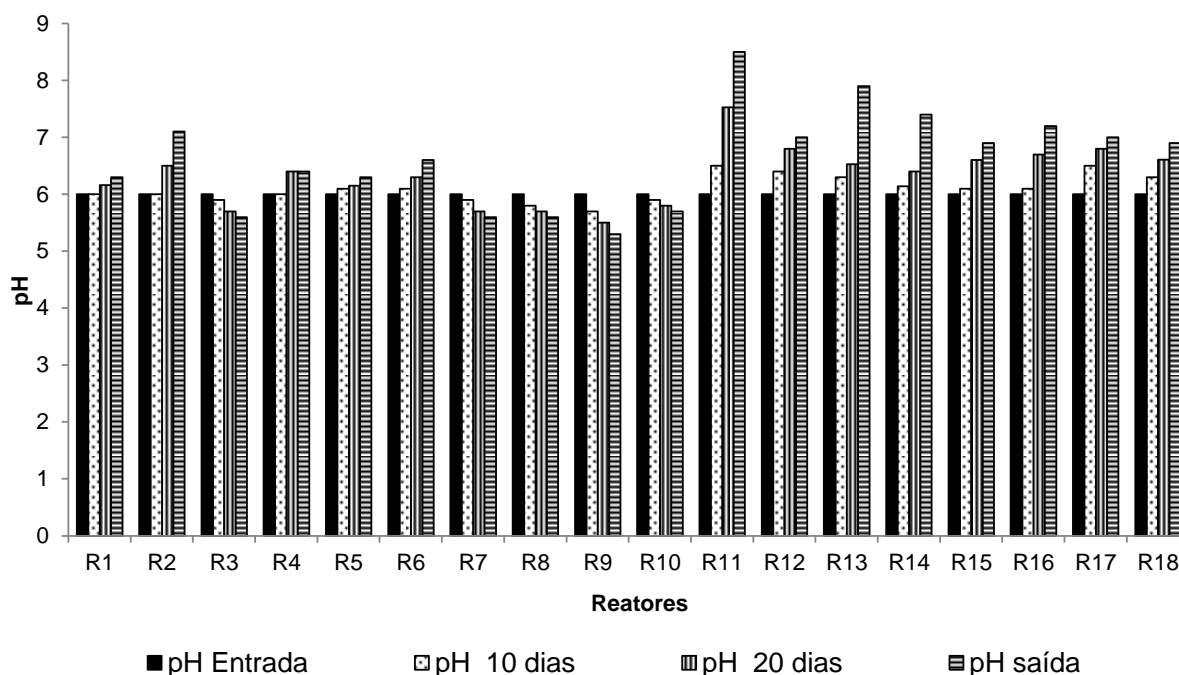


Figura 20 Valores de pH das réplicas.

Na Tabela 11 é possível notar que, para os reatores R1, R2, R4, R5, R6, R11, R12, R13, R14, R15, R16, R17, R18, houve aumento dos valores, indicando boa capacidade de tamponamento do processo, pelo equilíbrio entre a produção de ácidos e a alcalinidade do sistema. Já os reatores R3, R7, R8, R9 e R10 apresentaram uma diminuição dos valores.

Essa diminuição do pH também foi mencionada por Nartker et al. (2014), ao relatarem o resultado do estudo sobre a codigestão de lodo de esgoto e glicerol. Os autores relataram uma diminuição do pH de 7,12 para 5,98, do início ao fim dos ensaios de potencial bioquímico de metano.

Segundo Bertozzo (2013), a diminuição do pH pode ser explicada pelo excesso de ácidos orgânicos, indicando baixa capacidade do sistema em utilizar todo o material proveniente das etapas de hidrólise e acidogênese. Apesar da diminuição em alguns reatores, os valores de PH ainda permaneceram acima de 4,0. Chernicharo (2007) afirma que valores abaixo de 4,0 devem ser evitados, pois podem significar uma concentração alta de ácidos graxos voláteis e, portanto, uma inibição de metanogênese.

Todos os reatores produziram efluente com pH dentro do limite determinado pela Resolução 430/2011 – CONAMA, que estabelece valores entre 5 e 9 (CONAMA, 2011).

5.3.2 Produção de metano

Os dados sobre a produção de metano dos reatores são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 Produção de CH₄ acumulada para cada reator

Reatores	Tempo dias	Concentração de L + G (%)	Relação A/M g de DQO/g de SSV	Produção de CH ₄ (L CH ₄ /m ³)
R1	18	90+10	0,5	197,12
R2	30	90+10	0,5	435,10
R3	18	80+20	0,5	165,15
R4	30	80+20	0,5	149,29
R5	18	90+10	0,7	125,52
R6	30	90+10	0,7	160,60
R7	18	80+20	0,7	117,82
R8	30	80+20	0,7	222,38
R9	14	85+15	0,6	0,0066
R10	34	85+15	0,6	201,54
R11	24	93,4+6,6	0,6	320,35
R12	24	76,6+23,4	0,6	175,02
R13	24	85+15	0,4	79,75
R14	24	85+15	0,8	126,99
R15	24	85+15	0,6	613,46
R16	24	85+15	0,6	590,71
R17	24	85+15	0,6	595,41
R18	24	85+15	0,6	627,77

Os ensaios foram realizados em lotes de 14, 18, 24, 30 e 34 dias. A produção de metano teve início a partir do segundo dia de experimento, sendo que a disponibilidade de carbono de fácil degradação proveniente do glicerol, no início do processo, causou picos de produção de biogás nos dias iniciais.

É possível considerar que a maior produção de metano ocorreu no reator R18 com 627,77 L CH₄/m³, seguido pelos reatores 15, 17 e 16, com 613,46, 595,41, 590,71 L CH₄/m³ respectivamente. Os quatro reatores continham concentração de 15% de glicerol (Figura 21).

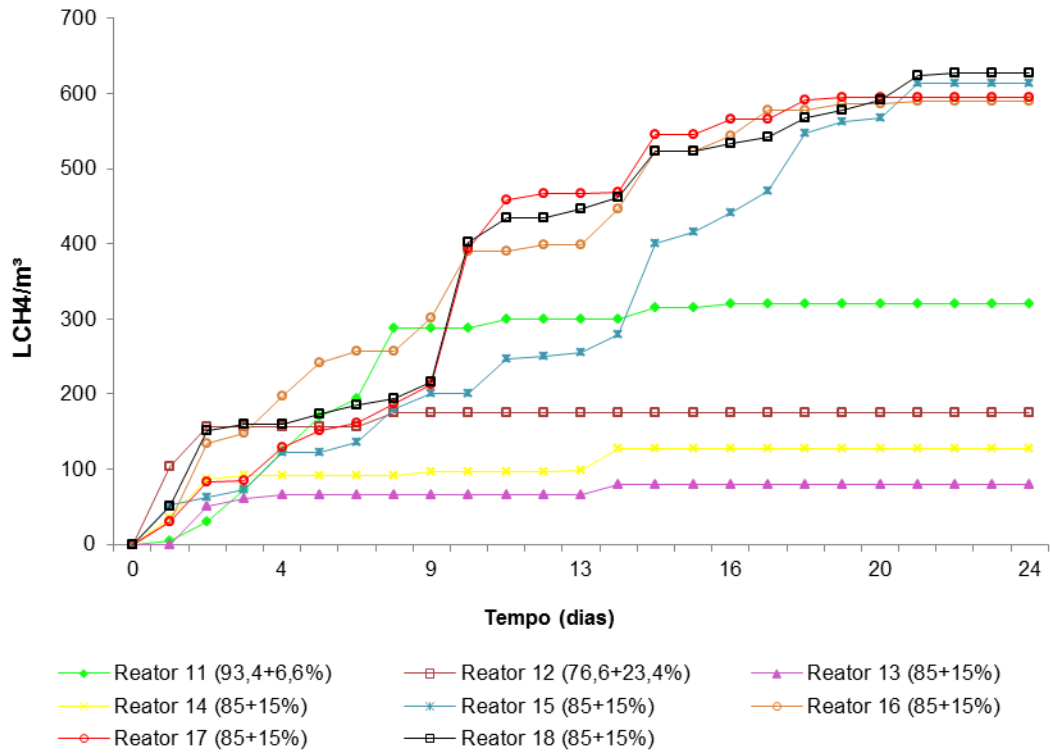


Figura 21 Gráfico da produção de metano dos reatores operados com 24 dias, durante o processo de codigestão anaeróbia.

A maior produção de metano registrada para o tempo de operação de 30 dias foi de 435,10 L de CH₄/m³. Os outros reatores com o mesmo tempo de operação não ultrapassaram a produção de 222,38 L CH₄/m³, como está ilustrado na Figura 22.

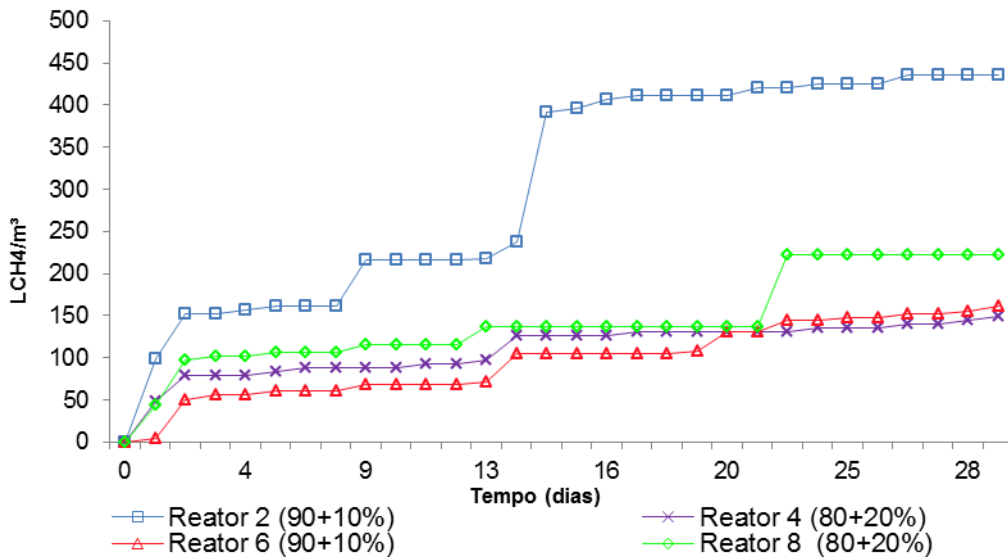


Figura 22 Gráfico da produção de metano dos reatores operados com 30 dias, durante o processo de codigestão anaeróbia.

Para os reatores de 18 dias (Figura 23), a maior produção de metano foi de 197,12 L CH₄/m³ no reator R1, os outros reatores com o mesmo tempo de operação produziram entre 117,48 e 165,15 L CH₄/m³.

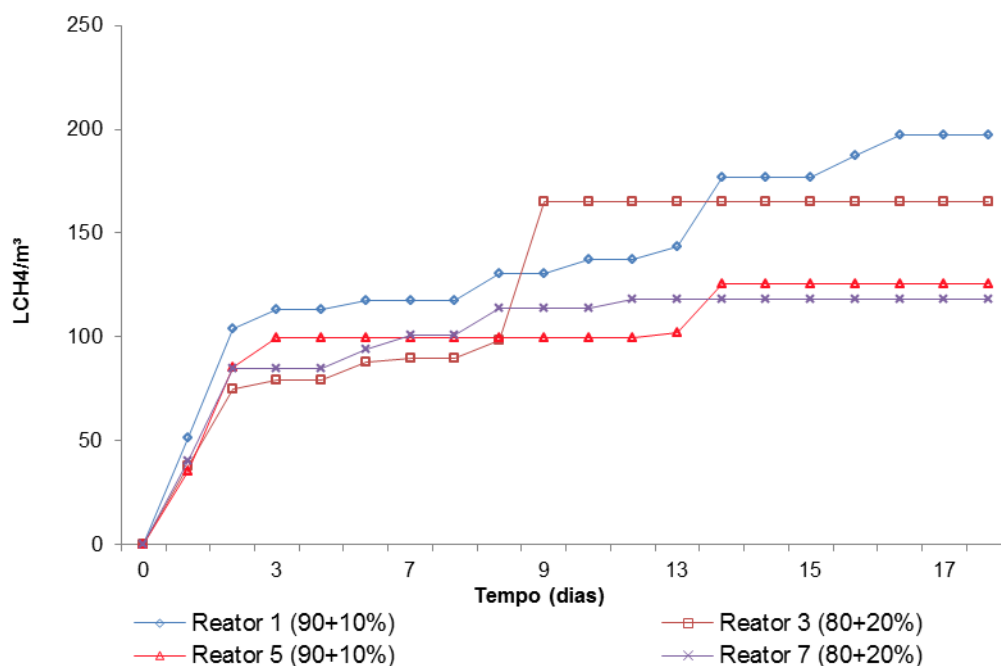


Figura 23 Gráfico da produção de metano dos reatores operados com 18 dias, durante o processo de codigestão anaeróbia.

Apesar de não aparecer no gráfico de produção de metano por ser um ponto axial e conter apenas um ensaio, o reator R9 apresentou a menor produção de metano do experimento: 0,006 L CH₄/m³, observada para o menor tempo de operação 14 dias. Assim como os reatores R18, R15 R17 e R16, que apresentaram a maior produção de metano do experimento, o reator R9 também apresentava concentração de 15% de glicerol.

A baixa produção de metano no reator R9 pode ter ocorrido devido ao pH 5,3, após o término do experimento. A queda do pH afeta principalmente o crescimento de micro-organismos metanogênicos e sintróficos, compondo o problema de acumulação de AGV's e podendo ocasionar falhas no processo (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

Grandes quantidades de ácidos orgânicos voláteis podem inibir o processo de digestão anaeróbia, impedindo que o sistema se estabilize e podendo diminuir a atividade de micro-organismos metanogênicos (PEREIRA et al., 2004). Esse fato pode ser confirmado pela produção baixa de metano.

Outra possível explicação para baixa produção de metano no reator R9 é a excessiva quantidade de energia fornecida pelo glicerol, que não pôde ser efetivamente aproveitada pelos microrganismos, em um período de 14 dias.

O mesmo ocorreu com Schwingel et al. (2016), ao realizarem a codigestão anaeróbia de dejetos de suínos associados com crescentes doses de glicerina bruta (0; 5; 10 e 15%),

adotando-se diferentes tempos de retenção hidráulica (10, 17 e 24 dias) os autores concluíram que os reatores manejados com 10 dias de retenção não favoreceram a produção de biogás, já os reatores com 17 e 24 dias alcançaram melhores resultados em termos de produção de biogás

Abalde-Rodríguez, Flotats e Fernández (2016) estudaram a codigestão de dois subprodutos animais diferentes (esterco de suínos e resíduos pasteurizados de matadouro) e glicerina com um tempo de detenção hidráulica de 21-33 dias. Os autores concluíram que a melhor taxa de produção de metano foi obtida com a adição de 16% de glicerina.

Panpong et al. (2015) utilizaram algas verdes azuis (*Microcystis* sp), na proporção de volume de 5, 10 e 15%, como cossubstrato na codigestão anaeróbia de águas residuárias suplementadas com 1% de glicerol. A temperatura foi de 35 °C e o tempo de operação de 64 dias. A mistura considerada ótima foi de 94% de água residuária + 1% de glicerol + 5% de cossubstrato (v/v).

Bertozzo (2013) avaliou a codigestão de dejetos de bovinos leiteiros e dois tipos de glicerina (bruta e purificada) em biodigestores anaeróbios operados em sistema semicontínuo. A concentração inicial de glicerina foi 1,25%, passando em seguida para 2,5; 5; 7,5, 10, 15 e 20%; os aumentos nas porcentagens foram graduais e realizados a cada 30 dias. A autora concluiu que a codigestão de dejetos de bovinos leiteiros com até 20% de glicerina acumulada de forma gradual acarreta aumento na produção de biogás, contudo, o acréscimo de até 2,5% proporcionou os melhores resultados. Esses resultados mostram que doses maiores de glicerol podem ser aplicadas na codigestão anaeróbia pra aumentar a eficiência da produção de metano, desde que sejam utilizados maiores tempos de operação para adaptação dos microrganismos ao resíduo.

A relação $L \text{ CH}_4 \cdot \text{m}^3/\text{g} \cdot \text{DQO}$ removida variou entre 0,000047 e 8,46. A maior relação ocorreu no reator R11: 8,46 $L \text{ CH}_4$, ou seja, para cada m^3 de reator são consumidas 145 g de DQO para produzir 8,46 $L \text{ CH}_4$.

A menor relação foi de 0,000047 $L \text{ CH}_4$ e ocorreu no reator R9 que apresentava 15% de glicerol em sua composição, isso indica que para cada m^3 de reator foram consumidas 141 g de DQO para produzir 0,000047 $L \text{ CH}_4$.

5.3.3 Superfície de resposta

O modelo que descreve o comportamento da remoção de DQO, frente a tempo, concentração de lixiviado + glicerol e remoção a/m, foi expresso pela Equação 2:

$$\text{Remoção de DQO} = 95,863 - 0,835t^2 + 1,294c - 0,597r \quad (2)$$

em que:

t = Tempo;

c = Concentração de lixiviado e glicerol;

r = Relação A/M.

O modelo de regressão para os dados da remoção de DQO apresentou $R^2 = 0,61$, o que representa que 61% da variação da eficiência de remoção é explicado pelo modelo apresentado.

O resultado da análise de variância do modelo em questão é apresentado na Tabela 12.

Tabela 12 Análise da variância (ANOVA) para a variável de resposta remoção de DQO

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	37,23	3	12,41	7,34	2,52
Resíduo	23,67	14	1,69		
Falta de ajuste	21,78	11	1,98	3,13	5,22
Erro Puro	1,90	3	0,63		
Total	60,90	17			

A análise da variância (ANOVA) para resposta remoção de DQO, indicou que o modelo obtido pode ser considerado predito, pois, para um nível de confiança de 90% o teste F indicou um F_{cal} superior ao F_{tab} . A falta de ajuste não foi significativa no mesmo nível de confiança, ou seja, F_{cal} foi inferior ao F_{tab} .

É importante ressaltar que o F da falta de ajuste, em relação ao erro puro, deve apresentar o menor valor possível, pois um F alto indica que há uma grande falta de ajuste dos dados ao modelo obtido (BOX; WETZ, 1973).

A partir dos resultados do delineamento composto central rotacional, foram geradas as superfícies de resposta a fim de verificar as regiões experimentais que geram os melhores resultados. As figuras 24, 25 e 26 apresentam as superfícies de resposta para as respostas remoção de DQO.

A Figura 24 demonstra através de forma gráfica a influência do tempo e concentração de lixiviado + glicerol na remoção de DQO. De acordo com os resultados obtidos, percebe-se que a remoção de DQO atinge 98% seu melhor resultado quando a variável tempo está próxima de 24 dias (ponto central) e a concentração de lixiviado e glicerol é de 76,6 + 23,4%, ou seja, quanto maior a concentração de lixiviado e glicerol maior a remoção de DQO.

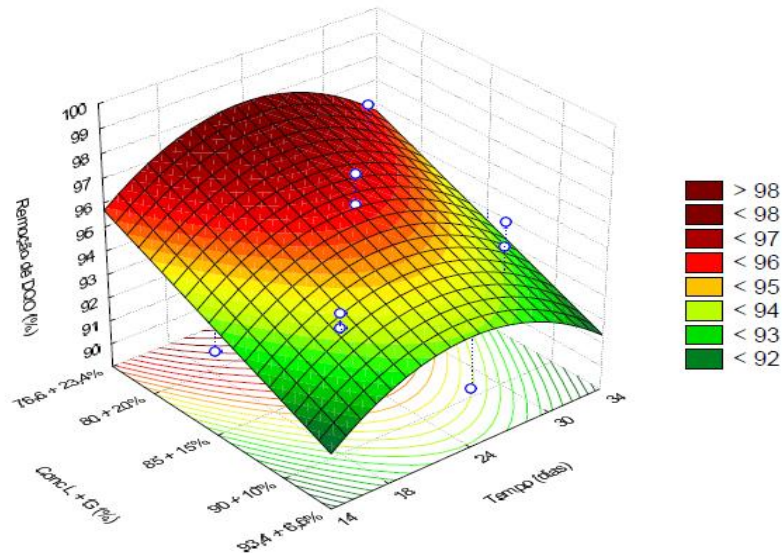


Figura 24 Superfície de resposta tempo x concentração lixiviado + glicerol para resposta remoção de DQO.

Na Figura 25, visualiza-se a interação da variável tempo e relação A/M, em função da remoção de DQO. Observa-se que os melhores resultados foram obtidos quando o tempo estava próximo de 24 dias (ponto central) e a relação A/M próximo a 0,4, ou seja, o gráfico indica que quanto menor a relação A/M melhor será a remoção de DQO.

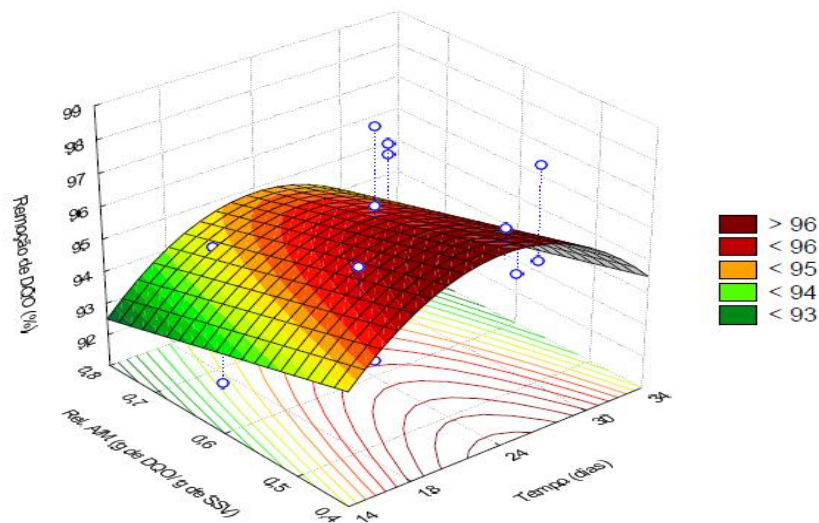


Figura 25 Superfície de resposta tempo x relação A/M para resposta remoção de DQO.

Na Figura 26, visualiza-se a interação das variáveis: concentração de lixiviado + glicerol e relação A/M, em função da remoção de DQO. Observa-se que os melhores resultados foram obtidos com a maior concentração de lixiviado e glicerol 76,6 + 23,4% e com a relação A/M menor 0,4 g DQO/ g SSV.

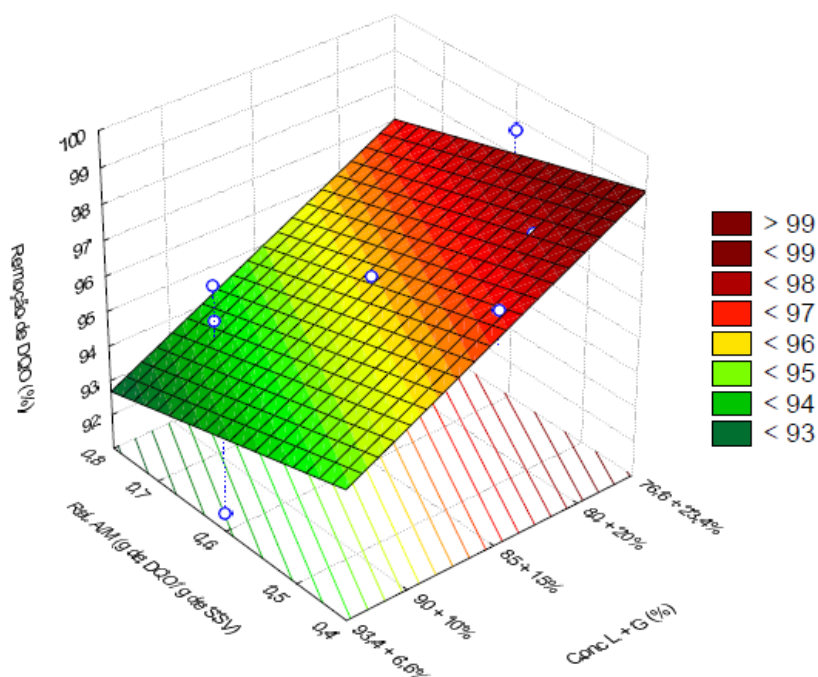


Figura 26 Superfície de resposta concentração lixiviado + glicerol x relação A/M para resposta remoção de DQO.

O modelo que descreve a produção de metano frente ao tempo, concentração de lixiviado + glicerol e relação A/M é descrito pela Equação 3.

$$\text{Produção CH}_4 = 1101,122 - 343,351t^2 - 217,882c^2 - 288,794r^2 + 107,72cr \quad (3)$$

em que:

t = Tempo;

c = Concentração de lixiviado e glicerol;

r = Relação A/M.

A análise de variância do modelo é apresentada na Tabela 13.

Tabela 13 Análise da variância (ANOVA) para a variável de resposta produção CH₄

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	2362937,60	4	590734,40	34,28	2,43
Resíduo	224007,26	13	17231,33		
Falta de ajuste	184653,27	10	18465,33	1,41	5,23
Erro Puro	39353,99	3	13118,00		
Total	2586944,86	17			

Os resultados demonstram que a regressão é significativa ao nível de confiança de 90%, visto que F_{cal} foi superior ao F_{tab} e a falta de ajuste não foi significativa no mesmo nível de confiança. O coeficiente de determinação (R²) foi de 0,91, indicando que o modelo

explicou 91% da variação dos dados observados. Assim, através da análise da variância, foi possível gerar as três superfícies de resposta.

Estudando as superfícies de resposta para produção de metano é possível observar que apresentaram comportamento similar para as variáveis: tempo, concentração de lixiviado + glicerol e relação A/M. As três variáveis apresentam a melhor produção de metano próximo ao ponto central, conforme se visualiza nas figuras 27, 28 e 29.

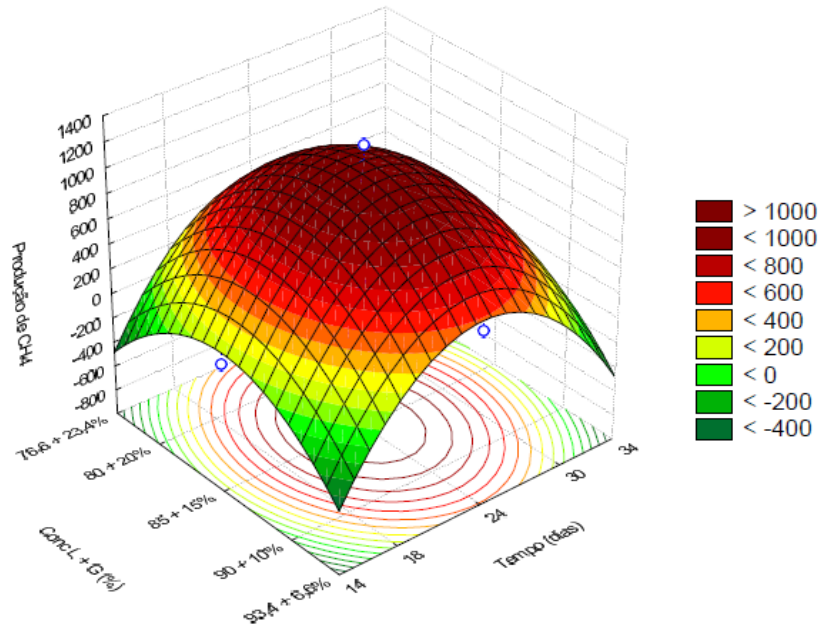


Figura 27 Superfície de resposta tempo x concentração lixiviado + glicerol para resposta produção de CH₄.

Observando-se a superfície de resposta da interação entre o tempo e a concentração de lixiviado + glicerol sobre a produção de CH₄ (Figura 27), pode-se concluir que a produção máxima de CH₄ ocorreu no tempo de 24 dias com a concentração de 85 + 15% de lixiviado + glicerol.

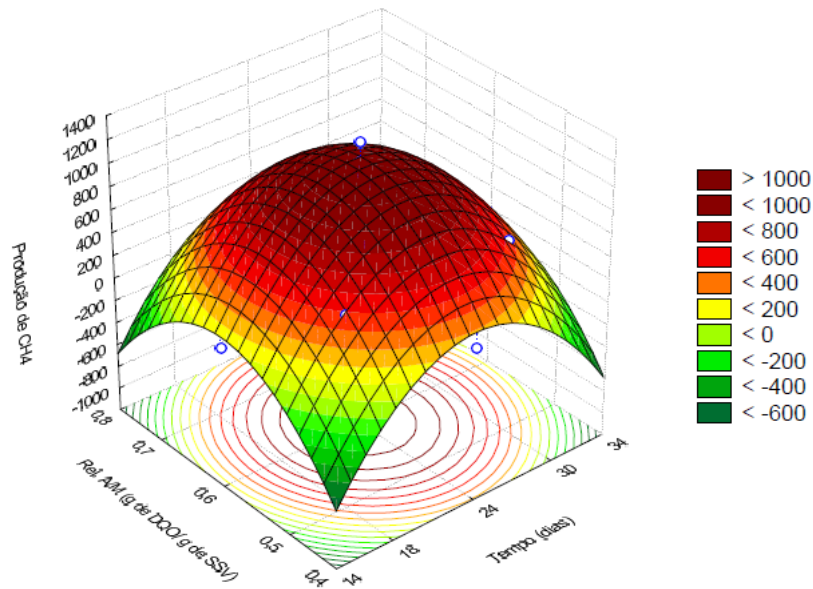


Figura 28 Superfície de resposta tempo x relação A/M para resposta produção de CH₄.

A superfície resposta da interação entre o tempo e a relação A/M sobre a produção de CH₄ (Figura 28) permite observar que as melhores condições para a produção de CH₄ estão na região do tempo próxima a 24 dias e a relação A/M é de 0,6 g DQO/ g SSV.

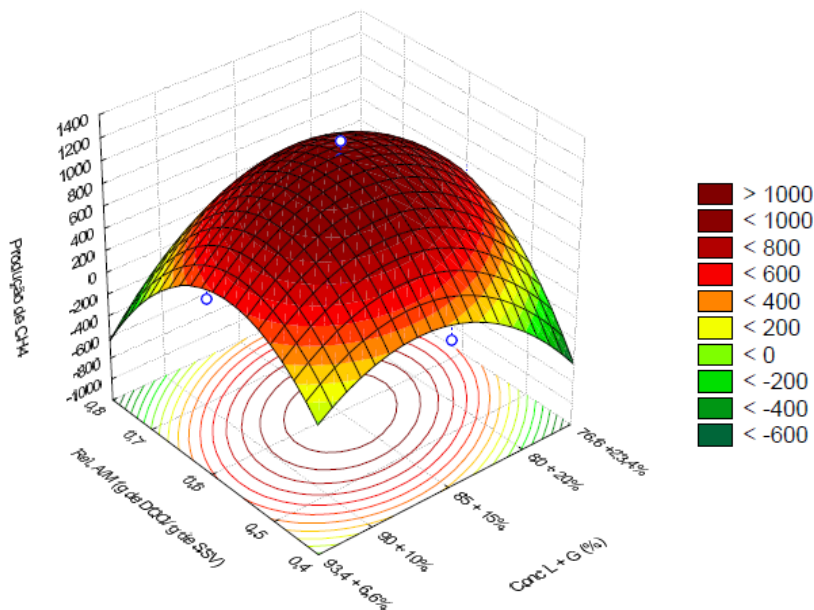


Figura 29 Superfície de resposta concentração lixiviado + glicerol x relação A/M para resposta produção de CH₄.

A superfície resposta da interação entre concentração de lixiviado + glicerol e a relação A/M sobre a produção de CH₄ (Figura 29) indica que a produção máxima ocorreu com a concentração de lixiviado + glicerol de 85 + 15% e a relação A/M é de 0,6 g DQO/ g SSV.

5.3.4 Otimização do sistema

A partir dos resultados alcançados na etapa anterior deste estudo, foi possível a obtenção do ponto ótimo do processo de codigestão anaeróbia.

A Figura 30 ilustra a curva de cada uma das variáveis em análise, em função de cada uma das respostas e a sobreposição desses dados, de maneira que se otimizasse o processo estudado.

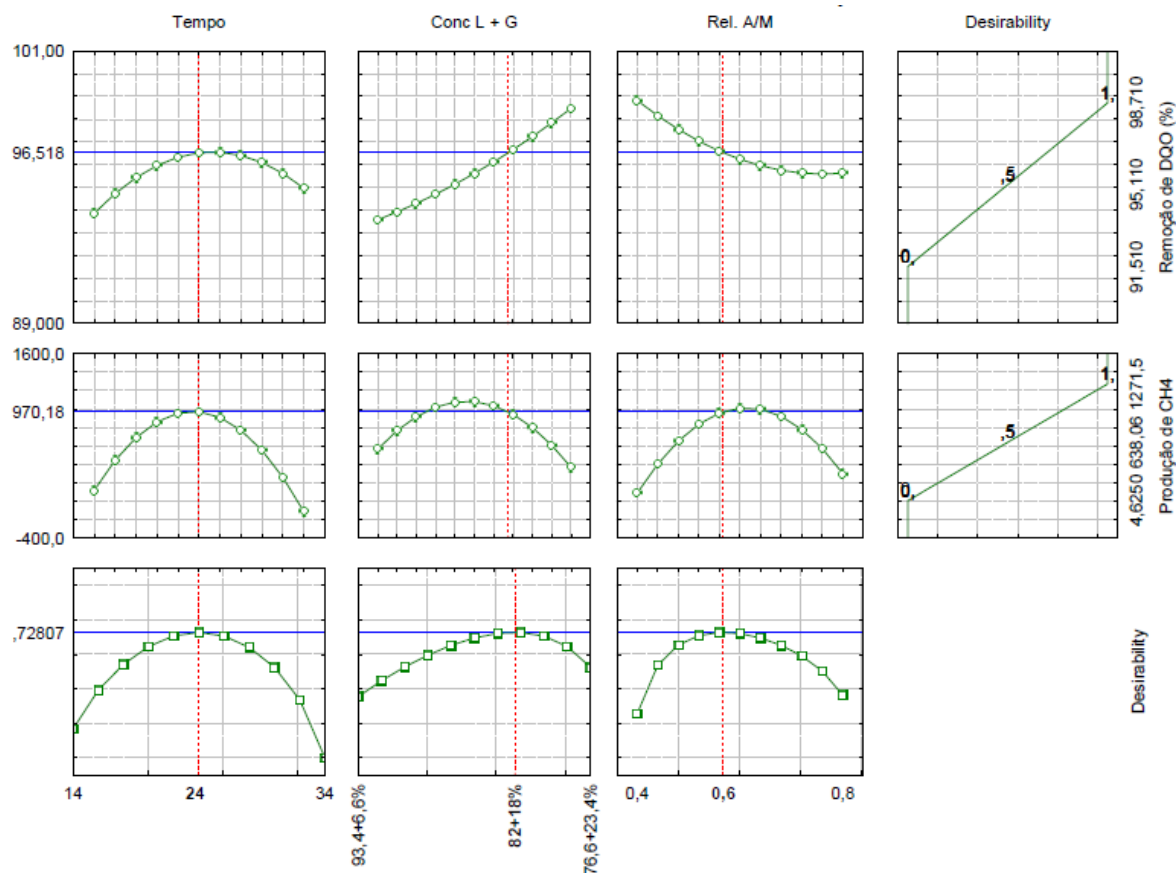


Figura 30 Ponto ótimo para remoção de DQO e produção de CH₄, determinado pelo método da desejabilidade.

Conforme se visualiza na Figura 30, obteve-se que o ponto ótimo para o tempo corresponde ao seu nível - 0,005 que diz respeito ao tempo de 24 dias, o ponto ótimo para a concentração de lixiviado + glicerol foi a proporção que representa 82+18% e para a relação A/M o ponto ótimo corresponde a 0,6 g DQO/ g SSV.

Para fins de validação do processo de codigestão anaeróbia foram realizados experimentos em triplicatas, para os melhores resultados obtidos no planejamento experimental DCCR.

Os resultados preditos e observados nos ensaios de validação experimental dos modelos são observados na Tabela 14.

Tabela 14 Resultados preditos e experimentais, obtidos nas condições ótimas estabelecidas

Variáveis Respostas	Resultados Experimentais	Resultados Preditos
Remoção de DQO	96% \pm 0,01	96,5%
Produção de CH ₄	205 \pm 0,62	2425 L CH ₄ /m ³

As respostas nos três ensaios foram avaliadas em relação à média, ao desvio padrão e ao coeficiente de variação. A eficiência de remoção de 205 L CH₄/m³ \pm 0,62 (CV 0,0). Os valores de coeficientes de variação inferiores a 20% indicaram a homogeneidade dos dados experimentais obtidos e a capacidade de repetibilidade do processo (GOMES, 1985).

Na Tabela 14 é possível verificar que de DQO no processo de codigestão foi de 96% \pm 0,01 (CV 0,0104). Já a produção de metano foi os resultados experimentais para variável resposta remoção de DQO assemelha-se ao resultados preditos pelo modelo, o mesmo não ocorreu com a variável resposta produção de CH₄.

Apesar da diferença entre os resultados experimentais e preditos para variável remoção de DQO, pode-se considerar que os resultados obtidos nos ensaios de validação foram satisfatórios e que o processo em estudo foi otimizado, de maneira a se obterem os melhores resultados, racionalizando os fatores envolvidos.

5.4 Modelo de Gompertz modificado

A equação de Gompertz modificada foi usada para descrever as curvas de produção de metano do reator considerado com condições ideais.

A produção máxima (R_m) foi de 0,93 mL/h para os reatores com tempo de operação de 18 dias, 2,23 mL/h para os reatores com tempo de operação de 24 dias 0,34 mL/h para os reatores com tempo de operação de 30 dias . A fase lag máxima, em horas, foi de 71,20. A fase lag máxima, em horas, foi de 59,71 h e ocorreu no reator 15 como é apresentado na Tabela 15.

Tabela 15 Parâmetros cinéticos da equação de Gompertz modificada e obtidos a partir da produção de metano, nos reatores com tempo de operação de 18, 24 e 30 dias

Reatores	Tempo (dias)	P (mL)	R_m (mL/h),	Λ (horas)	R^2
R1	18	95,57	0,15	-141,06	0,92
R2	30	197,25	0,34	-58,24	0,95
R3	18	71,59	0,23	-42,43	0,93
R4	30	58,75	0,11	-156,47	0,93
R5	18	44,54	0,93	5,89	0,92
R6	30	85,83	0,08	-92,63	0,97
R7	18	45,59	0,48	-10,81	0,96
R8	30	374,91	0,12	-30,03	0,91
R9	14	156,71	0,20	26,72	0,91
R10	34	81,48	0,25	-51,33	0,98
R11	24	127,69	0,80	30,92	0,99
R12	24	68,74	2,23	3,12	0,98
R13	24	29,45	0,92	22,03	0,94
R14	24	50,36	0,17	-89,32	0,91
R15	24	362,74	0,54	59,71	0,98
R16	24	257,47	0,62	-12,38	0,98
R17	24	252,68	0,82	49,84	0,97
R18	24	276,46	0,62	1,49	0,97

O ajuste do modelo para o volume de metano foi bom e as oscilações entre o volume acumulado e o esperado foram inerentes aos processos biológicos. A disposição dos pontos observados em torno do modelo ajustado caracterizou a eficiência do modelo para os reatores com tempo de operação de 18 dias (Figura 31), 24 dias, (Figura 32) e 30 dias (Figura 33). Dessa forma, observa-se que a estimativa de produção de gases é boa ao se utilizar o modelo de Gompertz.

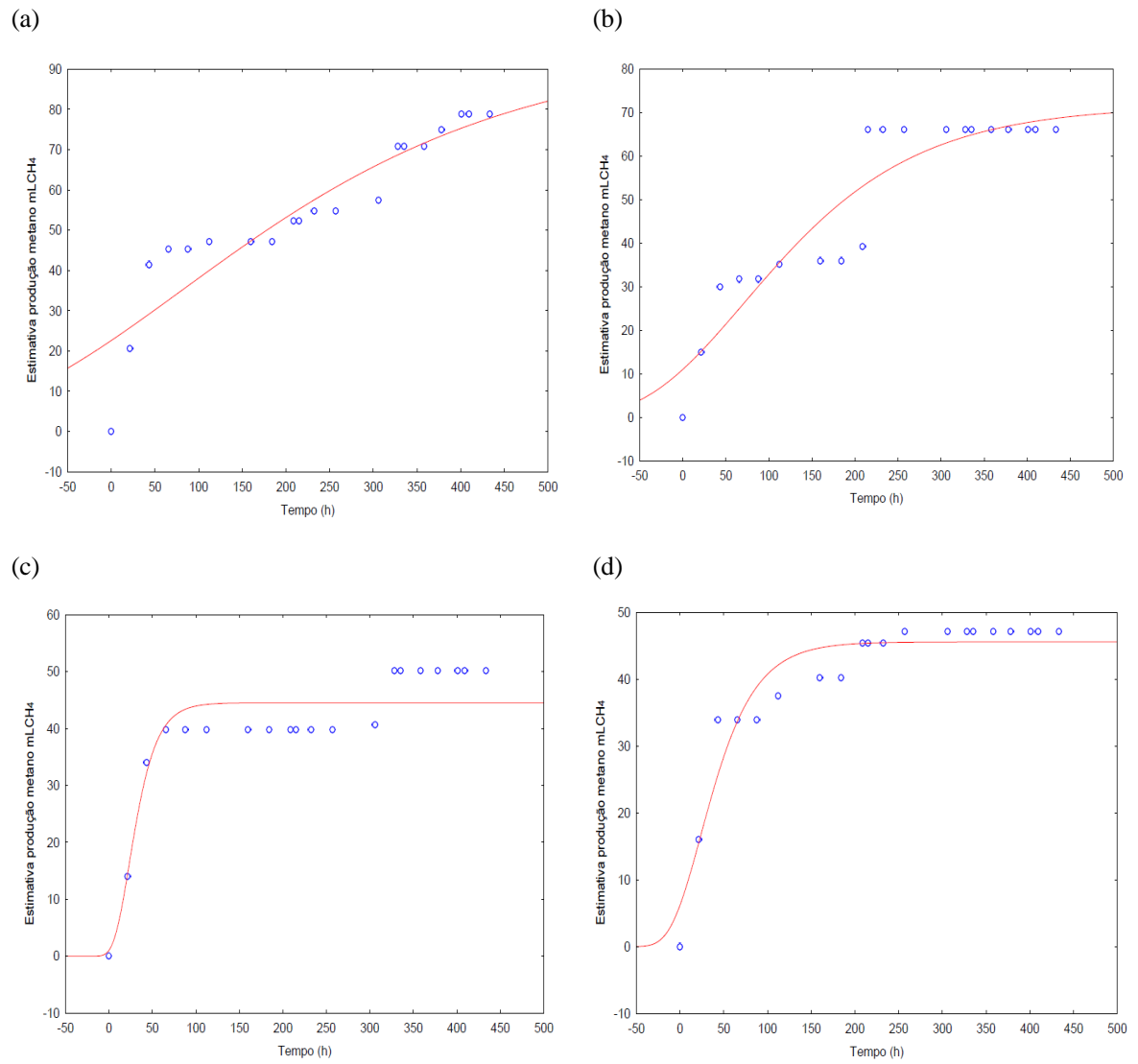


Figura 31 Estimativas para ajuste do modelo de Gompertz modificado e obtidas a partir da produção de metano nos reatores com tempo de operação de 18 dias: R1(a), R3(b), R5(c), R7(d).

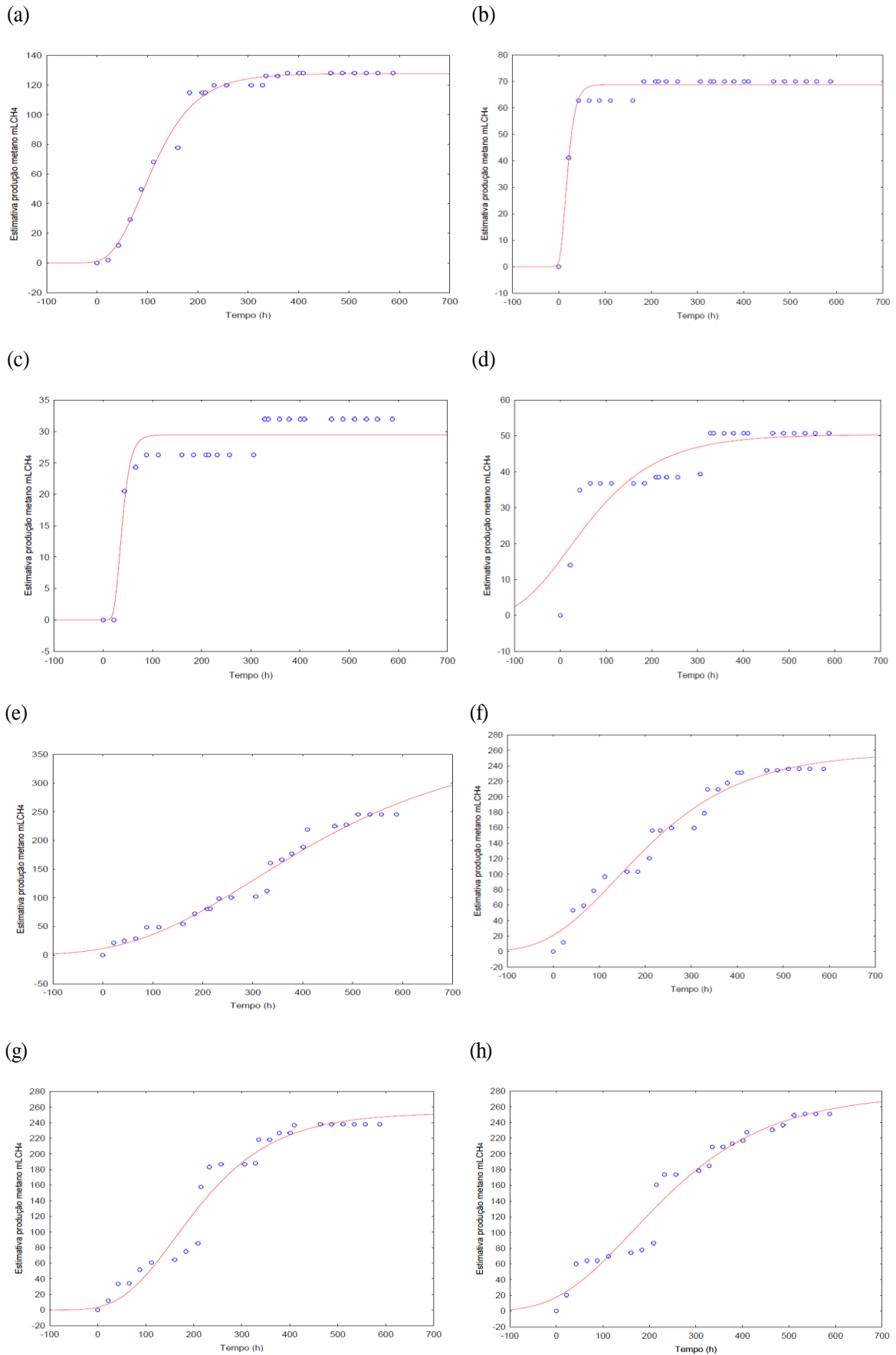


Figura 32 Estimativas para ajuste do modelo de Gompertz modificado e obtidas a partir da produção de metano nos reatores com tempo de operação de 24 dias: R11(a), R12(b), R13(c), R14(d), R15(e), R16(f), R17(g), R18(h).

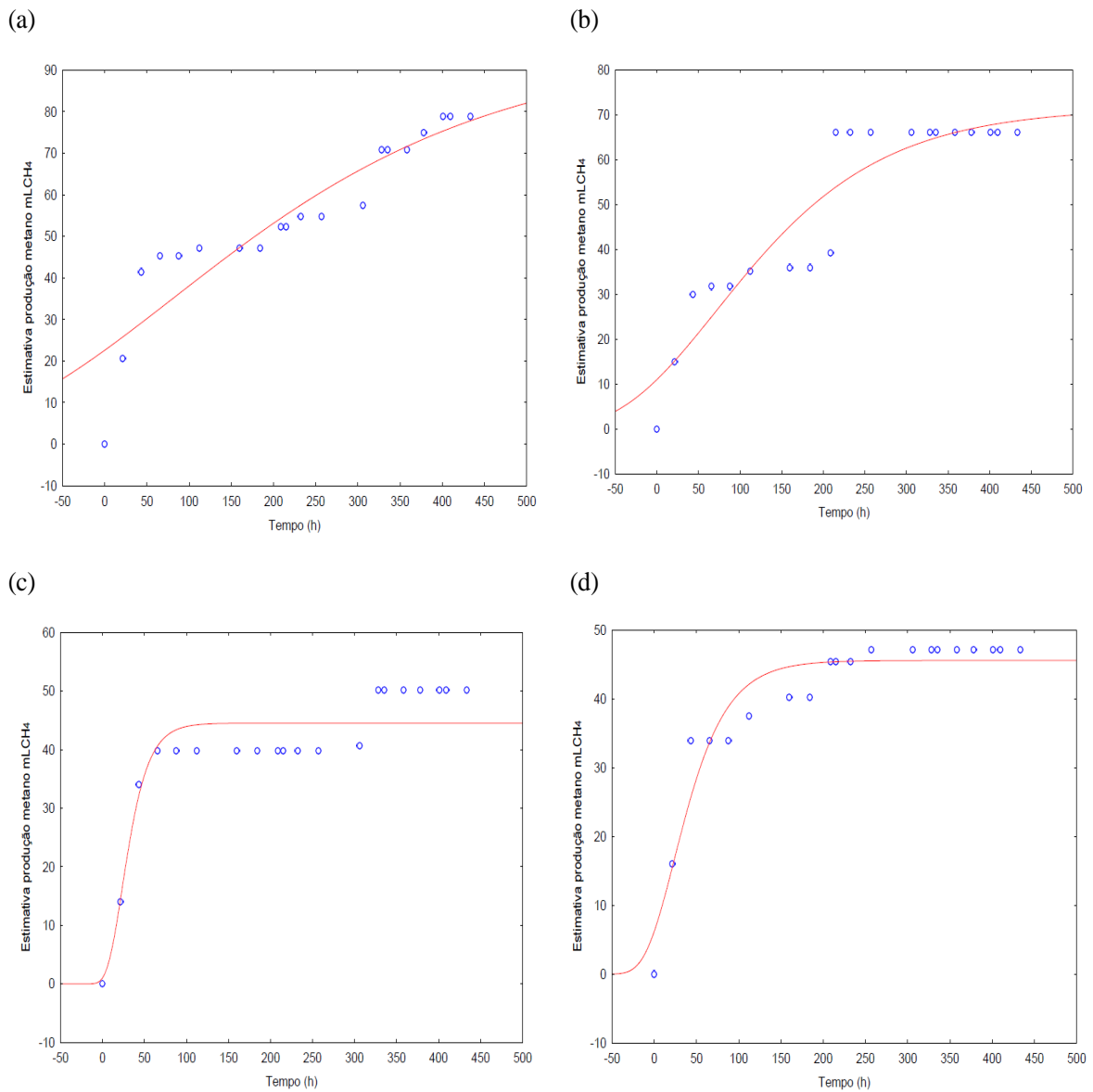


Figura 33 Estimativas para ajuste do modelo de Gompertz modificado e obtidas a partir da produção de metano nos reatores com tempo de operação de 30 dias: R2(a), R4(b), R6(C), R8(d).

Analisando os gráficos observa-se que a estimativa de produção de gases é boa ao se utilizar o modelo de Gompertz.

6 CONCLUSÃO

Os resultados observados neste trabalho comprovam a viabilidade da eficiência do processo visando à remoção de matéria orgânica e a produção de metano.

Com o uso do planejamento Plackett e Burman foi possível selecionar os fatores que exerciam efeito significativo nas respostas remoção de matéria orgânica e produção de metano.

Dentre os fatores avaliados, os que mais influenciaram no processo de codigestão foram: tempo, concentração de lixiviado + glicerol e relação A/M. O aumento da concentração de glicerol aumenta a eficiência da remoção de DQO e produção de metano.

Posteriormente, ao utilizar um delineamento composto central rotacional foi possível alcançar uma remoção de DQO de até 98,7% e produção de metano de até 1534,91 L CH₄/m³, mostrando que maiores concentrações de glicerol não foram prejudiciais ao processo de digestão anaeróbia.

O planejamento estabeleceu como ponto ótimo experimental as seguintes condições: tempo de operação 24 dias, concentração de lixiviado + glicerol 82+18% e relação A/M de 0,6 g DQO/ g SSV. Nessas condições experimentais a remoção de DQO foi de 96% e a produção de 205 L CH₄/m³

REFERÊNCIAS

- ABALDE-RODRÍGUEZ, A.; FLOTATS, X.; FERNÁNDEZ, B. Optimization of the anaerobic co-digestion of pasteurized slaughterhouse waste, pig slurry and glycerine. **Waste Management**, p. 1-8, 2016.
- ALBUQUERQUE, M. F. G. **Tratamento do glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel visando a geração de metano**. 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado Biotecnologia) – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.
- ALDIGUIER, A. S.; ALFENORE, S.; CAMELEYRE, X.; GOMA, G.; URIBELARREA, J. L.; GUILLOUET, S. E.; MOLINA-JOUVE, C. Synergistic temperature and ethanol effect on *Saccharomyces cerevisiae* dynamic behaviour in ethanol bio-fuel production. **Bioprocess and biosystems engineering**, v. 26, n. 4, p. 217–22, 2004.
- ALMEIDA, C. B.; BIANCHI, V. L. D. Avaliação da relação a/m no tratamento aeróbio por lodo ativado da manipueira em reator batelada sequencial (rbs). **Revista Científica Unilago**. São José do Rio Preto, p. 317 – 330, 2013.
- ÁLVAREZ, J. A.; OTERO, L.; LEMA, J. M. A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 4, p. 1153–1158, 2010.
- AMARAL, P. F. F.; FERREIRA, T. F.; FONTES, G. C.; COELHO, M. A. Z. Glycerol valorization: new biotechnological routes. **Food and Bioproducts Processing**, v. 7, n. october 2008, p. 179-186, 2009.
- AMON, B.; KRYVORUCHKO, V.; BODIROZA, V.; PÖTSCH, E.; ZOLLITSCH, W. Optimizing methane yield from anaerobic digestion of manure: Effects of dairy systems and of glycerine supplementation. *In*: INTERNATIONAL CONGRESS SERIES, Amsterdam, v. 1293, p. 217-220, 2006.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (ANP). Produção nacional de biodiesel puro - B100 (2005-2016).
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. American Water Works Association. Water Environment Federation. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th, Washington DC, USA: APHA, 2005.
- AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGV) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, p. 152-161, 2005.
- ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; HASHIM, N. A. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kuala Lumpur, v. 42 p. 1164–1173. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.09>.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 8419**: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos: procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.

AYOUB, M. AHMAD, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v 16, p. 2671–2686, 2012.

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

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 1996.

BACKES, G. M. **Avaliação do processo de digestão anaeróbia na geração de energia a partir de dejetos suínos e bovinos de leite com suplementação de glicerina residual bruta oriunda da produção de biodiesel**. 2011. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ambiente e Desenvolvimento) - Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, Centro Universitário UNIVATES, Lajeado – RS, 2011.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, São Paulo – SP, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011.

BELLE, A. J.; LANSING, S.; MULBRY, W.; WEIL, R. R. Anaerobic co-digestion of forage radish and dairy manure in complete mix digesters. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 230–237, 2015.

BERTOZZO, F. **Co-digestão anaeróbia de dejetos de bovinos e dois tipos de glicerina bruta**. 2013. 92 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2013.

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J. **Conceitos básicos de resíduos sólidos**. São Carlos: EESC-USP. Projeto REENGE, 2010.

BOHON, M. D.; METZGER, B. A.; WILLIAM P. LINAK, W. P.; KING, C. J.; ROBERTS, W. L. Glycerol combustion and emissions. **Proceedings of the Combustion Institute**, v 33, p. 2717-2724, 2011.

BONI, L. A. B. **Tratamento da glicerina bruta e subprodutos obtidos da transesterificação de sebo bovino utilizado para a produção de biodiesel**. 2008. 117 f. Dissertação (Mestrado em Energia, Ambiente e Materiais) - Universidade Luterana do Brasil. Canoas, 2008.

BOWEN, E. J.; DOLFING, J.; DAVENPORT, R. J.; READ, F. L.; CURTIS, T. P. Low-temperature limitation of bioreactor sludge in anaerobic treatment of domestic wastewater. **Water Science and Technology**, v. 69, n. 5, p. 1004–1013, 2014.

BOX, G. E. P.; WETZ, J. **Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function**. Wisconsin: University of Wisconsin, 1973. (Technical Report, 9).

BRANCOLI, P. L. **Avaliação experimental da co-digestão anaeróbia de resíduos orgânicos e lodo de esgoto em digestores têxteis**. 2014. 85 f. Monografia (Graduação em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

BRITO, R. A. **Ozonização catalítica do chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista - SP na presença de ferro em sistema contínuo**. 2014. 219 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2014.

BRITO, M. F. **Determinação das frações orgânicas de efluentes de reatores UASB.** 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

CAMPOS, J. R., ANDRADE NETO, C. O. Introdução. *In*: CAMPOS, J. R. (Coord.). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo.** Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 01-28.

CASTELLÓ, M. L. **Estudo da glicerina por análises térmicas.** 2009. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

CIRIMINNA, R.; PINA, C. D. P.; ROSSI, M.; PAGLIARO, M. Understanding the glycerol market. **European Journal of Lipid Science and Technology.** v. 116, p. 1432–1439, 2014.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA. **Diário Oficial da União,** Brasília - DF, nº 92, p. 89 16 maio 2011.

CORTÉS-LORENZO, C.; SIPKEMA D.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, M.; FUENTES, S.; JUÁREZ-JIMÉNEZ, B.; RODELAS, B.; SMIDT, H.; GONZÁLEZ-LÓPEZ, J. Microbial community dynamics in a submerged fixed bed bioreactor during biological treatment of saline urban wastewater. **Ecological Engineering,** v. 71, p. 126–132, 2014.

COSMANN, N. J. **Tratamento anaeróbio de efluente de abatedouro de aves com surfactina produzida em manipueira.** 114 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2015.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios.** 2. ed. Belo Horizonte: DESA, UFMG, 2007. 380 p.

CHOFQI, A.; YOUNSI, A.; LHADI, E.K.; MANIA, J.; MUDRY, J.; VERON, A. Environmental impact of an urban landfill on a coastal aquifer (El Jadida, Morocco). **Journal of African Earth Sciences,** v. 39, p. 509–516, 2004.

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

DEGUEURCE, A.; TOMAS, N.; MARTINEZ, J.; PEU, P. Biotic and abiotic roles of leachate recirculation in batch mode solid-state anaerobic digestion of cattle manure. **Bioresource Technology,** v. 200, p. 388–395, 2016.

DE VRIEZE, J.; SAUNDERS, A. M.; HE, Y.; FANG, J.; NIELSEN, P. H.; VERSTRAETE, W.; BOON, N. Ammonia and temperature determine potential clustering in the anaerobic digestion microbiome. **Water Research,** v. 75, p. 312–323, 2015.

DHABHAI, R.; AHMADIFEIJANI, E.; DALAI, A.K.; REANEY, M. Purification of crude glycerol using a sequential physico-chemical treatment, membrane filtration, and activated charcoal adsorption. **Separation and Purification Technology,** v. 168, p. 101–106, 2016.

ELSAYED, M.; ANDRES, Y.; BLEL, W.; GAD, A.; AHMED, A. Effect of vs organic loads and buckwheat husk on methane production by anaerobic co-digestion of primary sludge and wheat straw. **Energy Conversion and Management,** v. 117, p. 538–547, 2016.

FERRAZ, F. M., POVINELLI, J. Avaliação preliminar sobre a tratabilidade do lixiviado de aterros sanitários com baixa biodegradabilidade – ênfase no tratamento consorciado aeróbio com esgoto sanitário. **Limpeza Pública**, São Paulo, n. 89, p. 18-22, 2015.

FISCHER, R. Hinweise und Praxiserfahrungen zur Überwachung von Biogasanlagen. BIOGASANLAGEN – SCHWERPUNKT ABFALLWIRTSCHAFT. FACHTAGUNG. Augsburg, 2002. **Anais...** Augsburg:

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; HAANDEL, A. van; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. F. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. cap. 2, p. 29-52.

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

GOMES, F. P. **Curso de estatística experimental**. São Paulo: USP/EALC, 1985.

GUPTA, A.; ZHAO, R.; NOVAK, J. T.; GOLDSMITH, C. D. Variation in organic matter characteristics of landfill leachates in different stabilization stages **Waste Management & Research**, v. 32, p. 1192–1199, 2014.

HOORNWEG, D.; BHADA-TATA, P.; KENNEDY, C.; Waste production must peak this century. **Nature International weekly journal of science**, v. 502, p. 615-617, 2013.

HU, Y.; SHEN, F.; YUAN, H.; ZOU, D.; PANG, Y.; LIU, Y.; ZHU, B.; CHUFO, W. A.; JAFFAR, M.; LI, X. Influence of recirculation of liquid fraction of the digestate (LFD) on maize stover anaerobic digestion. **Biosystems Engineering**, London, v. 127, p. 189-196, 2014.

ISOLDI, L. A; KOETZ, P. R. Remoción de nitrógeno de aguas residuales de La industrialización de arroz en reactores performantes. In: Taller y seminario latinoamericano de tratamiento anaeróbico de aguas residuales, 5., 1998, Viña del Mar. **Anales...** Viña Del Mar: UCVP/IAWQ/UTFSM, 1998, p. 234.

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. 7, n. 60, p. 355-366, 2014.

JOHNSON, D. T.; TACONE, K. A. The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. **Inter Science**, v. 26, n. 4, p. 338–348, 2007.

JUNG, J. Y.; LEE, S. M; SHIN, P. K.; CHUNG, Y. C. Effect of pH on phase separated anaerobic digestion. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 5, n. 6, p. 456-459, 2000.

KANGLE, K. M.; KORE, S. V.; KORE, V. S.; KULKAMI, G. S. Open access recent trends in anaerobic codigestion. **Universal journal of environmental research and technology**, v. 2, n. 4, p. 210–219, 2012.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do biodiesel**. São Paulo: Blücher, 2006. 352 p.

KONGJAO, S.; DAMRONGLERD, S.; HUNSO, M. Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant **Korean Journal of Chemical Engineering**, v 27, p. 944-949, 2010.

KOUPAIE, E. H.; BARRANTES M. L.; ESKICIOGLU, C.; DUTIL, C. Mesophilic batch anaerobic co-digestion of fruit-juice industrial waste and municipal waste sludge: Process and cost-benefit analysis. **Bioresource Technology**, v. 152, p. 66–73, 2014.

LETTINGA, G.; REBAC, S.; NOZHEVNIKOVA, A.; VAN LIER, J. B; STAMS, A. J. M. High – rate anaerobic treatment of wastewater at low temperature. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 65, n. 4, p. 1696-1702, 1996.

LIN, Q.; DE VRIEZE, J.; LI, J.; LI, X. Temperature affects microbial abundance, activity and interactions in anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 209, p. 228–236, 2016.

MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 540–555, 2015.

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

MATA-ALVAREZ, J.; DOSTA, J.; ROMERO-GÜIZA, M. S.; FONOLL, X.; PECES, M.; ASTALS, S. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 412-427, 2014.

MARÇON, R. O. **Pré-tratamento da glicerina bruta gerada na produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais e gordura animal**. 2010. 103 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) - Programa de Pós-Graduação em Agroenergia, Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2010.

MAZARELI, R. C. S.; **Co-digestão anaeróbia de resíduos vegetais e águas residuárias de suinocultura em reatores horizontais de leito fixo e alta taxa**. 2015. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias e Veterinárias) - Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Agropecuária - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP, Jaboticabal, 2015.

MEESTER, S. D.; DEMEYER, J.; VELGHE, F.; ANDY PEENE, A.; LANGENHOVE, H. V.; DEWULF, J. The environmental sustainability of anaerobic digestion as a biomass valorization technology. **Bioresource Technology**, v. 121, p. 396-403, 2012.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.

MORRISON, L. R. Glycerol. *In*: **Encyclopedia of Chemical Technology**. v. 11. New York: Wiley, 1994. p. 921-932.

MUKHERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, S.; HASHIM, M.A SEN GUPTA, B. Contemporary environmental issues of landfill leachate: assessment and remedies **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, p. 472–590, 2015.

NARTKER, S.; AMMERMAN, M.; AURANDT, J.; STOGSDIL, M.; HAYDEN, O.; ANTLE, C. Increasing biogas production from sewage sludge anaerobic codigestion process by adding crude glycerol from biodiesel industry. **Bioresource Technology** v. 34, p. 2567–2571, 2014.

NGHIEM, L.D., NGUYEN, T.T., MANASSA, P., FITZGERALD, S.K., DAWSON, M., VIERBOOM, S. Co-digestion of sewage sludge and crude glycerol for on-demand biogas production. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 95, p. 160–16, 2014.

OLIVEIRA, J. V.; ALVES, M. M.; COSTA, J. C. Optimization of biogas production from

- Sargassum sp. using a design of experiments to assess the co-digestion with glycerol and waste frying oil. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 480–485, 2015.
- OOI, T. L.; YONG, K. C.; HAZIMAH, A. H. Glycerol residue – a rich source of glycerol and medium chain fatty acids. **Journal of Oleo Science**, v. 53, n. 1, p. 29-33, 2004.
- PACHAURI, N.; HE, B. Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: a survey of current research activities. *In*: ASABE ANNUAL INTERNATIONAL MEETING, 2006. Oregon. **Anais...** Oregon: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2006. p. 1-16.
- PANEPINTO, D.; GENON, G. Analysis of the extrusion as a pretreatment for the anaerobic digestion process. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 206–212, 2016.
- PANPONG, K.; NUTHITIKUL, K.; O-THONG, S.; KONGIAN, P. Anaerobic co-digestion biomethanation of cannery seafood wastewater with microcystis SP; blue green algae with/without glycerol waste. **Energy Procedia**, v. 79, n. 362, p. 103–110, 2015.
- PELLEGRIN, A. C. R. S.; PIRES, C. C.; MELLO, R. O.; MÜLLER, L.; CARVALHO, S.; LOPES, J. F. Glicerina bruta no suplemento e seus efeitos nas características da carcaça e nos componentes do peso vivo de cordeiros lactentes. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, Londrina, v. 65, n. 5, p. 1509-1518, 2013.
- PENNA, J. A. **Estudo da metodologia do teste de atividade metanogênica específica**. 1994. 227 p. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Sanitária) - Escola de Engenharia, USP-São Carlos, 1994.
- PEREIRA, M. A.; SOUSA, D. Z.; MOTA, M.; ALVES, M. M. Mineralization of LCFA associated with anaerobic sludge: kinetics, enhancement of methanogenic activity, and effect of VFA. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 88, n. 4, p. 502-511, 2004.
- PLACKETT R. L.; BURMAN J. P. The design of optimum multifactorial experiments. **Biometrika**, v. 33, p. 305–325, 1946.
- QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. C. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475-493, 2013.
- RAZAVIARANI, V.; BUCHANAN, I. D.; MALIK, S.; KATALAMBULA, H. Pilot scale anaerobic codigestion of municipal wastewater sludge with biodiesel waste glycerine. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 206-212, 2013.
- RIVALDI, J. D.; SARROUH, B. F.; FIORILLO, R.; SILVA, S. S. Glicerol de Biodiesel. **Biociência**, Brasília v. 37, p. 44-51, 2007.
- RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468-493, fev. 2008.
- ROBRA, S.; **Uso da glicerina bruta em biodigestão anaeróbica**: aspectos tecnológicos, ambientais e ecológicos. 2006. 120 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente) - Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente - Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus – Bahia, 2006.
- ROCHA, N. H. **Estudo do processo fenton homogêneo na remoção de matéria orgânica do lixiviado da CTR zona da mata**. 2014. 48 f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2014.

ROMERO-GUIZA, M. S.; VILA, J.; MATA-ALVAREZ, J.; CHIMENOS, J.M.; ASTALS, S. The role of additives on anaerobic digestion: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v 58, p. 1486-1499, 2016..

SANTOS, T. M. B. dos. **Balço energético e adequação do uso de biodigestores em galpões de frangos de corte**. 2001. 179p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da UNESP, Jaboticabal, 2001.

SANTIBÁÑEZ, C.; VARNERO, M. T.; BUSTAMANTE, M.; Residual glycerol from biodiesel manufacturing, waste or potential source of bioenergy: a review. **Chilean Journal of Agricultural Research**, v. 71, p. 469-475, 2011.

SHI, L.; MA, S.; FANG, Y.; XU, J. Crucial variations in growth and ion homeostasis of *Glycine gracilis* seedlings under two types of salt stresses. **Journal of soil science and plant nutrition**, v. 15, p. 1007-1023, 2015.

SILVA, P. C. **Desempenho de um filtro anaeróbio de fluxo ascendente como unidade de tratamento para efluente de suinocultura**. 2014. 102 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias e Inovações Ambientais) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologias e Inovações Ambientais – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

SILVA, T. F. C. V.; SOARES, P. A.; MANENTI, D. R.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; VÍTOR J. P. VILAR, V. J. P. An innovative multistage treatment system for sanitary landfill leachate depuration: Studies at pilot-scale. **Science of the Total Environment**, v 576, p. 99-117, 2017.

SILVA, V. R. O. **Efeito de antibióticos utilizados em suinocultura sobre a digestão anaeróbia de efluentes**. 2007. 99 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, 2007.

SILVESTRE, G.; FERNÁNDEZ, B.; BONMATÍ, A. Addition of crude glycerine as strategy to balance the C/N ratio on sewage sludge thermophilic and mesophilic anaerobic co-digestion. **Bioresource technology**, v. 193, p. 377–385, 2015.

SIQUEIRA, J. **Codigestão de glicerina bruta associada a esterco bovino na produção de biogás**. 2012. 58 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2012.

SOUTO, G. D. A. B. **Lixiviados de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”)**. 2009. 371 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento – Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 2009.

SCHWINGEL, A. W.; ORRICO, A. C. A.; ORRICO, M. A.P.; SUNADA, N. S.; STANLEY RIBEIRO CENTURION, S.R., Desempenho da co-digestão anaeróbia de dejetos suínos com inclusão de glicerina bruta. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 47, n. 4, p. 778-783, 2016.

SUÁREZ, A. G.; SALCEDO, Y. G.; GUTIÉRREZ, C. M.; REYES, I. P. Estimulación del proceso de digestión anaerobia mediante la adición de minerales cubanos. *In*: CONVENCION CIENTÍFICA DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA, 16, Habana - Cuba, 2012. **Anais eletrônicos...** Habana: CUJAE, 2012.

TAN, H. W.; AZIZ, A. R. AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 118-127, 2013.

TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S. **Integrated solid waste management: engineering principles and management issues**. New York: McGraw-Hill, 1993.

VELUCHAMY, C.; KALAMDHAD, A. S.; Biochemical methane potential test for pulp and paper mill sludge with different food / microorganisms ratios and its kinetics. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 117, p. 197-204, 2017.

VIANA, M. B. **Produção de biogás a partir de glicerol oriundo de biodiesel**. 2011. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Ciências – Universidade de São Paulo, Escola de engenharia de São Paulo, São Carlos, 2011.

VIANA, M. B.; FREITAS, A. V.; LEITÃO, R. C.; PINTO, G. A.S.; SANTAELLA, S. T. Anaerobic digestion of crude glycerol: a review. **Environmental Technology Reviews**, v. 1, p. 81-92, 2012.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. v. 1. 3. ed. DESA. Belo Horizonte – MG: Editora da UFMG, 2005.

ZHANG, X.; QIU, W.; CHEN, H. Enhancing the hydrolysis and acidification of steam-exploded cornstalks by intermittent pH adjustment with an enriched microbial community. **Bioresource Technology**, v 123, p. 30-35, 2012.

ZHOU, C. H. C.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y. X.; G. Q. LU, G. Q. M. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 527-549, 2008.

ZWIETERING, M. H.; KOOS, J. T.; HASENACK, B. E.; WITT, J. C.; RIET, K. VAN'T. Modeling of bacterial growth as a function of temperature. *Applied and Environmental Microbiology*. V.57, n.04, p.1094-1101. 1991.

WANG, K.; YIN, J.; SHENG, D.; LI, N. Anaerobic digestion of food waste for volatile fatty acids (VFAs) production with different types of inoculum: effect of pH. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 161, p. 395–401, 2014.

WANG, Z.; ZHUGE, J.; FANG, H; PRIOR, B.A. Glycerol production by microbial fermentation: a review. **Biotechnology Advances**, v. 19, p. 201- 223, 2001.

WOHLGEMUTH, O. **Co-digestion of hog manure with glycerol to boost biogas and methane production**. 2009. 90 f. Dissertation (Master's degree) - Faculty of Graduate Studies, University of Manitoba, Winnipeg, 2009.