

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ – *CAMPUS* CASCAVEL**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM ENGENHARIA AGRÍCOLA**

**CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE LIXIVIADO DE ATERRO INDUSTRIAL E GLICERINA**

**THIAGO MORAIS DE CASTRO**

**CASCAVEL – PARANÁ – BRASIL**

**JANEIRO – 2018**

**THIAGO MORAIS DE CASTRO**

**CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE LIXIVIADO DE ATERRO INDUSTRIAL E GLICERINA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Agrícola, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, na Área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simone Damasceno Gomes

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jackeline Tatiane Gotardo

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Karina Querne de Carvalho

**CASCADEL – PARANÁ – BRASIL**

**JANEIRO – 2018**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Sistema de Bibliotecas - UNIOESTE)

C353c Castro, Thiago Morais de.  
Codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro industrial e glicerina /  
Thiago Morais de Castro. --- Cascavel (PR), 2018.  
120 f.:il. color., figs., tabs.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simone Damasceno Gomes  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jackeline Tatiane Gotardo  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Karina Querne de Carvalho  
Revisor de português, inglês e normas: Dhandara Capitani.  
Tese (Doutorado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná,  
Campus de Cascavel, 2018 Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Agrícola.

1. Carga orgânica volumétrica. 2. Delineamento composto central  
rotacional. 3. Relação alimento/microrganismo. 4. Rendimento de metano.  
I. Gomes, Simone Damasceno, orient. II. Capitani, Dhandara, rev. III.  
Gotardo, Jackeline Tatiane, coorient. IV. Carvalho, Karina Querne de,  
coorient. V. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. VI. Título.

CDD 624.445

Rosângela A. A. Silva – CRB 9<sup>a</sup>/1810

## THIAGO MORAIS DE CASTRO

Codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro industrial e glicerina

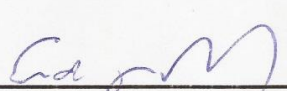
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Saneamento Ambiental, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:

  
Orientador(a) - Simone Damasceno Gomes

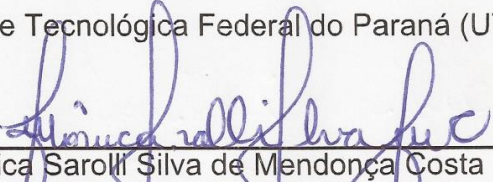
Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

  
Fernando Hermes Passig

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

  
Eudes José Arantes

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

  
Monica Sarolli Silva de Mendonça Costa

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

  
Divair Christ

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

Cascavel, 31 de janeiro de 2018

## BIOGRAFIA RESUMIDA

Thiago Morais de Castro, natural de Garça, Estado de São Paulo, nascido em 30 de junho de 1984. Graduado em Engenharia Ambiental, pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, em 2007. Concluiu as Pós-Graduações, em nível de Mestrado em Engenharia Urbana em 2010 e, em nível de Especialização, em Engenharia de Segurança do Trabalho em 2013, ambas, pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Atuou como Analista de Meio Ambiente Sênior na empresa Friboi (Grupo JBS S/A), localizada no município de Maringá, estado do Paraná, de 2009 a 2011. Em 2011, ingressou na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), *Campus* Campo Mourão, como Professor Substituto. Em 2012, atuou na UEM, *Campus* Umuarama, como Professor Substituto. Em 2014 ingressou no Doutorado em Engenharia Agrícola na Área de concentração e na linha de pesquisa: Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, orientado pela Profa. Dra. Simone Damasceno Gomes e coorientado pela Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho e pela Profa. Dra. Jackeline Tatiane Gotardo e participa como pesquisador no Grupo de Pesquisa Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (RHESA). Em 2012 ingressou na UTFPR, *Campus* Campo Mourão, e é Professor do quadro efetivo do Magistério Superior do curso de graduação em Engenharia Ambiental vinculado ao Departamento Acadêmico de Ambiental (DAAMB) e participa como pesquisador no Grupo de Pesquisa Recursos Hídricos e Saneamento.

*"A Vontade de Deus nunca irá levá-lo aonde  
a Graça de Deus não possa protegê-lo"*

Autor desconhecido

*"Esperei chegar a hora certa por acreditar  
que ela viria..."*

Humberto Gessinger

*"Dê o primeiro passo na fé. Você não  
precisa ver a escada inteira. Apenas dê o  
primeiro passo"*

Martin Luther King Jr

*"O valor das coisas não está no tempo que  
elas duram, mas na intensidade com que  
acontecem. Por isso, existem momentos  
inesquecíveis, coisas inexplicáveis e  
pessoas incomparáveis..."*

Fernando Pessoa

A minha filha, Marina, a minha grande benção de Deus, aos meus pais Geraldo e Ivana, a minha esposa, Roberta e aos meus irmãos Tadeu e Paulo.

**DEDICO.**

## AGRADECIMENTOS

A Deus, à Nossa Senhora Aparecida e ao Santo Frei Galvão (padroeiro dos engenheiros) por me protegerem e me guiarem para o caminho de bênçãos e conquistas, iluminando-me e dando-me paciência, perseverança e saúde para encarar grandes desafios;

Ao meu pai Geraldo e à minha mãe Ivana, professores aposentados, que me mostraram desde sempre que o caminho da educação é o caminho mais curto para conquistar o sucesso e a satisfação profissional. Desde 2011 sou professor graças a ambos, que sempre me incentivaram e me deram forças mesmo com a educação brasileira necessitando de mais valorização e investimentos;

À minha esposa, Roberta, que sempre me estimula e incentiva nas horas difíceis, pelo amor e a compreensão;

À minha filha Marina, que sempre me faz sorrir, independente das circunstâncias, que me faz voltar a ser criança todos os dias e que me ensina a todo o momento o significado da palavra AMOR;

Aos meus irmãos Tadeu e Paulo, por estarem sempre presentes e pelo apoio dispensado a mim;

À minha orientadora, Profa. Dra. Simone Damasceno Gomes, exemplo de profissionalismo, pela amizade que foi criada, pela confiança e a oportunidade em me orientar no desenvolvimento da pesquisa e pela paciência em apontar as correções e melhorias necessárias. Sempre solícita e dedicada em transmitir seu vasto conhecimento, me incentivando a superar limites e a evoluir como profissional e pesquisador;

À Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho e à Profa. Dra. Jackeline Tatiane Gotardo, minhas coorientadoras, que não mediram esforços para enriquecer a Tese com seus conhecimentos. Agradeço pelas ideias, a atenção, a paciência e o empenho na construção deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Eudes José Arantes, que durante todo o período foi sempre atencioso, oferecendo constantemente apoio e tranquilidade para eu realizar o doutorado estando afastado das atividades docentes na UTFPR, e por me oferecer muita ajuda como materiais, reagentes, equipamentos, espaço físico, etc. Sem dúvidas, meu caminho a ser percorrido teria muito mais obstáculos sem a sua participação. Meu muito obrigado!

Ao Prof. Dr. Fernando Hermes Passig, que gentilmente me esclareceu dúvidas ao longo da pesquisa, um grande companheiro que sempre tem boas ideias e que com poucas palavras soube me estimular a buscar meu objetivo;

Ao Prof. Divair Christ, pela sua competência, seu profissionalismo e principalmente pela sua disponibilidade em participar ativamente na construção do planejamento



experimental e com paciência interpretar e explicar os resultados estatísticos, tão importantes nesta pesquisa;

À Eng. Juliana e ao Eng. Eduardo da empresa Paraná Ambiental, que foram solícitos, compreensivos e facilitaram as minhas coletas de lixiviado do Aterro industrial;

Ao Sr. Cristóvão que foi muito prestativo e sempre esteve em prontidão para me avisar quando era possível realizar as coletas de lodo na ETE;

Ao Eng. Leandro da empresa BSBIOS, que com paciência e conhecimento me explicou o processo de produção do biodiesel, da geração da glicerina e que abriu as portas da empresa BSBIOS para que eu pudesse realizar as coletas necessárias;

Aos amigos do Departamento Acadêmico de Ambiental (DAAMB) e da UTFPR Campo Mourão, aos técnicos Kássia, Marcelo e Fábio, e à equipe da DIRPPG, DIRPLAD e DIREC que de alguma forma contribuíram com este trabalho;

Ao Eng. Maiko Christian Sedoski, que me ajudou muito na construção da estrutura do sistema dos reatores em batelada e do biorreator;

Ao Douglas Torres, que me auxiliou no trabalho utilizando o modelo de Gompertz modificado;

Ao Osvaldo Valarini Júnior, que com paciência e conhecimento me auxiliou a trabalhar com o software com o qual pude gerar meus gráficos;

A equipe terceirizada da UTFPR Campo Mourão, em especial a Vera, Claudinei (Baixinho), Marcos e Israel, que sempre me atenderam com muita prontidão e profissionalismo quando solicitados, além das boas conversas para distrair e relaxar dos trabalhos cansativos;

Aos amigos que fiz no PGEAGRI, pela troca de experiências, aos funcionários da secretaria pelo trabalho e aos professores do Programa de que tive o prazer de ser aluno e adquirir conhecimentos importantes para a minha carreira, em especial aos Professores Doutores Sílvia Renata Machado Coelho, Airton Kunz e Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa, além dos já citados anteriormente;

Aos alunos de Iniciação científica da UTFPR: Ana, Aruani, Gabriela e Lucas que atuavam no NUPEA e que quando solicitados por mim foram sempre prestativos;

À Fundação Araucária, da Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior do Paraná (SETI) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes);

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Campo Mourão, e à Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Campus Cascavel;

Enfim, a todos que contribuíram com este projeto.

# CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE LIXIVIADO DE ATERRO INDUSTRIAL E GLICERINA

## RESUMO GERAL

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a codigestão anaeróbia de diferentes concentrações de lixiviado de aterro industrial e glicerina inicialmente em reatores em batelada e posteriormente o desempenho do processo em biorreator anaeróbio de leito fixo ordenado (Continuous Anaerobic Bioreactor with a Fixed-Structure Bed – ABFSB) em fluxo ascendente contínuo. Foram realizados ensaios de codigestão em reatores, em escala de laboratório, operados em batelada em condições mesofílicas ( $30 \pm 1$  °C), com tempo de incubação de 30 dias, quando foram testados cinco níveis de adição de glicerina ao lixiviado (v/v) (0; 1,5; 5; 8,5 e 10%) e cinco níveis de relação alimento/microrganismo (A/M) (0,3; 0,5; 1,0; 1,5 e 1,7), adotando-se planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Os resultados obtidos indicaram efeito significativo para as variáveis respostas: potencial metanogênico, remoção de matéria orgânica, em termos de DQO, produção acumulada de  $\text{CH}_4$  e a estimativa da produção máxima de  $\text{CH}_4$  utilizando o modelo de Gompertz modificado, considerando intervalo de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ). A partir dos resultados e com o ensaio da desejabilidade foi verificado que a mistura ideal foi de 95,13% do lixiviado de aterro industrial com 4,87% da glicerina residual bruta (v/v) com relação A/M de 1,61 para otimização do processo em função das variáveis respostas. A partir desta combinação recomendada, com aproximadamente 5% de glicerina adicionada ao lixiviado (v/v), avaliou-se o desempenho do ABFSB na codigestão citada. O desempenho do processo foi avaliado em três etapas: adaptação da biomassa, aumento gradual da carga orgânica volumétrica (COV) e redução da suplementação alcalina. Na primeira etapa o sistema apresentou condições estáveis quanto aos parâmetros operacionais com a suplementação da alcalinidade com bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) e adaptação da biomassa. Na segunda etapa com aplicação de COV crescentes (2; 3,5; 7,1 e  $11,6 \text{ gDQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ). Na COV de  $7,1 \text{ gDQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , o processo atingiu os máximos valores de vazão de metano (MFR) de  $7,61 \text{ L}_N\text{CH}_4 \text{ d}^{-1}$ , rendimento de metano (MY) de  $0,302 \text{ L}_N\text{CH}_4 \text{ gDQO}_{\text{rem}}^{-1}$  e a produção volumétrica de metano (VMPR) de  $2,79 \text{ L}_N\text{CH}_4 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , com eficiências de remoção de DQO total ( $\text{ER}_{\text{DQO}}$ ) e DQO solúvel ( $\text{ER}_{\text{DQOs}}$ ) superiores a 90%. Na terceira etapa com o COV de  $7,1 \text{ gDQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ,  $\text{DQO}_{\text{afluente}}$  de  $10,68 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$  e TDH de 35,2 h, visando otimizar a quantidade efetivamente necessária de  $\text{NaHCO}_3$ . A concentração mínima necessária da suplementação de alcalinidade foi de  $0,28 \text{ gNaHCO}_3 \text{ gDQO}_{\text{afluente}}^{-1}$ . Concluiu-se que a suplementação da alcalinidade foi um fator de importância na estabilidade do biorreator, ficando evidenciado que o sistema é promissor e que os resultados podem servir de subsídio para que aterros industriais adotem esta forma de codigestão, com aproveitamento energético do biogás.

**PALAVRAS-CHAVE:** Carga orgânica volumétrica; delineamento composto central rotacional; relação alimento/microrganismo; rendimento de metano.

# ANAEROBIC CO-DIGESTION OF LEACHING INDUSTRIAL LANDFILL AND GLYCERIN

## GENERAL ABSTRACT

The main objective of this study was to evaluate the performance of the anaerobic co-digestion of different concentrations of industrial landfill leachate associated with crude residual glycerin, in a continuous anaerobic bioreactor with a fixed-structure bed (ABFSB) in the same process of anaerobic co-digestion. In this way, co-digestion tests were carried out in laboratory scale (400 mL of useful volume), batch operated in mesophilic conditions ( $30 \pm 1$  °C), with a 30-day incubation time in which five levels of (0, 1.5, 5, 8.5, and 10%) and five food/microorganism (F/M) levels (0.3, 0.5, 1, 0, 1.5, and 1.7), adopting experimental design of the Central Composite Rotational Design (CCRD). The results indicated a significant effect on the responses: methanogenic potential, removal of organic matter in terms of COD, accumulated production of  $\text{CH}_4$ , and estimation of maximum production of  $\text{CH}_4$  using the modified Gompertz model, considering a confidence interval of 95% ( $p < 0.05$ ). From the results and with the desirability test it was verified that the ideal mixture was 95.13% of the industrial landfill leachate with 4.87% of the crude residual (v/v) residual glycerin with F/M ratio of 1.61 to optimize the process as a function of the response variables. From this recommended combination, with approximately 5% glycerin added to the leachate (v/v), the performance of ABFSB was evaluated in the co-digestion cited. The performance of the process was evaluated in three stages: biomass adaptation, gradual increase of organic loading rate (OLR) and reduction of alkaline supplementation. After the first 48-day period, the results were favorable to the application of the bioreactor in the evaluated anaerobic co-digestion, since the system presented stable conditions regarding the operational parameters with the addition of alkalinity with sodium bicarbonate ( $\text{NaHCO}_3$ ) and biomass adaptation. Thus, the second stage was started with application of increasing OLR (2, 3.5, 7.1 and 11.6  $\text{gCOD L}^{-1} \text{d}^{-1}$ ). In the OLR of 7.1  $\text{gCOD L}^{-1} \text{d}^{-1}$ , the process reached the maximum methane flow rate (MFR) of 7.61  $\text{L}_\text{N}\text{CH}_4 \text{d}^{-1}$ , methane (MY) yield of 0.302  $\text{L}_\text{N}\text{CH}_4 \text{gCOD}_{\text{rem}}^{-1}$  and volumetric methane production rate (VMPR) of 2.79  $\text{L}_\text{N}\text{CH}_4 \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ , with total COD ( $\text{ER}_{\text{COD}}$ ) and soluble COD removal efficiencies ( $\text{ER}_{\text{SCOD}}$ ) above 90%. Thus, the condition adopted in the third was OLR of 7.1  $\text{gCOD L}^{-1} \text{d}^{-1}$ ,  $\text{COD}_{\text{effluent}}$  of 10.68  $\text{gO}_2 \text{L}^{-1}$  and hydraulic holding time of 35.2 h, aiming to optimize the quantity effectively required of  $\text{NaHCO}_3$ . The minimum required concentration of alkalinity supplementation was of 0.28  $\text{gNaHCO}_3 \text{gDQO}_{\text{effluent}}^{-1}$ . It is concluded that alkalinity supplementation was an important factor in the stability of the bioreactor. Finally, it is evidenced that the system is promising and that the results can serve as subsidy for industrial landfills to adopt this form of co-digestion, with biogas energy use.

**KEYWORDS:** Organic loading rate; rotational central composite design; food/microorganism ratio; methane yield.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
2.1 Objetivo geral .....	4
2.2 Objetivos específicos.....	4
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
3.1 Resíduos sólidos: definição, problemática e classificação.....	5
3.2 Lixiviados .....	9
3.2.1 Definição do termo “lixiviado” .....	9
3.2.2 Fases do aterro e geração de lixiviados .....	10
3.2.3 Composição e caracterização do lixiviado.....	13
3.3 Alternativas de tratamento de lixiviado .....	20
3.3.1 Tratamentos biológicos .....	22
3.3.2 Digestão anaeróbia de lixiviado .....	25
3.3.3 Codigestão anaeróbia de lixiviado .....	30
3.4 Glicerina .....	33
3.4.1 Estudos de codigestão anaeróbia com uso de glicerina.....	35
3.5 Biorreatores anaeróbios de leito fixo ordenado no tratamento de águas residuárias ..	37
<b>4 REFERÊNCIAS</b> .....	<b>38</b>
<b>5 ARTIGOS</b> .....	<b>49</b>
<b>5.1 ARTIGO 1 – CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE LIXIVIADO DE ATERRO INDUSTRIAL E GLICERINA: POTENCIAL METANOGÊNICO, REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO</b> .....	<b>49</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>49</b>
<b>1. Introdução</b> .....	<b>49</b>
<b>2. Material e Métodos</b> .....	<b>52</b>
2.1. Amostragem e caracterização: lixiviado, glicerina residual bruta e inóculo.....	52
2.2. Delineamento e protocolo experimental .....	53
2.3. Avaliação da codigestão do lixiviado de aterro industrial e glicerina residual bruta	55
2.4. Análises estatísticas e modelagem cinética .....	56
<b>3. Resultados e discussão</b> .....	<b>57</b>
3.1. Potencial metanogênico, remoção de matéria orgânica (DQO) e produção acumulada de metano.....	57
3.2. Modelagem da produção de metano e otimização do processo .....	60
<b>4. Conclusões</b> .....	<b>65</b>
<b>Agradecimentos</b> .....	<b>65</b>
<b>Referências</b> .....	<b>65</b>

<b>5.2 ARTIGO 2 – CODIGESTÃO DE LIXIVIADO DE ATERRO INDUSTRIAL E GLICERINA EM BIORREATOR ANAERÓBIO CONTÍNUO DE LEITO FIXO ORDENADO: EFEITOS DA CARGA ORGÂNICA E DA ALCALINIDADE SUPLEMENTADA.....</b>	<b>69</b>
<b>Resumo .....</b>	<b>69</b>
<b>1. Introdução .....</b>	<b>69</b>
<b>2. Material e Métodos .....</b>	<b>72</b>
2.1. Amostragem e caracterização: lixiviado, glicerina e inóculo .....	72
2.2. Biorreator anaeróbio de leito fixo ordenado.....	73
2.3. Início de operação do biorreator e adaptação da biomassa .....	75
2.4. Aumento gradual de carga orgânica volumétrica, monitoramento do biorreator e comportamento da produção de biomassa.....	76
2.5. Redução gradual de suplementação da alcalinidade .....	77
<b>3. Resultados e discussão .....</b>	<b>78</b>
3.1. Primeira etapa: Início de operação do reator e adaptação da biomassa .....	78
3.2. Segunda etapa: aumento gradual de carga orgânica volumétrica .....	79
3.2.1 Análise de produção de biomassa no biorreator na segunda etapa .....	85
3.3. Terceira etapa: redução gradual do fornecimento de agente alcalino.....	87
<b>4. Conclusões .....</b>	<b>94</b>
<b>Agradecimentos.....</b>	<b>95</b>
<b>Referências .....</b>	<b>95</b>
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>100</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Classificação do lixiviado de acordo com a idade do aterro .....	15
Tabela 2 Características dos lixiviados na fase metanogênica .....	16
Tabela 3 Estudos da digestão anaeróbia de lixiviados de aterro sanitário e resultados principais .....	29
Tabela 4 Estudos da codigestão anaeróbia utilizando lixiviados de aterro sanitários.....	32
Tabela 5 Composição físico-química da glicerina bruta da produção de biodiesel.....	35
Tabela 6 Estudos de codigestão da glicerina com outros substratos.....	36

### **ARTIGO 1 – CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE LIXIVIADO DE ATERRO INDUSTRIAL E GLICERINA: REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA, BIODEGRADABILIDADE E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO**

Tabela 1 Características físico-químicas do lixiviado do aterro industrial e glicerina residual bruta .....	52
Tabela 2 Concentrações de sólidos presentes no lodo .....	53
Tabela 3 Níveis de planejamento do delineamento composto central rotacional (DCCR) ....	53
Tabela 4 Composição das soluções estoque de nutrientes .....	54
Tabela 5 Matriz do planejamento (DCCR) com os fatores reais e os resultados obtidos para as variáveis respostas: potencial metanogênico, remoção de DQO e produção acumulada de CH <sub>4</sub> . .....	57
Tabela 6 Resumo da Análise de variância (ANOVA) para as variáveis respostas (p<0,05) ..	58
Tabela 7 Matriz do planejamento (DCCR) com os fatores reais e os resultados dos parâmetros cinéticos obtidos a partir do modelo de Gompertz modificado.....	62
Tabela 8 Resumo da Análise de variância (ANOVA) para a produção de metano .....	63

### **ARTIGO 2 – CODIGESTÃO DE LIXIVIADO DE ATERRO INDUSTRIAL E GLICERINA UTILIZANDO BIORREATOR ANAERÓBIO CONTÍNUO DE LEITO FIXO ORDENADO: EFEITOS DA CARGA ORGÂNICA E DA ALCALINIDADE SUPLEMENTADA**

Tabela 1 Parâmetros utilizados, seus respectivos métodos de análises, protocolo e referências.....	73
Tabela 2 Período de início da utilização e características físico-químicas do lixiviado e glicerina.....	73
Tabela 3 Concentrações de sólidos presentes no lodo .....	73

Tabela 4 Parâmetros do afluente no início de operação do processo de codigestão .....	75
Tabela 5 Período adotado em função da COV média na segunda etapa.....	76
Tabela 6 Período adotado em função da adição do bicarbonato de sódio na terceira etapa	77
Tabela 7 Parâmetros do afluente a partir do 23º dia com adição de bicarbonato de sódio...	79
Tabela 8 Desempenho do biorreator em termos de pH, remoção de DQO, Relações AV/AT e AI/AP na segunda etapa.....	80
Tabela 9 Desempenho do biorreator em termos de MFR, MY e VMPR na segunda etapa...	84
Tabela 10 Desempenho do biorreator em termos de pH, remoção de DQO, Relações AV/AT e AI/AP na terceira etapa.....	89
Tabela 11 Desempenho do biorreator em termos de MFR, MY e VMPR na terceira etapa..	92

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Fases de estabilização da matéria orgânica em um aterro. ....	10
Figura 2 Sequências metabólicas e grupos de microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia.....	26
Figura 3 Reação de transesterificação na produção glicerina.....	34

### **ARTIGO 1 – CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE LIXIVIADO DE ATERRO INDUSTRIAL E GLICERINA: POTENCIAL METANOGÊNICO, REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO**

Figura 1 Desenho esquemático do aparato experimental utilizado na codigestão em batelada do lixiviado de aterro industrial e glicerina.....	55
Figura 2 Superfícies de resposta para potencial metanogênico (a), remoção de DQO (b) e produção acumulada de CH <sub>4</sub> (c), em função da relação A/M e teor de glicerina (%)......	59
Figura 3 Estimativas para ajuste do modelo de Gompertz modificado, obtidas na produção do metano a partir da codigestão do lixiviado de aterro industrial e glicerina no reator: 1(a), 3(b), 4(c), 6(d), 7(e), 8(f), 9(g), 10(h) e 11(i)......	61
Figura 4 Superfície de resposta para a produção máxima de CH <sub>4</sub> em função da relação A/M e do teor de glicerina (%)......	63
Figura 5 Gráficos de desejabilidade para os fatores teor de glicerina e relação A/M.....	64

### **ARTIGO 2 – CODIGESTÃO DE LIXIVIADO DE ATERRO INDUSTRIAL E GLICERINA UTILIZANDO BIORREATOR ANAERÓBIO CONTÍNUO DE LEITO FIXO ORDENADO: EFEITOS DA CARGA ORGÂNICA E DA ALCALINIDADE SUPLEMENTADA**

Figura 1 Desenho esquemático do aparato experimental utilizado na codigestão de lixiviado de aterro industrial e glicerina: (a) foto do biorreator instalado na câmara de incubação, (b) estrutura do biorreator e (c) detalhes das tiras de espuma de PU usadas como material suporte no biorreator.....	74
Figura 2 Perfis temporais dos primeiros dias de monitoramento: (a) COV (g L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ) e ER <sub>DQO</sub> (%), (b) relação AI/AP e relação AV/AT e (c) pH.....	78
Figura 3 Perfis temporais após adição de NaHCO <sub>3</sub> : (a) COV (g L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ) e ER <sub>DQO</sub> (%), (b) relações AI/AP e AV/AT e (c) pH. ....	79
Figura 4 Perfis temporais: (a) pH afluente e efluente e concentração de NaHCO <sub>3</sub> adicionado; (b) AV e relação AV/AT; (c) remoções de DQO <sub>T</sub> e DQO <sub>S</sub> ; e (d) AP, AT e relação AI/AP.....	81
Figura 5 Perfis temporais de: (a) vazão de metano (MFR) e rendimento de CH <sub>4</sub> (MY), e (b) produção volumétrica de metano (VMFR). ....	83
Figura 6 Perfis temporais dos: (a) sólidos totais e voláteis, e (b) sólidos suspensos e suspensos voláteis no efluente. ....	85
Figura 7 Perfil temporal sobre a carga orgânica volumétrica específica (COVe) estimada para cada COV aplicada relacionando com o rendimento de metano (MY).....	87
Figura 8 Perfis temporais dos parâmetros: (a) pH afluente e efluente; (b) AV e relação AV/AT; (c) remoções de DQO <sub>T</sub> e DQO <sub>S</sub> ; (d) AP, AT e relação AI/AP.....	88
Figura 9 Perfis temporais das concentrações de: (a) ST e STV no efluente; (b) SS e SSV no efluente.....	90



Figura 10 Perfis temporais dos parâmetros: (a) vazão de metano (MFR) e rendimento de CH <sub>4</sub> (MY), e (b) produção volumétrica de metano (VMPR). .....	91
Figura 11 Gráficos Boxplot em função do fornecimento de bicarbonato de sódio no afluente para as variáveis: (a) ER <sub>DQO</sub> , (b) ER <sub>DQOs</sub> , (c) MFR, (d) MY, e (e) VMPR. ....	93

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABFSB – Biorreator anaeróbio de leito fixo ordenado em fluxo contínuo (do inglês Continuous Anaerobic Bioreactor with a Fixed-Structure Bed)

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AGV – ácidos graxos voláteis

AOV – ácidos orgânicos voláteis

Al – alcalinidade intermediária

AP – alcalinidade parcial

AT – alcalinidade total

AV – acidez volátil total ou ácidos voláteis totais

A/M – relação alimento/microrganismo

BMP – Potencial bioquímico de metano (do inglês Biochemical Methane Potential)

CNTP – Condições Normais de Temperatura e Pressão

COV – carga orgânica volumétrica

COVe – carga orgânica volumétrica específica

C/N – relação carbono nitrogênio

CSTR – reator de mistura completa (do inglês Continuous Stirred Tank Reactor)

CT – coliformes termotolerantes

DBO ou  $DBO_{5,20}$  – Demanda bioquímica de oxigênio ou demanda bioquímica de oxigênio (5 d a 20 °C)

DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional

DQO – Demanda química de oxigênio,

$ER_{DQO}$  – remoção total de demanda química de oxigênio

$ER_{DQOs}$  - remoção de demanda química de oxigênio solúvel

ETE – Estação de tratamento de esgotos sanitários

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

NA – nitrogênio amoniacal

MFR – vazão de metano (do inglês Methane Flow Rate)

MY – rendimento de metano (do inglês Methane Yield)

NTK – nitrogênio total Kjeldahl

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos

RSI – resíduos sólidos industriais

ST – sólidos totais

STF – sólidos totais fixos

STV – sólidos totais voláteis

SS – sólidos suspensos

SSF – sólidos suspensos fixos

SSV – sólidos suspensos voláteis

TDH ou HRT – tempo de detenção hidráulica (do inglês Hydraulic Retention Time)

TRS – tempo de retenção de sólidos

UASB – reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (do inglês Upflow Anaerobic Sludge Blanket)

VMPR – produção volumétrica de metano (do inglês Volumetric Methane Production Rate)

## 1 INTRODUÇÃO

A produção industrial está diretamente associada ao nível de desenvolvimento econômico presente em cada sociedade. O consumo de bens e serviços pela população e a expansão da produção agrícola e industrial acarretam no aumento significativo na geração dos resíduos sólidos, resultando em um desafio na adoção de técnicas de gerenciamento adequado para evitar o agravamento de problemas ambientais. Cabe ressaltar que o gerenciamento adequado dos resíduos sólidos tem função primordial para o desenvolvimento da infraestrutura econômica e social adequadas de qualquer país.

Em relação aos resíduos sólidos industriais (RSI), na Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei Federal Nº 12.305 de 2 agosto de 2010 (BRASIL, 2010), são previstas obrigações para o setor produtivo, com destaque para que os empreendedores priorizem ações de redução, reúso e reciclagem dos resíduos gerados. Porém, se a implementação destas não forem viáveis ou possíveis, deverão ser adotadas técnicas de tratamento, aproveitamento energético ou disposição final.

No Brasil, os dados relativos à geração, ao tratamento e à destinação dos RSI são escassos. Paixão (2012) estimou uma geração total de 97,7 mi de toneladas por ano de RSI em 13 estados brasileiros, considerando inventários realizados entre 2001 e 2010, sendo que 96% destes resíduos eram classificados como não perigosos. Desta quantidade total anual, o estado do Paraná foi responsável por 15,7 mi de toneladas, sendo que 16% destes resíduos tiveram aterros municipais ou industriais como destino final. Já no relatório da situação do inventário de resíduos sólidos industriais no estado do Paraná divulgado em 2016 pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP), a geração anual foi de aproximadamente 19 mi de toneladas, sendo 9% dispostos em aterros.

Um dos objetivos da PNRS refere-se à disposição final ambientalmente adequada de rejeitos em aterros licenciados. Assim, esta que deve ser a última alternativa de destinação dos RSI, são exigidas construção e implantação de aterros Industriais que devem atender princípios específicos de engenharia para confinamento seguro dos resíduos, sem causar danos ou riscos à saúde pública e à segurança, evitando a contaminação de águas superficiais, pluviais e subterrâneas, e minimizando os impactos ambientais.

Um processo que ocorre em aterros industriais é a geração de lixiviado, efluente líquido formado a partir da percolação das águas pluviais nos resíduos, dos processos bioquímicos nas células aterradas e do teor de água inerente aos próprios resíduos. Sendo assim, este efluente necessita de tratamento adequado antes de seu lançamento em corpos d'água receptores ou infiltração no solo.

Processos de tratamento biológico aeróbio, adsorção com carbono ativado, coagulação-floculação e processo avançado de oxidação com  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  em lixiviados de

aterros industriais foram avaliados por Gotvajn, Tisler e Zagorc-Koncan (2009). Para estes autores, nenhuma das alternativas adotadas de forma isolada foi suficiente para a adequação ambiental do lixiviado, indicando necessidade de adoção de processos combinados. Zayen, Schories e Sayadi (2016) indicaram a inclusão de uma etapa inicial de digestão anaeróbia para melhorar a eficiência global, reduzir custos e ter possível aproveitamento energético deste resíduo.

No entanto, a utilização direta de substratos únicos, principalmente com predomínio de compostos recalcitrantes, como é o caso do lixiviado, é complexa devido ao seu desequilíbrio nutricional, à falta de microorganismos diversificados e ao efeito de fatores operacionais. Assim, para superar estas dificuldades, a codigestão anaeróbia, ou seja, combinações de dois ou mais substratos, vem sendo amplamente utilizada para melhorar o equilíbrio dos nutrientes e da relação carbono/nitrogênio, diluir compostos tóxicos, desenvolver sinergia no consórcio microbiano, aumentar a carga de matéria orgânica biodegradável e melhorar a cinética de produção de metano ( $\text{CH}_4$ ), visando com isto maiores valores de produção de biogás e de taxas de digestão (MATA-ALVAREZ et al., 2014).

Apesar de promissora, a codigestão anaeróbia pode apresentar instabilidades e redução significativa da produção metanogênica em caso de seleção e composição de substratos inapropriadas ou em condições operacionais inadequadas. Neste trabalho, optou-se pela utilização da glicerina, subproduto resultante da produção de biodiesel, na codigestão anaeróbia com o lixiviado de aterro industrial, pois trata-se de um resíduo rico em carbono biodegradável, prontamente digestível em processos biológicos, representando fonte de energia para os microorganismos nos processos anaeróbios.

A produção de biodiesel no Brasil deverá atingir 5,5 bi de litros em 2018, valor 31% maior que em 2017, impulsionada pela obrigatoriedade aprovada pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) em aumentar o teor de biodiesel adicionado ao diesel no Brasil para 10% (B10) a partir de março de 2018. Cabe ressaltar que da quantidade total produzida de biodiesel, são gerados, em média, 10% de glicerina como subproduto.

Acompanhando a perspectiva de aumento da produção de biodiesel, merece destaque o prognóstico da produção agrícola e de sebo bovino, matérias-primas para produção do biocombustível. De acordo com dados do Levantamento Sistemático da Produção Agrícola do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) há expectativa de que a safra 2017/2018 de cereais, leguminosas e oleaginosas atingirá 220,2 milhões de toneladas; e que aumentará em 20,5% a produção de carne bovina até 2027, com base na produção de 2017, estimada em 9,5 mi de toneladas. Conseqüentemente, haverá aumento da produção do sebo bovino, pois para cada animal abatido gera-se aproximadamente 3,5% de sebo (~8 L), sendo que a partir de 1 kg de sebo pode ser gerado até 0,8 L de biodiesel.

Com o aumento na oferta de glicerina, as indústrias, principalmente, alimentícias, farmacêuticas e de cosméticos que utilizam este produto como matéria-prima, provavelmente não conseguirão absorver toda a produção. Neste contexto, novas formas de tratamento ou aproveitamento da glicerina residual bruta são de suma importância para garantir o fluxo da produção do biocombustível.

Assim, uma importante estratégia para avaliar a eficiência do sistema de tratamento envolvendo processos de codigestão anaeróbia está baseada na biodegradabilidade, com o emprego de caracterizações detalhadas dos substratos antes, durante e após o tratamento, para avaliar todo o processo. Os testes iniciais de biodegradabilidade dos substratos são comumente realizados em batelada, adotando reatores em escala de bancada, que visam ainda avaliar a atividade bacteriana relacionada ao inóculo e os processos inibitórios. Destaca-se também a modelagem matemática do processo de codigestão anaeróbia, que é necessária para prever impactos das diferentes proporções dos substratos e das cargas orgânicas.

Conseqüentemente, as estimativas iniciais da eficiência da codigestão anaeróbia a partir da composição dos substratos e das condições operacionais são fundamentais para posteriormente implementar o processo em sistemas de fluxo contínuo ou em escala real. Desta maneira, determinar o grau de biodegradabilidade, a melhor composição dos substratos e a suplementação alcalina, quando necessária, ajudam a garantir a estabilidade do processo e otimizar a produção de biogás e metano.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a codigestão anaeróbia de lixiviado de um aterro industrial e glicerina, inicialmente em reatores em batelada, em diferentes proporções de substratos e relações alimento/microrganismo (A/M). Posteriormente, foi avaliada a influência da variação da carga orgânica volumétrica (COV) e da suplementação de alcalinidade na eficiência e estabilidade de um biorreator anaeróbio de leito fixo ordenado (Anaerobic Bioreactor with a Fixed-Structure Bed – ABFSB) em fluxo ascendente contínuo no processo de codigestão avaliado anteriormente.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar a codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro industrial e glicerina em reatores em batelada e o desempenho do processo em biorreator anaeróbio de leito fixo ordenado.

### 2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência da variação da porcentagem da glicerina adicionada ao lixiviado e a relação alimento/microrganismo no desempenho da codigestão anaeróbia em reatores em batelada;
- Identificar as condições otimizadas para a codigestão a partir da desejabilidade;
- Avaliar a influência do aumento gradual da carga orgânica volumétrica (COV) no desempenho do biorreator em termos de estabilidade operacional, remoção de matéria orgânica e produção de metano; e
- Determinar a quantidade mínima necessária de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) adicionada ao afluente para obter desempenho estável do biorreator adotando a melhor COV, definida no objetivo específico anterior.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Resíduos sólidos: definição, problemática e classificação

Com o crescimento da população humana, associado ao aumento da urbanização, da agricultura intensiva e da industrialização, os problemas causados pelos resíduos tornaram-se mais complexos, em função da forma e do ritmo de ocupação das áreas e ao modo de vida baseado na produção e no consumo cada vez maior de bens.

Segundo a NBR 10004/2004 (ABNT, 2004), da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), resíduos sólidos são resíduos nos estados sólido e semissólido que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento em rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

Na Lei Federal nº 12.305/2010 referente à Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), resíduo sólido é definido como qualquer material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido. Além destes também são considerados gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

Com base nas duas definições, que possuem similaridades, percebe-se que os resíduos sólidos necessitam de atenção especial por parte do Poder Público, com a regulamentação de leis e políticas que obriguem todos os níveis da cadeia produtiva e de consumo a adotarem procedimentos eficientes para garantir gerenciamento adequado e manejo eficiente.

A gestão e a disposição inadequada dos resíduos sólidos causam impactos socioambientais, tais como degradação do solo, comprometimento dos corpos d'água e mananciais, intensificação de enchentes, contribuição para a poluição do ar e proliferação de vetores de importância sanitária nos centros urbanos e catação em condições insalubres nas ruas e nas áreas de disposição final (BESEN et al., 2010). No mundo, milhões de toneladas de resíduos sólidos são gerados diariamente necessitando de triagem, coleta, transporte, tratamento e destinação final adequada, entre outras necessidades específicas.



O destino final dos resíduos sólidos é um dos desafios que enfrentam as autoridades públicas devido aos impactos ambientais e de saúde pública (UNFPA, 2008).

Nos países desenvolvidos, o tratamento de resíduos sólidos é uma prática comum por causa de políticas públicas adequadas que promovem programas educativos e de conscientização juntamente com leis rigorosas de responsabilidade sobre os resíduos para a cadeia de consumidor e produtor. No entanto, nos países em desenvolvimento, boa parte gerada dos resíduos sólidos é descartada diretamente no solo sem proteção, formando verdadeiros “lixões”, causando graves riscos para a saúde pública e o ambiente (OECD, 2007).

A Lei Federal nº 12.305/10 detém importantes instrumentos que permitem ao País avançar no enfrentamento dos principais problemas ambientais, sociais e econômicos oriundos do manejo inadequado dos resíduos sólidos. Entre outras ações, com esta Lei buscou-se priorizar a prevenção e a redução na geração dos resíduos, propondo práticas de hábitos de consumo sustentável, tal que instrumentos para aumentar o volume de reciclagem e de reutilização dos resíduos sólidos e a destinação ambientalmente adequada dos rejeitos, assim como definiu-se a meta para eliminação e recuperação de lixões em todos os municípios até o ano de 2014. Desta forma, apenas a parcela considerada rejeito deverá ser disposta em aterros sanitários ou industriais.

Não deve ser feita a generalização de todo e qualquer tipo de resíduo sólido. Inicialmente é importante saber sua origem e seu grau de perigo associado, para que os profissionais possam atuar de maneira adequada buscando gerenciamento correto para cada tipo de resíduo. Desta forma, para os efeitos da Lei Federal nº. 12.305/10, os resíduos sólidos têm classificação quanto à origem e quanto à periculosidade.

Quanto à origem, os resíduos sólidos podem ser classificados em:

- a) resíduos domiciliares: originários de atividades domésticas em residências urbanas;
- b) resíduos de limpeza urbana: originários da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas e outros serviços de limpeza urbana;
- c) resíduos sólidos urbanos: englobados nas alíneas “a” e “b”;
- d) resíduos de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços: gerados nessas atividades, excetuados os referidos nas alíneas “b”, “e”, “g”, “h” e “j”;
- e) resíduos dos serviços públicos de saneamento básico: gerados nessas atividades, excetuados os referidos na alínea “c”;
- f) resíduos industriais: gerados nos processos produtivos e instalações industriais;
- g) resíduos de serviços de saúde: gerados nos serviços de saúde, conforme definido em regulamento ou em normas estabelecidas pelos órgãos do SISNAMA e do SNVS;

h) resíduos da construção civil: gerados nas construções, reformas, reparos e demolições de obras de construção civil, incluídos os resultantes da preparação e escavação de terrenos para obras civis;

i) resíduos agrossilvopastoris: gerados nas atividades agropecuárias e silviculturais, incluídos os relacionados a insumos utilizados nessas atividades;

j) resíduos de serviços de transportes: originários de portos, aeroportos, terminais alfandegários, rodoviários e ferroviários e passagens de fronteira;

k) resíduos de mineração: gerados na atividade de pesquisa, extração ou beneficiamento de minérios.

Quanto à periculosidade, os resíduos sólidos podem ser classificados em:

a) resíduos perigosos: aqueles que, em razão de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade e mutagenicidade, apresentam significativo risco à saúde pública ou à qualidade ambiental, de acordo com lei, regulamento ou norma técnica;

b) resíduos não perigosos: aqueles não enquadrados na alínea "a".

Além da classificação citada anteriormente, na NBR 10004 (ABNT, 2004) já eram estabelecidas as duas categorias de resíduos de acordo com sua periculosidade, porém dividindo os resíduos não perigosos em não inertes e em inertes.

Os resíduos perigosos (Classe I) têm características que trazem riscos graves ao ambiente e/ou à saúde pública, podendo ser:

- Corrosivos: materiais aquosos com  $\text{pH} < 2,0$  ou  $\text{pH} > 12,5$  ou materiais que corroem o aço mais do que 6,35 mm ao ano a 55 °C;

- Inflamáveis: líquidos com ponto de fulgor menor que 60 °C e não líquidos, que a 1 atm e a 25 °C queimem vigorosamente e persistentemente quando inflamados;

- Oxidantes: resíduos que liberam oxigênio, estimulando incêndios;

- Patogênicos: possuem microrganismos patogênicos ou suas toxinas;

- Reativos: reagem violentamente com água, são instáveis ou reagem violentamente de forma espontânea. Possuem cianetos ou sulfetos;

- Tóxicos: possuem lixiviado com concentração de substâncias superior ao especificado no Anexo F da NBR 10004 (ABNT, 2004). Possuem substâncias específicas do Anexo C (Ar, Be, Cd,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ , Pb e Se). São restos de embalagens de substância especificadas nos anexos D ou E. São comprovadamente letais ao homem.

Os resíduos não perigosos (Classe II) estão divididos quanto à solubilidade em:

- Resíduos Classe II–A – Não inertes: aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos Classe I – Perigosos ou Classe II B – Inertes, podendo ter propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água;

- Resíduos Classe II–B – Inertes: quaisquer resíduos que, quando amostrados de forma representativa e submetidos ao contato dinâmico e estático com água destilada ou

deionizada, à temperatura ambiente, não tiverem qualquer de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, excetuando-se aspecto, cor, dureza, sabor e turbidez.

Conforme apresentado anteriormente em relação à origem dos resíduos sólidos, neste trabalho foram destacados os resíduos sólidos industriais e agroindustriais. Os resíduos agroindustriais são gerados no processamento de alimentos, fibras, couro, madeira, produção de açúcar e álcool, dentre outros, sendo sua produção, geralmente, sazonal, condicionada pela maturidade da cultura ou oferta da matéria-prima. As águas residuárias podem ser o resultado da lavagem do produto, escaldamento, cozimento, pasteurização, resfriamento e lavagem do equipamento de processamento e das instalações. Os resíduos são constituídos pelas sobras de processo, descartes e de embalagens, lodo de sistemas de tratamento de águas residuárias, além dos resíduos gerados nos refeitórios, pátios e escritórios das agroindústrias (MATOS, 2005).

Apesar das medidas adotadas em muitos países, como compostagem, incineração ou reciclagem, para reduzir a quantidade de aterros sanitários e industriais e a modernização das técnicas de engenharia empregadas no desenvolvimento de aterros, a geração de gases e do lixiviado ainda é uma consequência inevitável da disposição dos rejeitos, mesmo em aterros modernos (WISZNIOWSKI et al., 2007).

De acordo com Rocca et al. (1993), os aterros podem ser denominados aterros sanitários quando projetados e implantados especialmente para disposição de resíduos sólidos urbanos, ou aterros industriais, quando projetados e implantados especialmente para a disposição de resíduos sólidos industriais. Ainda segundo Rocca et al. (1993), os aterros apresentam-se como a forma de destinação de resíduos mais barata e de tecnologia conhecida, porém fundamentada em critérios de engenharia e normas operacionais específicas, para garantir um confinamento seguro em termos de poluição ambiental e proteção à saúde pública.

Os aterros sanitários ou industriais devem inicialmente seguir um rigoroso processo de seleção de locais para sua implantação, seguindo diversos critérios conforme as normas técnicas, para posteriormente passar por estudos mais aprofundados como o Estudo de Impacto Ambiental e respectivo Relatório de Impacto Ambiental (EIA/RIMA), conforme exigido na Resolução CONAMA n.º. 01 de 23/01/1986 (CONAMA, 1986), e em seguida projetar o aterro com a instalação de elementos de proteção ambiental, tais como: sistemas de drenagem de águas pluviais, gases, impermeabilização, detecção de vazamentos, coleta e tratamento de lixiviados, cobertura final e poços de monitoramento do lençol freático, por exemplo.

Cabe destacar que os aterros, mesmo projetados, operados e encerrados adequadamente continuam proporcionando riscos para a saúde pública e de incêndios e

explosões, danos à vegetação, emissão de odores desagradáveis, poluição atmosférica e de águas subterrâneas e superficiais (EL-FADEL; FINDIKAKIS; LECKIE, 1997).

### 3.2 Lixiviados

#### 3.2.1 Definição do termo “lixiviado”

Assim como em outros trabalhos reportados na literatura (CONTRERA, 2008; SOUTO, 2009; BAYRAM, 2012; CORRÊA, 2012; FERRAZ, 2014), neste adotou-se a denominação “lixiviados” de aterros sanitários ou de aterros industriais ao invés de “líquidos percolados” ou somente “percolados”, por se acreditar que esta denominação define melhor este líquido e também para padronizar com as definições internacionais. Contrera (2008) afirma que em Portugal também se utiliza o termo *lixiviado*, nos países de língua espanhola também se utiliza o termo *lixiviado*, em francês se utiliza o termo *lixiviât* e em inglês se utiliza o termo *leachate*. De maneira geral, o termo *lixiviado* teve ao longo do tempo outros sinônimos, tais como *percolado* e *chorume*.

Na NBR 8419/1992 (ABNT, 1992), *percolado* é definido como o líquido que passou através de um meio poroso e define *sumeiro* ou *chorume*, como o líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos, que tem como características cor escura, mau cheiro e elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Esta mesma norma define *lixiviação* como o deslocamento ou arraste, por meio líquido, de certas substâncias contidas nos resíduos sólidos urbanos. O termo *chorume* ainda é um utilizado no meio técnico brasileiro, porém a necessidade por um termo mais adequado surgiu com os estudos sobre os mecanismos de formação do até então dito *chorume*.

Fleck (2003) propôs uma definição para o termo *chorume*, que se refere ao líquido proveniente dos fenômenos físicos, químicos e biológicos que agem em um dado volume de resíduos sólidos em um sistema fechado, sem trocas de matéria com o exterior. O *percolado* seria então a mistura do *chorume* com a água da chuva que se infiltra no aterro. Posteriormente, Carvalho (2001) destaca que o termo *percolado* foi posto em dúvida, uma vez que a *percolação* é a simples passagem de um líquido através de um meio poroso não implicando necessariamente no arraste de substâncias juntamente com a água.

Levando em consideração que a *lixiviação* é o fenômeno de solubilização com a subsequente passagem de uma substância da fase sólida para a fase líquida (OLIVEIRA; PASQUAL, 2000), o dito *percolado* seria, na realidade, um *lixiviado*. Partindo-se do princípio que o processo de decomposição dos resíduos não é independente da entrada de água no aterro, não sendo razoável considerá-los separadamente, Reichert (1999) já havia notado ser impossível separar as diferentes fontes de água dentro dos aterros, sugerindo que se

usasse unicamente o termo lixiviado. Portanto, em resumo, os lixiviados são definidos como o efluente aquoso gerado como consequência da água da chuva que percola através de resíduos, dos processos bioquímicos nas células de resíduos e do teor de água presente dos próprios resíduos.

### 3.2.2 Fases do aterro e geração de lixiviados

Para entender as características de formação do lixiviado, antes é necessário que se conheçam alguns detalhes das fases dos processos de degradação dos resíduos sólidos que ocorrem no interior do aterro, em especial da matéria orgânica. De acordo com Contrera (2008), o estudo da biodegradabilidade dos resíduos e o monitoramento de alguns parâmetros em aterros levam à conclusão de que a estabilização da matéria orgânica passa por diversas fases, o que levou ao surgimento de modelos que representam este processo.

Inicialmente, no trabalho desenvolvido por Farquhar e Rovers (1973) foi apresentada uma evolução temporal da transformação anaeróbia em um aterro. Alguns anos depois, o modelo foi aprimorado por Rees (1980), Pohland, Dertien e Ghosh (1983)<sup>1</sup> apud Pohland e Harper (1985). Este último modelo dividiu a estabilização dos resíduos no aterro em cinco fases (Figura 1).

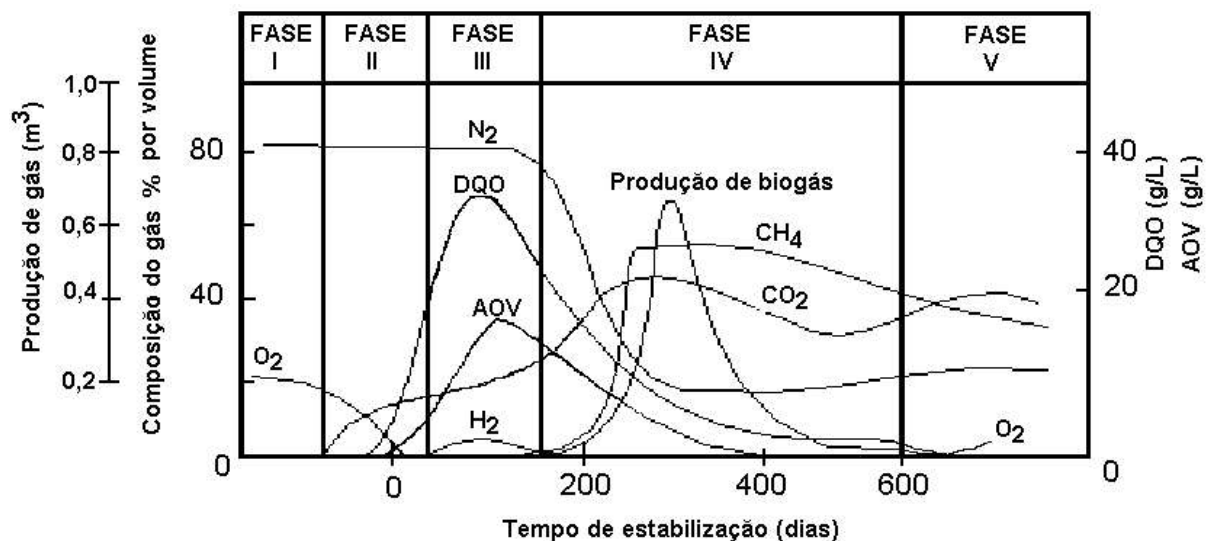


Figura 1 Fases de estabilização da matéria orgânica em um aterro.  
Fonte: Adaptado de Pohland e Harper (1985)

Para melhor compreensão da Figura 1, Souto (2009) sugere que o aterro seja visualizado como um reator biológico de grandes dimensões, com as paredes

<sup>1</sup> POHLAND, F.G.; DERTIEN, J.T.; GHOSH, S.B. Leachate and gas quality changes during landfill stabilization of municipal refuse. In: International Symposium on Anaerobic Digestion, 3, 1983, Boston, Massachusetts, EUA. Proceedings...

impermeabilizadas e com sistemas de drenagem dos líquidos que possam percolar no seu interior. Rita (2002) destaca que o modelo apresentado por Pohland e Harper (1985) apresenta limitações práticas na sua aplicação em aterros devido ao longo tempo para seu completo enchimento. Na realidade, as cinco fases ocorrem simultaneamente em diferentes setores do aterro, conferindo características diferentes aos lixiviados por causa dos tempos diferentes de duração das fases, pois estas dependem das condições físicas, químicas e microbiológicas que se desenvolvem dentro do aterro ao longo do tempo.

Nota-se, na Figura 1, que as atividades em um aterro são iniciadas com a Fase I, chamada de inicial ou de ajustamento, uma vez que a massa dos resíduos contém ar. A degradação inicial dá-se por microrganismos aeróbios e, conforme se torna escassa a presença de oxigênio ao longo do tempo, há transição da fase aeróbia para anaeróbia na decomposição da matéria orgânica. Bidone e Povinelli (2010) afirmam que nesta fase fica acumulada umidade suficiente que favorece a realização das reações que iniciam a produção de gás e lixiviados. Daí em diante, a ação microbiana estimula o prosseguimento da conversão dos resíduos e a estabilização com várias fases sucessivas, cada uma variando em intensidade e duração, de acordo com as condições operacionais predominantes.

Na fase de transição (Fase II), a capacidade de campo, que é o limite máximo que um resíduo pode reter umidade, é excedida e o lixiviado começa a ser formado. O ambiente passa do meio aeróbio para o anaeróbio ou anóxico, de modo que o principal receptor de elétrons não é mais o oxigênio, que é substituído pelos nitratos e sulfatos. O potencial redox fica negativo. Ácidos graxos voláteis começam a aparecer no lixiviado (POHLAND; HARPER, 1985).

A fase de formação de ácidos (Fase III) é definida pela predominância da formação de ácidos voláteis totais com decréscimo nos valores do pH, elevação da concentração da DQO dos lixiviados, aumento da mobilidade das espécies iônicas e possível complexação de metais. Nesta fase, os nutrientes, nitrogênio e fósforo são liberados dos resíduos e aproveitados no crescimento da biomassa microbiana. O gás hidrogênio pode aparecer e afetar a natureza e os tipos dos produtos intermediários que estão sendo formados (POHLAND; HARPER, 1985).

Na Fase IV, conhecida como fermentação metanogênica ou fermentação metânica (Methane Fermentation), os ácidos produzidos durante a Fase III são convertidos em metano e gás carbônico, além da redução da intensidade de formação de lixiviados, aumento dos valores do pH, abaixamento do potencial de oxidação-redução e uma acelerada complexação e redução das espécies iônicas. Com o consumo dos ácidos, o pH deixa de ser controlado pelo tampão de ácidos voláteis e passa a ser controlado pelo tampão bicarbonato. Os metais precipitam e sofrem complexação. Os nutrientes continuam

a ser consumidos. A carga orgânica do lixiviado diminui significativamente e há aumento da produção de gás (POHLAND; HARPER, 1985).

Enfim, para atingir a maturação final (Fase V), é necessário que a maior parte da matéria orgânica já esteja degradada, ocasionando diminuição da atividade biológica do aterro. Assim, as concentrações de nutrientes são reduzidas e limitam o crescimento da biomassa, praticamente cessando a produção do biogás e tanto os constituintes orgânicos como inorgânicos dos lixiviados apresentam condição de pós-estabilização.

O oxigênio e as substâncias químicas oxidadas podem lentamente começar a reaparecer, com correspondente aumento do potencial redox do meio. Os materiais orgânicos mais resistentes são degradados de forma lenta, com possível produção de substâncias semelhantes às húmicas capazes de complexar e, com isso, novamente mobilizar os metais pesados. O aterro começa a adquirir as características do ambiente natural ao seu redor (POHLAND; HARPER, 1985).

Artiola-Fortuny e Fuller (1982) relatam que as substâncias húmicas representam mais de 60% do carbono orgânico total encontrado em lixiviados. Urase et al. (1997) afirmam que a alta recalcitrância dos lixiviados está associada à presença de compostos de elevada massa molecular com estruturas muito complexas, como as substâncias húmicas.

As substâncias húmicas produzidas por reações de sínteses secundárias, bióticas e abióticas, apresentam uma série de polímeros amorfos de coloração amarela-marrom a preta e, além disso, possuem alta massa molecular e são oriundas da biodegradação de compostos orgânicos de origem animal e vegetal (STEVENSON, 1994). Devido à complexidade de suas estruturas moleculares são consideradas substâncias de difícil biodegradabilidade, o que as tornam responsáveis por quantidade significativa da recalcitrância do lixiviado de aterros antigos (CAMPOS, 2013).

Essas substâncias são classificadas em três classes, baseadas na sua solubilidade em meio aquoso sob diferentes faixas de pH: ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e huminas (HU). A fração de AH é solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido (pH menor que 2); os AF, após a solubilização em meio alcalino, se mantêm solúveis a qualquer valor de pH; enquanto que a fração humina é insolúvel em qualquer condição de pH (STEVENSON, 1994).

Um entendimento melhor do fluxo de umidade no aterro é particularmente importante para avaliação da degradação dos resíduos e produção de biogás. Para o dimensionamento dos sistemas de drenagem, armazenamento e tratamento de lixiviados em um aterro é necessária uma estimativa aproximada da quantidade gerada de lixiviado (MORAVIA, 2007). Desta forma, métodos vêm sendo desenvolvidos e aprimorados para estimar o volume de lixiviado gerado.

Contrera (2008) afirma que existem muitos métodos, mas basicamente os mais citados pela literatura são: Método Suíço, Método Racional, Método do Balanço Hídrico e

Método ou Modelo HELP (Hydrologic Evaluation of Leachate Production). Outros métodos também têm sido utilizados, destacando-se aqueles que envolvem modelos matemáticos mais complexos e que, geralmente, são implementados em programas computacionais, sendo os mais conhecidos: SWB (Serial Water Balance Method), MOBYDEC (Global Model for Landfill Hydrologic Balance), UNSAT-H (Unsaturated Soil Water and Heat Flow Model) e MODUELO (CATAPRETA, 2008).

No Brasil pelo Programa de Pesquisas em Saneamento Básico (PROSAB), a Universidade Federal de Santa Catarina desenvolveu o software SADES, que estima a geração de lixiviados em aterros, disponível no site da Financiadora de Estudos e Pesquisas (FINEP) (FIRTA; CASTILHOS JÚNIOR, 2003).

Além das transformações físicas e químicas que ocorrem, o lixiviado gerado também passa por transformações biológicas no interior de um aterro, às vezes com carga poluidora maior que a do esgoto sanitário de origem doméstica (EL-FADEL; FINDIKAKIS; LECKIE, 1997; HAMADA, 1997; CAPELO NETO; MOTA, 1999). Não irão aparecer apenas produtos do metabolismo microbiano, mas os processos biológicos são dominantes e controlam em grande parte dos demais (McBEAN; ROVERS; FARQUHAR, 1995).

De acordo com Gomes (2009), o processo de geração do lixiviado e suas características podem ser influenciados por fatores climáticos, hidrogeológicos, pelas características da camada de cobertura, características dos resíduos e pelo método de impermeabilização do local. Logo, Reinhart e Grosh (1998) afirmam que a composição dos lixiviados pode variar consideravelmente de um local para outro, como também em um mesmo local, entre épocas do ano, ao longo de sua vida útil e também depois de sua desativação.

Portanto, Ho, Boyle e Ham (1974) afirmam que é difícil definir um lixiviado típico, pois sua composição varia de acordo com os vários fatores apresentados. Além disto, o lixiviado frequentemente contém altas concentrações de uma variedade de substâncias que podem causar interferências nas análises, comprometendo a comparação dos resultados.

### 3.2.3 Composição e caracterização do lixiviado

Os estudos sobre as características do lixiviado iniciaram no princípio da década de 1970 (FLECK, 2003) e os primeiros estudos sobre seu tratamento datam da segunda metade da mesma década. A composição dos lixiviados de aterros sanitários ou industriais exhibe variações temporais, locais e as concentrações de contaminantes variam em várias ordens de magnitude (DENG; ENGLEHARDT, 2006).

O lixiviado é geralmente um líquido de cor escura, com cheiro forte, que transporta elevadas cargas orgânica e inorgânica. Uma das suas características é a presença de quatro grupos de poluentes: matéria orgânica dissolvida (ácidos graxos voláteis e matéria orgânica refratária, tais como substâncias húmicas), macro compostos inorgânicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,



Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sup>4+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), metais pesados (Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>), e compostos orgânicos xenobióticos provenientes dos resíduos químicos e urbanos presentes em baixas concentrações (hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas, dentre outros) (CHRISTENSEN; KJELDSEN, 1991), e microrganismos predominantemente coliformes totais e termotolerantes (MORAVIA; AMARAL; LANGE, 2013). O lixiviado possui elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal e de compostos orgânicos de difícil degradação, como as substâncias húmicas e fúlvicas (WISZNIOWSKI et al., 2007; KJELDSEN et al., 2002).

De forma geral, grande parte dos poluentes orgânicos de um lixiviado é composta de ácidos voláteis (AV), perfazendo 40 a 90% da matéria orgânica (ALBAIGES; CASADO; VENTURA, 1986). Segundo Iglesias et al. (2000), os ácidos orgânicos voláteis são os maiores contribuintes iniciais pela elevada DQO no lixiviado de um aterro. De maneira geral muitos compostos aromáticos provenientes do metabolismo das proteínas e das ligninas, como os ácidos fenil acético, fenil propiônico, benzóico, *p*-hidroxibenzóico, entre outros, e compostos acíclicos, alifáticos, terpenos e solventes organoclorados todos de origem industrial podem estar presentes nos aterros sanitários ou lixões mais precisamente no lixiviado (EL-FADEL; FINDIKAKIS; LECKIE, 1997). Park et al. (1999) relatam que a fase de acidificação de um aterro leva à diminuição do pH no lixiviado, próximo a 4, elevando assim a concentração dos íons metálicos como cobre, cádmio, chumbo, mercúrio, zinco, ferro, dentre outros no lixiviado.

Na fase metanogênica, as arqueias metanogênicas decompõem o material orgânico de baixo peso molecular como os ácidos orgânicos voláteis, diminuindo assim sua concentração no lixiviado, elevando o pH próximo a 7 (PARK et al., 1999). De acordo com Chernicharo (2016), as arqueias utilizam somente um limitado número de substratos, compreendendo ácido acético, hidrogênio/dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono. Em função de sua afinidade por substrato e magnitude de produção de metano, as arqueias metanogênicas são divididas em dois grupos principais, um grupo formador de metano a partir de ácido acético ou metanol (acetoclásticas) e um grupo produtor de metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono (hidrogenotróficas).

Quanto mais rápido o alcance da fase metanogênica na digestão anaeróbia, maior quantidade de matéria orgânica será transferida para a fase gasosa e menos para a fase líquida, em forma de lixiviado, resultando em menor custo no tratamento da água residuária e maior produção do biogás (RODRIGUEZ-IGLESIAS et al., 1998; IGLESIAS, et al., 2000; O'KEEFE; CHYNOWETH, 2000).

Destaca-se que a composição de lixiviados varia amplamente ao longo das fases sucessivas: aeróbia, acetogênica, metanogênica, e de maturação da estabilização dos

resíduos. Com isso, Chian e DeWalle (1976)<sup>2</sup> apud Renou et al. (2008) apresentam na Tabela 1 informações gerais sobre as características dos lixiviados considerando inicialmente a divisão em 3 categorias dos aterros em função do tempo de operação (idade).

Tabela 1 Classificação do lixiviado de acordo com a idade do aterro

	Jovem (Recente)	Intermediário	Velho
Idade (anos)	<5	5 –10	>10
pH	<6,5	6,5 – 7,5	>7,5
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	>10.000	4.000 –10.000	<4.000
DBO <sub>5,20</sub> /DQO	>0,3	0,1– 0,3	<0,1
Compostos orgânicos	80% ácidos graxos voláteis (AGV)	5–30% AGV + ácidos húmicos e fúlvicos	ácidos húmicos e ácidos fúlvicos
Nitrogênio amoniacal (mg L <sup>-1</sup> )	<400	-----	>400
Metais pesados (concentração)	Baixa–média	Baixa	Baixa
Biodegradabilidade	Alta	Média	Baixa

Fonte: Renou et al. (2008)

Cabe destacar que Corrêa (2012) afirma que na literatura os lixiviados são geralmente divididos em duas categorias: lixiviados de aterros “jovens ou novos” e “velhos”, mas sabe-se que esta divisão é grosseira e que o lixiviado de cada aterro é singular, e sua característica pode mudar em função do tempo e de intervenções operacionais que venham a ocorrer no aterro. A relação existente entre a idade do aterro e da composição da matéria orgânica pode fornecer um critério útil para escolher um processo de tratamento adequado.

Porém, é importante esclarecer que os termos lixiviado “novo” e “velho”, nem sempre estão associados às idades dos aterros, mas às características do lixiviado. Não costuma se preocupar com o possível “lixiviado intermediário”, já que os períodos de transição normalmente são curtos.

Alguns autores (AMARAL et al., 2009; BIDONE; POVINELLI, 2010; RENOUE et al., 2008; SOUTO, 2009) afirmam que o lixiviado é denominado “novo” quando apresenta baixos valores de pH, alto teor de matéria orgânica biodegradável e metais na forma solúvel. O lixiviado é considerado “velho” quando apresenta pH maior que 7 e a matéria orgânica remanescente é predominantemente refratária, a exemplo das substâncias húmicas.

A caracterização dos lixiviados não é simples, suas características podem variar de acordo com mudanças bioquímicas e processos físico-químicos presentes na lagoa de contenção, incluindo dissolução, precipitação, adsorção, diluição, volatilização e outros processos que influenciam nas características do lixiviado (KULIKOWSKA; KLIMIUK, 2008). Em relação aos aterros brasileiros, Souto (2009) realizou uma extensa revisão bibliográfica,

<sup>2</sup> CHIAN, E. S. K.; DEWALLE, F. B. Sanitary landfill leachates and their treatment. **Journal of the Environmental Engineering Division**, v. 2, p. 411–431, 1976.

apresentada na Tabela 2. De acordo com Souto (2009), as características do lixiviado na fase metanogênica podem servir de base na elaboração de projetos de tratamento de lixiviado.

Tabela 2 Características dos lixiviados na fase metanogênica

Parâmetros	Fase metanogênica	
	Mínimo	Máximo
pH	5,9	9,2
Alcalinidade Total (mgCaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	125	20.200
Turbidez (UNT)	0,02	620
Condutividade (µS cm <sup>-1</sup> )	100	45.000
DBO (mg L <sup>-1</sup> )	3	17.200
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	20	35.000
Nitrogênio Total Kjeldahl (mg L <sup>-1</sup> )	0,6	5.000
Nitrogênio Amoniacal (mg L <sup>-1</sup> )	0,03	3.000
Nitrito (mg L <sup>-1</sup> )	ND	70
Nitrato (mg L <sup>-1</sup> )	ND	270
Fósforo Total (mg L <sup>-1</sup> )	ND	80
Cloreto (mg L <sup>-1</sup> )	20	6.900
Sólidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	200	29.000
Sólidos totais voláteis (mg L <sup>-1</sup> )	75	20.700
Sólidos totais fixos (mg L <sup>-1</sup> )	100	17.000
Sólidos suspensos (mg L <sup>-1</sup> )	7	12.400
Fe total (mg L <sup>-1</sup> )	0,01	720,0
Cd total (mg L <sup>-1</sup> )	ND	0,6
Cu (mg L <sup>-1</sup> )	ND	2,9
Cr (mg L <sup>-1</sup> )	ND	1
Mn total (mg L <sup>-1</sup> )	ND	30
Ni (mg L <sup>-1</sup> )	ND	1,4
Zn (mg L <sup>-1</sup> )	ND	35
Pb total (mg L <sup>-1</sup> )	ND	6,7
CT (NMP 100ml <sup>-1</sup> )	ND	2 x 10 <sup>8</sup>

Fonte: Souto (2009).

Legenda: ND - abaixo do limite de detecção; CT - coliformes termotolerantes

Renou et al. (2008) consideram que as características dos lixiviados de aterros geralmente podem ser representadas pelos principais parâmetros: demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), relação DBO/DQO, pH, sólidos suspensos (SS), nitrogênio amoniacal (NH<sub>3</sub>-N), nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e metais pesados. Os mesmos autores ainda afirmam que a idade do aterro e, conseqüentemente, o grau de estabilização de resíduos sólidos têm efeito significativo sobre as características do lixiviado.

Contrera (2008) afirma que a DQO é, sem dúvida, um dos parâmetros mais importantes da caracterização dos lixiviados de aterros sanitários ou industriais, referindo-se à medida da concentração de matéria orgânica, e é também o parâmetro mais utilizado para acompanhamento da eficiência do tratamento dos lixiviados em reatores biológicos.

A análise de DQO permite identificar a quantidade de oxigênio requerida para oxidação até dióxido de carbono e água de um resíduo orgânico. Ela baseia-se no fato de que toda matéria orgânica, com poucas exceções, pode ser oxidada através da ação de fortes agentes oxidante (dicromato de potássio e sulfato de mercúrio) sob condições ácidas.

Os valores da DQO são sempre maiores que os valores de DBO e essa diferença tende a tornar-se cada vez maior quando se tem quantidades significativas de matéria orgânica resistente à oxidação biológica. Uma limitação da análise da DQO é a incapacidade de diferenciar a matéria orgânica biologicamente oxidável da matéria orgânica inerte. A maior vantagem da análise de DQO é o curto período de tempo requerido para sua avaliação, pois enquanto para obtenção do valor da DBO são necessários pelo menos cinco dias, a DQO pode ser obtida em aproximadamente três horas. Segundo a APHA (2012), espécies inorgânicas reduzidas, tais como íons ferrosos, manganosos, sulfetos, dentre outras, também são oxidadas na análise de DQO e amônia e seus derivados não são oxidados.

De acordo com Metcalf e Eddy (2003), a DBO é o parâmetro mais extensamente utilizado para medida de poluição orgânica tanto de águas residuárias quanto de águas superficiais. A determinação da DBO é baseada na medição do oxigênio dissolvido consumido por microrganismos na oxidação bioquímica da matéria orgânica. Apesar de ser extensamente utilizado o teste de DBO apresenta uma série de limitações que vão desde os preparativos iniciais, tempo mínimo requerido de cinco dias, possíveis interferentes, preparação de um inóculo adequado, até a precisão do teste.

Segundo Corrêa (2012), o tratamento biológico consegue melhores resultados em lixiviados de aterros considerados “novos”, porém existem poucos trabalhos que apresentem parâmetros confiáveis como indicativos de tratabilidade dos lixiviados.

Sendo assim, Contrera (2008) levanta uma questão pertinente, o autor afirma que apesar de muito utilizada, ainda existem dúvidas se a relação DBO/DQO é o melhor indicativo da biodegradabilidade anaeróbia de lixiviados, uma vez que a biodegradabilidade anaeróbia, em teoria, não depende da medida do consumo de oxigênio por microrganismos aeróbios.

Assim, o autor sugere que a melhor forma de avaliar a tratabilidade anaeróbia de lixiviados é por meio de parâmetros que efetivamente são afetados pelo tratamento anaeróbio, como é o caso do consumo dos ácidos voláteis totais (AV). Contrera et al. (2015) sugerem o uso da relação AV/DQO como indicativo da tratabilidade anaeróbia do lixiviado.

De acordo com Souto (2009), o pH é uma medida da concentração de íons hidrogênio presentes na fase líquida, resultado da interação entre as diversas substâncias dissolvidas na massa líquida. Como muitas dessas substâncias são produzidas ou consumidas pelos microrganismos, a biota presente no meio também age sobre o pH. Vale lembrar que a condição de pH também afeta processos químicos e biológicos. Então, o pH pode ser usado como indicativo das condições predominantes no meio em estudo.

No meio ácido há aumento da solubilidade de muitos constituintes, ocorrendo diminuição da adsorção e aumento da troca iônica entre o lixiviado e a matéria orgânica (McBEAN; ROVERS; FARQUHAR, 1995). O pH afeta diretamente a atividade das enzimas e a toxicidade de muitos compostos. As formas não ionizadas costumam ser muito mais tóxicas que as formas ionizadas, pois atravessam com mais facilidade a membrana celular. Um exemplo típico é a amônia.

Cada espécie microbiana atua em faixas específicas de pH para que possa se desenvolver e no caso da decomposição dos resíduos por processos biológicos há variação de pH. A condição de pH pode definir as rotas metabólicas que serão usadas pelos microrganismos, bem como quais os microrganismos predominantes. Farquhar e Rovers (1973) observaram que pH igual ou menor a 5,5 causava inibição total da produção de gases, o que correspondeu à inibição total da atividade biológica do aterro.

Ehrig (1983) verificou duas faixas bem nítidas de pH, uma em torno de 6,0, correspondente à fase ácida, e outra em torno de 8,0, correspondente à fase metanogênica. O autor notou que valores intermediários só ocorriam nos períodos de transição entre essas fases, e os valores extremos poderiam ser resultado da presença de materiais muito ácidos ou muito alcalinos na massa de resíduo (FARQUHAR; ROVERS, 1973).

Com relação à presença de sólidos, basicamente em qualquer lixiviado costuma-se dividir inicialmente os sólidos em três frações: sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF) e sólidos totais voláteis (STV), pelo fato da maior parte das substâncias presentes neste tipo de efluente serem dissolvidas.

Contrera (2008) afirma que elevadas concentrações de STF em lixiviados de aterros sanitários podem ser um indicativo da elevada salinidade do lixiviado, o que em concentrações muito elevadas pode até ter algum efeito inibitório para microrganismos. Por outro lado, elevadas concentrações de STV é um indicativo de elevadas concentrações de matéria orgânica e também possível indicador da tratabilidade biológica do lixiviado.

O nitrogênio é um constituinte das proteínas, e suas concentrações em lixiviados estão diretamente relacionadas aos percentuais de matéria orgânica presentes nos resíduos sólidos. Outras fontes menores são os fertilizantes, produtos de limpeza e para conservação da madeira (FLECK, 2003).

O NTK pode ser usado como substituto da concentração de nitrogênio total presente no lixiviado. O nitrogênio total engloba, além do nitrogênio orgânico e do nitrogênio

amoniacal (medidos como NTK), o nitrito, o nitrato e eventuais outras formas oxidadas. Entretanto, as formas oxidadas só ocorrem em concentrações muito baixas, graças ao ambiente anaeróbio do aterro. O aporte de nitritos e nitratos é mínimo, a não ser que seja feita recirculação de lixiviado após este ter passado por um processo efetivo de nitrificação. Perdas na fase gasosa só aconteceriam na forma de  $N_2$ , que é formado a partir dos nitritos e nitratos. A fração orgânica consiste da mistura complexa de compostos que incluem aminoácidos, aminoaçúcares e proteínas.

Em lixiviados de aterros sanitários, na grande maioria dos casos, a forma predominante de nitrogênio é a do N-amoniacal (NA), na forma de bicarbonato de amônio e N-amônia livre. O bicarbonato de amônio se forma no interior do aterro em meio anaeróbio quando a amônia formada pela decomposição da matéria orgânica é neutralizada pelo ácido carbônico formado pela reação entre a unidade dos resíduos e o dióxido de carbono, também resultante da decomposição da matéria orgânica.

Segundo Qasim e Chiang (1994), a mobilidade de metais traços em ambientes aquáticos e terrestres é extremamente complexa. Os principais mecanismos que influenciam a mobilidade dos metais traço são: precipitação/solubilização, adsorção, troca iônica, complexação/quelação e diluição. Cada metal apresenta comportamento específico em ambientes aquáticos e terrestres, com mobilidade influenciada pelos fatores ambientais pH, o potencial redox, atividades microbianas e química do solo.

Para Contrera (2008), os lixiviados apresentavam sempre elevadas concentrações de metais dissolvidos. Em lixiviados com pH ácido, realmente podem ocorrer concentrações mais elevadas de alguns metais, mas nos lixiviados provenientes de aterros com mais de dois anos de operação não se costuma observar valores baixos de pH, principalmente por já estarem na fase metanogênica e por, geralmente, apresentarem elevadas concentrações de N-amoniacal, que contribui para aumento do pH.

Além de componentes orgânicos e inorgânicos, o lixiviado contém outras substâncias tóxicas, provenientes do recebimento de resíduos industriais, por exemplo. Testes de toxicidade utilizando vários organismos confirmaram os riscos potenciais de lixiviado produzido em aterro e a necessidade de seu tratamento. Bernard et al. (1996) estudaram a toxicidade aguda em amostras de lixiviado coletado em aterros diferentes e utilizando várias espécies de organismos. Estes pesquisadores constataram que a toxicidade variou substancialmente de uma espécie para a outra, de um local para o outro, como também em função do tipo de aterro (lixiviado de resíduos industriais apresentaram-se mais tóxicos do que o de resíduos domésticos).

O gerenciamento de resíduos sólidos sempre se constituiu como um problema ambiental, econômico e social mundial, e ainda permanece, uma vez que a quantidade gerada de resíduos vem aumentando quali-quantitativamente mais rapidamente que a população do mundo. Além disso, exigências ambientais cada vez mais restritivas têm sido

impostas para proteger os mananciais superficiais e subterrâneos, tornando o tratamento de lixiviado uma necessidade para proteção ambiental (RENOU et al., 2008).

### 3.3 Alternativas de tratamento de lixiviado

De acordo com Lima (1988), o início da participação brasileira no estudo do lixiviado se deu com o trabalho de Oliveira (1971)<sup>3</sup>, que descreveu os mecanismos básicos por meio dos quais um aterro construído e operado inadequadamente pode poluir as águas subterrâneas e superficiais. Nota-se que esta preocupação de certa forma trata-se, de fato, de uma novidade, ainda mais quando se compara ao tratamento de água e de esgoto, que são problemas com os quais a humanidade se defronta desde o século 19.

Pela tradição de décadas no tratamento de esgotos, aliada a sua aparente semelhança com o lixiviado, os engenheiros acabaram por optar pelo uso das mesmas técnicas e parâmetros de projeto para tratar esgoto e lixiviado. Os insucessos obtidos, não só no Brasil, indicaram a necessidade de repensar novas estratégias. Povinelli e Além Sobrinho (2009) sugerem a busca de processos adequados para o tratamento do lixiviado, os quais possam ser aplicados dentro da realidade brasileira.

Em virtude do potencial poluidor do lixiviado já caracterizado anteriormente, é de fundamental importância o tratamento e a destinação final adequados deste com o objetivo de evitar os possíveis danos ambientais e à saúde pública. Porém, por causa da variabilidade das características dos lixiviados, os projetos de sistemas de tratamento destas águas residuárias tornam-se complexos (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993).

Como já visto, os lixiviados podem conter grandes quantidades de matéria orgânica biodegradável e também refratária à biodegradação, constituintes do tipo húmico que consistem de um grupo importante, bem como nitrogênio amoniacal, metais pesados, sais orgânicos e inorgânicos clorados. Análise de toxicidade realizados utilizando vários organismos de ensaio (*Vibrio fisheri*, *Daphnia similis*, *Artemia salina* e *Brachydanio rerio*) confirmaram os potenciais perigos dos lixiviados dos aterros e a necessidade de tratá-los de modo a cumprir as normas para lançamento em corpos receptores (BERNARD et al., 1996; PIRBAZARI et al., 1996; MARTTINEN et al., 2002; SILVA; DEZOTTI; SANT'ANNA JR, 2004).

Várias pesquisas foram realizadas avaliando o desempenho dos tratamentos para remoção dos contaminantes do lixiviado de elevada matéria orgânica, substâncias inorgânicas e metais pesados (BULL et al., 1983, CHEN, 1996; GARCÍA; RICO; GARCÍA,

---

<sup>3</sup> OLIVEIRA, W.E. Resíduos sólidos e poluição das águas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, 6, 1971, Rio de Janeiro, RJ. Anais...

1996; PAPADOPOULOS; FATTA; LOIZIDOU, 1998; ÇEÇEN, ÇAKIROĞLU, 2001; SUN et al., 2010; WU et al., 2015).

Dentre as várias técnicas utilizadas para tratamento de lixiviado destacam-se o tratamento biológico, dividido em aeróbio e anaeróbio, e os tratamentos físico-químicos. A técnica definida procura levar em consideração fatores que facilitam o tratamento, de acordo com os recursos, circunstâncias, processos existentes e características dos resíduos, do aterro e dos lixiviados.

Contrera (2008) notou aumento das pesquisas envolvendo tratamento de lixiviados entre 1998 e 2008 e que a solução para seu tratamento ainda não estava estabelecida, e que variava em função das características do lixiviado e das eficiências que se desejava obter em seu tratamento.

Ao analisar as publicações, Contrera (2008) observou que, de forma geral, nenhum dos tratamentos biológicos de lixiviados apresentados pela literatura foi capaz de atingir sozinho, concentrações baixas na saída dos sistemas em termos de DQO. Porém, o pesquisador notou que de forma geral, os reatores biológicos são bons redutores de elevada carga orgânica e não recalcitrantes dos lixiviados.

Qasim e Chiang (1994) e Mcbean, Rovers e Furquhar (1995) afirmaram que a combinação do tratamento biológico e físico-químico pode ser utilizada, sendo que muitas vezes a existência de um só tipo de tratamento não é suficiente para que se possa atingir a eficiência desejada. Aliado a estes tratamentos, é possível ainda que se faça a recirculação do lixiviado na própria massa de resíduos do aterro.

A recirculação faz com que o aterro funcione como um digestor anaeróbio não controlado, acelerando assim a estabilização dos compostos orgânicos presentes no lixiviado. Porém, esta técnica não elimina a necessidade de tratamento do mesmo (QASIM; CHIANG, 1994; McBEAN; ROVERS; FURQUHAR, 1995).

Qasim e Chiang (1994) e Mcbean, Reverse e Furquhar (1995) afirmam que as principais vantagens da utilização da recirculação do lixiviado em aterros são: aceleração do processo de estabilização do aterro, redução sustentada de compostos orgânicos do lixiviado, adiamento do início do tratamento do lixiviado, redução nos custos de tratamento do lixiviado, além do processo ser considerado tratamento de baixo custo e melhoria nas vazões de produção do gás metano.

Porém, Rodrigues (2004) cita a recirculação do lixiviado como uma possível causa do aumento na concentração de sais e de amônia. Ozkaya, Demir e Bilgili (2006) afirmam que mesmo que os valores de DQO e de DBO atinjam valores mínimos dentro da célula de recirculação haverá pouca alteração na qualidade do lixiviado devido à recirculação.

O que mais se observa em aterros brasileiros é a construção de lagoas anaeróbias ou facultativas, que acabam trabalhando mais propriamente como tanques de contenção ou acúmulo, do que como sistema de tratamento, visto que a eficiência das lagoas no



tratamento de lixiviados é muito baixa, além de requerer elevados tempos de detenção hidráulica do sistema, que conduzem a lagoas de elevadas dimensões e volumes (CONTRERA, 2008).

Na sequência são apresentadas as principais informações com relação ao tratamento de lixiviados, porém dando ênfase ao tratamento biológico anaeróbio, que é parte do escopo deste trabalho.

### 3.3.1 Tratamentos biológicos

Em função da alta variabilidade da qualidade dos lixiviados não há um único e definido sistema de tratamento. Para Tsai et al. (1997) o tratamento biológico é provavelmente o processo mais amplamente utilizado para essa água residuária. No entanto, em alguns casos apresenta-se ineficiente para a degradação desejada. Porém, para Silva (2009) o objetivo do tratamento biológico do lixiviado é transformar os constituintes orgânicos em compostos estáveis, não putrescíveis, além da remoção eficiente de compostos nitrogenados.

Os microrganismos são responsáveis pela conversão da matéria carbonácea coloidal e dissolvida e elementos inorgânicos (nitrogênio, fósforo, cálcio, dentre outros), em novos tecidos celulares, água e/ou gases: metano e gás carbônico, por exemplo (WISZNIOWSKI et al., 2007).

Para adotar o tratamento biológico como etapa do tratamento, é importante avaliar a sua biodegradabilidade. Para Ferreira (2010), a biodegradabilidade do lixiviado pode ser avaliada por meio das relações DBO/DQO, STV/ST e AV/DQO. Em especial, a última relação oferece boa indicação quanto à idade do lixiviado já que lixiviados “novos” apresentam maiores relações AV/DQO devido à presença de ácidos.

Para alguns pesquisadores (QASIM; CHIANG, 1994; McBEAN; ROVERS; FURQUHAR, 1995), quando a relação DBO/DQO do lixiviado for alta ( $>0,4$ ), a melhor opção de tratamento, é o biológico, já que o mesmo é muito efetivo para redução de materiais orgânicos biodegradáveis que podem ser caracterizados pela DBO. Além disso, o tratamento biológico pode contribuir para redução de sólidos em suspensão e nitrogênio na forma amoniacal. Segundo Metcalf e Eddy (2003), águas residuárias com relação DBO/DQO  $\leq 0,3$  desfavorecem o processo de biodegradação, e relação DBO/DQO  $\geq 0,5$  são de fácil tratamento biológico.

Para Souto (2009), elevadas relações de DBO/DQO podem indicar elevada biodegradabilidade do efluente em questão. Por outro lado, a baixa razão DBO/DQO não necessariamente significa que os compostos ali presentes são pouco biodegradáveis, mas apenas que os microrganismos que atuaram no ensaio não foram capazes de consumi-los.

Dentro desse quadro, é importante que sejam realizadas análises complementares quando um efluente apresenta baixas razões DBO/DQO.

As relações DBO/DQO e STV/ST também apresentam maiores valores para lixiviados “novos”, sugerindo a presença de matéria orgânica biodegradável. A elevada concentração de amônia e a elevada alcalinidade encontradas em alguns lixiviados são provavelmente responsáveis pela toxicidade observada nessa água residuária (FERREIRA, 2010).

Contrera et al. (2015) verificaram que a biodegradabilidade anaeróbia dos lixiviados está diretamente relacionada à relação AV/DQO, e que a biodegradabilidade é baixa para relações AV/DQO inferiores a 0,20, média para relações entre 0,20 e 0,40 e elevada para relações superiores a 0,40.

Outra observação importante é relatada por Chernicharo (2016), que afirma que para o tratamento biológico de águas residuárias há requerimento de fósforo (P) para formação da biomassa, que pode ser estimado de 1/5 a 1/7 da necessidade de nitrogênio (N) na base de massa, ou seja, proporção N/P de 5/1 a 7/1.

Para o tratamento biológico anaeróbio de lixiviado pode haver possível inibição por amônia, mas, segundo Calli et al. (2005), é possível se tratar efluentes com elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal em reatores anaeróbios. Calli et al. (2005) e Clément e Merlin (1995) afirmam que a forma tóxica da amônia é a amônia livre, ou seja, no estado não dissociado. Esses mesmos autores e Clegg e Whitfield (1995) apresentam como calcular a concentração de amônia livre (N-NH<sub>4</sub>).

Calli et al. (2005) avaliaram o desempenho de cinco reatores anaeróbios tratando lixiviado com concentrações de nitrogênio amoniacal variando entre 1.000 e 6.000 mg L<sup>-1</sup> e concentração de amônia livre até 800 mg L<sup>-1</sup> e obtiveram remoção de DQO na faixa de 78 a 95% para os cinco reatores. Os autores ainda citam que o reator que apresentou melhor desempenho foi aquele cujo lodo estava adaptado a lixiviados de aterros sanitários, porém relatam que o processo de adaptação pode ser lento.

Para o tratamento de lixiviados os processos biológicos aeróbios e anaeróbios em lagoas ainda são amplamente aplicados. Em cada processo, há diferenças quanto ao crescimento biológico, em suspensão ou aderido, quanto ao fluxo, contínuo ou intermitente e quanto às características hidráulicas. Na oxidação aeróbia, o oxigênio molecular é o aceptor final de elétrons, enquanto que, na anaeróbia, este papel é exercido por componentes como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>). Já os processos facultativos empregam bactérias que se desenvolvem em presença ou na ausência de oxigênio livre. Sob ambiente anóxico, as bactérias desnitrificantes usam nitrato como fonte de energia, havendo formação de nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>), CO<sub>2</sub> e água (METCALF; EDDY, 2003; RENOUE et al., 2008).

O tratamento anaeróbio de águas residuárias teve crescimento ao final da década de 1970 com o desenvolvimento do reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente - UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) por pesquisadores da Universidade Agrícola de Wageningen na Holanda (LETTINGA et al., 1980).

O primeiro tipo de reator anaeróbio aplicado ao tratamento de efluentes industriais no Brasil foi o filtro anaeróbio baseado na configuração proposta por Young e McCarty (1969)<sup>4</sup> apud Campos, Foresti e Camacho (1986), que consistia em um tanque de pouca altura com uma camada de pedra de aproximadamente um metro de altura como recheio, suportada por uma placa perfurada (FORESTI, 2002). Na Europa, durante o início dos anos 80, a biodigestão anaeróbia tornou-se atraente, pois possibilitou o tratamento de diferentes tipos de águas residuárias de origem industrial.

O processo de fermentação anaeróbia apresenta-se como uma das melhores alternativas para tratamento de produtos altamente poluidores como resíduos industriais, esgoto doméstico, lixo urbano, vinhaça e resíduos animais, convertendo-os em produtos úteis como o biogás e biofertilizantes. Há muito conhecido, o processo de digestão anaeróbia beneficiou-se nas últimas décadas de importantes avanços no conhecimento de seus fundamentos, particularmente no que tange à microbiologia do processo e à concepção dos reatores (SPERLING, 1996).

Segundo Contrera (2008), o tratamento anaeróbio de lixiviados tem ganhado grande interesse por parte dos pesquisadores e empresas de saneamento, principalmente em países de clima quente, devido a vantagens com relação ao tratamento aeróbio tais como: baixo consumo de energia por ocorrer na ausência de oxigênio, o qual em processos aeróbios é fornecido por meio de equipamentos eletromecânicos; menor produção de lodo; alto grau de estabilização do excesso de lodo; menor requerimento de nutrientes; produção de gás metano, que pode ser usado como combustível para a produção de eletricidade, dentre outras.

De acordo com Bayram (2012), o processo anaeróbio (reatores de leito fixo, leito fluidizado, leito expandido e UASB) representa uma alternativa ao uso de combustíveis fósseis na geração de energia, além da pequena geração de lodo, que diminui os custos de transporte e disposição, porém a eficiência de processos anaeróbios no tratamento de lixiviados caracterizados pela alta heterogeneidade e variabilidade nos valores das concentrações de seus parâmetros físico-químicos e biológicos, ao longo do tempo, pode comprometer a adoção deste tipo de sistema.

Diversos reatores anaeróbios de alto desempenho para tratamento de águas residuárias tem sido propostos. Na literatura encontram-se várias pesquisas que demonstram

---

<sup>4</sup> Young, J. C., and McCarty, P. L., "The Anaerobic Filter for Waste Treatment" in Proceedings of the 22nd Industrial Waste Conference, Purdue University, pp. 559-574 (1967); also Journal Water Pollution Control Fed., 41, R160-R173, 1969.

a viabilidade de tratamento do lixiviado por processos anaeróbios (CHANG, 1988; TIMUR; ÖZTURK, 1997; KNUUTINEN et al., 1988; KENNEDY; LENTZ, 2000; SHIN et al., 2001; CASTILHOS JÚNIOR, 2006).

As eficiências conseguidas com relação à remoção da matéria orgânica e as cargas orgânicas aplicadas são bem variadas, pois são influenciadas pela escolha do reator, e das características do lixiviado a ser tratado. Nestes trabalhos verificam-se resultados que atingiram remoção de DQO superior a 90% em cargas superiores a  $10 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ .

A dificuldade para tratamento de lixiviado não consiste apenas em lixiviados mais antigos. Mesmo os lixiviados mais jovens podem apresentar problemas operacionais em função da variabilidade de suas características físico-químicas, das altas cargas orgânicas e concentrações de metais alcalinos e pesados, compostos halogenados, nitrogenados e deficiências nutricionais que, aplicadas diretamente às bactérias anaeróbias, podem inibir ou mesmo cessar completamente o processo de biodegradação (BAYRAM, 2012).

### 3.3.2 Digestão anaeróbia de lixiviado

O princípio do tratamento anaeróbio baseia-se na conversão de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono em um ambiente livre de oxigênio. No início da pesquisa sobre digestão anaeróbia acreditava-se que a mesma poderia ser descrita como um processo de três estágios que envolviam: 1) hidrólise, liquefação e fermentação; 2) formação de hidrogênio e ácido acético (acetogênese); e 3) formação de metano (metanogênese) (PARKIN; OWEN, 1986).

Para que o tratamento anaeróbio seja eficiente, Parkin e Owen (1986) explicam que existem algumas condições que devem ser atendidas no intuito de propiciar melhor desenvolvimento das bactérias que participam do processo bem como aperfeiçoar a operação do mesmo. Dentre estes fatores estão o tempo de detenção hidráulica ótimo (TDH ou HRT, "Hydraulic Retention Time"), mistura adequada (contato substrato e bactéria), pH apropriado, controle de temperatura adequado, concentração de nutrientes adequada e ausência ou controle de materiais tóxicos.

Consórcios microbianos presentes em sistemas anaeróbios de aterramento de resíduos são responsáveis pela sequência das etapas de degradação: hidrólise de polímeros, fermentação de ácidos orgânicos e mineralização final dos resíduos com a metanogênese (CASTILHOS JÚNIOR et al., 2003).

Na Figura 2 é apresentado um fluxograma das diferentes etapas do processo de digestão anaeróbia. Para Foresti et al. (1999), a digestão anaeróbia pode ocorrer em quatro fases principais bem diferenciadas, podendo haver a inclusão de uma quinta fase, em função da composição química presente no elemento a ser tratado, como a seguir:

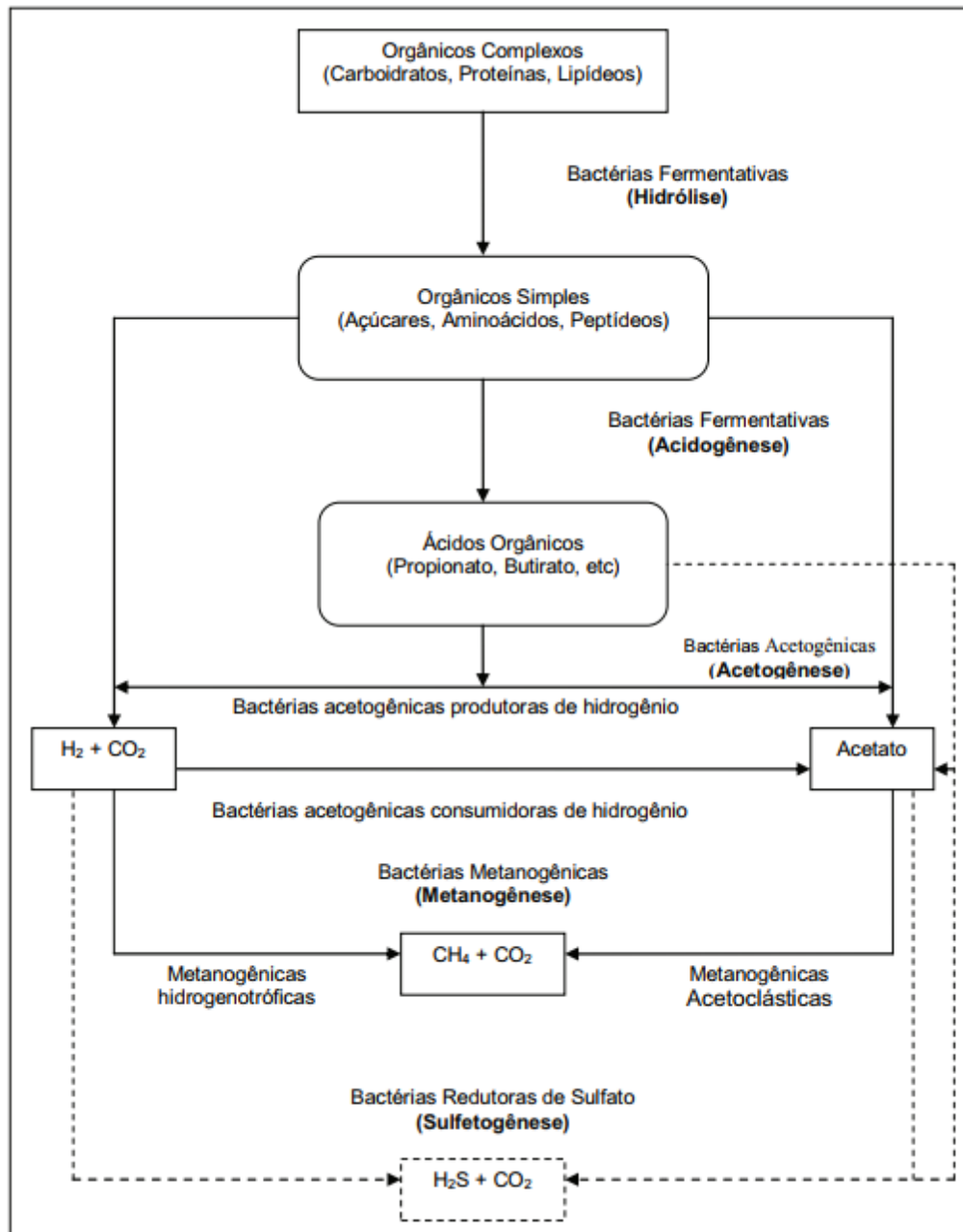


Figura 2 Sequências metabólicas e grupos de microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia.

Fonte: Adaptado de Lettinga, Hulshof Pol e Zeeman (1996).

- Hidrólise: A matéria orgânica é convertida pelas bactérias fermentativas em compostos dissolvidos de menor peso molecular. Proteínas são convertidas em aminoácidos, os carboidratos se transformam em mono e dissacarídeos (açúcares solúveis), e os lipídeos são convertidos em ácidos graxos de cadeia longa de carbono (C15 a C17) e glicerina.

- Acidogênese: Os compostos gerados no processo de hidrólise são absorvidos pelas bactérias fermentativas e excretadas como ácidos graxos voláteis (AGV ou VFA – Volatile Fatty Acids) de cadeia curta, álcoois, ácido láctico e compostos minerais (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S). A fermentação acidogênica é realizada em sua maioria por bactérias anaeróbias

obrigatórias, entretanto algumas espécies são facultativas e podem metabolizar o material orgânico por via oxidativa. Este fato é importante no sistema como um todo, porque o oxigênio dissolvido poderia se tornar uma substância tóxica para as bactérias metanogênicas se não fosse removido pelas bactérias acidogênicas facultativas.

- Acetogênese: é a conversão dos produtos da acidogênese em substratos para a formação de metano (acetato, hidrogênio e dióxido de carbono). Aproximadamente 70% da DQO digerida é convertida em ácido acético, e o restante da DQO é concentrado em hidrogênio (H<sub>2</sub>). Dos produtos metabolizados pelas bactérias acidogênicas, apenas estes dois compostos podem ser utilizados diretamente pelas metanogênicas.

- Metanogênese: O metano é produzido pelas arqueias acetotróficas, a partir da redução do ácido acético, ou pelas arqueias hidrogenotróficas, a partir da redução do dióxido de carbono. A seguir, as reações catabólicas:

- Metanogênese acetotrófica:  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
- Metanogênese hidrogenotrófica:  $4\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

- Sulfetogênese: a produção de sulfetos é um processo no qual o sulfato e outros compostos a base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos. Durante este processo, sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfeto, por meio da ação de um grupo de microrganismos anaeróbios estritos, denominadas bactérias redutoras de sulfato (ou bactérias sulforedutoras). Na presença de sulfato, as bactérias redutoras de sulfato (BRS) passam a competir com os microrganismos fermentativos, acetogênicos e metanogênicos pelos substratos disponíveis. A importância dessa competição bacteriana é maior quando ocorre o aumento da concentração relativa de  $\text{SO}_4^{-2}$  em relação à concentração de DQO.

Geralmente, os gases que compõem o gás de aterros sanitários compreendem metano, dióxido de carbono, gás sulfídrico, oxigênio, hidrogênio, mercaptanas, propano, butano e outros compostos (CASTILHOS JÚNIOR et al., 2003).

No metabolismo anaeróbio, os microrganismos se desenvolvem na ausência de oxigênio, podendo ser tolerantes em pequenas quantidades (anaeróbios facultativos) ou não (anaeróbios estritos). Mesmo nos reatores anaeróbios, onde não se encontra oxigênio dissolvido, pode haver a presença de oxidantes alternativos, que permitem o desenvolvimento de bactérias que usam o catabolismo oxidativo. Estes oxidantes são o nitrato e o sulfato. O nitrato pode ser reduzido a nitrogênio molecular, pela desnitrificação, e o sulfato reduzido a sulfeto. Essa redução biológica em digestores anaeróbios é considerada indesejável, por duas razões: o sulfato oxida material orgânico que deixa de transformar-se em metano para formar o gás sulfídrico, que é corrosivo e confere odor desagradável, tanto à fase líquida quanto ao biogás; além de ser tóxico para o processo de metanogênese. Os

principais microrganismos envolvidos neste processo são as bactérias. As comunidades microbianas presentes em sistemas de disposição final de resíduos sólidos incluem bactérias hidrolíticas e fermentativas, acidogênicas, acetogênicas e arqueias metanogênicas (CASTILHOS JÚNIOR et al., 2003).

A estabilidade da digestão anaeróbia requer a atividade combinada e balanceada das populações microbianas, porém, esta estabilidade pode ser perturbada por vários fatores. É conhecido que as arqueias metanogênicas são as mais sensíveis no consórcio anaeróbio em relação às bactérias acidogênicas. Quando acontecem mudanças ambientais ou presença de compostos tóxicos e inibidores, ocorre uma inibição das arqueias metanogênicas, com conseqüente aumento na concentração de ácidos orgânicos voláteis produzidos pelas bactérias acidogênicas. Ao mesmo tempo, a população acidogênica pode sofrer inibição pelo acúmulo do produto final de seu metabolismo, como por exemplo, ácidos e  $H_2$ . Por essa razão, inibição na população metanogênica produz inibição na população acidogênica em curto período de tempo (GARCIA-MORALES et al., 2001).

A eficiência do processo depende da relação estequiométrica entre a quantidade de metano formada e a fração da matéria orgânica removida, expressa em DQO. Pouco se sabe sobre a composição exata de cada componente da DQO total. É necessário investigar a composição dos lixiviados para entender sobre esta composição, o comportamento ambiental e o destino individual de cada componente, além de serem importantes na escolha do tipo de processo de tratamento a ser adotado (ZIYANG et al., 2009).

Na Tabela 3 são apresentadas informações de pesquisas que utilizaram a digestão anaeróbia no tratamento de lixiviados, porém de aterros sanitários.

De acordo com Contrera (2008), o lixiviado sendo um subproduto da digestão biológica, pode ser considerado uma sobra daquilo que não pôde ser degradado no próprio aterro, assim é natural que existam muitos compostos recalcitrantes e falta de matéria orgânica de fácil assimilação em sua composição. Mas, por outro lado, sendo um aterro sanitário ou industrial, um sistema não otimizado em que nem toda matéria orgânica biodegradável foi consumida em seu interior, é natural que os lixiviados também apresentem concentrações elevadas de muitas substâncias de fácil degradação biológica, como é o caso dos ácidos voláteis totais.

Segundo Contrera (2003), ao tratar o lixiviado em um reator anaeróbio de uma segunda coleta realizada em Rio Claro-SP, o sistema atingiu 80% de eficiência em termos de remoção de DQO. O pesquisador notou diferença em dois parâmetros do lixiviado da segunda coleta de Rio Claro-SP que o difere em relação a outras duas amostras do lixiviado coletado em épocas anteriores, em Bauru-SP e em Rio Claro-SP. As concentrações de ácidos voláteis totais (AV) e de sólidos dissolvidos voláteis (SDV) resultaram maiores que os encontrados nas coletas anteriores, indicando possível existência de matéria orgânica de fácil degradação e conseqüente passível de tratamento biológico.

Tabela 3 Estudos da digestão anaeróbia de lixiviados de aterro sanitário e resultados principais

Referência	Tipo de Reator	Origem do inóculo	Características e condições experimentais	Resultados principais
Kennedy e Lentz (2000)	RBS <sub>AN</sub> + UASB	Estação de tratamento de efluentes de uma indústria de celulose	Relação DBO/DQO = 0,86 COV = 0,6 a 19,7 kg L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> TDH = 24, 18 e 12 h	RBS <sub>AN</sub> = Remoção DQO <sub>S</sub> entre 71 e 92% UASB = Remoção DQO <sub>S</sub> entre 71 e 91% 82 a 88% de CH <sub>4</sub> no biogás (pH = 8,0)
Shin et al. (2001)	Acidogênico + Metanogênico	Estação de tratamento de efluentes industriais (acidogênico) + ETE (metanogênico)	COV = 15,8 gDQO L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> TDH = 10,6 h	Remoção DQO > 96% Vazão do biogás = 279 L d <sup>-1</sup>
Ağdağ e Sponza (2005)	Reator tipo UASB (2 estágios) + reator CSTR	Reator metanogênico	T = 37 a 42 °C DQO = 5,4 a 20 kg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> pH = 7,0 a 7,3 (UASB)	Remoção total de DQO = 98% 60% de CH <sub>4</sub> no primeiro UASB
Zayen, Schories e Sayadi (2016)	Biorreator anaeróbio de leito fixo	-----	DQO <sub>S</sub> = 15 g L <sup>-1</sup> TDH = 4,5 d COV = 3,3 gDQO L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	Remoção DQO = 75%
Begum et al. (2018)	Quatro reatores anaeróbios em batelada	Digestor anaeróbio da fração orgânica de RSU	DQO = 6 a 48g L <sup>-1</sup>	Rendimento = 0,2 a 0,34 LCH <sub>4</sub> gDQO <sub>rem</sub> <sup>-1</sup>

Há algumas características desfavoráveis no processo de digestão anaeróbia, tais como: remoção de nitrogênio, fósforo e patogênicos insatisfatórios levando à necessidade de um pós-tratamento em função das características do efluente e da legislação; a partida (start-up) do processo é frequentemente mais demorada do que nos processos aeróbios; a supervisão da operação é maior do que em processos aeróbios (NASCIMENTO, 1996; CHERNICHARO, 2016).



Porém, para Montusiewicz e Lebiocka (2011), o tratamento de lixiviados de forma combinada, sejam métodos biológicos ou físico-químicos, podem apresentar resultados mais satisfatórios. Assim, o uso de processos de cotratamento anaeróbio de lixiviado com alguma outra água residuária é uma alternativa que pode estrategicamente favorecer a sua utilização sob determinadas circunstâncias operacionais. As vantagens são a redução da toxicidade ao processo anaeróbio, que podem favorecer a manutenção da eficiência operacional.

Para Imai et al. (1998), existe uma tendência observada na literatura em se utilizar processos combinados em lugar do uso de apenas processos biológicos convencionais para o tratamento de lixiviados de aterros. Deste modo, torna-se importante o estudo de novas técnicas de tratamento combinado dos lixiviados de aterros industriais com outros substratos e que o processo seja capaz não só de reduzir os seus riscos ao ambiente, mas também garantir uma reintrodução destes no sistema produtivo sejam como fonte de energia (através do biogás gerado em um tratamento anaeróbio) ou como biofertilizante.

Desta forma, como alternativa, a codigestão que utiliza, simultaneamente, mais de um resíduo orgânico como substratos, parece ser promissora para melhorar a eficiência da digestão anaeróbia.

### 3.3.3 Codigestão anaeróbia de lixiviado

O lixiviado tem sido frequentemente utilizado como substrato na codigestão com lodo de águas residuárias ou com as próprias águas residuárias, principalmente esgoto sanitário de origem doméstica (MONTUSIEWICZ; LEBIOCKA, 2011; KAWAI et al., 2012). No entanto, quando a quantidade de lixiviados supera em certa medida, a maior concentração de nitrogênio amoniacal pode inibir a atividade da biota metanogênica.

A maior parte das pesquisas e dos processos já implantados busca o tratamento combinado do lixiviado com o esgoto doméstico em reatores de bancada ou na própria estação de tratamento de esgoto (ETE) da companhia de saneamento. De acordo com Albuquerque (2012), no Brasil, o tratamento combinado de lixiviado de aterros em estações de tratamento de esgoto sanitário vem sendo adotado em algumas cidades, tais como São Paulo (SP), Porto Alegre (RS), Niterói e Rio de Janeiro (RJ), Belo Horizonte e Juiz de Fora (MG).

Conceitualmente, o tratamento combinado de lixiviado refere-se ao seu lançamento junto ao afluente da estação de tratamento de outra água residuária devendo resultar em um efluente tratado que atenda às exigências legais. Largamente utilizado nos Estados Unidos, Europa e Japão, essa prática levanta questionamentos sobre as interferências que o lixiviado, em função das suas características, pode promover nos processos de tratamento, especialmente nos biológicos (FERREIRA et al., 2009).

Para tratamento combinado com esgoto, Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993) ponderam, no entanto, que a adoção de pré-tratamento pode ser necessária em alguns casos para reduzir a carga orgânica antes do lançamento do lixiviado na rede coletora e reforçam a ideia de que a relação volumétrica entre o lixiviado e o esgoto deve ser entre 2 a 5%, já que grandes volumes adicionados ao tratamento de esgoto podem gerar dificuldades no tratamento combinado devido às altas concentrações de substâncias orgânicas de baixa biodegradabilidade e inorgânicas.

Ye et al. (2014) utilizaram lixiviado gerado em instalações de incineração de resíduos sólidos, contendo poluentes orgânicos complexos. Os pesquisadores investigaram a viabilidade de tratar lixiviados com esgoto sanitário. O lixiviado foi pré-tratado por coagulação-floculação com  $2 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_3$  e  $25 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CaO}$  seguido por prensagem e remoção de nitrogênio amoniacal em pH acima de 12. O lixiviado foi transportado para uma estação municipal de tratamento de esgoto (ETE) por aproximadamente 3 meses. Os resultados mostraram que, durante o período experimental, os parâmetros monitorados no efluente tratado na ETE, incluindo DQO ( $< 60 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{DBO}_5$  ( $< 20 \text{ mg L}^{-1}$ ), nitrogênio amoniacal ( $< 8 \text{ mg L}^{-1}$ ), fósforo ( $< 1,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) e metais pesados estavam em conformidade com as normas chinesas. A partir de estudos de viabilidade foi possível verificar que o tratamento em conjunto melhora a tratabilidade do lixiviado e reduz os custos se ambos fossem tratados de forma separada.

O grande problema de tratamento de lixiviados combinados com esgoto doméstico passa pela dificuldade de adequação do processo de tratamento, ou seja, o tipo de sistema biológico a ser utilizado, e a variabilidade nas características do lixiviado durante sua produção no aterro com a sistemática de operação da ETE (NECZAJ; OKONIEWSKA; KACPRZAK, 2005).

A codigestão tem algumas vantagens para Montusiewicz e Lebiocka (2011), como a diluição das substâncias tóxicas provenientes de qualquer um dos substratos envolvidos, melhor equilíbrio de nutrientes, efeitos sinérgicos sobre microrganismos, alta taxa de digestão, e possível desintoxicação com base no processo de cometabolismo. Além disso, a adição de resíduos orgânicos adequados assegura aumento de cargas orgânicas hidráulicas no digestor, favorecendo estabilização mais eficaz e produção de biogás melhorada (CECCHI; PAVAN; MATA-ALVAREZ, 1996).

Na Tabela 4 são apresentadas algumas informações de pesquisas que realizaram a codigestão anaeróbia de lixiviados de aterros sanitários com outros substratos. O grande problema de tratamento de lixiviados combinados com esgoto doméstico passa pela dificuldade de adequação do processo de tratamento, ou seja, o tipo de sistema biológico a ser utilizado, e a variabilidade nas características do lixiviado durante sua produção no aterro com a sistemática de operação da ETE (NECZAJ; OKONIEWSKA; KACPRZAK, 2005).

Tabela 4 Estudos da codigestão anaeróbia utilizando lixiviados de aterro sanitários

Referência	Substrato	Tipo de Reator	Origem do inóculo	Características e condições experimentais	Resultados principais
Lin, Chang e Chang (2000)	Lodo de fossa séptica	Tipo UASB (35 °C)	-----	Proporção de 3:1 (lodo:lixiviado) COV = 7,48 kgDQO m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup>	Remoção DQO = 51,7%
Hombach et al. (2003)	Lodo de ETE	Digestores de bancada	-----	Até 25% de lixiviado adicionado ao lodo TDH = 16 d a 12,8 d	Com 12% de lixiviado aumentou produção de CH <sub>4</sub> .
Montusiewicz e Lebiocka (2011)	Mistura de lodo primário e secundário de ETE	Reator anaeróbio (40L)	Lodo de ETE	Proporção de 20:1 (lodo de esgoto: lixiviado)	Rendimento = 1,30 m <sup>3</sup> de biogás kgSTV <sub>rem</sub> <sup>-1</sup> (13% maior que teste controle)
Xiaofeng et al. (2014)	Resíduos de alimentos	Reatores anaeróbios em batelada (1,5L)	Biorreator anaeróbio de indústria alimentícia	Resíduos de alimentos = 41,8g STV L <sup>-1</sup>	Produção = 369 a 466 mLCH <sub>4</sub> gSTV <sup>-1</sup>

A codigestão tem algumas vantagens para Montusiewicz e Lebiocka (2011), como a diluição das substâncias tóxicas provenientes de qualquer um dos substratos envolvidos, melhor equilíbrio de nutrientes, efeitos sinérgicos sobre microrganismos, alta taxa de digestão, e possível desintoxicação com base no processo de cometabolismo. Além disso, Cecchi, Pavan e Mata-Alvarez (1996) destacam que a adição adequada de resíduos orgânicos assegura aumento de cargas orgânicas hidráulicas no digestor, favorecendo estabilização mais eficaz e produção de biogás melhorada.

Kawai et al. (2012) avaliaram a codigestão anaeróbia de lixiviado “velho” usando como substrato refratário e água residuária sintética como um substrato lábil. Durante a experiência, a razão entre estes dois substratos variou para avaliar a biodegradabilidade, em termos de remoção de DQO, e a produtividade de metano. A proporção de lixiviado foi aumentada em três frações iguais de 0% a 100%, e em seguida diminuída de novo através dos mesmos passos de volta a 0%. Houve aumento de eficiência de remoção de DQO à medida que a proporção de lixiviados no afluente foi aumentando até 100%. Porém, no momento em que o afluente era composto somente por lixiviado, o rendimento específico de metano em relação a remoção de DQO tornou-se baixo nesta pesquisa de Kawai et al. (2012), provavelmente pelo declínio na capacidade das bactérias metanogênicas metabolizar substâncias orgânicas lábeis. Kawai et al. (2012) concluíram que o lixiviado pode ser tratado continuamente no reator tipo UASB sem degradar a atividade microbiana da digestão, quando adota-se a codigestão com materiais lábeis.

Para Montusiewicz e Lebiocka (2011), a utilização de lixiviados parece ser uma solução promissora em processos de codigestão, pois o efluente apresenta elevada concentração de contaminantes, em particular de matéria orgânica solúvel (expressa como  $DQO_{solúvel}$ , carbono orgânico total e AGV) que indica a aplicabilidade do tratamento anaeróbio. Os pesquisadores sugerem estudo mais aprofundado da codigestão lixiviado com esgoto, lodos ou outra água residuária e seus efeitos sobre a produção de biogás.

Visando otimizar a geração de biogás, é interessante inocular substratos que possuem características naturais e favoráveis para esta finalidade, e para Viana et al. (2012), a glicerina vem sendo testada nos últimos anos para atuar na codigestão com outros produtos no intuito de aumentar o processo de produção de energia por otimização da combinação de substratos. De maneira geral, o tratamento anaeróbio da glicerina presente na fase residual da produção de biodiesel vem se apresentando tecnicamente viável tanto pelo alcance de boas eficiências de tratamento quanto pela geração de elevadas concentrações de metano. Desta forma, esta tecnologia tem potencialidade de ser aplicada na codigestão com outro substrato de difícil degradação biológica, porém há necessidade de estudos que forneçam informações acerca das melhores condições nutricionais e operacionais.

### **3.4 Glicerina**

Durante a produção do biodiesel é gerada a glicerina, principal subproduto do processo. A glicerina é resultante da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gordura de origem animal (sebo bovino). De acordo com Dabdoub, Bronzel e Rampin (2009), a transesterificação é o processo de transformação de um éster carboxílico em outro, através da troca do grupo  $RO^-$  presente no éster original, por outro grupo semelhante

proveniente de um álcool na presença de um catalisador ou não (condições supercríticas), para dar origem à glicerina e a mono-álquil ésteres (biodiesel).

A glicerina em estado puro é um líquido viscoso, incolor, inodoro e higroscópico. Entretanto, a glicerina derivada da produção do biodiesel possui baixo valor agregado, pois contém resíduos de metanol, hidróxido de sódio, ácidos graxos livres, sais de ácidos graxos, ésteres, compostos de enxofre, proteínas e minerais (THOMPSON; HE, 2006). Quando o triálcool é obtido por meio de purificação de compostos comerciais, contendo quantidade igual ou superior a 95% de glicerol, este é designado por glicerina (MORRISON, 1994).

O termo glicerol é aplicado ao composto puro, 1,2,3 propanotriol. O glicerol é um poliálcool, incolor e inodoro, viscoso, não tóxico, que se liquefaz em 17,8 °C (PACHAURI; HE, 2006). A fórmula química do glicerol é  $\text{OH-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OH}$  ou  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ .

Na Figura 3 é apresentada a reação de transesterificação de um óleo vegetal, mas que poderia ser gordura animal (triglicerídeo), para obtenção de metil-ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e consequente liberação da glicerina, intermediada por um álcool, geralmente metanol, na presença de um catalisador químico (normalmente uma base forte, como NaOH ou KOH). Após a reação e, por diferença de densidade, ocorre precipitação da glicerina, permitindo a retirada do biodiesel.

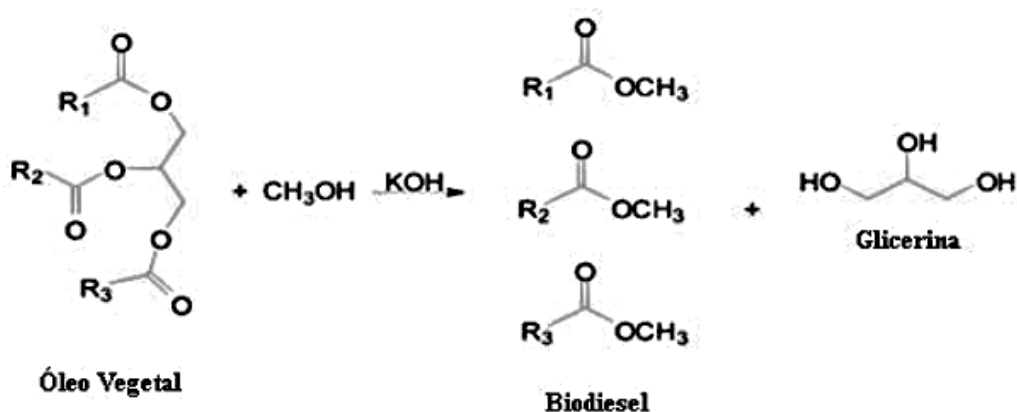


Figura 3 Reação de transesterificação na produção glicerina.  
Fonte: Adaptado de Brandão (2012).

Sabe-se que para cada 100 L de biodiesel produzido geram-se 10 kg de glicerina residual bruta. No Brasil, com a vigência desde 2004 do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que visa aumentar gradativamente o teor de biodiesel no óleo diesel, um grande excedente de glicerina será gerado que ocasionará na extrapolação da capacidade de utilização das indústrias químicas, alimentícias e farmacêuticas nos próximos anos.

A glicerina, quando aplicada como matéria-prima de produtos como: cosmético, emulsificantes e plastificantes, necessita passar pelo processo de purificação, que apresenta custo elevado, impactando a viabilidade econômica. Diante do exposto, justifica-se a necessidade de desenvolvimento de novas aplicações para glicerina, principalmente a residual bruta, para amenizar o impacto causado pela crescente produção de biodiesel.

O glicerol pode ser obtido a partir de fermentação biológica (TAHERZADEH; ADLER; LIDÉN, 2002), síntese química de petroquímicos ou recuperado como subproduto da fabricação de sabão (WANG et al., 2001), hidrogenação da sacarose na presença de um catalisador sob alta pressão e temperatura (LÓPES; REVILLA; MUNILLA, 1999), durante a produção de bioetanol (ALDIGUIER et al., 2004), ou ainda como subproduto em processos de transesterificação de óleos vegetais e animais para a fabricação de biodiesel, já que é o componente estrutural de muitos lipídios (SILVA; MACK; CONTIERO, 2009).

Na Tabela 5 são apresentadas as características físico-químicas da glicerina bruta da produção de biodiesel obtidas por Albuquerque (2014). Além da quantidade de matéria orgânica em termos de DQO ( $1122 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$ ), pode-se afirmar que o subproduto possui teores significativos de lipídeos, glicerol, sólidos totais e óleos e graxas. Segundo Albuquerque (2014), aproximadamente 56% da DQO e 65% da DBO correspondem ao glicerol.

Tabela 5 Composição físico-química da glicerina bruta da produção de biodiesel

<b>Componente</b>	<b>Concentração (g L<sup>-1</sup>)</b>
Proteínas	23,20
Carboidratos	11,40
Lipídeos	612,10
Fósforo	2,02
Cloreto	5,01
Glicerol	634,86
Sólidos Totais	828,10
Óleos e graxas	89,90
DQO	1122,80
DBO <sub>5</sub>	975,20

Fonte: Albuquerque (2014).

Segundo Fischer (2002), a glicerina bruta representa excelente fonte de energia para os microrganismos nos processos anaeróbios devido ao seu alto teor de carbono de alta digestibilidade; porém, pela ausência de nitrogênio e de outros nutrientes em sua composição, ela não pode ser aproveitada como substrato único, o que remete aos processos de codigestão, nos quais outros substratos ricos em nitrogênio e minerais complementam a oferta de nutrientes favorecendo o processo. Entretanto, devido ao teor elevado de matéria orgânica facilmente degradável, o processo deve ser constantemente monitorado a fim de evitar comprometimento da estabilidade e possível colapso de reator.

#### 3.4.1 Estudos de codigestão anaeróbia com uso de glicerina

Nos últimos anos, alguns estudos foram conduzidos para investigar a codigestão da glicerina com outros substratos orgânicos, os quais mostraram a aplicabilidade da glicerina

como cossustrato. Albuquerque (2014) realizou levantamento apontando de forma sucinta os resultados encontrados na literatura utilizando glicerina como substrato na codigestão (Tabela 6). Além destas referências, podem ser citadas ainda as pesquisas realizadas por Razaviarani e Buchanan (2015), Hagos et al. (2017) e Zahedi et al. (2018).

Tabela 6 Estudos de codigestão da glicerina com outros substratos

Referência	Substrato	Teor de glicerina	Resultados
Amon et al. (2006)	Resíduo de suinocultura e processamento de milho	6%	Aumento na produção de CH <sub>4</sub> de 569 para 679 L <sub>N</sub> kgSSV <sup>-1</sup> .
Fountoulakis; Manios (2009)	Mistura de águas residuárias de um matadouro e de processamento de oliva	1%	Aumento na produção de CH <sub>4</sub> de 0,479 para 1,21 L d <sup>-1</sup> .
Siles et al. (2010)	Água de lavagem durante purificação do biodiesel	25 – 100%	Remoção de 100% de DQO e 0,31 LCH <sub>4</sub> gDQO <sub>rem</sub> <sup>-1</sup> .
Fountoulakis et al. (2010)	Esgoto sanitário	1%	Aumento de 1,106 LCH <sub>4</sub> d <sup>-1</sup> para 2,353 LCH <sub>4</sub> d <sup>-1</sup> .
Nuchdang; Phalakornkule (2012)	Dejetos suínos	80%	Produção de 0,24 L <sub>N</sub> biogás gDQO <sub>rem</sub> <sup>-1</sup> (62% de CH <sub>4</sub> ).
Larsen et al. (2013)	Resíduo de feccularia	2%	1,97 Lbiogás L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>

Fonte: Adaptado de Albuquerque (2014).

Razaviarani e Buchanan (2015) obtiveram aumento da remoção de SSV e DQO, da produção de biogás e do rendimento de metano quando adicionaram 1,35% de resíduos de biodiesel contendo glicerina em lodo de esgoto sanitário em dois reatores de 10 L, em duas fases separadas, operando a 37 °C com tempo de retenção de sólidos (TRS) de 20 d.

Hagos et al. (2017) citaram que a produção de CH<sub>4</sub> alcançou 0,215 LCH<sub>4</sub> gDQO<sub>rem</sub><sup>-1</sup> na codigestão de glicerina e dejetos suínos, que corresponde a um aumento de 125% quando comparada com a digestão somente do dejetos. Zahedi et al. (2018), que examinaram o efeito do aumento da COV, reduzindo o TRS na codigestão anaeróbia mesofílica monofásica de lodo de esgoto com glicerina (1% v/v) e confirmaram experimentalmente que o processo pode atingir uma redução de 85 ± 5% em AV em TRS entre 20 e 9 d, sem diferença significativa, com um rendimento de produção de metano de cerca de 0,8 LCH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, resultando na manutenção da estabilidade do lodo e a produção de biogás, além de redução de custos operacionais.

Com base nos estudos sobre codigestão utilizando glicerina, o tratamento anaeróbio deste composto é tecnicamente viável tanto pelo alcance de boas eficiências de tratamento quanto pela geração de elevadas concentrações de metano, resultando em uma tecnologia com potencialidade para ser aplicada em novos estudos.

Para esta pesquisa será avaliado o processo de codigestão anaeróbia utilizando um biorreator que apresenta uma estrutura de leito fixo ordenado e que vem tendo uma

crescente em seu estudo por apresentar desempenhos adequados no tratamento de efluentes líquidos.

### **3.5 Biorreatores anaeróbios de leito fixo ordenado no tratamento de águas residuárias**

Os biorreatores de leito fixo têm sido cada vez mais utilizados no tratamento anaeróbio de águas residuárias, devido ao seu bom desempenho, estabilidade e também em virtude do seu alto tempo de retenção celular. Há dois mecanismos que permitem que os microrganismos sejam retidos no reator. Um deles é o processo de auto-imobilização que conduz à formação de grânulos e o outro é a fixação de biomassa imobilizada em suportes inertes, como exemplo a espuma de poliuretano (CONTRERA, 2008). Com a fixação, ocorre a formação de biofilme aderido à superfície do suporte, com predomínio deste sobre culturas livres em suspensão, havendo a criação de microambientes especiais pela interação entre as espécies, favorecendo o conjunto como um todo e garantindo grande estabilidade das colônias. Além disso, a utilização de suportes inertes assegura a retenção da biomassa no reator, permitindo a eliminação da etapa de sedimentação e reduzindo o tempo de operação (COSTERTON et al., 1995).

Uma configuração de reator anaeróbio que vem sendo bastante pesquisada nos últimos anos e vem apresentando bons resultados no tratamento de efluentes é o biorreator anaeróbio de leito fixo ordenado (Anaerobic Continuous Bioreactor with Fixed-Structured Bed). O biorreator é uma configuração utilizada por Mockaitis (2011), que apresenta como vantagem remover matéria orgânica de águas residuárias de composição complexa, como é o caso do lixiviado. A denominação do biorreator como sendo de leito fixo ordenado serve de contraste à configuração do leito fixo empacotado, cuja distribuição do material suporte é aleatória. Para Mockaitis et al. (2014), o biorreator anaeróbio com a configuração com estruturas fixas, tiras de espuma de poliuretano, colocados ao longo do comprimento do biorreator impede o acúmulo de biomassa ou sólidos no leito, bem como o entupimento e efeitos de canalização.

Mockaitis (2011) esclarece que a construção do biorreator foi realizada utilizando o conceito de módulos cambiáveis, pois eventuais alterações no projeto podem ser aplicadas mais facilmente e de maneira menos onerosa. O desenvolvimento e o projeto desta configuração foram realizados em vista do potencial de acúmulo de sólidos oriundos dos processos de precipitação dos metais, que no caso da pesquisa foram  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , que poderia entupir o leito, gerando problemas operacionais como caminhos preferenciais no escoamento.

A configuração de reatores de leito fixo encontra-se em diversas pesquisas no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, SP, com início da utilização realizado por Passig (1998). O reator, denominado Filtro Biológico



Anaeróbico, desenvolvido por Passig (1998), foi configurado com algumas modificações baseado na descrição de Droste e Kennedy (1987). Esta configuração já foi testada no tratamento de diversas águas residuárias. Para citar alguns exemplos, foi desenvolvida uma pesquisa sobre a produção de hidrogênio a partir de sacarose em reator anaeróbico de leito fixo ordenado tendo espuma de poliuretano como material suporte desenvolvida por Godoi (2010). Já o estudo de Blanco (2013) avaliou a influência do cálcio na produção biológica de hidrogênio a partir de águas residuárias em biorreatores anaeróbios. Outro estudo desenvolvido por Godoi (2014) avaliou a interferência da sulfetogênese sobre a produção de metano em reator anaeróbico de leito fixo ordenado tratando água residuária orgânica contendo sulfato.

Anzola-Rojas (2014) e Anzola-Rojas e Zaiat (2016) propuseram estratégias visando a produção de hidrogênio por longo prazo operacional e com estabilidade em reator de leito empacotado e ordenado, mediante a fixação da COV, as quais incluíram a alteração da estruturação do leito, inverter o escoamento, realizar descartes periódicos de biomassa e variar a COV aplicada por meio da variação do TDH e da concentração do substrato.

Embora o biorreator de leito expandido ou fluidificado pudesse vir a minimizar ou mesmo solucionar este problema, as dificuldades na aplicação, bem como o custo energético na fluidificação ou expansão do leito poderia inviabilizar o processo. Além disso, manter um biorreator operando com um leito expandido ou fluidificado em um regime de escoamento de fluxo pistonado requer uma escolha delicada no tamanho e na densidade da partícula que serviria de matriz de imobilização, ressaltando que o regime de escoamento de mistura perfeita prejudicaria algumas conclusões, dada a dificuldade apresentada na obtenção de parâmetros cinéticos.

#### 4 REFERÊNCIAS

AĞDAĞ, O. N. E SPONZA, D. T. Anaerobic/aerobic treatment of municipal landfill leachate in sequential two-stage up-flow anaerobic sludge blanket reactor (UASB)/completely stirred tank reactor (CSTR) systems. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 895-902, 2005.

ALBAIGES, J.; CASADO, F.; VENTURA, F. Indicators of groundwater pollution by a sanitary landfill. **Water Research**, v. 20, p. 1153-1159, 1986.

ALBUQUERQUE, E. M. de. **Avaliação do tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário e esgoto sanitário em sistema de lodos ativados**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2012.

ALBUQUERQUE, M. G. de. **Tratamento do glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel visando a geração de metano**. Dissertação (Mestrado) – 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, p. 217-222, 2004.
- AMARAL, M. C. S.; FERREIRA C. F.; LANGE L. C.; AQUINO S. F. Characterization of Landfill Leachates by Molecular Size Distribution, Biodegradability, and Inert Chemical Oxygen Demand. **Water Environment Research**, v. 81, p. 499-505, 2009.
- ANZOLA-ROJAS, M. del P. **Estratégias para a produção contínua de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo**. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2014.
- ANZOLA-ROJAS, M. D. P.; ZAIAT, M. A novel anaerobic down-flow structured-bed reactor for long-term stable H<sub>2</sub> energy production from wastewater. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 91, p. 1551-1561, 2016.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION (APHA; AWWA; WEF) (2012). Standard methods for the examination of water e wastewater, 22<sup>st</sup> ed. Washington DC: APHA, AWWA, WE.
- ARTIOLA-FORTUNY, J.; FULLER, W. H. Humic Substances in Landfill Leachates: I. Humic Acid Extraction and Identification. **Journal Environmental Chemistry Letters**, v. 11, p 663-669, 1982.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 8419: Versão Corrigida:1996: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos - Procedimento. Rio de Janeiro, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10004: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- BAYRAM, S. C. Y. **Remoção de matéria orgânica e nitrogênio de lixiviados de aterro sanitário: tratamento por nitrificação/desnitrificação biológica e processos físico-químicos**. 192 p. – Tese (Doutorado) Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos – SP, 2012.
- BEGUM, S.; ANUPOJU, G. R.; SRIDHAR, S.; BHARGAVA, S. K.; JEGATHEESAN, V.; ESHTIAGHI, N. Evaluation of single and two stage anaerobic digestion of landfill leachate: Effect of pH and initial organic loading rate on volatile fatty acid (VFA) and biogas production. **Bioresource Technology**, v. 251, p. 364-373, 2018.
- BERNARD, C.; GUIDO, P.; COLIN J.; DÛ-DELEPIERRE, A. L. Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates – I. Determination of leachate toxicity with a battery of acute tests. **Chemosphere**, v. 33, p. 2303–2320, 1996.
- BESEN, G. R.; GÜNTHER, W. M. R.; RODRIGUEZ, A. C.; BRASIL, A. L. Resíduos sólidos: vulnerabilidades e perspectivas. In: SALDIVA P. et al. Meio ambiente e saúde: o desafio das metrópoles. São Paulo: Ex Libris, 2010.
- BIDONE, F. R. A. e POVINELLI, J. Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos. São Carlos: EESC-USP. Projeto REENGE, 2010.
- BLANCO, V. M. G. **Influência do cálcio na produção biológica de hidrogênio a partir de águas residuárias em biorreatores anaeróbios**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, São Paulo, 2013.

BRANDÃO, L. V. **Goma xantana obtida por fermentação da glicerina bruta residual do biodiesel: Produção, caracterização e aplicação para fluido de perfuração de poços de petróleo.** Tese (Doutorado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, 2012.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.**

BULL, P. S.; EVANS, J. V.; WECHSLER, R. M., CLELAND, K. J. Biological technology of the treatment of leachate from sanitary landfills, **Water Research**, v. 17, p. 1473-1481, 1983.

CALLI, B.; MERTOGLU, B.; INANC, B.; YENIGUN, O. Effects of high ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1285-1292, 2005.

CAMPOS, R. **Estudo da tratabilidade de ácidos húmicos e lixiviado de aterro sanitário por lodos ativados em escala de bancada.** 167 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, São Paulo, 2013.

CAMPOS, J. R; FORESTI, E.; CAMACHO, R. D. P. Wastewater Anaerobic Treatment of Food Processing Industries: Two Study Cases. **Water Science and Technology**, Inglaterra, v. 18, p. 87-97, 1986.

CAPELO NETO, J. C.; MOTA, S. **Caracterização e avaliação da tratabilidade biológica do percolado gerado no aterro sanitário oeste em Caucaia (Ceará).** Ceará. In: 20º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Anais: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, p.3697-3704, 1999.

CARVALHO, A. L. de. **Contaminação de águas subsuperficiais em área de disposição de resíduos sólidos urbanos – o caso do antigo lixão de Viçosa (MG).** 122 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, Minas Gerais, 2001.

CASTILHOS JÚNIOR, A. B.; MEDEIROS, P. A.; FIRTA, I. N.; LUPATINI, G.; SILVA, J. D. da. Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS JÚNIOR, A. B. (Org.). **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte.** Rio de Janeiro: Rima/ABES, p. 143-197, 2003.

CASTILHOS JÚNIOR, A. B. (Coord). **Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na Proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários.** Prosab 4. Petrópolis: Sermograf, 2006. 494p.

CATAPRETA, C. A. A. **Comportamento de um aterro sanitário experimental: avaliação da influência do projeto, implantação e operação.** 316 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (EE/UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais, 2008.

ÇEÇEN, F.; ÇAKIROĞLU, D. Impact of landfill leachate on the co-treatment of domestic wastewater. **Biotechnology letters**, v. 23, p. 821-826, 2001.

CECCHI, F., PAVAN, P., MATA-ALVAREZ, J., Anaerobic co-digestion of sewage sludge: application to the macroalgae from the Venice lagoon. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 17, p. 57-66, 1996.

CHANG, J. E. Treatment of landfill leachate with an upflow anaerobic reactor combining a sludge bed and a filter. **Water Science and Technology**, v. 21, p. 133-143, 1988.

CHEN, R. H. Assessment of leachates from sanitary landfills: impact of age, rainfall and treatment. **Environment International**, v. 22, p. 225-237, 1996.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios**. Vol. 5. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. UFMG. Belo Horizonte, 2016.

CHRISTENSEN, T. H., KJELDSSEN, P. **Basic biochemical processes in landfills**. in: Christensen, T. H., Stegmann, R., Cossu, R. (Eds.), *Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact*, Academic Press. London, p. 251–256, 1991.

CLEGG, S.; WHITFIELD, M. A chemical model of seawater including dissolved ammonia and the stoichiometric dissociation constant of ammonia in estuarine water and seawater from - 2 to 40 °C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, p. 2403-2421, 1995.

CLÉMENT, B; MERLIN, G. The contribution of ammonia and alkalinity to landfill leachate toxicity to duckweed. **Science Total Environmental**, v. 170, p. 71-79, 1995.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 01, de 23 de janeiro de 1986. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para o Relatório de Impacto Ambiental – RIMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=23>> .Acesso em: 19 abr. 2015.

CONTRERA, R. C. **Tratamento biológico de líquidos percolados de aterros sanitários utilizando reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF)**. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, São Paulo, 2003.

CONTRERA, R. C. **Tratamento de lixiviados de aterros sanitários em sistema de reatores anaeróbio e aeróbio operados em batelada sequencial**. 2008. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, São Paulo, 2008.

CONTRERA, R. C.; SILVA, K. C. da C., SILVA, G. H. R.; MORITA, D. M.; ZAIAT, M.; SCHALCH, V. The “chemical oxygen demand / total volatile acids” ratio as an anaerobic treatability indicator for landfill leachates. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 32, p. 73 - 86, 2015.

CORRÊA, T. **Estudo da tratabilidade anaeróbia de lixiviados de aterros sanitários utilizando filtros biológicos operados em batelada sequencial**. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2012.

COSTERTON, J. W.; LEWANDOWSKI, Z.; CALDWELL, D. E.; KORBER, D. R.; LAPPIN-SCOTT, H. M. Microbial Biofilms. **Annual Reviews Microbiology**, v. 49, p. 711-745, 1995.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, p. 776-792, 2009.

DENG, Y; ENGLEHARDT, J. D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. **Water Research**, v. 40, p. 3683-3694, 2006.

DROSTE, R. L.; KENNEDY, K. J. Steady State Kinetics of Anaerobic Downflow Stationary Fixed Films Reactors. **Water Science and Technology**, v.19, p. 275 - 283, 1987.

EL-FADEL, M.; FINDIKAKIS, A. N.; LECKIE, J. O. Environmental Impacts of Solid Waste Landfilling. Department of Civil Engineering, Stanford University, Stanford, Califórnia, E.U.A. **Journal of Environmental Management**, v. 50, p. 1-25, 1997.

EHRIG, H. J. Quality and quantity of sanitary landfill leachate. **Waste Management & Research**, v. 1, p. 53-68, 1983.

FARQUHAR, G. J.; ROVERS, F. A. Gas production during refuse decomposition. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 2, p. 483-495, 1973.

FERRAZ, F. de M.. **Estudo de tratabilidade dos lixiviados de aterros sanitários - ênfase no tratamento consorciado com esgoto sanitário em sistemas aeróbios**. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2014.

FERREIRA, A. G. **Estudo dos lixiviados das frações do aterro sanitário de São Carlos-SP por meio da caracterização físico-química** - Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2010.

FERREIRA, J.A.; CANTANHEDE, A.L.G.; LEITE, V.L.; BILA, D.M.; CAMPOS, J.C.; YOKOYAMA, L.; FIGUEIREDO, I.C.; MANNARINO, C.F., SANTOS, A.S., FRANCO, R.S.O.; LOPES, W.S.; SOUSA, J.T. (2009) Tratamento combinado de lixiviados de aterros de resíduos sólidos urbanos com esgoto sanitário. In: GOMES, L.P. **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para condições brasileiras**. Livro 3 do Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2009. 360p, 2009.

FIRTA, I. N.; CASTILHOS JÚNIOR, A.B. Método do balanço hídrico. In: CASTILHOS JR., A.B. (Org.). Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte. Rio de Janeiro: Rima/ABES, 2003.

FISCHER, R. Hinweise und Praxiserfahrungen zur Überwachung von Biogasanlagen. BIOGASANLAGEN – SCHWERPUNKT ABFALLWIRTSCHAFT. FACHTAGUNG. Augsburg, 2002. Anais...Disponível em: <[www.bayern.de/lfu/bestell/biogasanlagen\\_abfall.pdf](http://www.bayern.de/lfu/bestell/biogasanlagen_abfall.pdf)>. Acesso em: 16 ago. 2015.

FLECK, E. **Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 176 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2003.

FORESTI, E. Perspectives of Anaerobic Treatment in Developing Countries. **Water Science and Technology**, Inglaterra, v. 44, p. 141-148, 2002.

FORESTI, E., FLORÊNCIO, L., HAANDEL, A. V.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. F. Fundamentos do tratamento anaeróbio. In: Campos, J. R. (coordenador) **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro. ABES, 435 p., 1999.

GARCÍA, H.; RICO, J. L.; GARCÍA, P. A. Comparison of anaerobic treatment of leachates from an urban-solid-waste landfill at ambient temperature and at 35°C. **Bioresource Technology**, v. 58, p. 273-277, 1996.

GARCIA-MORALES, J. L., NEBOT, E., ROMERO, L. I., SALES, D. Comparison between acidogenic and methanogenic inhibition caused by Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS). **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 15, p. 13-19, 2001.

GODOI, L. A. G. de. **Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo ordenado a partir de sacarose tendo espuma de poliuretano como material suporte**. 62 p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos, São Paulo, 2010.

GODOI, L. A. G. de. **Interferência da sulfetogênese na produção de metano a partir de águas residuárias ricas em carboidratos**. 124 p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2014.

GOMES, L. P. Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. Rio de Janeiro: ABES, v. 1, p. 97-139, 2009.

GOTVAJN, A. Z.; TIŠLER, T.; ZAGORC-KONČAN, J. Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 1446-1456, 2009.

HAMADA, J. Estimativas de geração e caracterização do chorume em aterros sanitários. Foz do Iguaçu. In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Anais: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, p.1801-1810, 1997.

HAGOS, K.; ZONG, J.; LI, D.; LIU, C.; LU, X. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1485–1496, 2017.

HANISCH, W. S.; PIRES, E. C. Modelagem Hidrodinâmica de Reatores Anaeróbios de Escoamento Ascendente e Manta de Lodo (UASB). In: ANAIS DO CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 25, 1996, Cidade do México. ABES, 1996.

HO, S.; BOYLE, W. C.; HAM, R.K. Chemical Treatment of Leachates from Sanitary Landfills. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 46, p. 1776-1791, 1974.

HOMBACH, S. T., OLESZKIEWICZ, J. A., LAGASSE, P., AMY, L. B., ZALESKI, A. A., SMYRSKI, K. Impact of landfill leachate on anaerobic digestion of sewage sludge. **Environmental Technology**, v. 24, p. 553–560, 2003.

IGLESIAS, J. R.; PELAEZ, L. C.; MAISON, E. M.; ANDRES, H. S. Biomethanization of municipal solid waste in a pilot plant. **Water Research**, v. 34, p. 447-454, 2000.

IMAI, A.; ONUMA, K.; INAMORI, Y.; SUDO, R. Effects of pre-ozonation refractory leachate treatment by the biological activated carbon fluidized bed process environmental. **Technology**, v. 19, p. 213-221, 1998.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. IBGE: Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/>. Acesso em: 05 nov. 2017.

KAWAI, M.; KISHI, M.; HAMERSLEY, M. R.; NAGAO, N.; HERMANA, J.; TODA, T.; Biodegradability and methane productivity during anaerobic co-digestion of refractory leachate. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 72, p. 46–51, 2012.

KENNEDY, K. J.; LENTZ, E. M. Treatment of landfill leachate using sequencing batch and continuous flow upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. **Water Research**, v. 14, p. 3640-3656, 2000.

KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 297-336, 2002.

KNUUTINEN, J.; VIRKKI, L.; MANNILA, P.; MIKKELSON, P.; PAASIVIRTA, J.; HERVE, S. High-performance liquid chromatographic study of dissolved organic matter in natural waters. **Water Research**, v. 22, p. 985-990, 1988.

KULIKOWSKA, D., KLIMIUK, E. The effect of landfill age on municipal leachate composition **Bioresource Technology**. v. 99. p. 5981-5985, 2008.

LETTINGA, G.; HULSHOF POL, L. W.; ZEEMAN, G. **Biological Wastewater Treatment**. Part I: Anaerobic wastewater treatment. Lecture Notes. Wageningen Agricultural University, ed. January, 1996.

LETTINGA, G.; VAN VELSEN, A. F. M.; HOBMA, S. W.; DE ZEEUW, W.; KLAPWIJK, A. Use of upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 22, p. 699-734, 1980.

LÓPES, F. D.; REVILLA, J. L. G.; MUNILLA, M. H. **Manual dos derivados da cana-de-açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melaço, outros derivados, resíduos, energia**. Distrito Federal: Instituto Cubano de Pesquisa dos Derivados da Cana-de-açúcar (ICIDCA), 1999.

LIMA, L. M. Q. **Estudo da influência da reciclagem de chorume na aceleração da metanogênese em aterro sanitário**. 242 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 1988.

LIN, C. Y.; CHANG, F. Y.; CHANG, C. H. Co-digestion of leachate with septage using a UASB reactor, **Bioresource Technology**, v. 73, p. 175–178, 2000.

MARTTINEN, S. K.; KETTUNEN, R. H.; SORMUNEN, K. M.; SOIMASUO, R. M.; RINTALA, J. A.; Screening of physical–chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. **Chemosphere**, v. 46, p. 851-858, 2002.

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 & Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 412-427, 2014.

MATOS, A. T. **Tratamento de resíduos agroindustriais**. In: CURSO SOBRE TRATAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS, 2005, Viçosa. Anais... Viçosa: Fundação Estadual do Meio Ambiente, Universidade Federal de Viçosa, p. 1-34, 2005.

McBEAN, E. A.; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G. J. **Solid waste landfill engineering and design**. Englewood Cliffs, New Jersey, EUA: Prentice-Hall PTR, 521 p, 1995.

METCALF, L.; EDDY, H. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4.ed. Revisado por George Tchobanoglous, Franklin L. Burton, H. David Stensel. Boston: McGraw-Hill, 2003.

MOCKAITIS, G. **Remoção de Cd<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> de águas residuárias utilizando biorreator anaeróbico contínuo de leito fixo ordenado**. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-

Graduação e Área de Concentração em Engenharia Hidráulica e Saneamento – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2011.

MOCKAITIS, G.; PANTOJA, J. L.; RODRIGUES, J. A.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Continuous anaerobic bioreactor with a fixed-structure bed (ABFSB) for wastewater treatment with low solids and low applied organic loading content. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 37, p. 1361-1368, 2014.

MONTUSIEWICZ, A.; LEBIOCKA, M. Co-digestion of intermediate landfill leachate and sewage sludge as a method of leachate utilization **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2563-2571, 2011.

MORAVIA, W. G. **Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas**. 197 p. – Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2007.

MORAVIA, W. G.; AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C. Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system. **Waste Management**, v. 33, p. 89-10, 2013.

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

NASCIMENTO, R. A. **Desempenho de reator anaeróbio de manta de lodo utilizando efluentes líquidos de indústrias alimentícia**. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Campinas, São Paulo, 1996.

NECZAJ, E.; OKONIEWSKA, E.; KACPRZAK, X. Treatment of landfill leachate by sequencing batch reactor. **Desalination**, v. 185, p. 257-362, 2005.

OLIVEIRA, S.; PASQUAL, A. Monitoramento do lixiviado de aterro sanitário. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27, 2000, Porto Alegre, RS. Anais... CD-ROM.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT - OECD **Economic Total amount generated of municipal waste Environmental and Social Statistic**, France, 2007.

O'KEEFE, D. M.; CHYNOWETH, D. P. Influence of phase separation, leachate recycle and aeration on treatment of municipal solid waste in simulated landfill cells. **Bioresource Technology**, v. 72, p. 55-66, 2000.

OZKAYA, B.; DEMIR, A.; BILGILI, M. S. Mathematical simulation and long-term monitoring of leachate components from two different landfill cells. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, p. 32-39, 2006.

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. p. 1-16, 2006.

PAIXÃO, J. F. **Diagnóstico dos resíduos sólidos industriais: relatório de pesquisa**. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), Brasília, 2012.



PAPADOPOULOS, A.; FATTA, D.; LOIZIDOU, M. Treatment of stabilized landfill leachate by physico-chemical and bio-oxidation processes. **Journal Environmental Science Health** v. 33, p. 651-670, 1988.

PARK, S.; JOE, K. S.; HAN, S. H.; KIM, H. S. Characteristics of dissolved organic carbon in the leachate from moonam sanitary landfill. **Environmental Technology**, v. 20, p. 419-424, 1999.

PARKIN, G. F.; OWEN, W. F. Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges. **Journal of Environmental Engineering**, v. 112, p. 867-920, 1986.

PASSIG, F. H. **Estudo do desenvolvimento do biofilme e dos grânulos formados no filtro biológico anaeróbio**. 128 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 1997.

PIRBAZARI, M.; RAVINDRAN, V.; BADRIYHA, B. N.; KIM, S. Hybrid membrane filtration process for leachate treatment. **Water Research**, v. 30, p. 2691-2706, 1996.

POHLAND, F. G.; HARPER, S. R. Critical review and summary of leachate and gas production from landfills. EPA/600/2-86/073. Hazardous Waste Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency, 165 p. (U.S. EPA Cooperative Agreement CR-809997, Georgia Tech Project nº E-20-G01), 1985.

POVINELLI, J.; ALÉM SOBRINHO, P. **Introdução**. In: GOMES, Luciana Paulo. Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. 1 ed. Rio de Janeiro, 2009, p.19-25.

QASIM, S. R.; CHIANG, W. **Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment**. Lancaster: Ed.Techonomic publishin. 1994.

RAZAVIARANI, V.; BUCHANAN, I. D. Anaerobic co-digestion of biodiesel waste glycerin with municipal wastewater sludge: microbial community structure dynamics and reactor performance. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 8-17, 2015.

REES, J. F. Optimization of methane production and refuse decomposition in landfills by temperature control. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 30, p. 458-465, 1980.

REICHERT, G. A. **A vermicompostagem aplicada ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 136 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 1999.

REINHART, D. R.; GROSH, C. J. **Analysis of Florida MSW landfill leachate quality**. University of Central Florida, 1998.

RENOU, S; GIVAUDAN, J; G.POULAIN, S; DIRASSOUYAN, F, MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p 468-493, 2008.

RITA, F. **Desempenho de um reator UASB em escala piloto para o tratamento anaeróbio de líquidos percolados de resíduos sólidos urbanos**. 49 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2002.

ROCCA, A. C.; IACOVONE, A. M. M. B.; BARROTI, A. J.; CASARINI, B. D. C. P.; GLOEDEN, G. E.; STRAUS, E. L.; ROMANO, J. A.; RUIZ, L. R. SILVA, L. M.; SAITO, L. M.; PIRES, M. C.; LEÃO, M. L. G.; CASTRO NETO, P. P.; COLLUCCI, R.; CUNHA, R. C. A. I. **Resíduos sólidos industriais**. 2<sup>a</sup> ed. ver. ampl. São Paulo: CETESB, 1993.

RODRIGUES, F. S. F. **Aplicação da ozonização e do reativo de Fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico**. 79 p. Dissertação (Mestrado em Ciências: Engenharia Civil). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

RODRIGUEZ-IGLESIAS, J. R.; CASTRILLÓN, L. MARAÑÓ, E.; SASTRE, H. Solid-state anaerobic digestion of unsorted municipal solid waste in a pilot-plant scale digester. **Bioresource Technology**, v. 63, p. 29-35, 1998.

SHIN, A. S.; HAN, S. K; SONG, Y. C.; LEE, C. Y. Performance of UASB reactor treating leachate from acidogenic fermenter in the two-phase aerobic digestion of food waste. **Water Research**, v. 35, p. 3441-3447, 2001.

SILVA, F. B. **Tratamento Combinado de Lixiviados de Aterros Sanitários**. 117 p. Dissertação (Mestrado) em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2009.

SILVA, A. C.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JÚNIOR, G. L. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. **Chemosphere**, v. 55, p. 207-214, 2004.

SILVA, G. P.; MACK, M.; CONTIERO, J. Glycerol: a promising and abundant carbon source for industrial microbiology. **Biotechnology advances**, v. 27, p. 30-39, 2009.

SOUTO, G. D. de B. **Lixiviado de Aterros Sanitários Brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”)**. 371 p. – Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2009.

SPERLING, M. V. **Princípios básicos do tratamento de esgotos** - volume 2. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. UFMG. Belo Horizonte. 1996

STEVENSON, J. F. **Humus chemistry - Genesis, composition, reactions**. 2.ed. Nova York: John Wiley & Sons, 496 p., 1994.

SUN, H., YANG, Q., PENG, Y., SHI, X., WANG, S., ZHANG, S., Advanced landfill leachate treatment using a two-stage UASB-SBR system at low temperature. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, p. 481-485, 2010.

TAHERZADEH, M. J.; ADLER, L.; LIDÉN, G. Strategies for enhancing fermentative production of glycerol: a review. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 31, p. 53-66, 2002.

TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H. e VIGIL, S. **Integrated Solid Waste Management Engineering Principles and Management Issues**, McGraw-Hill, Inc., New York, 949 p. 1993.

THOMPSON, J. C.; HE, B. Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks. **Applied Engineering in Agriculture**, v. 22, p. 261-265, 2006.

TIMUR, H.; ÖZTURK, I. Anaerobic treatment of leachate using sequencing batch reactor and hybrid bed filter. **Water Science and Technology**, v. 36, p. 501-508, 1997.

TSAI, C. T.; LIN, S. T.; SHUE, Y. C.; SU, P. L. Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills, **Water Research**, v. 31, p. 3073-3081, 1997.

UNITED NATIONS POPULATION FUND UNLEASHING THE POTENTIAL OF URBAN GROWTH STATE OF WORLD POPULATION - UNFPA - 2007, New York (2008).

URASE, T., SALEQUZZAMAN, M., KOBAYASHI, S., MATSUO, K. Y. T e SUZUKI, N. Effect of High Concentration of Organic and Inorganic Matters in Landfill Leachate on the Treatment of Heavy Metals in Very Low Concentration Level. **Water Science Technology**. v. 36, p. 349–356, 1997.

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. 37-41, 2012.

WANG, Z. X.; ZHUGE, J.; FANG, H.; PRIOR, B. A. Glycerol production by microbial fermentation: a review. **Biotechnology Advances**, v. 19, p. 201-23, 2001.

WISZNIOWSKI, J.; GÓRSKA, S. J.; ROBERT, D.; WEBER, J. V. The effect of landfill leachate composition on organics and nitrogen removal in an activated sludge system with bentonite additive. **Journal Environmental Management**, v. 85, p. 59- 68, 2007.

WU, L.; PENG, Y.; SHI, X.; PENG, C.; ZHANG, J. Advanced nitrogen removal via nitrite from municipal landfill leachate using a two-stage UASB–A/O system. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 1225-1230, 2015.

YE, Z.; XIE, X.; DAI, L.; WANG, Z.; WU, W.; ZHAO, F.; XIE, X.; HUANG, S.; LIU, M.; CHEN, S. Full-scale blending treatment of fresh MSWI leachate with municipal wastewater in a wastewater treatment plant. **Waste Management**, v. 34, p. 2305–2311, 2014.

XIAOFENG, L.; SHUANGYAN, Z.; DELAI, Z.; JINGPING, Z.; LI, L. Anaerobic co-digestion of food waste and landfill leachate in single-phase batch reactors. **Waste Management**, v. 34, p. 2278-2284, 2014.

ZAHEDI, S.; RIVERO, M.; SOLERA, R.; PEREZ, M. Mesophilic anaerobic co-digestion of sewage sludge with glycerine: Effect of solids retention time. **Fuel**, v. 215, p. 285-289, 2018.

ZAYEN, A.; SCHORIES, G.; SAYADI, S. Incorporation of an anaerobic digestion step in a multistage treatment system for sanitary landfill leachate. **Waste Management**, v. 53, p. 32-39, 2016.

ZIYANG, L., YOUCAI, Z., TAO, Y, YU, S., HUILI, C., NANWEN, Z. RENHUA, H. Natural attenuation and characterization of contaminants composition in landfill leachate under different disposing ages. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 3385-3391, 2009.

## 5 ARTIGOS

### 5.1 ARTIGO 1 – CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE LIXIVIADO DE ATERRO INDUSTRIAL E GLICERINA: POTENCIAL METANOGÊNICO, REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO

#### Resumo

O objetivo do trabalho foi avaliar o desempenho da codigestão anaeróbia de diferentes concentrações do lixiviado de aterro industrial associado a glicerina residual bruta, no potencial metanogênico, remoção de matéria orgânica, em termos de demanda química de oxigênio (DQO), produção acumulada, assim como os efeitos dos fatores e suas interações sobre os parâmetros cinéticos de produção de metano ( $\text{CH}_4$ ) utilizando o modelo de Gompertz modificado. Os ensaios de codigestão foram desenvolvidos em reatores, em escala de laboratório (400 mL de volume útil), operados em batelada em condições mesofílicas ( $30 \pm 1$  °C), com tempo de incubação de 30 dias, em que foram testados cinco níveis de adição de glicerina ao lixiviado (v/v) (0; 1,5; 5; 8,5 e 10%) e cinco níveis de relação alimento/microrganismo (A/M) (0,3; 0,5; 1,0; 1,5 e 1,7) adotando-se planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Os resultados obtidos indicaram efeito significativo para as variáveis respostas: potencial metanogênico, remoção de DQO, produção acumulada de  $\text{CH}_4$  e produção máxima de  $\text{CH}_4$  estimada utilizando o modelo de Gompertz modificado, considerando o intervalo de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ). Com os gráficos de desejabilidade foi verificado que a mistura ideal foi de 95,13% de lixiviado do aterro industrial com 4,87% de glicerina residual bruta com relação A/M de 1,61 gDQO de substrato por gSSV (sólidos suspensos voláteis) do lodo para otimização do processo, em que o potencial metanogênico foi de aproximadamente  $0,19 \text{ L}_N\text{CH}_4 \text{ gSTV}_{\text{rem}}^{-1}$ , a eficiência média de remoção de matéria orgânica, em termos de DQO, foi de 92%, e resultando na produção acumulada de  $\text{CH}_4$  e produção máxima de  $\text{CH}_4$  estimada pelo modelo de Gompertz modificado em torno de 74 e 80 mL, respectivamente. Assim, fica evidente que o processo de codigestão do lixiviado de aterro industrial com a glicerina residual bruta é promissor, possivelmente por possuir potencial de complementação e equilíbrio de materiais orgânicos, nutrientes e outros componentes que influenciam o processo biológico. Por fim, recomenda-se a ampliação desta aplicação em ensaios utilizando reatores de fluxo contínuo.

**Palavras-chave:** Modelo de Gompertz modificado; delineamento composto central rotacional; relação alimento/microrganismo; produção de metano.

#### 1. Introdução

Os aterros industriais são largamente utilizados em diferentes países para o tratamento e a disposição final de resíduos sólidos industriais, em função principalmente das vantagens econômicas quando comparados a outras técnicas (BILGILI; DEMIR; OZKAYA, 2007), como, por exemplo, a incineração. Contudo, a principal desvantagem dos aterros está relacionada com a necessidade de grande área física para construção e operação.

Uma das consequências da disposição de resíduos em aterros é a degradação biológica da fração orgânica presente nos rejeitos que, em combinação com a água da chuva percolada, produz um líquido altamente contaminado chamado "lixiviado". Venkatarami e Ahlert (1985) advertem que os lixiviados de aterro industrial são mais

complexos do que os lixiviados de aterro sanitário, pois os resíduos industriais são diversos em termos de composição e concentração.

O lixiviado caracteriza-se principalmente pela presença de quatro grupos de poluentes: matéria orgânica dissolvida (ácidos graxos voláteis e matéria orgânica refratária), macro compostos inorgânicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ), metais pesados ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) e compostos orgânicos xenobióticos, provenientes de resíduos químicos e urbanos presentes em baixas concentrações (hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e pesticidas) (CHRISTENSEN; KJELDTSEN, 1991).

No lixiviado estão presentes ainda elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, compostos orgânicos de difícil degradação, como as substâncias húmicas e fúlvicas (WISZNIOWSKI et al., 2007) e microrganismos, predominantemente coliformes totais e termotolerantes (MORAVIA; AMARAL; LANGE, 2013). De acordo com Ushikoshi et al. (2002), o lixiviado de aterro industrial apresenta elevada salinidade, representada pela condutividade, além de dureza pela presença de cálcio em sua composição.

Lixiviados requerem tratamento adequado para atendimento da legislação ambiental (EL-GOHARY; KAMEL, 2016; GOTVAJN; TIŠLER; ZAGORC-KONČAN, 2009; KAWAI et al., 2012; XIAOFENG et al., 2014). Zayen, Schories e Sayadi (2016) realizaram processos combinados de precipitação química, microfiltração e osmose reversa para o tratamento de lixiviado e recomendaram a inclusão de uma etapa inicial de digestão anaeróbia. Com esta fase anaeróbia os autores obtiveram remoção de DQO de aproximadamente 75%, produção de biogás de  $1\text{ L d}^{-1}$ , com carga orgânica volumétrica (COV) de  $3,3\text{ g DQO L}^{-1}\text{ d}^{-1}$  em um biorreator anaeróbio de leito fixo. Além disso, os autores informaram redução nos gastos com agentes alcalinos.

Para superar possíveis inconvenientes da digestão anaeróbia de um único substrato e aumentar a viabilidade econômica dos reatores, diversos estudos têm indicado a codigestão (DERELI et al., 2010; HAGOS et al., 2017; KRUPP; SCHUBERT; WIDMANN, 2005; MATA-ALVAREZ et al., 2014). A codigestão apresenta benefícios potenciais que incluem a diluição dos compostos tóxicos, melhor equilíbrio de nutrientes, desenvolvimento de sinergia no consórcio microbiano, aumento da carga de matéria orgânica biodegradável e melhoria da cinética de produção de metano ( $\text{CH}_4$ ), que pode acarretar em maior rendimento de produção de biogás e taxas de digestão (MATA-ALVAREZ et al., 2014; PELLERA; GIDARAKOS, 2017).

Lixiviados de aterros têm sido avaliados como substratos na codigestão, mostrando-se como alternativa promissora em várias pesquisas, tais como: lixiviado com águas residuárias sintéticas em diferentes proporções de mistura para avaliar a degradabilidade e a produtividade de metano (KAWAI et al., 2012), lixiviado de aterro como co substrato para digestão anaeróbia de lodos de estação de tratamento de esgoto (MONTUSIEWICZ; LEBIOCKA, 2011) e o tratamento de lixiviado codigerido com resíduos de alimentos, para

estimular a atividade metanogênica e aumentar a produção de biogás (XIAOFENG et al., 2014).

Neste sentido, visando a implantação do tratamento anaeróbio com a consequente possibilidade de aproveitamento energético remanescente do lixiviado de aterro industrial, utilizou-se a glicerina residual bruta como substrato para a codigestão anaeróbia. A glicerina é um subproduto gerado na fabricação de biodiesel, visto que é um resíduo rico em carbono de fácil degradação e assim poderia complementar o lixiviado, resultando em um substrato apropriado ao processo de digestão anaeróbia.

Na produção do biodiesel ocorre a transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais (triglicerídeos), que são misturados com álcool metílico e catalisadores alcalinos para produzir ésteres de ácidos graxos livres, gerando como subproduto primário o glicerol. Hazimah, Ooi e Salmiah (2003) afirmam que para cada 100 kg de biodiesel produzido são gerados aproximadamente 10 kg de glicerina residual bruta, contendo entre 55 a 90% de glicerol. Em 2014 a produção mundial de biodiesel foi de 29,7 bilhões de litros (26.144.000 t) com uma perspectiva de dobrar esta produção entre 2035 e 2040 (REN 21, 2014).

Muitas pesquisas têm buscado usos viáveis para a glicerina, entre os quais, a valorização deste resíduo como cossustrato em processos de digestão anaeróbia, por exemplo, com estrume bovino e restos de alimentos (CASTRILLÓN et al., 2013), dejetos suíno (ASTALS et al., 2011) e lodo de esgoto municipal (RAZAVIARANI; BUCHANAN, 2015). A glicerina é prontamente digestível em processos biológicos, por possuir em sua composição carbono considerado lábil, representando fonte de energia para os microrganismos nos processos anaeróbios (FOUNTOULAKIS; MANIOS, 2009). No entanto, a adição de glicerina em substratos para processos anaeróbios deve ser controlada, devido à possível acumulação de ácidos graxos voláteis, que acidificam o meio, podendo inibir a atividade das arqueias metanogênicas.

A mistura de lixiviado de aterro industrial com glicerina se mostra de interesse visto que, devido às características peculiares destes resíduos, cada um pode suprir satisfatoriamente as deficiências do outro na codigestão anaeróbia. O lixiviado atua como solvente da glicerina, devido ao seu elevado teor de água e proporciona maior estabilidade ao reator, em função do fornecimento de alcalinidade ao processo de digestão. Além disso, o lixiviado fornece macro e micro nutrientes que são essenciais ao crescimento bacteriano. Em contrapartida, a glicerina fornece matéria orgânica de fácil degradação, que é um dos principais aspectos que dificulta a digestão anaeróbia do lixiviado como substrato único (MATA-ALVAREZ et al., 2014).

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro industrial e glicerina residual bruta, em reatores em batelada, sob os aspectos de diferentes proporções de substratos e relações alimento/microrganismo. Os efeitos foram avaliados sobre o potencial metanogênico, remoção de matéria orgânica,

produção acumulada de CH<sub>4</sub> e cinética do processo. A partir da desejabilidade definiram-se as condições otimizadas para a codigestão dos resíduos estudados.

## 2. Material e Métodos

### 2.1. Amostragem e caracterização: lixiviado, glicerina residual bruta e inóculo

O lixiviado utilizado no experimento foi gerado num aterro industrial, localizado no estado do Paraná, Brasil, a partir da decomposição de resíduos classe II-A (não perigoso e não inerte), conforme NBR 10004/2004 (ABNT, 2004), sendo coletado em uma lagoa de homogeneização sem tratamento prévio. A glicerina residual bruta, resultante do processo de transesterificação do óleo vegetal de soja e gordura animal, livre de metanol, foi obtida em uma indústria de biodiesel. Após as coletas, os substratos foram acondicionados em garrafas plásticas e preservados em refrigerador à temperatura aproximada de 4 °C, para utilização posterior.

As análises realizadas no lixiviado e na glicerina foram: pH, alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AV) e demanda química de oxigênio (DQO). Além destas, foram analisados somente no lixiviado: nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio amoniacal (NA) e fósforo total (P). As análises foram realizadas conforme metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012), com exceção das análises de alcalinidade e ácidos voláteis, que foram baseadas nas metodologias de Ripley et al. (1986) e Dilallo e Albertson (1961), respectivamente.

Na Tabela 1 são apresentadas as características físico-químicas dos substratos.

Tabela 1 Características físico-químicas do lixiviado do aterro industrial e glicerina residual bruta

Resíduo	pH	AT (mgCaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	AV (mgHAc L <sup>-1</sup> )	DQO (gO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	NTK (mgN L <sup>-1</sup> )	NA (mgN L <sup>-1</sup> )	P (mg L <sup>-1</sup> )
Lixiviado	7,3	4.160	276	4,24	769,06	673,28	18,51
Glicerina	6,4	4.500	7.200	1.028,60	n.d.	n.d.	n.d.

Legenda: n.d. - não determinado

O inóculo utilizado neste trabalho consistia no lodo anaeróbio flocculento de um reator anaeróbio de uma Estação de tratamento de esgotos sanitários (ETE). Após a coleta, o inóculo foi caracterizado em função dos sólidos totais (ST), fixos (STF) e voláteis (STV), sólidos suspensos (SS), suspensos fixos (SSF) e suspensos voláteis (SSV), de acordo com as metodologias reportadas em APHA (2012). Na Tabela 2 são apresentadas as concentrações de sólidos do lodo utilizado.

Tabela 2 Concentrações de sólidos presentes no lodo

Parâmetros	Concentração (g L <sup>-1</sup> )
ST	52,14
STF	19,51
STV	32,63
SS	44,08
SSF	25,65
SSV	18,43

## 2.2. Delineamento e protocolo experimental

Os processos de codigestão anaeróbia do lixiviado de aterro industrial e glicerina residual bruta ocorreram por meio de ensaios baseados na medição da produção acumulada de metano, da remoção de STV e da remoção de matéria orgânica (DQO), adaptando-se o teste Biochemical Methane Potential (BMP) proposto por Owen e Stuckey (1979).

Para avaliar a codigestão anaeróbia do lixiviado de aterro industrial e glicerina foi adotado um planejamento do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR), compreendido por um fatorial do tipo 2<sup>2</sup>, com quatro ensaios nos níveis +1 e -1, quatro ensaios nos níveis dos pontos axiais (-1,414 e +1,414) e mais uma triplicata no ponto central (0), totalizando 11 ensaios. Dois frascos controles também foram utilizados, nos quais os substratos foram substituídos por água destilada.

Os fatores (variáveis independentes) selecionados foram: porcentagem de glicerina adicionada ao lixiviado (v/v) e relação alimento/microrganismo (A/M), que se refere à relação entre as massas, em gramas, da DQO do substrato e do SSV do inóculo, em cinco níveis cada (Tabela 3).

Tabela 3 Níveis de planejamento do delineamento composto central rotacional (DCCR)

Variáveis independentes	Níveis				
	-1,414 (- $\alpha$ )	-1	0	1	1,414 (+ $\alpha$ )
Teor de glicerina (%)	0,0	1,5	5,0	8,5	10,0
Relação A/M	0,3	0,5	1,0	1,5	1,7

Por meio de um software estatístico, os principais efeitos das variáveis independentes e suas interações foram calculados sobre as variáveis respostas: potencial metanogênico (L<sub>N</sub>CH<sub>4</sub> gSTV<sub>rem</sub><sup>-1</sup>), remoção de matéria orgânica (%), em termos de DQO, produção acumulada de CH<sub>4</sub> (mL) e parâmetros cinéticos nos reatores. Além disso, foram calculados os coeficientes de regressão, a análise de variância (ANOVA) e obtidos os gráficos de superfícies de resposta, para o intervalo de confiança de 95% (p<0,05).



Os ensaios foram realizados em batelada; cada reator possuía volume total de 500 mL, sendo utilizados 100 mL de inóculo, 100 mL de substrato e 200 mL de solução de nutrientes, vitaminas e alcalinidade, adaptada de Chernicharo (2016) e Alves et al. (2005), totalizando 400 mL de volume útil.

Foi introduzida em cada reator a mesma quantidade e concentração de inóculo, padronizado para uma concentração de 2000 mg L<sup>-1</sup> de SSV, diluído com água destilada. Foi utilizada uma solução única de nutrientes, vitaminas e alcalinidade preparada a partir da adição de 1 mL da solução nº 2 por litro da solução nº 1 (Tabela 4), a qual foi adicionada aos reatores. Após as inoculações nos reatores, foram realizadas a purga do oxigênio por borbulhamento com nitrogênio gasoso (pressão de 5 psi, durante 5 minutos).

Tabela 4 Composição das soluções estoque de nutrientes

Solução	Substância	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Finalidade
1	NH <sub>4</sub> Cl	500	Macronutriente
	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	650	Macronutriente e fonte de alcalinidade
	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	110	Macronutriente e fonte de alcalinidade
	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	100	Macronutriente
	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	100	Macronutriente
	NaHCO <sub>3</sub>	1000	Fonte de alcalinidade
	MgCL <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	448	Macronutriente
	Extrato de levedura	50	Fonte de vitaminas
2	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	2000	Micronutrientes
	ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	106	
	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	38	
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O	50	
	AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	50	
	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2000	
	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	50	
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	50	
HCl concentrado	1 mL L <sup>-1</sup>		
EDTA	1000		

Fonte: Adaptado de Chernicharo (2016) e Alves et al. (2005)

Os reatores foram mantidos em banho termostático com temperatura controlada em condições mesofílicas (30 ± 1 °C) e agitados manualmente duas vezes ao dia. Na quantificação do volume de metano produzido foi utilizado o método de medição direta, em conjuntos conhecidos como eudiômetros, baseado nos trabalhos de Owen et al. (1979), Aquino et al. (2007), Amaral et al. (2008) e Chernicharo (2016), com a conexão dos reatores

a gasômetros para deslocamento vertical da solução de hidróxido de sódio (NaOH) 50 g L<sup>-1</sup>, para promover retenção do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) produzido. Na Figura 1 é apresentado o desenho esquemático do aparato experimental utilizado nesta pesquisa.

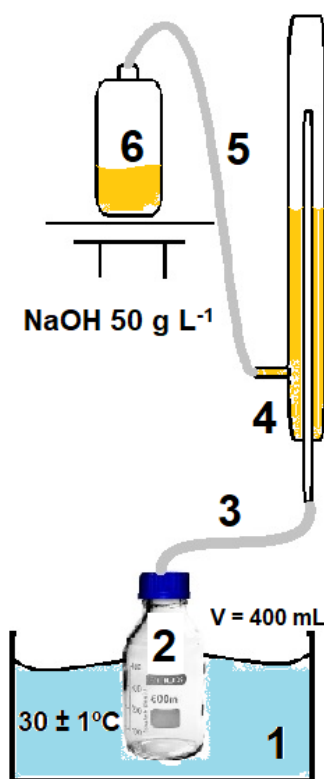


Figura 1 Desenho esquemático do aparato experimental utilizado na codigestão em batelada do lixiviado de aterro industrial e glicerina.

Legenda: 1 – Equipamento de banho termostático (30<sup>o</sup> ± 1 °C), 2 – Reator (frasco reagente de vidro com Tampa DURAN®) com volume útil de 400 mL, 3 e 5 – Mangueiras de conexão tipo cristal de 60 mm, 4 – Gasômetro graduado, 6 – Frasco de plástico coletor da solução deslocada de NaOH 50 g L<sup>-1</sup>.

### 2.3. Avaliação da codigestão do lixiviado de aterro industrial e glicerina residual bruta

Para avaliar a eficiência da codigestão ao final do tempo de incubação de 30 dias foram analisadas as seguintes variáveis respostas (dependentes): potencial metanogênico (L<sub>N</sub>CH<sub>4</sub> gSTV<sub>rem</sub><sup>-1</sup>), remoção de DQO (%) e produção acumulada de CH<sub>4</sub> (mL).

i) Potencial metanogênico específico (L<sub>N</sub>CH<sub>4</sub> gSTV<sub>rem</sub><sup>-1</sup>): calculado com base no volume de CH<sub>4</sub> produzido em relação à remoção de STV durante o processo (Equação 1), em que V CH<sub>4</sub> é o volume acumulado de CH<sub>4</sub> corrigido para CNTP (L<sub>N</sub>) além da subtração do volume médio de CH<sub>4</sub> das amostras controle; STV<sub>i</sub> é a concentração inicial de STV da mistura adicionada ao reator (gSTV L<sup>-1</sup>); STV<sub>f</sub> é a concentração final de STV ao final do experimento (gSTV L<sup>-1</sup>); e 0,4 refere-se ao volume útil (L) do reator.

$$\text{Potencial metanogênico específico (L}_N\text{CH}_4\text{ gSTV}_{rem}^{-1}) = \frac{V \text{ CH}_4}{(STV_i - STV_f) \times 0,4} \quad \text{Eq.(1)}$$

ii) remoção de DQO (%): obtida com base na Equação 2, em que  $DQO_i$  é a concentração de DQO inicial fornecida apenas pelo substrato (gDQO);  $DQO_f$  é a quantidade de DQO final solúvel (gDQO); e 0,4 refere-se ao volume útil (L) do reator.

$$\text{Remoção de DQO(\%)} = \frac{(DQO_i - DQO_f)}{DQO_i} \times 0,4 \times 100 \quad \text{Eq.(2)}$$

iii) produção acumulada de  $CH_4$  ( $L_N$ ): O volume gerado de metano foi quantificado de duas a três vezes ao dia, por meio do deslocamento da solução de NaOH 50 g  $L^{-1}$  para o frasco de plástico coletor até a estabilização da produção de biogás. Os valores obtidos no monitoramento foram corrigidos para as Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP) e do volume total foram subtraídos o volume médio de  $CH_4$  gerado nos reatores controle.

#### 2.4. Análises estatísticas e modelagem cinética

Para avaliar o desempenho das composições de substratos estudadas na produção acumulada de metano, os dados foram submetidos à modelagem de Gompertz modificada (Equação 3) (ZWIETERING et al., 1990; XIE et al., 2016; ZHAO et al., 2016), sendo avaliados os principais efeitos dos fatores, suas interações sobre os parâmetros cinéticos da produção de metano, além da análise de variância (ANOVA). A modelagem matemática do processo de codigestão anaeróbia é importante para prever o impacto da proporção das misturas, taxas de carga e método de seleção dos substratos para minimizar consumo de energia e tempo, evitando falhas e instabilidade do processo.

$$P(t) = P \cdot \exp \left\{ -\exp \left[ \frac{Rm \cdot e}{P} \cdot (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad \text{Eq.(3)}$$

Em que:  $P(t)$  corresponde à produção acumulada de  $CH_4$  (mL),  $Rm$  à velocidade de produção de  $CH_4$  ( $mL \cdot h^{-1}$ ),  $e$  ao número de Euler (2,71828),  $P$  ao potencial de produção de  $CH_4$  (mL),  $\lambda$  (lambda) ao tempo de fase lag (h) e  $t$  ao tempo de incubação (h).

Os parâmetros  $P(t)$ ,  $Rm$  e  $\lambda$  foram estimados utilizando um programa computacional estatístico empregando o algoritmo de Newton-Gauss. A partir disto, foi possível identificar se as variáveis apresentavam efeito significativo para o intervalo de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ), a fim de identificar qual combinação apresentava o maior potencial de produção de metano no processo de codigestão, com maior velocidade e menor tempo de fase lag.

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Potencial metanogênico, remoção de matéria orgânica (DQO) e produção acumulada de metano

Na Tabela 5 é apresentada a matriz do planejamento, obtida pela aplicação do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com as respectivas variáveis respostas. A análise da influência dos fatores objetivou avaliar as melhores condições para o processo da codigestão anaeróbia do lixiviado de aterro industrial e glicerina residual bruta nas faixas investigadas.

Tabela 5 Matriz do planejamento (DCCR) com os fatores reais e os resultados obtidos para as variáveis respostas: potencial metanogênico, remoção de DQO e produção acumulada de CH<sub>4</sub>

Reator	Fatores (Valores Reais)		Variáveis Respostas		
	Glicerina (%)	Relação A/M	Potencial metanogênico (L <sub>N</sub> CH <sub>4</sub> gSTV <sub>rem</sub> <sup>-1</sup> )	Remoção de DQO (%)	Produção acumulada de CH <sub>4</sub> (L)
1	-1 (1,5)	-1 (0,5)	0,06	69,80	27,38
2	+1 (8,5)	-1 (0,5)	0,00	90,30	0,00
3	-1 (1,5)	+1 (1,5)	0,14	90,80	92,47
4	+1 (8,5)	+1 (1,5)	0,09	94,60	27,39
5	-1,414 (0)	0 (1,0)	0,03	86,80	0,71
6	+1,414 (10)	0 (1,0)	0,05	89,60	24,87
7	0 (5)	-1,414 (0,3)	0,55	82,00	38,89
8	0 (5)	+1,414 (1,7)	0,09	93,20	53,03
9	0 (5)	0 (1)	0,24	82,60	80,16
10	0 (5)	0 (1)	0,22	81,30	67,39
11	0 (5)	0 (1)	0,27	81,80	92,93

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5 foram gerados os modelos quadráticos (equações matemáticas) para as variáveis respostas, representadas pelas Equações de 4 a 6, com base nos fatores que apresentaram efeito significativo para o intervalo de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ). É importante destacar que nestas equações são considerados os dois fatores na sua forma real. Para algumas variáveis foram necessários ajustes, indicados pela análise de variância (ANOVA), em que  $x_1$  é o teor de glicerina (%) e  $x_2$  é a relação A / M.

$$\text{Potencial metanogênico (L}_N\text{CH}_4\text{ gSTV}_{\text{rem}}^{-1}) = 0,25 - 0,26(x_1)^2 - 0,12(x_2) \quad \text{Eq.(4)}$$

$$\text{Remoção de DQO(\%)} = 81,90 + 7,06 (x_1) + 5,53 (x_1)^2 + 10,28(x_2) + 4,93(x_2)^2 - 8,35(x_1)*(x_2) \quad \text{Eq.(5)}$$

$$\text{Produção acumulada de CH}_4 \text{ (mL)} = 65,82 - 54,70(x_1)^2 + 28,12(x_2) \quad \text{Eq.(6)}$$

Na Tabela 6 é apresentado o resumo da ANOVA acompanhado dos coeficientes de regressão.

Tabela 6 Resumo da Análise de variância (ANOVA) para as variáveis respostas ( $p < 0,05$ )

Variável resposta	Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F <sub>calculado</sub>	F <sub>tabelado</sub>	R <sup>2</sup>
Potencial metanogênico	Regressão	0,13	2	0,07	4,75	4,46	0,54
	Resíduos	0,11	8	0,01	-	-	-
	Total	0,24	10	-	-	-	-
Remoção de DQO	Regressão	441,32	5	88,26	6,45	5,05	0,87
	Resíduos	68,41	5	13,68	-	-	-
	Total	509,73	10	-	-	-	-
Produção acumulada de CH <sub>4</sub>	Regressão	6203,60	2	3101,80	4,78	4,46	0,54
	Resíduo	5189,34	8	648,67	-	-	-
	Total	11392,94	10	-	-	-	-

Considerando o intervalo de 95% de confiança ( $p < 0,05$ ), pode-se afirmar que os modelos quadráticos são válidos estatisticamente, pois o  $F_{\text{calculado}}$  é maior que o  $F_{\text{tabelado}}$  (Distribuição F de Fisher-Snedecor); assim correspondem aos dados experimentais tornando-os possíveis de serem utilizados. Em relação ao coeficiente de correlação ( $R^2$ ), nota-se que para as variáveis respostas há um valor adequado variável de 0,54 a 0,87.

Na Figura 2 são apresentadas as superfícies de resposta obtidas para o processo avaliado de codigestão anaeróbia. Para o potencial metanogênico (Figura 2a) foram obtidos valores superiores a  $0,30 \text{ L}_N\text{CH}_4 \text{ gSTV}_{\text{rem}}^{-1}$  nas combinações com teor de glicerina 5% e relação A/M inferior a 0,5. A adição da glicerina em faixas intermediárias utilizadas neste trabalho favoreceu maiores valores de potencial metanogênico, assim como ocorreu no estudo de Simm et al. (2017), em que obtiveram 11% a mais na produção de biogás com a adição de 6% de glicerina bruta ao esterco de gado leiteiro no processo de codigestão, quando comparada ao tratamento controle, e que a adição de glicerina bruta em níveis entre 3 e 8% melhorou a eficiência do processo.

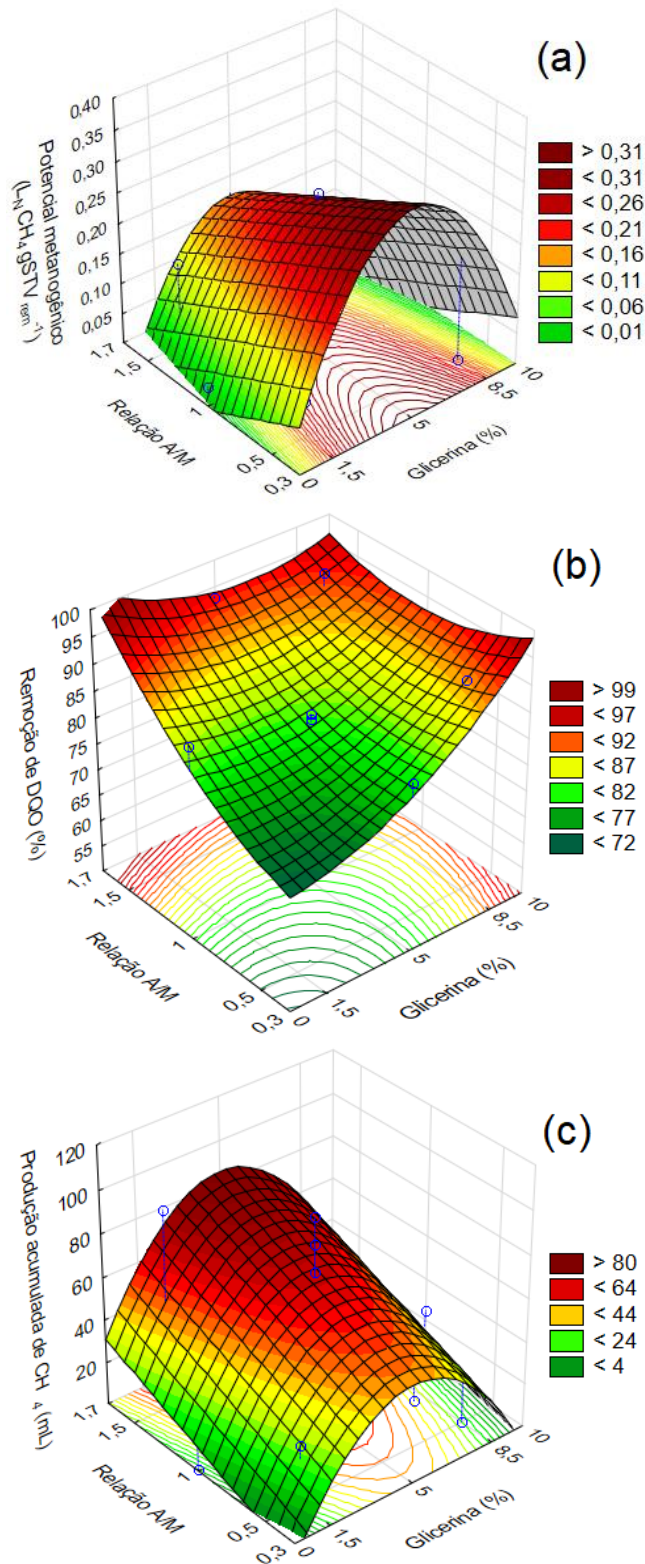


Figura 2 Superfícies de resposta para potencial metanogênico (a), remoção de DQO (b) e produção acumulada de  $CH_4$  (c), em função da relação A/M e teor de glicerina (%).

A eficiência de remoção da DQO, Figura 2b, aumentou à medida que houve adição de maior volume de glicerina na mistura com o lixiviado, combinado com maior relação A/M, resultando em valores próximos a 100%. Por outro lado, esta remoção de DQO diminuiu à medida que a concentração de lixiviado foi aumentada, indicando possível inibição quando o lixiviado foi digerido apenas com lodo.

A produção acumulada de  $\text{CH}_4$  (Figura 2c) atingiu os maiores valores quando adotado o teor de glicerina próximo de 5% e a relação A/M próxima a 1,7, que se refere ao valor máximo utilizado no planejamento. Altas relações A/M estão associadas a maior disponibilidade de matéria orgânica à microbiota, resultando em maior produção de gás metano. Assim, fica evidenciado na Figura 2c que a adição de glicerina inferior a 3% ou superior a 7% tende a reduzir a produção de  $\text{CH}_4$ .

Meneses-Reyes et al. (2017) obtiveram remoção de DQO de 91,02%, potencial metanogênico de  $0,131 \text{ LCH}_4 \text{ gSV}_{\text{adicionado}}^{-1}$ , sendo 15,8% maior em relação ao reator controle, com a codigestão tripla na proporção de 30% de matéria-prima de microalgas, 3% de glicerol e 67% de cama de frango, em frascos (250 mL de volume útil) incubados a  $37,7 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 90 dias.

Astals et al. (2011) conduziram ensaios de codigestão anaeróbia na fase mesófila ( $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ) de dejetos suínos com glicerina adotando relação A/M de 0,75 ( $\text{DQO}_{\text{substrato}}/\text{STV}_{\text{inóculo}}$ ), utilizando reatores com volume útil de 230 mL. Os autores verificaram que a mistura de 80% de dejetos suínos com 20% de glicerina, considerando o peso úmido produziu aproximadamente 125% mais metano comparado ao dejetos suínos digeridos sozinho, associado a remoção de 61,4% de DQO.

Como relatado, diferentes estudos mostram os benefícios da adição de glicerina durante a digestão anaeróbia com diferentes resíduos orgânicos, tais como resíduos agrícolas, esterco bovino, fração orgânica de resíduos sólidos municipais, lixiviados de aterros e dejetos suínos. Porém, é necessária uma estratégia de controle e equilíbrio de fatores, tais como temperatura, pH, agitação, alcalinidade, ácidos graxos e ausência de compostos tóxicos para melhorar a eficiência nos processos de codigestão anaeróbia. Assim, Astals et al. (2011) afirmam que é importante identificar o teor ótimo de glicerina que possa ser adicionado a outros substratos, a fim de evitar o risco de sobrecarga orgânica e acúmulo de ácidos graxos voláteis durante o processo, que possa causar inibição da atividade metanogênica.

### 3.2. Modelagem da produção de metano e otimização do processo

O efeito da adição de glicerina no lixiviado de aterro industrial também foi avaliado pelo cálculo dos parâmetros de desempenho da reação para as variáveis respostas: produção máxima de  $\text{CH}_4$  (P), velocidade específica máxima ( $R_m$ ), e tempo de duração da fase lag ou tempo de atraso, ( $\lambda$ ), utilizando o modelo de Gompertz modificado (ZWIETERING et al., 1990).

Na Figura 3 são apresentados os gráficos da estimativa de produção do metano pelo modelo de Gompertz modificado.

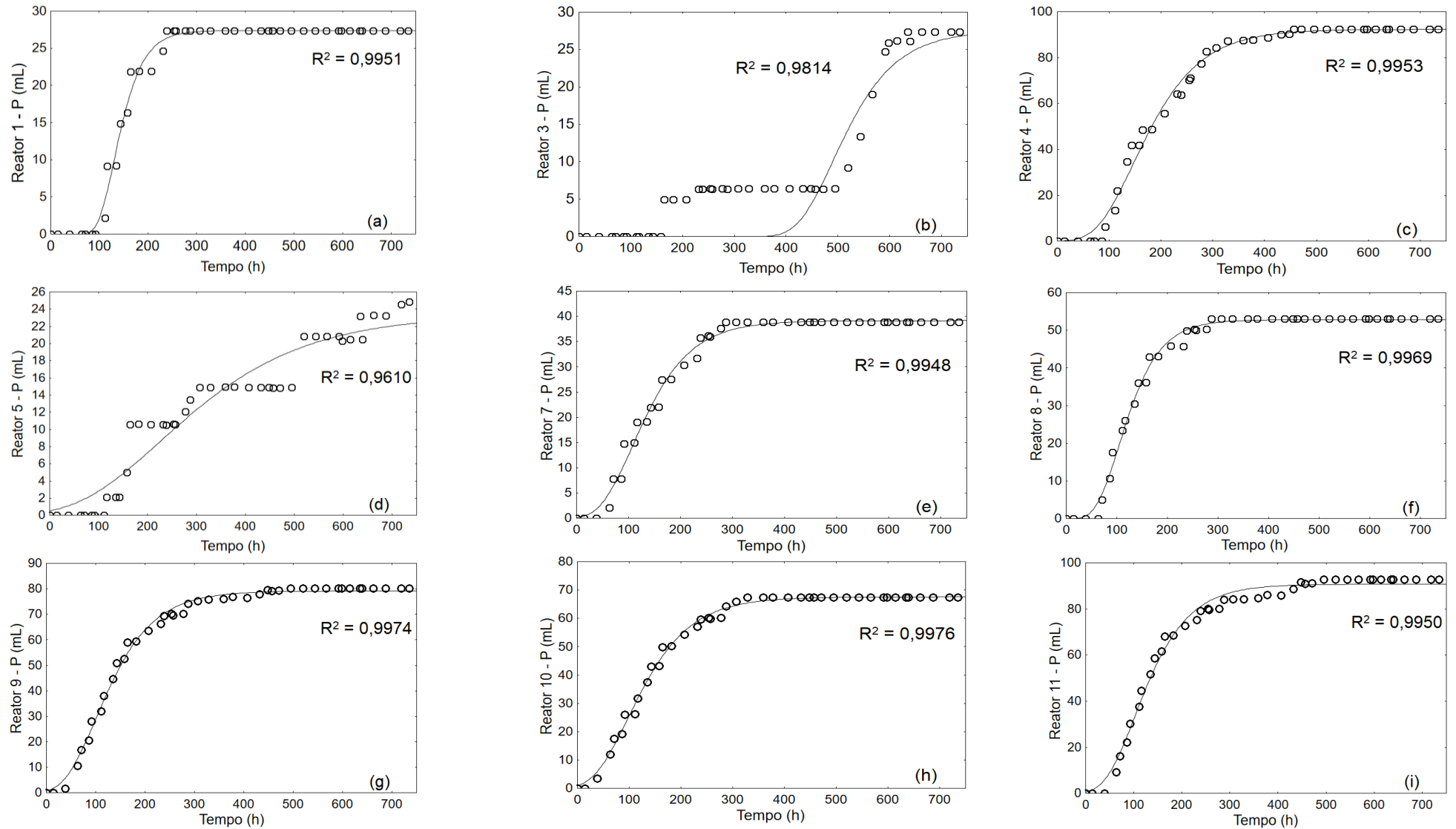


Figura 3 Estimativas para ajuste do modelo de Gompertz modificado, obtidas na produção do metano a partir da codigestão do lixiviado de aterro industrial e glicerina no reator: 1(a), 3(b), 4(c), 6(d), 7(e), 8(f), 9(g), 10(h) e 11(i).

Legenda: valores experimentais (o), curvas de montagem (—).



Na Figura 3 são apresentados os coeficientes de correção linear ( $R^2$ ) superiores a 0,96 em todos os modelos gerados, indicando alta correlação e bom ajuste estatístico. Assim, verificou-se que o ajuste do modelo para os volumes produzidos acumulados de metano, 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 ensaios. Para os reatores 2 e 5 não foi possível gerar os gráficos devido à produção do metano se igualar à produção nos reatores controle. Na Tabela 7 são apresentados os parâmetros cinéticos obtidos a partir do modelo citado, na matriz do planejamento, construída pela aplicação do DCCR.

Tabela 7 Matriz do planejamento (DCCR) com os fatores reais e os resultados dos parâmetros cinéticos obtidos a partir do modelo de Gompertz modificado

Reator	Fatores (Valores Reais)		Parâmetros cinéticos		
	Glicerina (%)	Relação A/M	Produção		
			máxima de CH <sub>4</sub> P (mL)	Rm (mL/h)	$\lambda$ (h)
1	-1 (1,5)	-1 (0,5)	26,009	0,322	99,00
2	+1 (8,5)	-1 (0,5)	0,000	0,000	n.d.
3	-1 (1,5)	+1 (1,5)	63,268	0,696	87,70
4	+1 (8,5)	+1 (1,5)	97,378	0,067	297,87
5	$-\alpha$ (0)	0 (1,0)	0,709	0,250	258,26
6	$+\alpha$ (10)	0 (1,0)	10,870	0,314	134,72
7	0 (5)	$-\alpha$ (0,3)	36,453	0,234	45,50
8	0 (5)	$+\alpha$ (1,7)	48,607	0,480	62,71
9	0 (5)	0 (1)	71,786	0,526	43,82
10	0 (5)	0 (1)	64,025	0,392	33,72
11	0 (5)	0 (1)	79,983	0,673	50,92

Legenda: n.d. - não determinado

A partir dos dados obtidos foi avaliada a análise de variância (ANOVA) para cada variável resposta (parâmetro cinético). Na Tabela 8 é apresentado o resumo da ANOVA para a produção máxima de CH<sub>4</sub>, pois somente este apresentou  $F_{\text{calculado}}$  maior que o  $F_{\text{tabelado}}$ , considerando a distribuição F de Fisher-Snedecor para o intervalo de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ). Para a velocidade específica máxima (Rm) ( $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}} = 0,35$  e  $R^2 = 0,64$ ) e tempo de duração da fase lag ( $\lambda$ ) ( $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}} = 0,24$  e  $R^2 = 0,55$ ) não houve efeitos significativos. Assim, foi gerado o modelo quadrático (equação matemática) apenas para a variável resposta produção máxima de CH<sub>4</sub> (Equação 7), em que  $x_1$  é o teor de glicerina (%) e  $x_2$  é a relação A/M.

Tabela 8 Resumo da Análise de variância (ANOVA) para a produção de metano

Parâmetro	Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F <sub>calculado</sub>	F <sub>tabelado</sub>	R <sup>2</sup>
Produção máxima de CH <sub>4</sub>	Regressão	7579,47	3	2526,49	5,21	4,35	0,70
	Resíduo	3397,66	7	485,38	-	-	-
	Total	10977,13	10	-	-	-	-

$$\text{Produção máxima de CH}_4 \text{ (mL)} = 63,39 - 49,56(x_1)^2 + 37,96(x_2) - 30,06(x_1).(x_2) \quad \text{Eq.(7)}$$

Na Figura 4 é apresentada a superfície de resposta gerada para produção máxima de CH<sub>4</sub> a partir da codigestão anaeróbia avaliada.

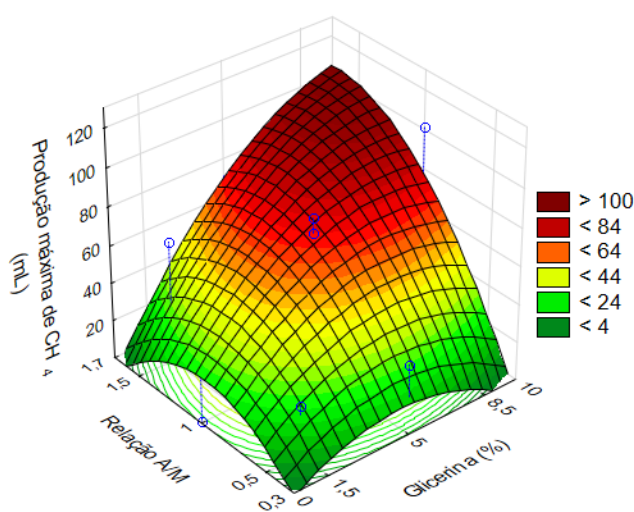


Figura 4 Superfície de resposta para a produção máxima de CH<sub>4</sub> em função da relação A/M e do teor de glicerina (%).

Observa-se na Figura 4 que a produção máxima de metano aumenta à medida que há maior quantidade fornecida de substrato no processo de codigestão, ou seja, maior relação A/M, e associado ao maior fornecimento de matéria orgânica biodegradável presente na glicerina, resultando em maior conversão em gás metano.

O modelo de Gompertz modificado também foi aplicado nos resultados da produção de metano para estimar os parâmetros da codigestão anaeróbia de resíduos de alimentos com lodo no estudo de Naran, Toor e Kim (2016), que tiveram como resultado aumento significativo no rendimento da produção de metano. De acordo com Meneses-Reyes et al. (2017), o modelo Gompertz modificado serviu para identificar a melhor combinação de codigestão tripla (microalgas, glicerol e cama de frango), obtendo velocidade específica máxima de 3,3 mLCH<sub>4</sub> gSTV<sub>adicionado</sub><sup>-1</sup> e tempo de fase lag ( $\lambda$ ) de 17,4 dias.

Neste estudo, foi realizada a avaliação dos perfis para valores previstos com base nas variáveis respostas com efeito significativo ( $p < 0,05$ ) para obter a combinação desejável do processo, ou seja, a mistura que otimiza as variáveis respostas: potencial metanogênico,

remoção de matéria orgânica (DQO), produção acumulada de metano e produção máxima de metano. Com isto, a partir do ensaio de desejabilidade (Figura 5) foi possível obter os valores ótimos da composição da mistura de 95,13% de lixiviado de aterro industrial e de 4,87% de glicerina residual buta (v/v), e relação A/M de 1,61.

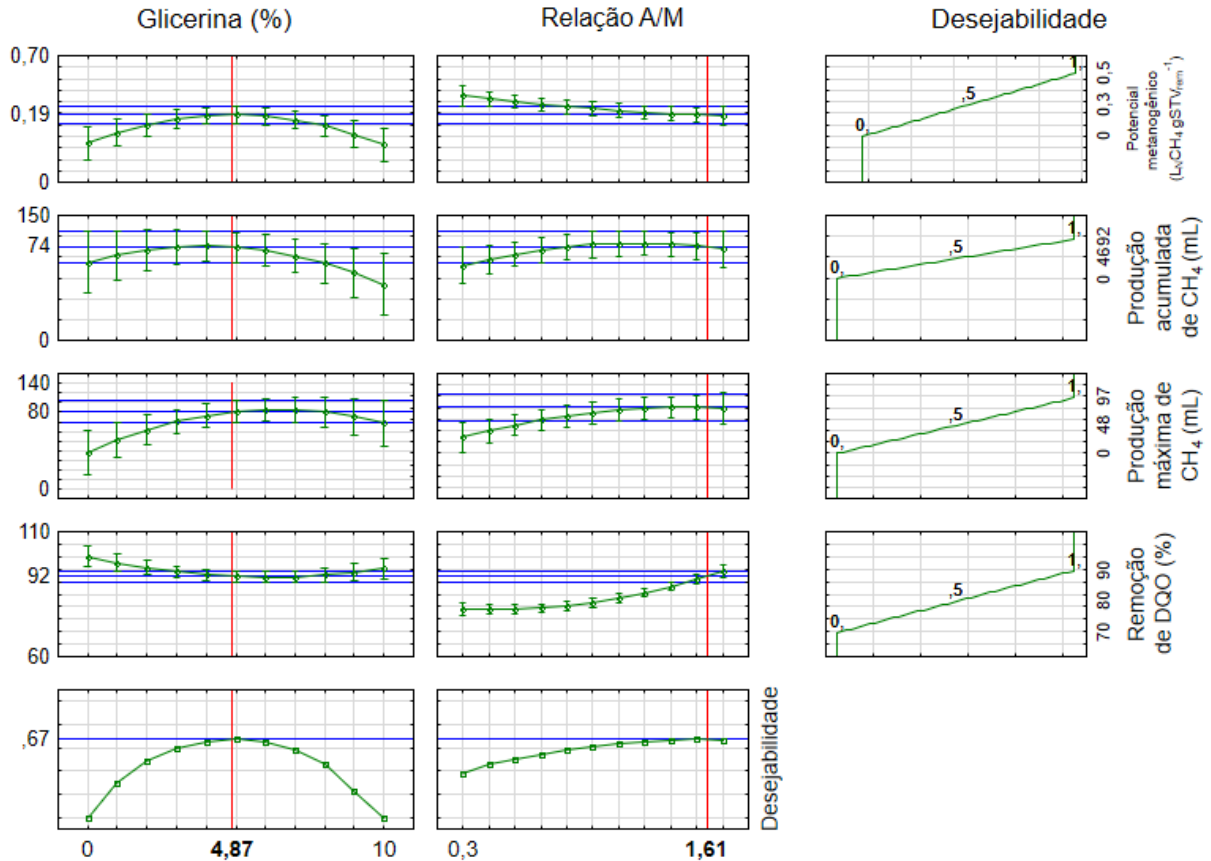


Figura 5 Gráficos de desejabilidade para os fatores teor de glicerina e relação A/M.

O valor ótimo determinado para a glicerina residual bruta, próxima a 5%, corrobora com resultados de diversos estudos que avaliaram este substrato como aditivo na biomassa visando à produção de biogás (CREMONEZ, 2015; MARTÍN et al., 2013; SIMM et al., 2017). Valores maiores de glicerina podem promover acidificação do meio pela grande disponibilidade de matéria orgânica lábil, provocando inibição da atividade metanogênica, conforme relatado por Astals et al. (2011) e Silvestre, Fernández e Bonmatí (2015).

A investigação das melhores condições ambientais e operacionais para realização do teste de biodegradabilidade anaeróbia realizado por Amaral et al. (2008) em lixiviado de aterro sanitário indicaram que a relação A/M equivalente a 0,45 foi a mais favorável para a realização do teste sem a necessidade de aclimação do inóculo. Neste estudo o ensaio de desejabilidade indicou a relação A/M de 1,61 para otimização do processo. Esta relação A/M maior quando comparada ao trabalho de Amaral et al. (2008) provavelmente está associada com um maior fornecimento de carbono de fácil biodegradabilidade, oriundo da glicerina residual bruta.

Nesta combinação de 4,87% de glicerina adicionado ao lixiviado adotando uma relação A/M de 1,61, pode-se observar na Figura 5 que o potencial metanogênico ficou próximo a  $0,19 \text{ L}_N\text{CH}_4 \text{ gSTV}_{\text{rem}}^{-1}$ , com produção acumulada de  $\text{CH}_4$  e produção máxima de  $\text{CH}_4$  estimada pelo modelo de Gompertz modificado em torno de 74 e 80 mL, respectivamente, e a eficiência média de remoção de matéria orgânica em termos de DQO de 92%. Desta forma, pode-se inferir que há perspectiva promissora para que este processo seja aplicado em fluxo contínuo a partir dos resultados estimados nos ensaios para o processo de codigestão anaeróbia, utilizando a mistura do lixiviado com glicerina residual bruta.

#### 4. Conclusões

A partir do ensaio de desejabilidade e análise estatística considerando as variáveis respostas e os parâmetros cinéticos do modelo de Gompertz modificado, a mistura de 4,87% da glicerina residual bruta com 95,13% do lixiviado de aterro industrial (v/v) e a relação A/M de 1,61 apresentou-se como a mais favorável para a realização do ensaio de codigestão anaeróbia.

Nas condições experimentais utilizadas e com base nos resultados obtidos foi possível concluir que a glicerina residual bruta gerada na produção de biodiesel mostrou-se como substrato viável para a codigestão anaeróbia com lixiviado de aterro industrial, com potencial de aproveitamento energético. Recomenda-se a realização de novos ensaios utilizando os substratos estudados, com aplicações em reatores de fluxo contínuo.

#### Agradecimentos

À Fundação Araucária, da Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior do Paraná (SETI) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes).

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Campo Mourão, e à Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Campus Cascavel.

#### Referências

ALVES, R. G. C. M.; BELLI FILHO, P.; PHILIPPI, L. S.; HENN, A.; MONTEIRO, L. W. S. **Digestores anaeróbios para tratamento de dejetos suínos – avaliação de partida para diferentes configurações de reatores.** In: 23<sup>o</sup> CONG. BRAS. ENG. SANITÁRIA E AMBIENTAL, Anais..., Campo Grande, 2005.

AMARAL, M. C. S.; FERREIRA, C. F. A.; LANGE, L. C.; AQUINO, S. F. de. Evaluate of the anaerobic biodegradability of landfill leachate. **Engenharia Sanitária e Ambiental.** v.13, p. 38-45, 2008.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION (APHA; AWWA; WEF) (2012). Standard methods for the examination of water e wastewater, 22st ed. Washington DC: APHA, AWWA, WE.

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L; FORESTI, E.; SANTOS, M. L. F.; MONTEGGIA, L. O. Metodologias para determinação da atividade metanogênicas específica (AME) em lodos anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, p. 192-201, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10004: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, Brasil, 2004.

ASTALS, S.; ARISO, M.; GALÍ, A.; MATA-ALVAREZ, J. Co-digestion of pig manure and glycerin: experimental and modelling study. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 1091-1096, 2011.

BILGILI, M. S., DEMIR, A.; OZKAYA B. Influence of leachate recirculation on aerobic and anaerobic decomposition of solid wastes. **Journal Hazardous Materials**, v. 143, p. 177-183, 2007.

CASTRILLÓN, L.; MARAÑÓN, E.; FERNÁNDEZ-NAVA, Y.; ORMAECHEA, P.; QUIROGA, G. Thermophilic co-digestion of cattle manure and food waste supplemented with crude glycerin in induced bed reactor (IBR). **Bioresource Technology**, v. 136, p. 73-77, 2013.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios**. v. 5. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. UFMG. Belo Horizonte, 2016.

CHRISTENSEN, T. H., KJELDSEN, P. Basic biochemical processes in landfills. in: CHRISTENSEN, T. H., STEGMANN, R., COSSU, R. (Eds.), Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact, Academic Press. London, p. 251-256, 1991.

DERELI, R. K.; ERSAHIN, M. E.; GOMEZ, C. Y.; OZTURK, I.; OZDEMIR, O. Co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste with primary sludge at a municipal wastewater treatment plant in Turkey. **Waste Management**, v. 28, p. 404-410, 2010.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 33, p. 356-365, 1961.

EL-GOHARY, F. A.; KAMEL, G. Characterization and biological treatment of pre-treated landfill leachate. **Ecological Engineering**, v. 94, p. 268-274, 2016.

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, p. 3043-3047, 2009.

GOTVAJN, A. Z.; TIŠLER, T.; ZAGORC-KONČAN, J. Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 1446-1456, 2009.

HAGOS, K.; ZONG, J.; LI, D.; LIU, C.; LU, X. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1485-1496, 2017.

HAZIMAH, A. H.; OOI, T. L.; SALMIAH, A. Recovery of glycerol and diglycerol from glycerol pitch. **Journal of Oil Palm Research**, v. 15, p 1-5, 2003.

KAWAI, M.; KISHI, M.; HAMERSLEY, M. R.; NAGAO, N.; HERMANA, J.; TODA, T.; Biodegradability and methane productivity during anaerobic co-digestion of refractory leachate. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 72, p. 46–51, 2012.

KRUPP, M.; SCHUBERT, J.; WIDMANN, R. Feasibility study for co-digestion of sewage sludge with OFMSW on two wastewater treatment plants in Germany. **Waste Management**, v. 25, p. 393-399, 2005.

LARSEN, A. C., GOMES, B. M., GOMES, S. D., ZENATTI, D. C., TORRES, D. G. B. Anaerobic co-digestion of crude glycerin and starch industry effluent. **Engenharia Agrícola**, v. 33, p. 341-352, 2013.

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 & Sustainable Energy Reviews**, v. 36; p. 412-427, 2014.

MENESES-REYES, J. C.; HERNÁNDEZ-EUGENIO, G.; HUBER, D. H.; BALAGURUSAMY, N.; ESPINOSA-SOLARES, T. Biochemical methane potential of oil-extracted microalgae and glycerol in co-digestion with chicken litter. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 373–379, 2017.

MONTUSIEWICZ, A.; LEBIOCKA, M. Co-digestion of intermediate landfill leachate and sewage sludge as a method of leachate utilization. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2563–2571, 2011.

MORAVIA, W. G.; AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C. Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system. **Waste Management**, v. 33, p. 89-100, 2013.

NARAN, E.; TOOR, U. A.; KIM, D. Effect of pretreatment and anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge on stabilization and methane production. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 113, p. 17-21, 2016.

OWEN, W. F.; STUCKEY, D. C. Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential and Anaerobic Toxicity. **Water Research**, v. 13, p. 485-492, 1979.

PELLERA, F.; GIDARAKOS, E. Anaerobic digestion of solid agroindustrial waste in semi-continuous mode: Evaluation of mono-digestion and co-digestion systems. **Waste Management**, v. 68, p. 103-119, 2017.

RAZAVIARANI, V.; BUCHANAN, I. D. Anaerobic co-digestion of biodiesel waste glycerin with municipal wastewater sludge: microbial community structure dynamics and reactor performance. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 8-17, 2015.

REN 21 (RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK FOR THE 21ST CENTURY), **Renewables 2015 global status report**. Disponível em: <[http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/REN12-GSR2015\\_Onlinebook\\_low1.pdf](http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/REN12-GSR2015_Onlinebook_low1.pdf)>. Acesso em: 10 fev. 2017.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, v. 58, p. 406-411, 1986.

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.

SIMM, S; ORRICO, A. C. A.; ORRICO JUNIOR, M. A. P.; SUNADA ,N. DA S.; SCHWINGEL, A. W.; COSTA, M. S. S. DE M. Crude glycerin in anaerobic co-digestion of dairy cattle manure increases methane production. **Scientia Agricola**, v. 74, p. 175-179, 2017.

USHIKOSHI, K.; KOBAYASHI, T.; UEMATSU, K.; TOJI, A.; KOJIMA, D.; MATSUMOTO, K., Leachate treatment by reverse osmosis system, **Desalination**, v. 150, p. 121-129, 2002.

VENKATARAMI, E. S.; AHLERT, R. C. Acclimated mixed microbial responses to organic species in industrial landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 10, p. 1-12, 1985.

WISZNIOWSKI, J.; GÓRSKA, S. J.; ROBERT, D.; WEBER, J. V. The effect of landfill leachate composition on organics and nitrogen removal in an activated sludge system with bentonite additive. **Journal Environmental Management**, v.85, p. 59- 68, 2007.

XIAOFENG, L.; SHUANGYAN, Z.; DELAI, Z.; JINGPING, Z.; LI, L. Anaerobic co-digestion of food waste and landfill leachate in single-phase batch reactors, **Waste Management**, v. 34, p. 2278-2284, 2014.

XIE, S.; HAI, F. I.; ZHAN, X.; GUO, W.; NGO, H.H.; PRICE, W.E.; NGHIEM, L. D. Anaerobic co-digestion: a critical review of mathematical modelling for performance optimization. **Bioresource Technology**, v. 222, p. 498-512, 2016.

ZAYEN, A.; SCHORIES, G.; SAYADI, S. Incorporation of an anaerobic digestion step in a multistage treatment system for sanitary landfill leachate. **Waste Management**, v. 53, p. 32-39, 2016.

ZHAO, C.; YAN, H.; LIU, Y.; HUANG, Y.; ZHANG, R.; CHEN, C.; LIU, G. Bio-energy conversion performance, biodegradability, and kinetic analysis of different fruit residues during discontinuous anaerobic digestion. **Waste Management**, v. 52, p. 295-30, 2016.

ZWIETERING, M. H., JONGENBURGER, I., ROMBOUTS, F. M., VAN'S RIET, K. Modeling of the bacterial growth curve. **Applied Environmental Microbiology**, v. 56, p. 1875-1881, 1990.

## 5.2 ARTIGO 2 – CODIGESTÃO DE LIXIVIADO DE ATERRO INDUSTRIAL E GLICERINA EM BIORREATOR ANAERÓBIO CONTÍNUO DE LEITO FIXO ORDENADO: EFEITOS DA CARGA ORGÂNICA E DA ALCALINIDADE SUPLEMENTADA

### Resumo

Neste estudo foi avaliado o desempenho de um biorreator anaeróbico de leito fixo ordenado de fluxo ascendente contínuo (Continuous Anaerobic Bioreactor with a Fixed-Structure Bed – ABFSB) na codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro industrial e glicerina em condição mesofílica (30 °C). O desempenho do processo foi avaliado em três etapas: 1ª) adaptação da biomassa; 2ª) aumento gradual da carga orgânica volumétrica (COV); e 3ª) redução da suplementação da alcalinidade. Após a primeira etapa com duração de 48 dias, os resultados mostraram-se favoráveis à aplicação do biorreator na codigestão anaeróbia contendo 95% de lixiviado de aterro industrial com 5% de glicerina (v/v), pois o sistema apresentou-se em condições estáveis de pH, alcalinidade, ácidos voláteis totais, remoção de matéria orgânica, em termos de DQO e concentração de sólidos no efluente, porém sendo necessária suplementação da alcalinidade, com o uso do bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>). Na segunda etapa (49º ao 439º dia), foram aplicadas condições crescentes de COV (2; 3,5; 7,1 e 11,6 gDQO L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>), com eficiência de remoção total de DQO (ER<sub>DQO</sub>) superior a 80%. Nesta fase, quando adotada a COV de 7,1 gDQO L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, o processo atingiu os valores máximos de vazão de metano (MFR) (7,61 L<sub>N</sub>CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup>), de rendimento de CH<sub>4</sub> (MY) (0,302 L<sub>N</sub>CH<sub>4</sub> gDQO<sub>rem</sub><sup>-1</sup>) e da produção volumétrica de CH<sub>4</sub> (VMFR) (2,79 L<sub>N</sub>CH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>), com ER<sub>DQO</sub> e eficiência de remoção de DQO solúvel (ER<sub>DQOs</sub>) acima de 90%. Assim, esta condição foi adotada na terceira fase (440º ao 471º dia). Com base nos dados de ER<sub>DQO</sub>, ER<sub>DQOs</sub>, MFR, MY e VMFR foram gerados gráficos Boxplot que, em conjunto com os resultados obtidos de pH, alcalinidade e ácidos voláteis totais, serviram para definir a concentração mínima necessária da suplementação de alcalinidade de 0,28 gNaHCO<sub>3</sub> gDQO<sub>afluente</sub><sup>-1</sup>, demonstrando que esta suplementação foi fator importante na estabilidade do biorreator. Por fim, fica evidenciado que o sistema é promissor na codigestão de lixiviado de aterro industrial e glicerina e que os resultados podem servir de subsídio para que aterros industriais adotem esta forma de codigestão, com aproveitamento energético do biogás.

**Palavras-chave:** Carga orgânica volumétrica, produção volumétrica de metano, remoção de matéria orgânica, rendimento de metano, suplementação de alcalinidade.

### 1. Introdução

Lixiviados de aterros sanitários ou industriais contêm quantidades consideráveis de matéria orgânica biodegradável e refratária, metais pesados, sais inorgânicos e outros xenobióticos, que acarretam em elevados níveis de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e nitrogênio amoniacal (RENOU et al., 2008; ZHANG et al., 2013). Por isso, o tratamento destas águas residuárias, resultantes da degradação biológica da fração orgânica presente nos rejeitos que entra em contato com a água da chuva percolada é desafiador.

Pouco tem sido reportado na literatura sobre tratamentos para lixiviados de aterros industriais. Zayen, Schories e Sayadi (2016) testaram tratamentos combinados de precipitação química, microfiltração e osmose reversa para lixiviado e recomendaram a



inclusão de uma etapa inicial de digestão anaeróbia como forma de melhorar a eficiência, reduzir custos e ter possível aproveitamento energético.

Alguns autores têm reportado estudos positivos sobre a codigestão anaeróbia, ou seja, a digestão simultânea de dois ou mais substratos orgânicos, de lixiviado com substratos diversos, incluindo lodo de fossa séptica em reatores de mistura completa (CSTR) (LIN; BIAN; CHOU, 1999) e em reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (tipo UASB) (LIN; CHANG; CHANG, 2000), lodo de esgoto na fase mesófila em digestores semicontínuos (HOMBACH et al., 2003), lodo de esgoto em reator anaeróbio (MONTUSIEWICZ; LEBIOCKA, 2011), água residuária sintética (substrato lábil) em reator tipo UASB (KAWAI et al., 2012; KAWAI et al., 2016), resíduos de alimentos (XIAOFENG et al., 2014), fração orgânica de resíduos sólidos municipais (ABDELHAY et al., 2016; GUVEN et al., 2018), resíduos da produção de vinho e suco de frutas (LEIVA et al., 2014), resíduos vegetais (Green Waste, GW) e água residuária sintética em biorreator anaeróbio de membrana submersa (BOHDZIEWICZ; NECZAJ; KWARCIK, 2008).

No tratamento anaeróbio de lixiviado de aterro industrial, a glicerina residual bruta gerada durante a fabricação de biodiesel foi avaliada como substrato para a codigestão em ensaios prévios em batelada no artigo 1 desta Tese. Na produção de biodiesel são gerados 10% de glicerina residual bruta (peso), em média, da quantidade produzida de biodiesel (CHI et al., 2007). Com uma produção mundial crescente, em virtude das exigências legais pela utilização de energia a partir de fontes renováveis, estima-se que a produção mundial de biodiesel foi de 29,7 bilhões de litros (26.144.000 t) em 2014, com perspectiva de dobrar esta produção entre 2035 e 2040 (REN 21, 2014). Consequentemente, Yazdani e Gonzalez (2007) alertam que o excesso da oferta da glicerina residual acarretará na redução do preço para comercialização. Diante deste cenário, geram-se necessidades de adotar novas alternativas para o aproveitamento deste subproduto industrial.

A glicerina residual bruta contém diferentes componentes (álcoois, água, sais inorgânicos, ácidos graxos livres, triglicerídeos não reagidos e ésteres metílicos), exigindo purificação antes de ser utilizada como matéria-prima para indústria de alimentos, cosmética ou farmacêutica (RODRÍGUEZ-ABALDE et al., 2017), o que pode torna o processo economicamente inviável para a maioria das plantas de biodiesel, sendo a sua valorização energética pela digestão anaeróbia uma opção atrativa (FOUNTOULAKIS; MANIOS, 2009).

De acordo com o trabalho prévio anterior<sup>7</sup> a mistura do lixiviado de aterro industrial e glicerina se mostra de interesse, visto que cada resíduo pode suprir satisfatoriamente as deficiências do outro na codigestão anaeróbia, devido às suas características peculiares. O lixiviado atua como solvente da glicerina, devido ao seu elevado teor de água e proporciona maior estabilidade ao reator, em função do fornecimento de alcalinidade ao processo de digestão. Além disso, o lixiviado fornece macro e micro nutrientes que são essenciais ao crescimento bacteriano. Mata-Alvarez et al. (2014) afirmaram que a glicerina fornece matéria

orgânica de fácil degradação, que é um dos principais aspectos que dificulta a digestão anaeróbia do lixiviado como substrato único. Assim, pesquisas têm buscado usos viáveis para a glicerina, como a valorização deste resíduo como cossustrato em processos de digestão anaeróbia.

Hagos et al. (2017) citaram que a produção de  $\text{CH}_4$  pode aumentar em 125% na codigestão de glicerina e dejetos suíno quando comparada à digestão somente do resíduo animal. Razaviarani e Buchanan (2015) avaliaram que a adição de 1,35% de resíduos de biodiesel contendo glicerina em lodo de esgoto sanitário resultou em aumento da produção de biogás, do rendimento de  $\text{CH}_4$  e das remoções de SSV e de DQO. Fountoulakis e Manios (2009) verificaram aumento na produção de  $\text{CH}_4$  de 0,479 para 1,21  $\text{L d}^{-1}$  ao adicionarem 1% de glicerol em uma mistura de efluentes de abatedouro e de processamento de oliva. Destaca-se que a utilização de glicerina como cossustrato em processos anaeróbios deve ser controlada, devido ao risco de acidificação do meio pelo acúmulo de ácidos graxos voláteis, que pode inibir a atividade das arqueias metanogênicas.

Poucos artigos estudaram a codigestão anaeróbia da glicerina em regime de alimentação contínua (RAZAVIARANI; BUCHANAN, 2015) e em nenhum deles foi investigada a influência da carga orgânica volumétrica (COV) na codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro industrial e glicerina em reator de fase única e seu efeito sobre a produção de  $\text{CH}_4$ . A busca pela condição ideal é importante para otimizar o processo, adotando reator com volume adequado e, assim, reduzir custos do tratamento e aumentar a eficiência energética.

O tratamento adotando a digestão ou codigestão anaeróbia pode oferecer vantagens como recuperação de bioenergia, redução da poluição ambiental e produção de fertilizantes orgânicos a partir de resíduos digeridos (XIE et al., 2016). Por outro lado, segundo Sudibyo (2017), este processo pode apresentar dificuldades pelo crescimento lento das arqueias metanogênicas, de modo que sejam necessários grandes volumes de digestores anaeróbios, além da ocorrência de arraste frequente da biomassa quando adotadas maiores vazões, sendo necessárias soluções para estabilizar e maximizar o crescimento da microbiota. Assim, métodos de imobilização de células microbianas foram estudados em vários tipos de suporte (FUSS et al., 2017; GOMES et al., 2015; SUVAJITTANONT; CHAI PRASERT, 2003; YANG et al., 2004; ZAYEN; SCHORIES; SAYADI, 2016).

O presente estudo foi desenvolvido com base nessas premissas e nas informações da literatura sobre a aplicação do biorreator anaeróbio de leito fixo ordenado contínuo, ou Continuous Anaerobic Bioreactor with a Fixed-Structure Bed (ABFSB), no tratamento de águas residuárias. Foram relatados resultados promissores na remoção de matéria orgânica de efluentes líquidos de composição complexa (MOCKAITIS et al., 2014). Neste contexto, este trabalho avaliou o desempenho de um biorreator anaeróbio de leito fixo ordenado

(ABFSB) em fluxo ascendente e contínuo, na codigestão anaeróbia do lixiviado de aterro industrial e glicerina. Para tanto foram avaliadas a influência da variação da carga orgânica volumétrica (COV) e a suplementação de alcalinidade na eficiência e na estabilidade do processo.

## **2. Material e Métodos**

### **2.1. Amostragem e caracterização: lixiviado, glicerina e inóculo**

O lixiviado utilizado nesta pesquisa foi originado a partir da decomposição de resíduos classificados como não perigosos e não inertes (classe II-A), conforme NBR 10004/2004 (ABNT, 2004) de um Aterro Industrial no estado do Paraná, Brasil. As amostras que não eram utilizadas de imediato foram acondicionadas em recipientes de polietileno de alta densidade (PEAD) e congeladas (-10 °C) para posterior utilização na alimentação do biorreator.

A glicerina resultante do processo de transesterificação do óleo vegetal de soja e gordura animal foi obtida de uma indústria de biodiesel localizada no estado do Paraná, Brasil. As amostras ficaram acondicionadas em recipientes de PEAD e mantidas em temperatura ambiente.

Durante a pesquisa foram necessárias duas coletas em períodos diferentes, tanto do lixiviado quanto da glicerina. Após as coletas, os substratos foram caracterizados com base nos parâmetros físico-químicos: pH, demanda química de oxigênio total (DQO), alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AV). Além destes o lixiviado foi caracterizado quanto ao nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio amoniacal e fósforo total (P). Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros, métodos e referências utilizados para caracterizar os substratos.

Lodo anaeróbio floculento de um reator anaeróbio de uma Estação de Tratamento de Esgotos Sanitários (ETE) foi utilizado na inoculação do ABFSB. O inóculo foi caracterizado em função dos sólidos totais (ST), fixos (STF) e voláteis (STV), sólidos suspensos (SS), fixos (SSF) e voláteis (SSV), de acordo com as metodologias reportadas em APHA (2012).

Na Tabela 2 é apresentado o período de início da utilização de cada substrato e as características físico-químicas. Na Tabela 3 são apresentados os teores de sólidos do lodo utilizado.

Tabela 1 Parâmetros utilizados, seus respectivos métodos de análises, protocolo e referências

Parâmetros	Método de Análise	Protocolo	Referência
pH	Potenciométrico	4500_H <sup>+</sup>	APHA, 2012
Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Titulométrico	-	Ripley et al. (1986)
Ácidos voláteis totais (mgHAc L <sup>-1</sup> )	Titulométrico	-	Dilallo e Albertson (1961)
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	Espectrofotométrico	5220_D	APHA, 2012
Sólidos totais (mg L <sup>-1</sup> )	Gravimétrico	2540_E	APHA, 2012
Sólidos fixos (mg L <sup>-1</sup> )	Gravimétrico	2540_E	APHA, 2012
Sólidos voláteis (mg L <sup>-1</sup> )	Gravimétrico	2540_D	APHA, 2012
Sólidos suspensos (mg L <sup>-1</sup> )	Gravimétrico	2540_G	APHA, 2012
Nitrogênio amoniacal (mg L <sup>-1</sup> )	Titulométrico	4500_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	APHA, 2012
Fósforo total (mg L <sup>-1</sup> )	Espectrofotométrico	4500_PB	APHA, 2012
NTK (mg L <sup>-1</sup> )	Digestão, destilação e titulometria	4500-N <sub>org</sub> -B	APHA, 2012

Tabela 2 Período de início da utilização e características físico-químicas do lixiviado e glicerina

Substrato	Início (d)	pH	DQO (gO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	AT (mgCaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	AV (mgHAc L <sup>-1</sup> )	NTK (mg L <sup>-1</sup> )	NA (mg L <sup>-1</sup> )	P (mg L <sup>-1</sup> )
Lixiviado	1 <sup>o</sup>	8,3	4,24	4.160	270	769	673	18,5
Lixiviado	380 <sup>o</sup>	8,4	1,49	4.500	90	706	626	3,5
Glicerina	1 <sup>o</sup>	6,4	1.039	4.500	7200	n.d.	n.d.	n.d.
Glicerina	342 <sup>o</sup>	6,5	1.028	4.660	6672	n.d.	n.d.	n.d.

Legenda: n.d. - não detectado

Tabela 3 Concentrações de sólidos presentes no lodo

Parâmetros	Lodo Anaeróbio
ST (g L <sup>-1</sup> )	43,52
STF (g L <sup>-1</sup> )	15,63
STV (g L <sup>-1</sup> )	27,89
SS (g L <sup>-1</sup> )	39,25
SSF (g L <sup>-1</sup> )	13,09
SSV (g L <sup>-1</sup> )	26,16

## 2.2. Biorreator anaeróbio de leito fixo ordenado

Na Figura 1 é apresentado um desenho esquemático do aparato experimental composto de um biorreator anaeróbio em escala de bancada de leito fixo ordenado e fluxo ascendente. O biorreator é dividido em três compartimentos: câmara de entrada de afluente, leito e câmara de saída do efluente. O biorreator foi fabricado de tubo cilíndrico de plexiglass, de diâmetro interno de 90 mm, altura total de 900 mm, altura útil de 750 mm,

headspace de 30 mm e volume útil de 4,402 L, de acordo com estrutura baseada em Mockaitis et al. (2014). Para alimentação do biorreator foi utilizada bomba dosadora peristáltica Provitec®, modelo DM 5000.

Na parte superior do biorreator, o biogás era drenado para um frasco de Mariotte (2,5 L) contendo solução de hidróxido de sódio (NaOH) 50 g L<sup>-1</sup>. Assim, a solução alcalina era deslocada pelo metano, pois o CO<sub>2</sub> produzido era efetivamente absorvido pela solução (GUWY, 2004), e seu volume medido diretamente em uma proveta graduada (1 L). O volume gerado de metano foi corrigido para as Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP) com temperatura de 273,15 K (0 °C) e pressão de 1 atm (760 mmHg).

O biorreator foi preenchido com 17 aparas de espuma de poliuretano (PU) com 1 cm de aresta e 700 mm de comprimento, de densidade aparente de 23 kg m<sup>-3</sup>, tamanho de poro de 543 ±154 μm e com área superficial média de 43,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, perfazendo 31 g de suporte no biorreator (Figura 1). O leito ordenado foi composto por aparas dispostas em dois octógonos circunscritos concêntricos e uma aparas central fixadas em telas circulares perfuradas e encaixadas nas partes superior e inferior do reator.

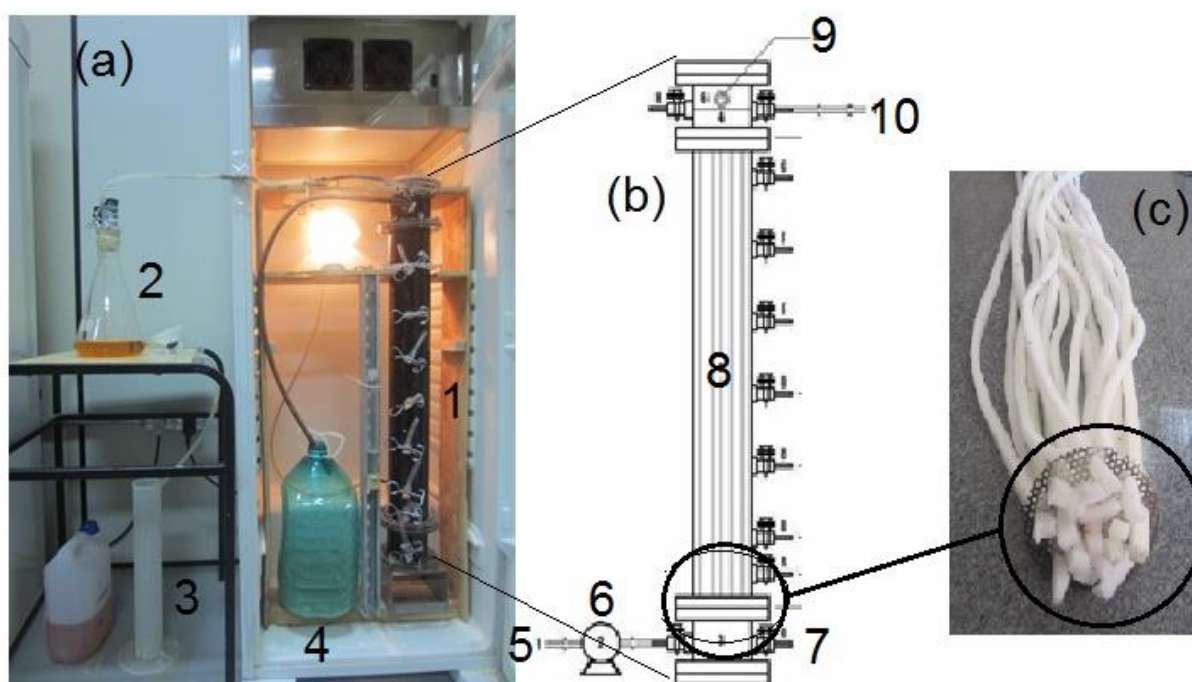


Figura 1 Desenho esquemático do aparato experimental utilizado na codigestão de lixiviado de aterro industrial e glicerina: (a) foto do biorreator instalado na câmara de incubação, (b) estrutura do biorreator e (c) detalhes das tiras de espuma de PU usadas como material suporte no biorreator.

Legenda: 1 - Biorreator em funcionamento e alimentado com os substratos, 2 - Frasco Mariotte, 3 - Proveta graduada, 4 - Frasco coletor de efluente, 5 - Entrada do afluente, 6 - bomba peristáltica, 7 - Zona de mistura, 8 - Leito fixo e ordenado (meio suporte), 9 - Ponto de saída do biogás, 10 - Saída do efluente.

Fonte: (b) Adaptado de Mockaitis (2014)

A operação do biorreator foi dividida em três etapas, sendo: 1) início de operação do reator e adaptação da biomassa; 2) alimentação em fluxo contínuo com aumento de COV; e 3) redução no fornecimento de agente alcalino em COV fixa, definida com base nos resultados mais satisfatórios da etapa anterior.

### 2.3. Início de operação do biorreator e adaptação da biomassa

Na primeira etapa foram inoculados 3 L de lodo anaeróbio (78,48 g de SSV) e 1 L de substrato, correspondente à mistura de 5% de glicerina com 95% de lixiviado de aterro industrial (v/v), que foi adotada neste trabalho por terem sido observados resultados favoráveis em testes preliminares de codigestão em reatores em batelada. A inoculação da biomassa consistiu na maceração de grânulos do lodo e posterior imersão das aparas de PU no lodo por duas horas à temperatura de  $25 \pm 1$  °C. Após esta etapa, o meio suporte com a biomassa aderida foi inserido na estrutura do biorreator. O biorreator foi instalado e operado dentro de uma incubadora B.O.D. Marconi MA 415 em condições mesofílicas ( $30 \pm 1$  °C) durante 471 dias.

A DQO do substrato bruto era de  $52,6 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$ , porém foi realizada diluição com água potável proveniente de poço tubular para alcançar a concentração desejada de DQO inicial da mistura de  $1,36 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$ . Inicialmente optou-se por adotar a carga biológica em aproximadamente  $0,065 \text{ kgDQO}$  de substrato por kg de SSV por dia de lodo, valor dentro da faixa de  $0,05$  a  $0,5 \text{ kgDQO kgSSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$  recomendada por Chernicharo (2016) para partida em reatores anaeróbios.

O biorreator ficou em repouso por 48 horas, após ser preenchido por biomassa e substrato, para possibilitar melhor adaptação gradual do lodo a temperatura controlada de  $30$  °C e fixação nas aparas de PU. Após este período foi dada partida na alimentação do biorreator em fluxo contínuo adotando-se COV de  $1,15 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , TDH de  $28,36 \text{ h}$  e as condições do afluente apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 Parâmetros do afluente no início de operação do processo de codigestão

Parâmetro (unidade)		Parâmetro (unidade)	
DQO ( $\text{gO}_2 \text{ L}^{-1}$ )	1,36	ST ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1170
AP ( $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ )	120,0	STF ( $\text{mg L}^{-1}$ )	452
AI ( $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ )	80,0	STV ( $\text{mg L}^{-1}$ )	718
AT ( $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ )	200,0	SST( $\text{mg L}^{-1}$ )	468
AV ( $\text{mgHAc L}^{-1}$ )	110,0	SSF ( $\text{mg L}^{-1}$ )	124
pH	7,8	SSV ( $\text{mg L}^{-1}$ )	344

No início e ao longo da operação foi necessário adicionar bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) no afluente, conforme detalhado ao longo do texto, devido a indícios de acidificação no sistema e da inibição da atividade metanogênica.

#### 2.4. Aumento gradual de carga orgânica volumétrica, monitoramento do biorreator e comportamento da produção de biomassa

Na Tabela 5 são apresentadas as COVs médias adotadas na segunda etapa considerando quatro fases estabelecidas. Na segunda etapa o tempo de detenção hidráulica (TDH) médio variou entre 30,15 e 35,22 h.

Tabela 5 Período adotado em função da COV média na segunda etapa

Fases	1	2	3	4
COV ( $\text{gDQO L}^{-1} \text{d}^{-1}$ )	2,0	3,5	7,1	11,6
Período	49 - 128º dia	129 - 261º dia	262 - 400º dia	401 - 435º dia

O monitoramento do biorreator foi conduzido com determinação dos parâmetros físicos e químicos: pH, DQO total ( $\text{DQO}_T$ ), DQO solúvel ( $\text{DQO}_S$ ), série de sólidos de acordo com metodologias reportadas na APHA (2012), alcalinidade parcial (AP) resultante do bicarbonato, alcalinidade intermediária (AI) resultante dos ácidos voláteis totais (AV) dissociados foram determinados de acordo com Ripley et al. (1986) e concentração de AV com base em Dilallo e Albertson (1961). Antes das análises de  $\text{DQO}_S$ , as amostras foram filtradas com membranas de 0,45  $\mu\text{m}$ .

As variáveis respostas usadas para avaliar o desempenho do biorreator em diferentes condições incluíram eficiências de remoções de  $\text{DQO}_T$  e  $\text{DQO}_S$  ( $\text{ER}_{\text{DQO}}$  e  $\text{ER}_{\text{DQO}_S}$ , em%), relações de AI/AP e de AV/AT, sólidos voláteis (SV) e sólidos suspensos voláteis (SSV).

A vazão de metano (Methane Flow Rate, MFR, em  $\text{L}_N\text{CH}_4 \text{d}^{-1}$ ), o rendimento de metano (Methane Yield, MY, em  $\text{L}_N\text{CH}_4 \text{gDQO}_{\text{rem}}^{-1}$ ) e a produção volumétrica de metano (Volumetric Methane Production Rate, VMPR, em  $\text{L}_N\text{CH}_4 \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$ ) foram calculados com base nas Equações 1, 2 e 3.

$$\text{MFR}(\text{L}_N\text{CH}_4 \text{d}^{-1}) = \frac{V \text{CH}_4}{t} \quad \text{Eq.(1)}$$

Em que:

$V \text{CH}_4$  - volume acumulado de metano no tempo  $t$  ( $\text{L}_N$ );

$t$  - tempo (d).

$$MY(L_N\text{CH}_4 \text{ gDQO}_{rem}^{-1}) = \frac{MFR}{(DQO_{afluente} - DQO_{efluente}) \times Q_{afluente}} \quad \text{Eq.(2)}$$

Em que:

MFR - vazão de metano ( $L_N\text{CH}_4 \text{ d}^{-1}$ );

$DQO_{afluente}$  - DQO do afluente ( $\text{gO}_2 \text{ L}^{-1}$ );

$DQO_{efluente}$  - DQO do efluente ( $\text{gO}_2 \text{ L}^{-1}$ );

$Q_{afluente}$  - vazão do afluente ( $\text{L d}^{-1}$ ).

$$VMPR(L_N\text{CH}_4 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}) = \frac{MFR}{Q_{afluente} \times t} \quad \text{Eq.(3)}$$

Em que:

MFR - vazão de metano ( $L_N\text{CH}_4 \text{ d}^{-1}$ );

$Q_{afluente}$  - vazão do afluente ( $\text{L d}^{-1}$ );

t - tempo (d).

No final da segunda etapa também foram realizadas análises da biomassa aderida ao meio suporte e da biomassa em suspensão para determinação do coeficiente de produção de biomassa ( $Y_{X/S}$ , em  $\text{mgSSV mgDQO}_{rem}^{-1}$ ), porcentagem de biomassa retida no reator e carga orgânica volumétrica específica ( $COV_e$ , em  $\text{mgDQO mgSSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ), conforme proposto por Anzola-Rojas et al. (2015).

## 2.5. Redução gradual de suplementação da alcalinidade

Na Tabela 6 são apresentados os cinco períodos e as respectivas concentrações de adição de bicarbonato de sódio na terceira etapa, considerando cinco fases estabelecidas.

Tabela 6 Período adotado em função da adição do bicarbonato de sódio na terceira etapa

Fases	1	2	3	4	5
Alcalinidade adicionada	0,56	0,42	0,28	0,14	Sem adição
( $\text{gNaHCO}_3 \text{ gDQO}^{-1}$ )					
Período	440-447° dia	448-453° dia	454-460° dia	461-468° dia	469-471° dia

O monitoramento do biorreator na terceira etapa foi conduzido de modo similar ao realizado na segunda etapa, assim como a definição das variáveis respostas usadas para avaliar o desempenho do biorreator.



### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Primeira etapa: Início de operação do reator e adaptação da biomassa

Na Figura 2 são apresentados os resultados dos ensaios referentes aos primeiros dias de operação do biorreator.

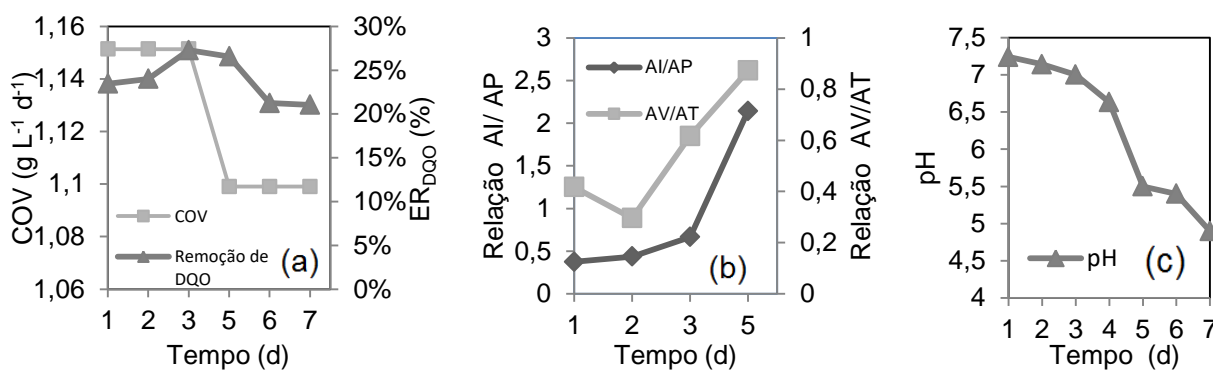


Figura 2 Perfis temporais dos primeiros dias de monitoramento: (a) COV (g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>) e ER<sub>DQO</sub> (%), (b) relação AI/AP e relação AV/AT e (c) pH.

Notam-se indícios de acidificação no biorreator entre o 5º e 6º dia de operação, fato confirmado pela relação AI/AP de 2,14, relação AV/AT de 0,87, pH inferior a 5,75 (5º dia) e de 4,9 no 7º dia. Segundo Ward et al. (2008), para otimização do processo de digestão anaeróbia deve-se atender à faixa ideal de pH de 6,8 a 7,2, relação AI/AP inferior a 0,3 (CHERNICHARO, 2016) e relação AV/AT de 0,1 a 0,3 (RIPLEY et al., 1986).

A partir destes resultados preliminares, foram adotadas estratégias para aumentar a alcalinidade na digestão anaeróbia e reverter a condição de acidificação e inibição do processo. O reator foi mantido em repouso sem alimentação por 7 dias, retirada parte do substrato e do lodo sobrenadantes e nova inoculação com adição de 1 L de lodo anaeróbio *in natura* e 0,5 L de substrato (95% de lixiviado e 5% de glicerina) com DQO de 0,68 g L<sup>-1</sup>. O reator foi mantido em repouso por 36 h, para facilitar a adesão da comunidade microbiana ao meio suporte, e após este período foi operado com TDH de 40,23 h, COV de 0,41 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> do 20º ao 23º dia e DQO de 0,68 gDQO L<sup>-1</sup>. Com esta mudança na concentração do afluente e redução da vazão esperava-se reverter a condição de acidificação do reator, mas mesmo com a adoção destas estratégias, o pH manteve-se inferior a 5, e não houve remoção de DQO no período.

O pH é um dos principais parâmetros que regulam o processo anaeróbio (LAY; LI; NOIKE, 1997; WARD et al., 2008). O pH inferior a 5,5 pode alterar a via dominante da metanogênese, resultando no retardamento na fase de produção de metano a partir do acetato (HAO et al., 2012). Desta forma, optou-se a partir do 23º dia, por adicionar bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) na relação de 3,55 gNaHCO<sub>3</sub> gDQO<sub>afluente</sub><sup>-1</sup> para promover a

recuperação do reator. Desta forma houve mudanças nos parâmetros do afluente, conforme apresentados na Tabela 7, adotando TDH de 42,45h e COV de  $0,96 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . Appels et al. (2008) indicaram que deve ser mantida relação molar mínima de  $1,4 \text{ NaHCO}_3 \text{ AV}^{-1}$  para um processo de digestão estável, atuando como solução tampão suficiente.

Tabela 7 Parâmetros do afluente a partir do 23º dia com adição de bicarbonato de sódio

Parâmetro (unidade)		Parâmetro (unidade)	
DQO ( $\text{gO}_2 \text{ L}^{-1}$ )	1,69	AP ( $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ )	2.500
pH	8,00	AI ( $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ )	300
AV ( $\text{mgHAc L}^{-1}$ )	40	AT ( $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ )	2.800

Depois de adotada a estratégia de adicionar alcalinidade a partir do bicarbonato foi observada recuperação do reator entre o 35º e o 44º dia de operação (Figura 3).

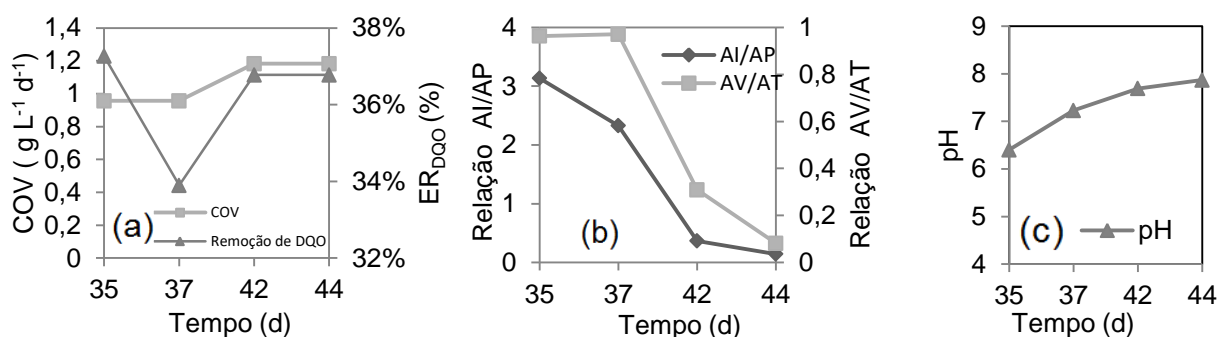


Figura 3 Perfis temporais após adição de  $\text{NaHCO}_3$ : (a) COV ( $\text{g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ) e  $ER_{DQO}$  (%), (b) relações AI/AP e AV/AT e (c) pH.

Após a estabilização do biorreator em termos de pH e alcalinidade, remoção de DQO, concentração de sólidos no efluente, foi realizado monitoramento contínuo dos parâmetros de controle e aumento da carga orgânica volumétrica do substrato para identificar a carga máxima suportada no reator considerando as condições pré-estabelecidas (substrato, biomassa e meio suporte) com suplementação de  $\text{NaHCO}_3$ .

### 3.2. Segunda etapa: aumento gradual de carga orgânica volumétrica

Na segunda etapa, que teve início a partir do 49º dia da operação do biorreator, quando observou-se a sua estabilização, foi adotada a estratégia de aumentar gradualmente a COV no processo de codigestão de lixiviado de aterro industrial e glicerina. Fuess et al. (2017) observaram operação estável após o 40º dia da partida de um reator anaeróbio de leito estruturado (ASTBR) metanogênico no tratamento da vinhaça de cana-de-açúcar.

Os resultados referentes ao monitoramento do pH, suplementação de alcalinidade, AV, relação AV/AT,  $ER_{DQO}$ ,  $ER_{DQOs}$ , AP, AT e relação AI/AP entre o 49º e o 435º dia de operação são apresentados na Figura 4 e na Tabela 8.

Tabela 8 Desempenho do biorreator em termos de pH, remoção de DQO, Relações AV/AT e AI/AP na segunda etapa

COV (gDQO L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )		2	3,5	7,1	11,6
Variável resposta	(unidade)				
pH efluente	(-)	8,02±0,28	8,67±0,20	8,01±0,55	7,97±0,41
		(26)	(36)	(40)	(14)
		<b>8,70</b>	<b>9,02</b>	<b>8,76</b>	<b>8,62</b>
ER <sub>DQO</sub>	(%)	45,46±14,61	83,81±9,22	87,61±6,76	93,33±0,80
		(26)	(35)	(33)	(13)
		<b>73,14</b>	<b>93,34</b>	<b>96,37</b>	<b>93,63</b>
ER <sub>DQOs</sub>	(%)	52,11±16,73	90,49±8,06	88,53±6,96	93,63±0,05
		(26)	(35)	(33)	(13)
		<b>88,50</b>	<b>97,54</b>	<b>97,74</b>	<b>93,72</b>
Relação AV/AT	(-)	0,11±0,04	0,12±0,09	0,28±0,26	0,34±0,22
		(26)	(35)	(33)	(13)
		<b>0,20</b>	<b>0,49</b>	<b>1,20</b>	<b>0,93</b>
Relação AI/AP	(-)	0,30±0,20	0,06±0,04	0,68±1,16	0,42±0,34
		(26)	(35)	(33)	(13)
		<b>1,11</b>	<b>0,19</b>	<b>5,00</b>	<b>1,35</b>

Notas: Valores: média±desvio padrão, entre parênteses correspondem ao número de amostragens, em **negrito** correspondem aos valores máximos observados para cada COV.

Os resultados obtidos indicaram que cada aumento da COV aplicada acarretou em ligeira desestabilização do biorreator, resultando na redução do pH efluente e aumento na acumulação de ácidos, comportamento também relatado por Fuess et al. (2017), que adotaram aumento da COVs de 15, 20 e 25 gDQO L<sup>-1</sup> na digestão anaeróbia termofílica da vinhaça de cana-de-açúcar na fase metanogênica de um reator de leito fixo estruturado (ASTBR).

Com relação ao pH do efluente foram observados valores superiores a 8,0 até o 266º dia e em alguns casos iguais a 9,0 (161º e 203º dia), sendo necessário reduzir gradualmente a adição do NaHCO<sub>3</sub>. Angelidaki e Sanders (2004) relatam que ocorre uma subestimação do potencial de produção de metano pela inibição da atividade metanogênica em pH superior a 8,3.

Após o 256º dia de operação foi fornecida relação de 0,46 a 0,14 gNaHCO<sub>3</sub> gDQO<sub>afluente</sub><sup>-1</sup>, pois o monitoramento indicava pH do afluente de 8,15, AV de 300 mgHAc L<sup>-1</sup>, relação AV/AT de 0,1, ER<sub>DQO</sub> de 85,14% e ER<sub>DQOs</sub> de 95,71%, e relação AI/AP de 0,33, no efluente do biorreator (Figuras 4a, 4b, 4c e 4d). Porém, no 275º dia foi novamente verificado início de acidificação com pH de 6,36 e relações AV/AT e AI/AP de 0,48 e 2,56, respectivamente, e redução das ER<sub>DQO</sub> e ER<sub>DQOs</sub> para 80%. Foi feita adição de 1,13 gNaHCO<sub>3</sub> gDQO<sub>afluente</sub><sup>-1</sup>, que se mostrou suficiente para recuperação do sistema. Nos dias seguintes foram realizadas novas reduções do fornecimento do agente alcalino para 0,75 gNaHCO<sub>3</sub> gDQO<sub>afluente</sub><sup>-1</sup> a partir do 283º dia e para 0,56 gNaHCO<sub>3</sub> gDQO<sub>afluente</sub><sup>-1</sup> a partir do 308º dia.

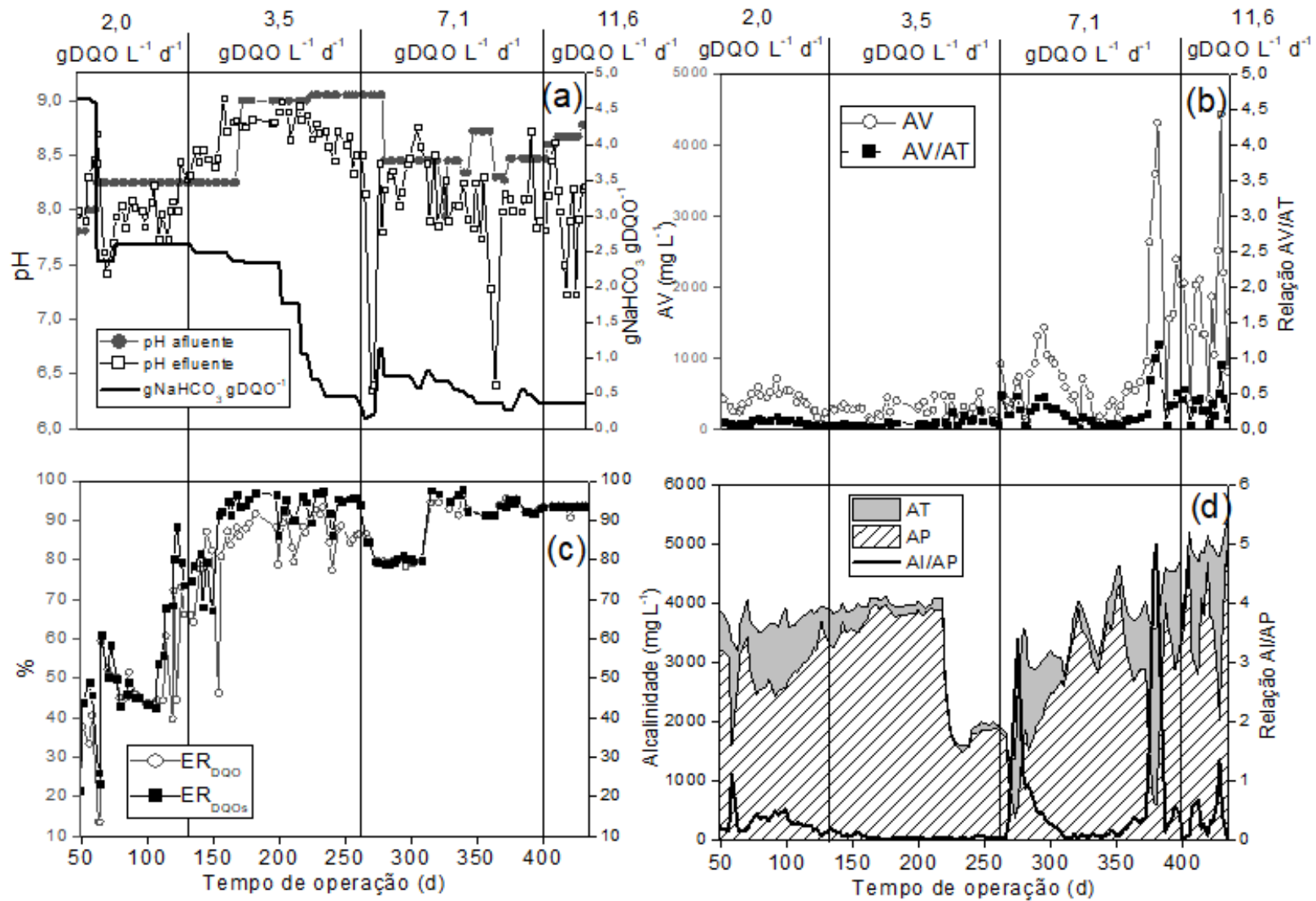


Figura 4 Perfis temporais: (a) pH afluente e efluente e concentração de NaHCO<sub>3</sub> adicionado; (b) AV e relação AV/AT; (c) remoções de DQO<sub>T</sub> e DQO<sub>S</sub>; e (d) AP, AT e relação AI/AP.

Entre o 363<sup>o</sup> e o 387<sup>o</sup> dia, com a redução da adição do agente alcalino de 0,45 para 0,27 gNaHCO<sub>3</sub> gDQO<sub>afluente</sub><sup>-1</sup> (Figura 4a) foi observada redução do pH para 6,4, aumentos abruptos das relações AV/AT e AI/AP para 1 e 5, respectivamente, e da concentração de AV para 4320 mgHAc L<sup>-1</sup> (Figuras 4b e 4d). A partir do 387<sup>o</sup> dia optou-se por manter a adição acima de 0,35 gNaHCO<sub>3</sub> gDQO<sub>afluente</sub><sup>-1</sup> até o final desta etapa. Nas Figuras 4a, 4b e 4d é observada a instabilidade do biorreator nos parâmetros monitorados com o aumento da COV para 11,6 gDQO L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> a partir do 400<sup>o</sup> dia.

Na Figura 4c é apresentada variação mais acentuada de 13,6 a 87,1% da ER<sub>DQO</sub> até o 154<sup>o</sup> dia de operação, provavelmente devido à adaptação da biomassa ao substrato e ao aumento da COV. Após o 161<sup>o</sup> dia, a eficiência de remoção de DQO resultou superior a 80%, atingindo valores máximos de 96,4% (ER<sub>DQO</sub>) e 97,7% (ER<sub>DQOs</sub>) no 339<sup>o</sup> dia, com DQO<sub>afluente</sub> de 11,09 g L<sup>-1</sup> e COV de 7,1 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>. Neste dia estava sendo adicionado 0,54 gNaHCO<sub>3</sub> gDQO<sub>afluente</sub><sup>-1</sup> e o efluente apresentava pH de 8,04 e relações AV/AT e AI/AP de 0,04 e 0,1, respectivamente.

Os valores apresentados são superiores aos obtidos por Zayen, Schories e Sayadi (2016), que notaram maior eficiência de remoção de DQO (~75%) na digestão anaeróbia de lixiviado de aterro sanitário (DQO solúvel de 15 g L<sup>-1</sup>) em um biorreator anaeróbio de leito fixo (TDH de 4,5 d e COV de 3,3 gDQO L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>). Bohdziewicz, Neczaj e Kwarciak (2008) obtiveram eficiência de 90% de remoção de DQO na codigestão anaeróbia de 20% de lixiviado de aterro sanitário (v/v) na mistura com águas residuárias sintéticas em um biorreator anaeróbio com membranas submersas (COV de 2,5 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> e TDH de 2 d).

Durante o monitoramento da segunda etapa, também foram realizadas medições de volume de CH<sub>4</sub> em dias aleatórios, conforme o sistema apresentava estabilidade nos parâmetros avaliados anteriormente. Na Figura 5 e na Tabela 9 são apresentados os resultados da produção de metano (MFR), rendimento de metano (MY), considerando o volume gerado em função da DQO removida (g) e da produção volumétrica de metano (VMPR) entre o 232<sup>o</sup> e o 432<sup>o</sup> dia de operação.

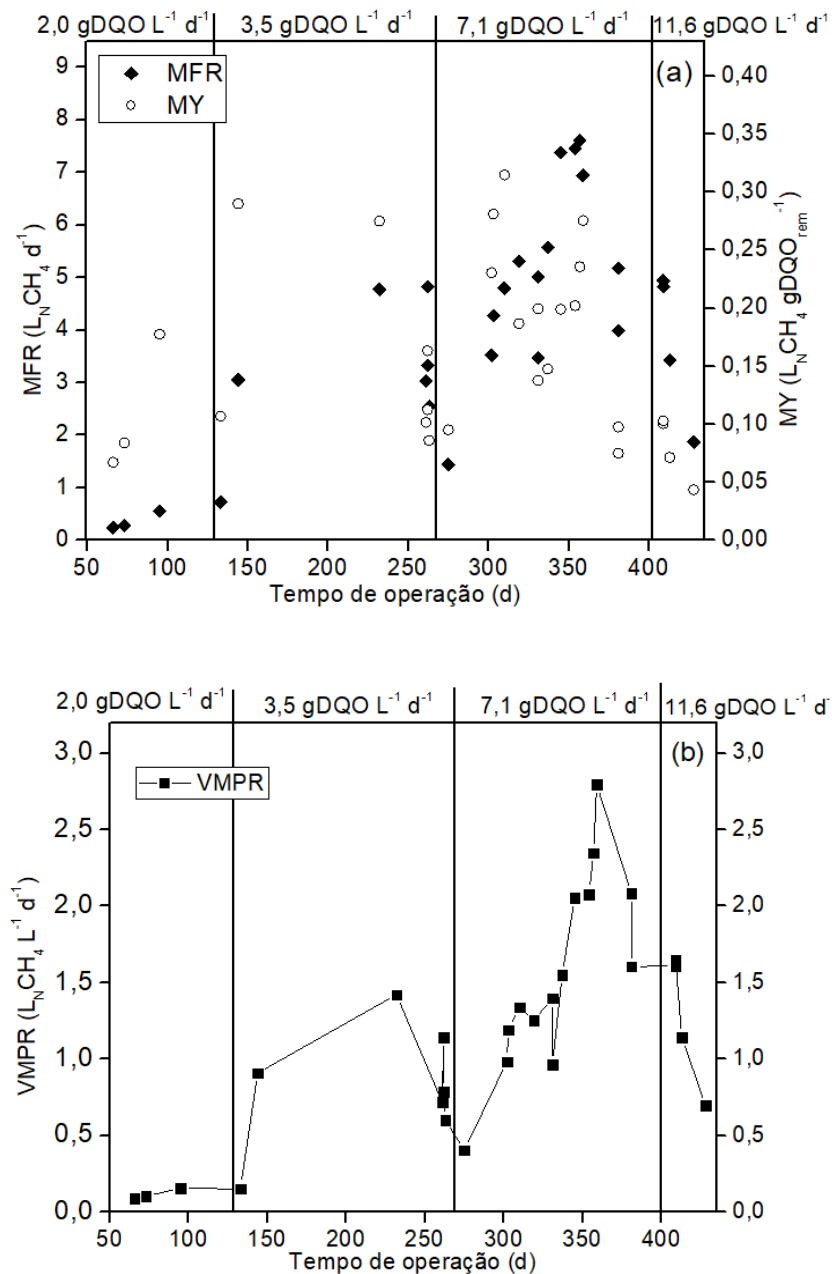


Figura 5 Perfis temporais de: (a) vazão de metano (MFR) e rendimento de CH<sub>4</sub> (MY), e (b) produção volumétrica de metano (VMPR).

Com relação à produção de metano, os resultados apresentados nas Figuras 5a e 5b corroboram o comportamento discutido anteriormente para a estabilidade operacional e remoção de matéria orgânica. No período do 345<sup>o</sup> ao 359<sup>o</sup> dia, observam-se MFR próximos a 7,0 L<sub>N</sub>CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup>, com MY máximo de 0,302 L<sub>N</sub>CH<sub>4</sub> gDQO<sub>rem</sub><sup>-1</sup> no 354<sup>o</sup> dia (COV 7,1 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>) (Figura 5a). O MY máximo está na faixa de 0,29-0,34 L<sub>N</sub>CH<sub>4</sub> gDQO<sub>rem</sub><sup>-1</sup> relatada por Kennedy e Lentz (2000), que trataram lixiviado de aterro municipal em um reator tipo UASB e próximo a 0,31 L<sub>N</sub>CH<sub>4</sub> gDQO<sub>rem</sub><sup>-1</sup> alcançado por Chang (1989), que utilizou um biorreator híbrido (sistema de fluxo ascendente contínuo combinando com leito de lodo e um filtro) no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

Tabela 9 Desempenho do biorreator em termos de MFR, MY e VMPR na segunda etapa

COV (gDQO L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )		2	3,5	7,1	11,6
Variável resposta	(unidade)				
MFR	(L <sub>N</sub> CH <sub>4</sub> d <sup>-1</sup> )	0,362±0,17 (3) <b>0,56</b>	3,292±1,50 (6) <b>4,83</b>	4,967±1,84 (15) <b>7,61</b>	3,767±1,44 (4) <b>4,94</b>
MY	(L <sub>N</sub> CH <sub>4</sub> gDQO <sub>rem</sub> <sup>-1</sup> )	0,110±0,06 (3) <b>0,178</b>	0,180±0,09 (6) <b>0,299</b>	0,184±0,076 (15) <b>0,302</b>	0,08±0,03 (4) <b>0,103</b>
VMPR	(L <sub>N</sub> CH <sub>4</sub> L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	0,116±0,35 (3) <b>0,15</b>	0,855±0,43 (6) <b>1,42</b>	1,51±0,66 (15) <b>2,79</b>	1,274±0,45 (4) <b>1,65</b>

Notas: Valores: média±desvio padrão, entre parênteses correspondem ao número de amostragens, em **negrito** correspondem aos valores máximos observados para cada COV.

A codigestão anaeróbia do lixiviado de aterro industrial com glicerina verificada neste trabalho de modo geral apresentou melhores resultados quando comparados aos trabalhos reportados por Castillo, Vergara e Moreno (2007), Imen et al. (2009) e Kheradmand, Karimi-Jashni e Sataj (2010).

Castillo, Vergara e Moreno (2007), que utilizaram UASB no tratamento de lixiviado, atingiram remoção máxima de DQO de 62% (TDH de 54 h e DQO<sub>afluente</sub> de 3,27 gO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) com MY de 0,19 L<sub>N</sub>CH<sub>4</sub> gDQO<sub>rem</sub><sup>-1</sup> e VMPR de 0,64 L<sub>N</sub>CH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>. Já Kheradmand, Karimi-Jashni e Sataj (2010), que utilizaram um sistema combinado de digestores anaeróbios e lodo ativado no tratamento de lixiviado de aterro municipal, obtiveram rendimento de 0,02 a 0,07 L<sub>N</sub>CH<sub>4</sub> gDQO<sub>rem</sub><sup>-1</sup>. Imen et al. (2009) utilizaram lixiviado de aterro sanitário (DQO de 15 g L<sup>-1</sup>) variando dois tipos de inóculos (lodo anaeróbio da lagoa do aterro sanitário e lodo anaeróbio da estação de tratamento de indústria de azeite) e alcançaram remoções de DQO de 48 a 61% e MY de 0,1 a 0,12 L<sub>N</sub>CH<sub>4</sub> gDQO<sub>rem</sub><sup>-1</sup>.

No 359º dia foi observado o máximo valor de VMPR de 2,79 L<sub>N</sub>CH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, valor superior a 1,5 L<sub>N</sub>CH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> relatado por Nedwell e Reynolds (1996), que compararam a digestão metanogênica com sulfato de lixiviados de aterro sanitário, em digestores anaeróbios de fluxo ascendente onde a biomassa foi retida como biofilmes em meio suporte com COV máxima de 4 gDQO L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> e por Zayen, Schories e Sayadi (2016), que, na digestão anaeróbia de lixiviado de aterro sanitário sem adição de cossustrato e com TDH de 4,5 d, alcançaram 1,0 LCH<sub>4</sub> L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> e concluíram que reatores anaeróbios de leito fixo neste processo apresentaram desempenho satisfatório.

No período (345º ao 359º dia) quando o processo atingiu os valores máximos de MFR, MY e VMPR (Figura 5a e 6b), pode-se constatar que a COV média era de 7,1 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, com DQO afluente de 10,6 gO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, ER<sub>DQO</sub> e ER<sub>DQOs</sub> acima de 90% (Figura 4c) e TDH de 35,8 h. O pH variou de 7,7 a 8,3, com adição de 0,34 a 0,56 gNaHCO<sub>3</sub> gDQO<sub>afluente</sub><sup>-1</sup>, variação de AV de 0,1 a 0,53 gHAc L<sup>-1</sup>, relação AV/AT de 0,04 a 0,18, AI/AP inferior a 0,22, e relação STV/ST de 0,22 a 0,35 no efluente.

Com base nos resultados da segunda etapa, foram adotados, para a terceira etapa, valores médios de DQO afluente, COV e TDH quando se obteve os valores máximos de MFR, MY e VMPR no período do 345º ao 359º dia. Na terceira etapa, o objetivo principal foi verificar o limite de dependência de uma fonte externa de alcalinidade no processo de codigestão avaliado por meio da redução gradativa do  $\text{NaHCO}_3$  adicionado ao afluente.

### 3.2.1 Análise de produção de biomassa no biorreator na segunda etapa

Na Figura 6 são apresentados os perfis temporais das concentrações de ST, STV, SS e SSV no efluente do biorreator.

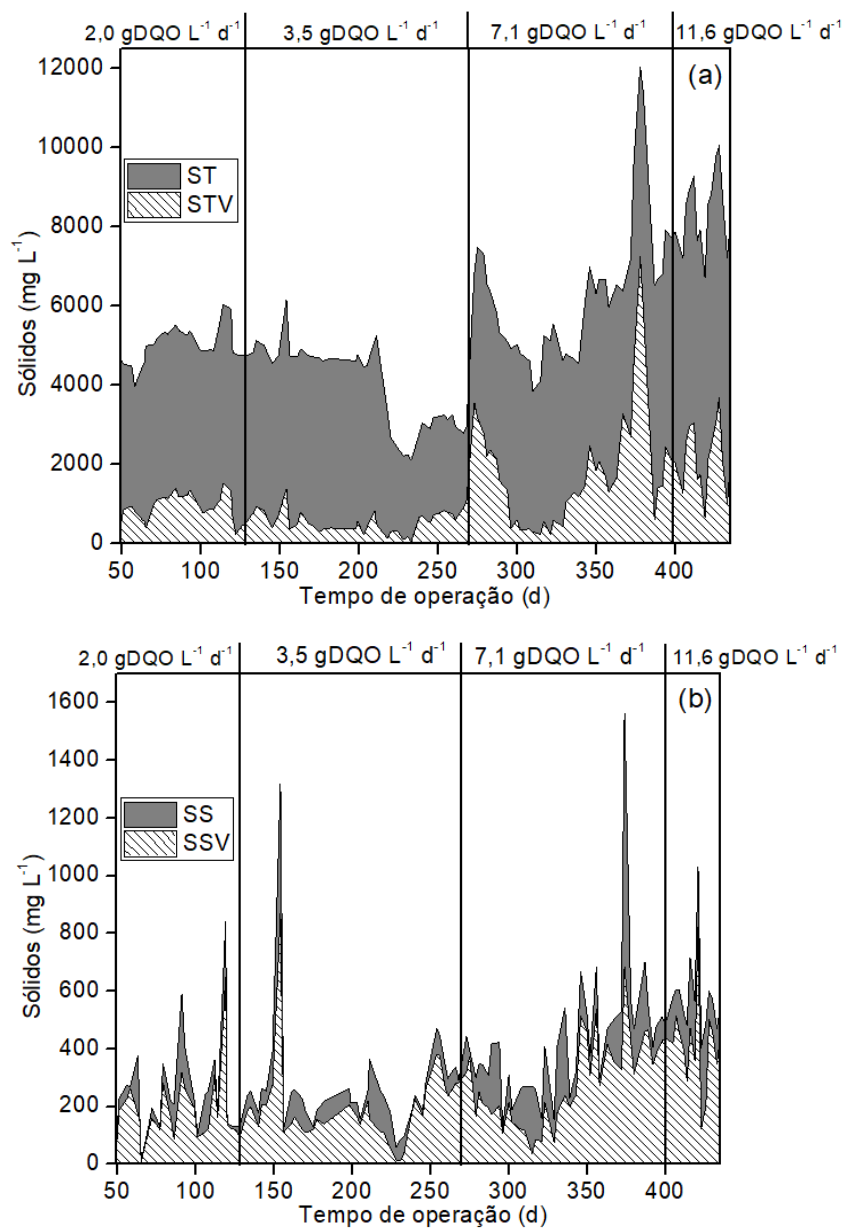


Figura 6 Perfis temporais da concentração dos: (a) sólidos totais e voláteis no efluente, e (b) sólidos suspensos e suspensos voláteis no efluente.



Na Figura 6a verifica-se que quando adotadas COV de 2 ou 3,5 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> a fração de STV/ST resultou inferior a 26%, indicando boa degradação dos sólidos voláteis do afluente e retenção da biomassa. Porém, entre o 266º e o 294º dia e entre o 363º e o 380º dia de operação a concentração de STV resultou em 60% dos ST para COV média de 7,1 gDQO L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> e com redução no fornecimento de NaHCO<sub>3</sub>. Nestes períodos o pH resultou inferior a 6,5, a concentração de AV e as relações AV/AT e AI/AP (Figuras 4a, 4b e 4d) superiores àquelas recomendadas por Chernicharo (2016) e Ripley et al. (1986).

A concentração média de SSV (Figura 6b) no efluente do biorreator resultou menor que 400 mg L<sup>-1</sup>, ou seja, valor inferior ao reportado por Fuess et al. (2017), que em um ASTBR obteve valores médios de 1544 mg L<sup>-1</sup> de SSV, valor superior ao alcançado neste trabalho para esta etapa (248 mg L<sup>-1</sup>), obviamente fato decorrente das características diferentes dos afluentes, mas que também pode estar associado à eficiência de retenção de biomassa no sistema.

De acordo com Chernicharo (2016), a diferença entre a DQO fornecida e a DQO convertida em CH<sub>4</sub> deve ser igual à quantidade de biomassa produzida no reator. Na Figura 6b é possível observar que as concentrações de SSV no efluente para cada condição de operação apresentaram comportamentos instáveis; este parâmetro está diretamente relacionado com a perda de biomassa. Lettinga, Hulshof Pol e Zeeman (1996) afirmam que, em experimentos conduzidos por longos períodos, a produção de biomassa inclui também o decaimento, uma vez que deste resulta a formação de CH<sub>4</sub>.

Neste trabalho, a fração de biomassa retida no biorreator no final da operação foi de 28,95%, com o coeficiente de produção de biomassa ( $Y_{X/S}$ ) resultando em 0,058 gSSV gDQO<sub>rem</sub><sup>-1</sup>. Segundo Chernicharo (2016), para açúcares, o valor de  $Y_{X/S}$  varia de 0,12 a 0,15 gSSV gDQO<sub>rem</sub><sup>-1</sup>, porém o valor de  $Y_{X/S}$  é influenciado pela quantidade e pelo tipo do material em suspensão presente no substrato.

O perfil temporal relativo à COVe nesta segunda etapa associado ao MY são apresentados na Figura 7. Os valores de COVe variaram de 0,1028 a 0,2839 gDQO<sub>rem</sub> gSSV<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> na segunda etapa. O valor máximo de MY (0,302 L<sub>N</sub>CH<sub>4</sub> gDQO<sub>rem</sub><sup>-1</sup>) foi observado quando adotada a COV de 7,1 gDQO L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> e associado a valores de COVe próximos a 0,25 gDQO<sub>rem</sub> gSSV<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> (Figura 7). De modo geral, o biorreator apresentou comportamento adequado em relação a COVe mesmo com aumentos graduais de COV, indicando robustez no processo avaliado da codigestão.

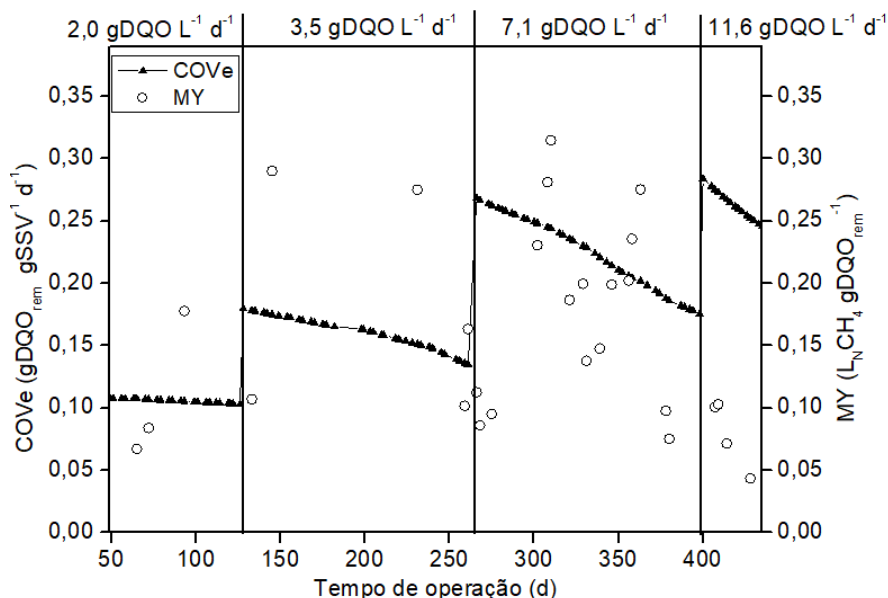


Figura 7 Perfil temporal sobre a carga orgânica volumétrica específica (COVe) para cada COV aplicada relacionando com o rendimento de metano (MY).

### 3.3. Terceira etapa: redução gradual do fornecimento de agente alcalino

Na terceira etapa, entre o 440<sup>o</sup> e o 471<sup>o</sup> dia, foram fixados os parâmetros  $DQO_{afuente}$  em 10,68 gO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, COV em 7,1 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> e TDH em 35,2 h, reduzindo gradativamente a quantidade fornecida do NaHCO<sub>3</sub> por gDQO<sub>afuente</sub>, iniciando em 0,56 e reduzindo para 0,42; 0,28 e 0,14, além da não suplementação da alcalinidade. Na Figura 8 são apresentados os resultados do monitoramento do pH, AV, relação AV/AT, remoções de DQO<sub>T</sub> e DQO<sub>S</sub>, AT, AP e relação AI/AP.

Na Figura 8a notam-se oscilações do pH do efluente (8,3 a 5,4), com tendência de decréscimo à medida que foi reduzido o fornecimento do NaHCO<sub>3</sub>. De modo oposto, no decorrer da terceira etapa houve aumento na relação AV/AT, alcançando valor máximo de 1,44 (Figura 8b). Na Figura 8c verifica-se que  $ER_{DQO}$  e  $ER_{DQO_S}$  mantiveram-se próximos a 90% quando da adição do NaHCO<sub>3</sub>, porém estas eficiências reduziram para 82% quando foi cessado o fornecimento do agente alcalino. Nesta etapa, destacam-se ainda as tendências, com o passar do tempo, de redução da AT e da AP, e do aumento da relação AI/AP, alçando valor máximo de 3,5 ao final do experimento (Figura 8d).

Na Tabela 10 são apresentados os resultados do desempenho do biorreator em termos de pH, remoção de DQO, relações AV/AT e AI/AP, e na Figura 9 são apresentados os resultados do monitoramento dos sólidos da terceira etapa.

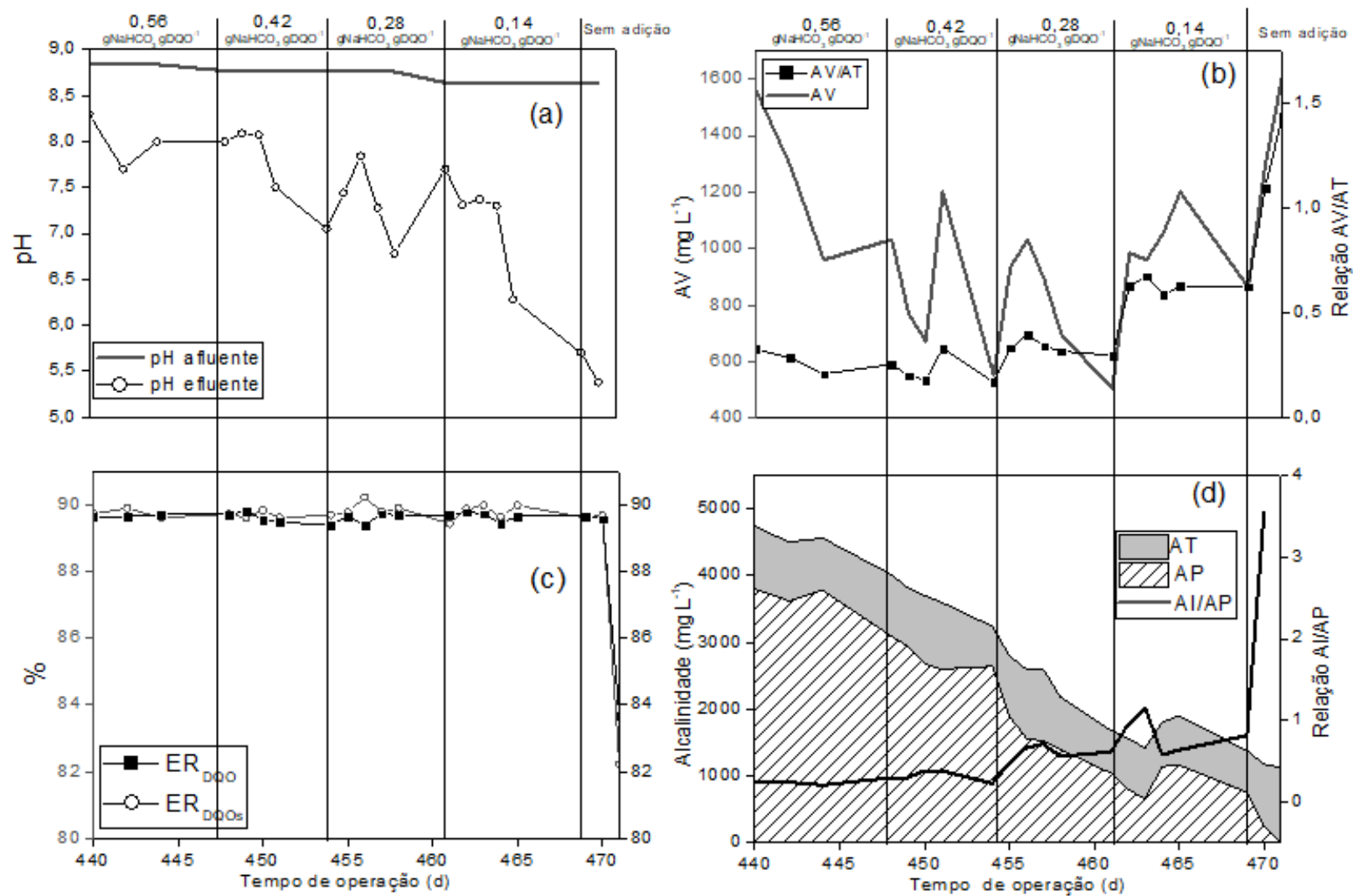


Figura 8 Perfis temporais dos parâmetros: (a) pH afluente e efluente; (b) AV e relação AV/AT; (c) remoções de DQOT e DQOS; (d) AP, AT e relação Al/AT.

Tabela 10 Desempenho do biorreator em termos de pH, remoção de DQO, relações AV/AT e AI/AP na terceira etapa

Adição (gNaHCO <sub>3</sub> gDQO <sub>afluente</sub> <sup>-1</sup> )		0,56	0,42	0,28	0,14	Sem adição
Variável resposta	(unidade)					
pH efluente	(-)	8,00±0,30 (3) <b>8,30</b>	7,92±0,28 (4) <b>8,09</b>	7,28±0,40 (5) <b>7,84</b>	7,19±0,54 (5) <b>7,70</b>	5,54±0,23 (3) <b>5,70</b>
ER <sub>DQO</sub>	(%)	89,73±0,14 (3) <b>89,88</b>	89,68±0,11 (4) <b>89,82</b>	89,86±0,21 (5) <b>90,21</b>	89,77±0,24 (5) <b>89,97</b>	85,86±4,36 (3) <b>89,67</b>
ER <sub>DQOs</sub>	(%)	89,65±0,04 (3) <b>89,69</b>	89,62±0,15 (4) <b>89,80</b>	89,56±0,16 (5) <b>89,72</b>	89,65±0,13 (5) <b>89,77</b>	85,56±3,51 (3) <b>89,64</b>
Relação AV/AT	(-)	0,28±0,06 (3) <b>0,33</b>	0,24±0,07 (4) <b>0,33</b>	0,31±0,08 (5) <b>0,40</b>	0,57±0,15 (5) <b>0,68</b>	1,05±0,41 (3) <b>1,44</b>
Relação AI/AP	(-)	0,23±0,02 (3) <b>0,25</b>	0,34±0,05 (4) <b>0,38</b>	0,53±0,19 (5) <b>0,71</b>	0,79±0,25 (5) <b>1,15</b>	2,18±1,93 (3) <b>3,54</b>

Notas: Valores: média±desvio padrão, entre parênteses correspondem ao número de amostragens, em **negrito** correspondem aos valores máximos observados para cada COV.

Os resultados apresentados na Tabela 10 confirmam que o processo não demonstrou ter alcalinidade autossuficiente, ou seja, o acúmulo de AV gerados na fase acidogênica evidenciou processo inibitório (Figura 8b), pois a alcalinidade presente naturalmente no substrato não teve capacidade de atuar como solução tampão.

Na Figura 9a observa-se que as concentrações de sólidos totais e fixos diminuíram e a porcentagem de sólidos voláteis aumentou no efluente com redução do fornecimento do NaHCO<sub>3</sub>. Isto pode ser explicado pela reação de neutralização do NaHCO<sub>3</sub> com os ácidos gerados na fase acidogênica da digestão anaeróbia, com liberação de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água (H<sub>2</sub>O). Na reação, o sal Na<sup>+</sup> é dissociado, contribuindo na concentração de sólidos fixos do efluente. Na Figura 9b o comportamento relatado anteriormente não é observado, pois a oscilação de sólidos suspensos e sólidos suspensos voláteis, relacionados à biomassa, ocorreu em função das condições do processo, ou seja, na ausência do fornecimento de alcalinidade houve aumento de sólidos suspensos no efluente.

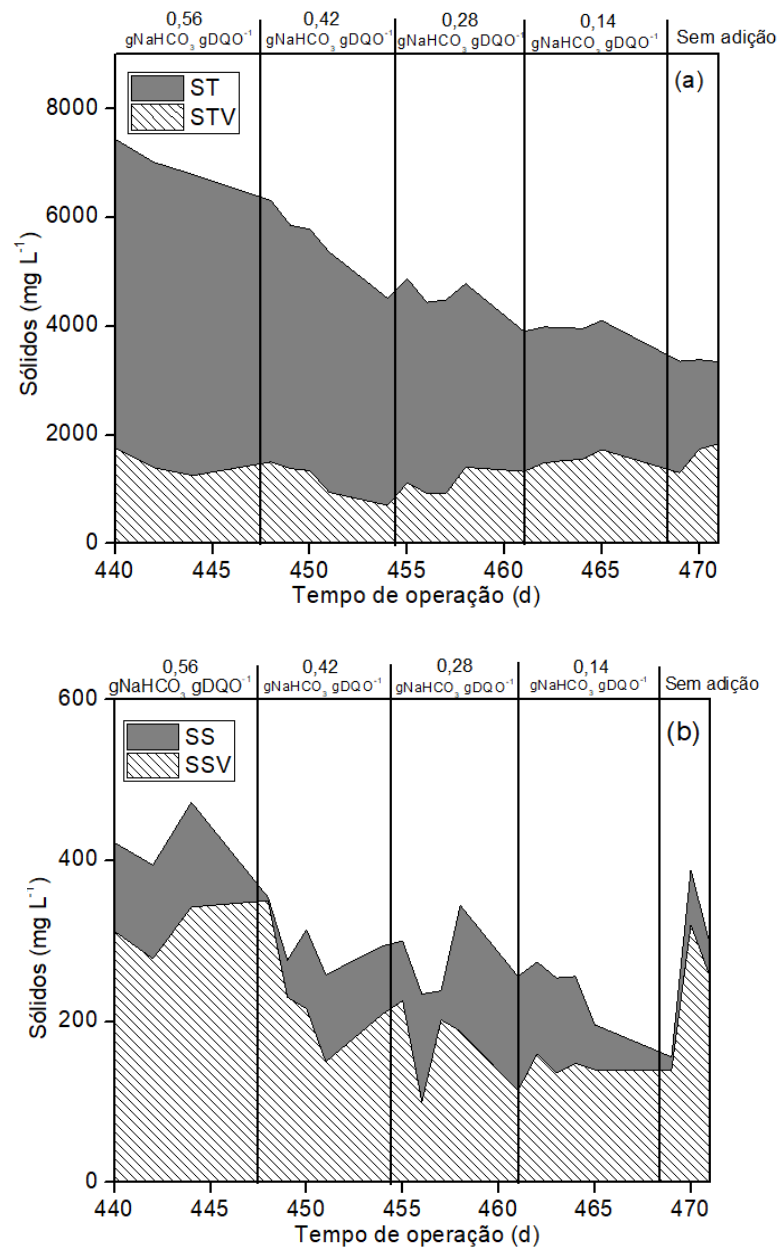


Figura 9 Perfis temporais das concentrações de: (a) ST e STV no efluente; (b) SS e SSV no efluente.

Os parâmetros MFR, MY e VMPR confirmam a inibição da atividade metanogênica ao final do experimento, com reduções drásticas quando não havia adição do  $\text{NaHCO}_3$ , sendo os menores valores no 471º dia, de  $5,15 \text{ L}_N\text{CH}_4 \text{ d}^{-1}$  para MFR, de  $0,179 \text{ L}_N\text{CH}_4 \text{ gDQO}_{\text{rem}}^{-1}$  para MY (Figura 10a) e de  $0,723 \text{ L}_N\text{CH}_4 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  para VMPR (Figura 10b). Na Tabela 11 são apresentados os resultados do desempenho do biorreator na terceira etapa.

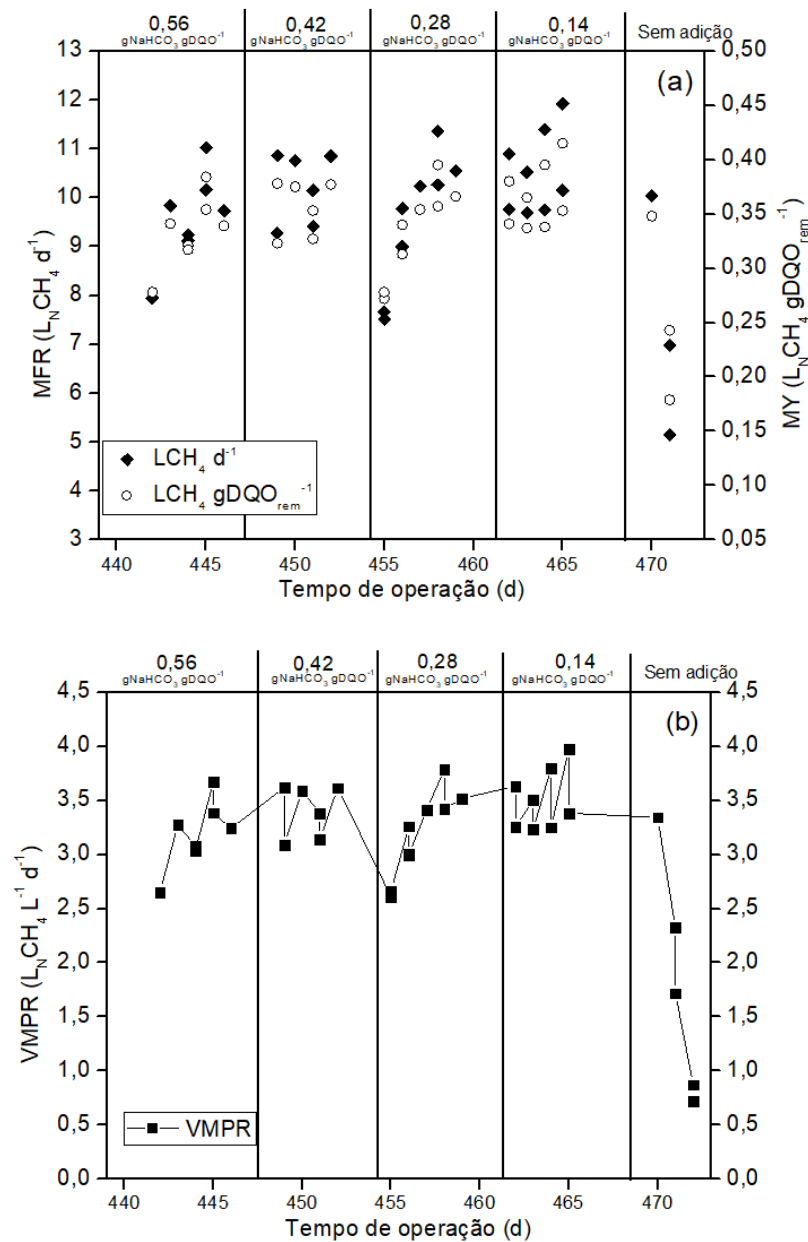


Figura 10 Perfis temporais dos parâmetros: (a) vazão de metano (MFR) e rendimento de CH<sub>4</sub> (MY), e (b) produção volumétrica de metano (VMPR).

Na Figura 10a verifica-se que quando havia fornecimento externo de alcalinidade o MFR oscilou entre 7,51 (454<sup>o</sup> dia) e 11,92 L<sub>N</sub> d<sup>-1</sup> (464<sup>o</sup> dia) e na maioria do período de monitoramento o MY manteve-se acima de 0,3 L<sub>N</sub>CH<sub>4</sub> gDQO<sub>rem</sub><sup>-1</sup>, com o valor máximo de 0,415 L<sub>N</sub>CH<sub>4</sub> gDQO<sub>rem</sub><sup>-1</sup> obtido no 464<sup>o</sup> dia. Neste dia, quando se obtiveram os máximos valores de MFR e MY, a condição adotada era de COV de 7,1 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, TDH de 35,22 h, DQO de 10,68 g L<sup>-1</sup> e adição de 0,14 gNaHCO<sub>3</sub> gDQO<sub>afluente</sub><sup>-1</sup>, que resultaram nos valores dos parâmetros do efluente: pH de 7,3, AP de 1,14 gCaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, AI de 0,66 gCaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> e AT de 1,8 gCaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, relação AI/AP de 0,58, AV de 1 gHAc L<sup>-1</sup>, relação AV/AT 0,59 e ER<sub>DQO</sub> e ER<sub>DQOs</sub> de 89,6%.

Tabela 11 Desempenho do biorreator em termos de MFR, MY e VMPR na terceira etapa

Adição (gNaHCO <sub>3</sub> gDQO <sub>afluente</sub> <sup>-1</sup> )		0,56	0,42	0,28	0,14	Sem adição
Variável resposta	(unidade)					
MFR	(L <sub>N</sub> CH <sub>4</sub> d <sup>-1</sup> )	9,575±0,96 (7) <b>11,02</b>	10,216±0,73 (6) <b>10,86</b>	9,483±1,30 (9) <b>11,36</b>	10,508±0,83 (8) <b>11,92</b>	5,391±3,25 (5) <b>10,03</b>
MY	(L <sub>N</sub> CH <sub>4</sub> gDQO <sub>rem</sub> <sup>-1</sup> )	0,333±0,03 (7) <b>0,384</b>	0,355±0,03 (6) <b>0,378</b>	0,332±0,04 (9) <b>0,395</b>	0,366±0,03 (8) <b>0,415</b>	0,188±0,11 (5) <b>0,348</b>
VMPR	(L <sub>N</sub> CH <sub>4</sub> L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	3,192±0,32 (7) <b>3,67</b>	3,405±0,24 (6) <b>3,62</b>	3,185±0,40 (9) <b>3,79</b>	3,503±0,27 (8) <b>3,97</b>	1,797±1,22 (5) <b>3,34</b>

Notas: Valores: média±desvio padrão, entre parênteses correspondem ao número de amostragens, em **negrito** correspondem aos valores máximos observados para cada COV.

Na literatura são relatados processos de digestão anaeróbia que também recorreram ao fornecimento externo de alcalinidade a partir do bicarbonato de sódio. Mockaitis et al. (2006) trataram soro de queijo em reatores anaeróbios em batelada sequencial (ASBR) com COV de 0,6 a 4,8 gDQO L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> e avaliaram os efeitos do aumento da carga orgânica e da diminuição da suplementação do NaHCO<sub>3</sub>. Os autores concluíram que houve necessidade de 0,25 g gDQO<sub>afluente</sub><sup>-1</sup> para DQO<sub>afluente</sub> entre 0,5 e 1 gO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> ou 0,5 g gDQO<sub>afluente</sub><sup>-1</sup> para DQO<sub>afluente</sub> entre 2 e 4 gO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

Fuess et al. (2017) observaram que quando reduziu-se o fornecimento de 6,25 para 3 gNaHCO<sub>3</sub> L<sub>afluente</sub><sup>-1</sup> (~0,22 para 0,11 gNaHCO<sub>3</sub> gDQO<sub>afluente</sub><sup>-1</sup>) a remoção de DQO e a AP apresentaram padrões decrescentes em dois tipos de reatores anaeróbios (tipo UASB e de leito fixo) na fase metanogênica no tratamento da vinhaça da cana-de-açúcar. Ferraz Jr. et al. (2016) recomendaram adições mínimas de solução de NaHCO<sub>3</sub> de 12,5 g L<sub>afluente</sub><sup>-1</sup> (~0,35 gNaHCO<sub>3</sub> gDQO<sub>afluente</sub><sup>-1</sup>) quando utilizaram reator tipo UASB no tratamento de vinhaça em estágio único ou 6,25 g L<sub>afluente</sub><sup>-1</sup> (~0,18 gNaHCO<sub>3</sub> gDQO<sub>afluente</sub><sup>-1</sup>) quando utilizaram o mesmo tipo de reator em dois estágios para manter o pH do afluente de 6,8 a 7,2.

Nesta pesquisa, foi verificada tendência de acidificação com o pH de 6,3 no 464º dia de operação do sistema, criando condições desfavoráveis para estabilização do processo de digestão anaeróbia. Para corroborar com a discussão dos resultados foram gerados gráficos do tipo Boxplot das variáveis ER<sub>DQO</sub>, ER<sub>DQOs</sub>, MFR, MY e VMPR (Figura 11).

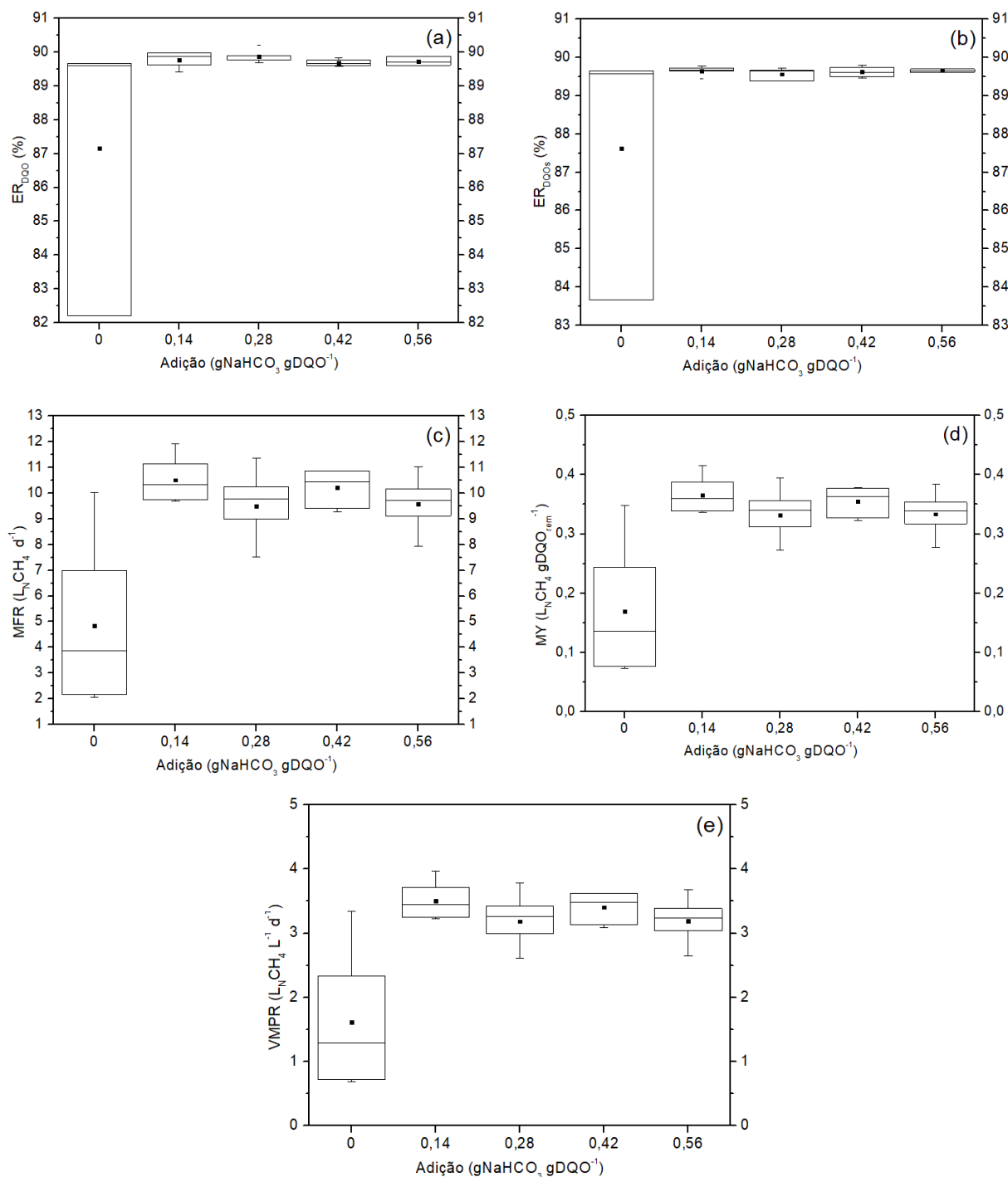


Figura 11 Gráficos Boxplot em função do fornecimento de bicarbonato de sódio no afluente para as variáveis: (a)  $ER_{DQO}$ , (b)  $ER_{DQOs}$ , (c) MFR, (d) MY, e (e) VMPR.

Na Figura 11 nota-se que, em média, os menores valores das variáveis  $ER_{DQO}$ ,  $ER_{DQOs}$ , MFR, MY e VMPR foram obtidos quando não houve adição do  $NaHCO_3$  no sistema, indicando a necessidade do fornecimento do agente alcalino para a manutenção da eficiência dos parâmetros analisados na codigestão do lixiviado de aterro industrial e glicerina utilizando o biorreator anaeróbio de leito fixo ordenado. Vale destacar que, de maneira geral, quando o houve fornecimento de  $NaHCO_3$  oscilando entre 0,14 a 0,56  $gNaHCO_3 gDQO_{afuente}^{-1}$ , os resultados obtidos estiveram muito próximos.



Contudo, na análise dos resultados apresentados na Figura 8 e na Tabela 10 nota-se que quando adotada a adição de  $0,14 \text{ gNaHCO}_3 \text{ gDQO}_{\text{afluente}}^{-1}$ , as variáveis pH, relação AV/AT, relação AI/AP, AT e AV indicam tendências de acúmulo de ácidos, com redução do pH, aumento das relações AV/AT e AI/AP, podendo, portanto, ocorrer inibição total da atividade biológica.

Desta forma, para o processo de codigestão avaliado recomenda-se adição mínima de  $0,28 \text{ gNaHCO}_3 \text{ gDQO}_{\text{afluente}}^{-1}$ , quando adotada COV de  $7,1 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , TDH de 35,22 h e  $\text{DQO}_{\text{afluente}}$  de  $10,68 \text{ g L}^{-1}$ . Nesta condição, os valores médios dos parâmetros eram: pH de 7,4; AP de  $1800 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ , AI de  $880 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ , AT de  $2680 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ , relação AI/AP de 0,5, AV de  $820 \text{ mgHAc L}^{-1}$ , relação AV/AT de 0,3,  $\text{ER}_{\text{DQO}}$  e  $\text{ER}_{\text{DQOs}}$  de 89,9%, MFR de  $9,5 \text{ L}_N\text{CH}_4 \text{ d}^{-1}$ , MY de  $0,33 \text{ L}_N\text{CH}_4 \text{ gDQO}_{\text{rem}}^{-1}$  e VMPR de  $3,18 \text{ L}_N\text{CH}_4 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ .

Os parâmetros  $\text{ER}_{\text{DQO}}$ ,  $\text{ER}_{\text{DQOs}}$ , MFR, MY e VMPR mostraram-se satisfatórios quando comparados a outros trabalhos. Luo et al. (2015) realizaram revisão sobre a biometanização anaeróbia de lixiviados de aterros, particularmente sobre remoção de matéria orgânica e produção metanogênica por vários bioprocessos sob características de alimentação e condições operacionais diferentes. Os autores identificaram eficiências de remoção de DQO de 60 a 96% com MY de 0,04 a  $0,427 \text{ L}_N\text{CH}_4 \text{ gDQO}_{\text{rem}}^{-1}$  em diferentes biorreatores, sob a condição mesofílica, operados com COV na faixa de 0,7 a  $79 \text{ gDQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  e  $\text{DQO}_{\text{afluente}}$  na faixa de 5 a  $100 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$ .

Neste contexto, a partir dos parâmetros analisados e com os resultados obtidos, embora fosse demonstrada a necessidade de adição de fonte de alcalinidade, a codigestão de lixiviado de aterro industrial e glicerina caracterizou-se como tecnicamente viável e promissora, sendo que este processo de tratamento pode permitir a recuperação de níveis elevados da bioenergia a partir destes resíduos.

#### 4. Conclusões

Os resultados obtidos demonstraram que o biorreator anaeróbio de leito fixo ordenado em fluxo contínuo sob condições mesofílicas na codigestão anaeróbia na proporção 95% de lixiviado de aterro industrial com 5% de glicerina (v/v) mostrou-se estável com a suplementação de alcalinidade com bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), principalmente na COV de  $7,1 \text{ gDQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , obtendo eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) de 89,9%, vazão de metano (MFR) de  $7,61 \text{ L}_N\text{CH}_4 \text{ d}^{-1}$ , rendimento de metano (MY) de  $0,302 \text{ L}_N\text{CH}_4 \text{ gDQO}_{\text{rem}}^{-1}$  e produção volumétrica de metano (VMPR) de  $2,79 \text{ L}_N\text{CH}_4 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ .

Foi estabelecida a condição na COV de  $7,1 \text{ gDQO L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  com os parâmetros fixados em  $\text{DQO}_{\text{afluente}}$  de  $10,68 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$  e TDH de 35,2 h para otimizar a quantidade efetivamente necessária de  $\text{NaHCO}_3$ . Assim, na condição citada, foram gerados gráficos Boxplot das variáveis respostas  $\text{ER}_{\text{DQO}}$ ,  $\text{ER}_{\text{DQOs}}$ , MFR, MY e VMPR, que em conjunto com os

resultados de pH, alcalinidade e ácidos voláteis totais definiram que a concentração mínima necessária da suplementação de alcalinidade foi de  $0,28 \text{ gNaHCO}_3 \text{ gDQO}_{\text{afluente}}^{-1}$ .

Desta forma, nas condições avaliadas e no período de avaliação a adição de  $\text{NaHCO}_3$  para controlar o acúmulo de ácidos voláteis totais no processo, provou ser indispensável para obter desempenho estável do biorreator. Aconselha-se, ainda, que sejam avaliadas outras condições operacionais utilizando este reator, como aumentar TDH ou reduzir o percentual de glicerina adicionado ao lixiviado, com o objetivo de diminuir ou eliminar a necessidade de suplementar o afluente com alcalinidade, acarretando em redução de custos e uma produção estável de biogás.

### Agradecimentos

À Fundação Araucária, da Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior do Paraná (SETI) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes).

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Campo Mourão, e à Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Câmpus Cascavel.

### Referências

ABDELHAY, A.; ALBSOUL, A.; HADIDI, F.; ABUOTHMAN, A. Optimization and modeling of biogas production from green waste/biowaste co-digestion using leachate and sludge. **Clean: Soil, Air, Water**, v. 44, p. 1557-1563, 2016.

ANGELIDAKI, I.; SANDERS, W. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 3, p. 117-129, 2004.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION (APHA; AWWA; WEF) (2012). Standard methods for the examination of water e wastewater, 22st ed. Washington DC: APHA, AWWA, WE.

ANZOLA-ROJAS, M. P.; FONSECA, S. G.; SILVA, C. C.; OLIVEIRA, V. M.; ZAIAT, M. The use of the carbon/nitrogen ratio and specific organic loading rate as tools for improving biohydrogen production in fixed-bed reactors. **Biotechnology Reports**, v. 5, p. 46-54, 2015.

APPELS, L.; BAEYENS, J.; DEGREVE, J.; DEWIL, R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 755-781, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10004: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

BOHDZIEWICZ, J.; NECZAJ, E.; KWARCIAK, A. Landfill leachate treatment by means of anaerobic membrane bioreactor. **Desalination**, v. 221, p 559-565, 2008.

CASTILLO, E.; VERGARA, M.; MORENO, Y. Landfill leachate treatment using a rotating biological contactor and an upward-flow anaerobic sludge bed reactor. **Waste Management**, v. 27, p. 720-726, 2007.

CHANG, J. E. Treatment of landfill leachate with an upflow anaerobic reactor combining a sludge bed and a filter. **Water Science and Technology**, v. 21, p. 33-143, 1989.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios**. Vol. 5. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. UFMG. Belo Horizonte, 2016.

CHI, Z.; PYLE, D.; WEN, Z.; FREAR, C.; CHEN, S. A laboratory study of producing docosahexaenoic acid from biodiesel-waste glycerol by microalgal fermentation. **Process Biochemistry**, v. 42, p. 1537-1545, 2007.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. **Journal of Water Pollution Control Federation**, New York, v. 33, p. 356-365, 1961.

FERRAZ JR, A. D. N.; KOYAMA, M. H.; ARAÚJO JR., M. M.; ZAIAT, M. Thermophilic anaerobic digestion of raw sugarcane vinasse. **Renew Energy**, v. 89, p. 245-252, 2016.

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, p. 3043–3047, 2009.

FUESS, L. T.; KIYUNA, L. S. M.; FERRAZ, A. D. N.; PERSINOTI, G. F.; SQUINA, F. M.; GARCIA, M. L.; ZAIAT, M. Thermophilic two-phase anaerobic digestion using an innovative fixed-bed reactor for enhanced organic matter removal and bioenergy recovery from sugarcane vinasse. **Applied Energy**, v. 189, p. 480-491, 2017.

GOMES, S. D.; FUESS, L. T.; PENTEADO, E. D.; LUCAS, S. D. M.; GOTARDO, J. T.; ZAIAT, M. The application of an innovative continuous multiple tube reactor as a strategy to control the specific organic loading rate for biohydrogen production by dark fermentation. **Bioresource Technology**, v. 197, p. 201-207, 2015.

GUVEN, H.; AKCA, M. S.; IREN, E.; KELES, F.; OZTURK, I.; ALTINBAS, M. Co-digestion performance of organic fraction of municipal solid waste with leachate: preliminary studies. **Waste Management**, v. 71, p. 775-784, 2018.

GUWY, A. J. Equipment used for testing anaerobic biodegradability and activity. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 3, p. 131-139, 2004.

HAGOS, K.; ZONG, J.; LI, D.; LIU, C.; LU, X. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1485-1496, 2017.

HAO, L. P.; LÜ, F.; LI, L.; SHAO, L. M.; HE, P. J. Shift of pathways during initiation of thermophilic methanogenesis at different initial pH. **Bioresource Technology**, v. 126, p. 418-424, 2012.

HOMBACH, S. T.; OLESZKIEWICZ, J. A.; LAGASSE, P.; AMY, L. B.; ZALESKI, A. A.; SMYRSKI, K. Impact of landfill leachate on anaerobic digestion of sewage sludge. **Environmental Technology**, v. 24, p. 553–560, 2003.

IMEN, S.; ISMAIL, T.; SAMI, S.; FATHI, A.; KHALED, M.; AHMED, G.; LATIFA, B. Characterization and anaerobic batch reactor treatment of Jebel Chakir Landfill leachate. **Desalination**, v. 246, p. 417-424, 2009.

KAWAI, M.; KISHI, M.; HAMERSLEY, M. R.; NAGAO, N.; HERMANA, J.; TODA, T.; Biodegradability and methane productivity during anaerobic co-digestion of refractory leachate. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 72, p. 46–51, 2012.

KAWAI, M.; NAGAO, N.; KAWASAKI, N.; IMAI, A.; TODA, T. Improvement of COD removal by controlling the substrate degradability during the anaerobic digestion of recalcitrant wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 838-846, 2016.

KENNEDY, K. J.; LENTZ, E. M. Treatment of landfill leachate using sequencing batch and continuous flow upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. **Water Research**, v. 14, p. 3640-3656, 2000.

KHERADMAND, S.; KARIMI-JASHNI, A.; SATAJ, M. Treatment of municipal landfill leachate using a combined anaerobic digester and activated sludge system. **Waste Management**, v. 30, p. 1025-1031, 2010.

LAY, J. J.; LI, Y. Y.; NOIKE, T. Influences of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion. **Water Research**, v. 31, p. 1518-1524, 1997.

LEIVA, M. B.; KOUPAIE, E. H.; ESKICIOGLU, C. Anaerobic co-digestion of wine/fruit-juice production waste with landfill leachate diluted municipal sludge cake under semi-continuous flow operation. **Waste Management**, v. 34, p. 1860-1870, 2014.

LETTINGA, G.; HULSHOF POL, L. W.; ZEEMAN, G. **Biological Wastewater Treatment**. Part I: Anaerobic wastewater treatment. Lecture Notes. Wageningen Agricultural University, ed. January, 1996.

LIN, C. Y.; BIAN, F. Y.; CHOU, J. Anaerobic co-digestion of septage and landfill leachate. **Bioresource Technology**, v. 68, p. 275–282, 1999.

LIN, C. Y.; CHANG, F. Y.; CHANG, C. H. Co-digestion of leachate with septage using a UASB reactor, **Bioresource Technology**, v. 73, p. 175-178, 2000.

LUO, J. H.; QIAN, G. R.; LIU, J. Y.; XU, Z. P. Anaerobic methanogenesis of fresh leachate from municipal solid waste: a brief review on current progress. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 21-28, 2015.

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 & Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 412-427, 2014.

MOCKAITIS, G.; PANTOJA, J. L.; RODRIGUES, J. A.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Continuous anaerobic bioreactor with a fixed-structure bed (ABFSB) for wastewater treatment with low solids and low applied organic loading content. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 37, p. 1361-1368, 2014.

MOCKAITIS, G.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Anaerobic whey treatment by a stirred sequencing batch reactor (ASBR): effects of organic loading and supplemented alkalinity. **Journal of Environmental Management**, v. 79, p. 198-206, 2006.

MONTUSIEWICZ, A.; LEBIOCKA, M. Co-digestion of intermediate landfill leachate and sewage sludge as a method of leachate utilization. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2563-2571, 2011.

NEDWELL, D. B., REYNOLDS, P. J. Treatment of landfill leachate by methanogenic and sulphate-reducing digestion. **Water Research**, v. 30, p. 21-28. 1996.

RAZAVIARANI, V.; BUCHANAN, I. D. Anaerobic co-digestion of biodiesel waste glycerin with municipal wastewater sludge: microbial community structure dynamics and reactor performance. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 8-17, 2015.

REN 21 (RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK FOR THE 21ST CENTURY), **Renewables 2015 global status report**. Disponível em: <[http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/REN12-GSR2015\\_Onlinebook\\_low1.pdf](http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/REN12-GSR2015_Onlinebook_low1.pdf)>. Acesso em: 10 fev. 2017.

RENOU, S; GIVAUDAN, J; G.POULAIN, S; DIRASSOUYAN, F, MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 468-493, 2008.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, 58, 406-411, 1986.

RODRÍGUEZ-ABALDE, Á.; FLOTATS, X.; FERNÁNDEZ, B. Optimization of the anaerobic co-digestion of pasteurized slaughterhouse waste, pig slurry and glycerine. **Waste Management**, v. 61, p. 521-528, 2017.

SUVAJITTANONT, W.; CHAIPRASERT, P. Potential of biogas recirculation to enhance biomass accumulation on supporting media. **Bioresource Technology**, v. 88, p. 157-162, 2003.

SUDIBYO, H.; SHABRINA, Z. L.; HALIM, L.; BUDHIJANTO, W. Mathematical Modelling and Statistical Approach to Assess the Performance of Anaerobic Fixed Bed Reactor for Biogas Production from Piyungan Sanitary Landfill Leachate. **Energy Procedia**, v. 105, p. 256-262, 2017.

WARD, A. J.; HOBBS, P. J.; HOLLIMAN, P. J.; JONES, D. L. Optimization of the anaerobic digestion of agricultural resources. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7928-7940, 2008.

XIAOFENG, L.; SHUANGYAN, Z.; DELAI, Z.; JINGPING, Z.; LI, L. Anaerobic co-digestion of food waste and landfill leachate in single-phase batch reactors, **Waste Management**, v. 34, p. 2278-2284, 2014.

XIE, S.; HAI, F. I.; ZHAN, X.; GUO, W.; NGO, H. H.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Anaerobic co-digestion: a critical review of mathematical modelling for performance optimization. **Bioresource Technology**, v. 222, p. 498-512, 2016.

YANG, Y.; TSUKAHARA, K.; YAGISHITA, T.; SAWAYAMA, S. Performance of a fixed bed reactor packed with carbon felt during anaerobic of cellulose. **Bioresource Technology**, v. 94, p. 197-201, 2004.

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

ZAYEN, A.; SCHORIES, G.; SAYADI, S. Incorporation of an anaerobic digestion step in a multistage treatment system for sanitary landfill leachate. **Waste Management**, v. 53, p. 32-39, 2016.

ZHANG, Q. Q.; TIAN, B. H.; ZHANG, X.; GHULAM, A.; FANG, C. R.; HE, R. Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants. **Waste Management**, v. 33, p. 2277-2286, 2013.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A codigestão anaeróbia de lixiviado gerado no aterro industrial e a glicerina gerada na usina de biodiesel mostram-se promissoras pelo fato do efluente líquido e do subproduto industrial apresentarem potencial de complementação e equilíbrio de materiais orgânicos, nutrientes, alcalinidade e outros componentes que influenciam o processo biológico. Pelo fato de ser um trabalho pioneiro adotando os dois tipos de substratos, ainda são necessários estudos complementares para sua aplicação em escala real e sob condições de temperatura ambiente, por exemplo.

Os ensaios em batelada foram importantes para pré-avaliar a viabilidade da codigestão adotada, com base na análise estatística, considerando as variáveis respostas e os parâmetros cinéticos do modelo de Gompertz modificado, e realizando o ensaio de desejabilidade, a mistura de 4,87% da glicerina residual bruta com 95,13% do lixiviado de aterro industrial (v/v) e a relação A/M de 1,61 apresentou-se como a mais favorável para a realização do ensaio de codigestão anaeróbia.

Com isso, o processo foi avaliado em fluxo contínuo utilizando um biorreator anaeróbio de leito fixo ordenado, e com a suplementação de alcalinidade o reator mostrou-se estável para os parâmetros avaliados. A condição com COV de  $7,1 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ,  $\text{DQO}_{\text{afluente}}$  de  $10,68 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$  e TDH de 35,2 h apresentou os resultados mais adequados em função das variáveis  $\text{ER}_{\text{DQO}}$ ,  $\text{ER}_{\text{DQOs}}$ , MFR, MY e VMFR, e esta condição foi utilizada para avaliar a quantidade necessária de  $\text{NaHCO}_3$  visando otimizar o processo. Assim, a partir dos ensaios conclui-se que a concentração mínima recomendada foi de 0,28 para alcançar os resultados mais satisfatórios quanto à remoção de DQO total e solúvel, vazão de metano, produção volumétrica de metano e rendimento de metano.

Desta maneira, com o objetivo de explorar mais informações relacionadas ao desenvolvimento de pesquisas da codigestão anaeróbia do lixiviado de aterro industrial e glicerina, são propostas sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar uma caracterização mais completa do lixiviado e da glicerina, obtendo concentrações de metais pesados, nutrientes, ácidos específicos e outras substâncias importantes para a digestão anaeróbia;
- Realizar ensaios em fluxo contínuo, comparando o desempenho do processo quando adicionadas quantidades inferiores a 5% de glicerina no lixiviado de aterro industrial (v/v), avaliando a redução do fornecimento de fonte externa de alcalinidade;
- Realizar o processo de codigestão anaeróbia separando o processo em duas fases (acidogênica e metanogênica), avaliando o potencial de produção de hidrogênio e metano;
- Quantificar e caracterizar o biogás gerado no processo;

- Avaliar os procedimentos de recirculação de efluente ou aumento de TDH com o objetivo de amenizar ou cessar problemas relacionados a acidificação no reator;
- Desenvolver o processo de codigestão de lixiviado e glicerina em outras configurações de reatores anaeróbios;
- Verificar a influência da temperatura na codigestão anaeróbia, buscando a relação mais adequada entre investimento em temperatura e produtividade de biogás;
- Implementar controle da carga orgânica específica e verificar a necessidade de substituição da biomassa;
- Adotar como inóculo outros tipos de lodo anaeróbio ou misturas de lodos, avaliando a adaptação ao substrato e os resultados obtidos, ou, ainda, desenvolver um procedimento de adaptação do inóculo ao substrato antes de sua inoculação no reator.