

PRODUÇÃO DE BIOGÁS POR DIGESTÃO ANAERÓBIA DE GLICEROL BRUTO

Camila Gabrielle Reis Queiroz

*Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e
Gestão de Bragança para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química no contexto do Programa de Dupla
Diplomação com a Universidade Salvador*

Orientador:

Prof. Doutor Ramiro José Espinheira Martins (ESTiG-IPB)

Coorientador:

Prof. Doutor Luiz Mário Nelson de Góis (UNIFACS)

Bragança

2020

PRODUÇÃO DE BIOGÁS POR DIGESTÃO ANAERÓBIA DE GLICEROL BRUTO

Camila Gabrielle Reis Queiroz

Bragança, Portugal

Novembro, 2020

Aos: meus pais,

Álison e Laila;

E avós:

Pedro (*in memoriam*), Brasilina, Fernando (*in memoriam*) e Lourdes.

AGRADECIMENTOS

Desejo exprimir os meus sinceros agradecimentos a aqueles que, de alguma forma, permitiram que esta tese se concretizasse.

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus, pela dádiva da vida e por me permitir realizar tantos sonhos.

Ao meu orientador Professor Doutor Ramiro Martins, pela oportunidade de realizar este trabalho sobre a sua orientação, pelo seu incentivo, disponibilidade e apoio que demonstrou.

Ao co-orientador Professor Doutor Luiz Mário, por toda a ajuda fornecida ao longo deste caminho e igualmente pelo seu apoio da elaboração deste trabalho.

À engenheira Maria João Afonso por todo suporte como profissional no laboratório, competência durante as análises, pela disponibilidade e por todos momentos os quais acalmou meu coração.

Aos meus amigos que sempre me apoiaram. Em especial a Rosa Menezes pelos momentos ímpares que vivemos, pela amizade, companheirismo e consolação expressados mesmo de longe. Aos amigos que fizeram parte durante o mestrado em Bragança, Abner Brito, Flávia Cunha, Gabriela Prates, João Vitor Sales, Mariana Correia, Paula Sena, Renata Lima e Yana Amaral. Agradeço a parceria, por estarem presentes nos bons e maus momentos, e trazer a eles a alegria e diversão inigualáveis.

À minha família, avós, tias e primos por todo carinho, força e torcida.

Por último, tendo a consciência que sozinha nada disto teria sido possível, dirijo um agradecimento especial aos meus pais, Álinson Queiroz e Laija Milene Queiroz por sempre acreditarem em mim, pelo amor incondicional, incentivo e paciência demonstrados ao longo de toda a minha vida, principalmente, em mais um intercâmbio. Por serem modelos de coragem, por abraçarem todos os meus sonhos e pelo incentivo para que eu realize satisfatoriamente cada etapa.

RESUMO

Biodiesel é uma interessante forma de energia renovável. A tendência dessa produção está a aumentar, gerando preocupações ambientais, pelo fato de provocar um excedente do resíduo, o glicerol. Uma alternativa atrativa é o tratamento desse resíduo mediante o processo de digestão anaeróbia, possibilitando simultaneamente um controlo da poluição e a recuperação de energia. A digestão oferece diversas vantagens ecológicas, tecnológicas e económicas. Torna-se, pois, necessário aprimorar o tratamento de resíduos orgânicos através da digestão anaeróbia e melhorar o seu desempenho: rendimento, produção cumulativa de metano e taxa máxima de produção. Elevadas cargas de glicerol, aliado à complexidade da molécula, podem facilmente acarretar a inibição dos microrganismos envolvidos. Neste contexto, o presente estudo tem como principal objetivo avaliar diferentes TRH (11 e 23 d) e COV (05, 1,0 e 2,0 g CQO.L⁻¹.d⁻¹) na tentativa de otimizar a produção de biogás e a sua qualidade (% CH₄). Para os ensaios experimentais da digestão anaeróbia do glicerol bruto foi utilizado um reator em acrílico de 1400 mL, operado em regime semi-contínuo e em condições mesófilas. O volume de metano gerado foi medido, em contínuo numa proveta, mediante a deslocação duma solução de NaOH e a sua produção avaliada em termos da Carência Química de Oxigénio (CQO) removida. Para os dois valores do tempo de retenção hidráulico testados com COV de 1 g CQO.L⁻¹.d⁻¹, o aumento de TRH traduziu-se num acréscimo de 11% no volume de CH₄ gerado (de 190 para 211 mL CH₄. g⁻¹ CQO removido). Os resultados mais satisfatórios foram obtidos para uma COV de 2 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ e TRH de 23 dias, tendo sido alcançada uma produção de 256 mL CH₄.g⁻¹ CQO removido, com SV/ST de 0,62 (remoção final da CQO de 75%).

Palavras-Chaves: Biogás, Glicerol, Digestão Anaeróbia, Metano, COV, TRH.

ABSTRACT

Biodiesel is an interesting form of renewable energy. The trend of this production is increasing, generating environmental concerns, due to the fact that it causes an excess of the residue, glycerol. An attractive alternative is the treatment of this waste through the process of anaerobic digestion, enabling both pollution control and energy recovery. Digestion offers several ecological, technological and economic advantages. It is therefore necessary to improve the treatment of organic waste through anaerobic digestion and improve its performance: yield, cumulative methane production and maximum production rate. High glycerol loads, combined with the complexity of the molecule, can easily lead to the inhibition of the microorganisms involved. In this context, the present study aims to evaluate different HRT (11 and 23 d) and OLR (0.5, 1.0 and 2.0 g CQO.L⁻¹.d⁻¹) in an attempt to optimize the production of biogas and its quality (% CH₄). For the experimental tests of anaerobic digestion of crude glycerol, a 1400 mL acrylic reactor was used, operated in a semi-continuous regime and in mesophilic conditions. The volume of methane generated was measured, continuously in a beaker, by displacing a NaOH solution and its production evaluated in terms of the Chemical Oxygen Demand (COD) removed. For the two values of the hydraulic retention time tested with OLR of 1 g CQO.L⁻¹.d⁻¹, the increase in HRT translated into an 11% increase in the volume of CH₄ generated (from 190 to 211 mL CH₄. g⁻¹ COD removed). The most satisfactory results were obtained for a OLR of 2 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ and HRT of 23 days, having achieved a production of 256 mL CH₄.g⁻¹ COD removed, with VS/TS of 0.62 (final removal of the COD of 75%).

Keywords: Biogas, Glycerol, Anerobic Digestion, Methane, OLR, HRT.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1. Introdução	1
1.1. Objetivo Geral	2
1.2. Objetivos Específicos	2
1.3. Organização e estrutura do trabalho	2
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Biocombustíveis	3
2.1.1. <i>Biodiesel</i>	4
2.2. Glicerol	5
2.3. Digestão Anaeróbia	7
2.3.1. <i>Parâmetros operacionais e inibidores do processo de digestão anaeróbia</i>	9
2.3.2. <i>Tipos de biorreatores para a produção de metano</i>	12
2.4. Co-digestão	12
2.5. Pré-tratamentos	14
2.6. Biogás	15
3. Materiais e Métodos	16
3.1. Parâmetros físico-químicos	16
3.2. Ensaio de digestão anaeróbia (DA) em reator semi-contínuo	17
3.2.1. <i>Reator semi-contínuo</i>	17

3.2.2. <i>Ensaio experimentais de digestão anaeróbia em modo semi-contínuo</i>	21
3.2.3. <i>Alimentação do reator</i>	21
3.2.4. <i>Monitorização e controlo do processo de digestão anaeróbia</i>	23
4. Resultados e Discussão	23
4.1. Caracterização físico-química do substrato (glicerol)	23
4.2. Caracterização físico-química do inóculo (lama de digestor anaeróbio)	24
4.3. Ensaio experimentais em reator semi-contínuo	25
4.3.1. <i>Produção de metano em R1, R2, R3 e R4</i>	26
4.3.2. <i>Carência Química de Oxigénio (CQO) em R1 a R4.</i>	29
4.3.3. <i>Remoção de sólidos totais nos reatores R1 - R4</i>	31
4.3.4. <i>Relação SV/ST nos ensaios E1 e E2</i>	32
4.3.5. <i>Potencial hidrogeniónico no reator</i>	34
5. Conclusões e Trabalhos Futuros	36
5.1. Conclusões	36
5.2. Trabalho Futuro	37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

Lista de Figuras

Figura 1. Taxas médias de crescimento anual do fornecimento de energias renováveis, no período 1990-2017 [9].	4
Figura 2. Etapas do processo de digestão anaeróbia [27].	8
Figura 3. Amostra de glicerol bruto.	17
Figura 4. Lama de digestor anaeróbio da ETAR de Parada.	17
Figura 5. Reator em acrílico usado nos ensaios de digestão anaeróbia.	18
Figura 6. Descrição da configuração e modo de funcionamento do reator: (a) Entrada da alimentação (base) e saída da água de aquecimento (topo); (b) Ponto de coleta de amostras; (c) Entrada da água de aquecimento do reator; (d) Rosca para medidor de pH e saída de gás.	19
Figura 7. Componentes do sistema de digestão anaeróbia: (a), (b) Medidor de pH; (c) Frasco PE e proveta graduada; (d) e (e) Placas de agitação (f) Banho termostático.	20
Figura 8. Instalação experimental utilizada nos ensaios de digestão anaeróbia.	21
Figura 9. Produção de metano nos reatores: R1 e R2 durante as cinco semanas do estudo (E1).	26
Figura 10. Produção de metano nos reatores R3 e R4, para um período de seis semanas (E2).	27
Figura 11. Evolução da remoção da CQO (%) em R1 e R2.	30
Figura 12. Evolução da remoção da CQO (%) em R3 e R4.	30
Figura 13. Variação da remoção de sólidos totais em R1 e R2 (E1).	31
Figura 14. Variação da remoção de sólidos totais em R3 e R4 (E2).	32
Figura 15. Relação entre SV e ST nos reatores R1 e R2.	33
Figura 16. Relação entre SV e ST nos reatores R3 e R4.	33
Figura 17. Variação do pH para os reatores R1 e R2 ao longo do E1.	34
Figura 18. Variação do pH para os reatores R3 e R4 no ensaio E2.	35

Lista de Tabelas

Tabela 1. Característica físico-químicas do glicerol [14–18].	6
Tabela 2. Métodos analíticos para determinação dos parâmetros físico-químicos [76].	16
Tabela 3. Parâmetros operacionais - ensaio 1 de digestão anaeróbia.	22
Tabela 4. Parâmetros operacionais - ensaio 2 de digestão anaeróbia.	22
Tabela 5. Parâmetros monitorizados no decurso dos ensaios de DA e frequência de amostragem.	23
Tabela 6. Caracterização do substrato - glicerol bruto.	24
Tabela 7. Caracterização do inóculo - lama de digestor anaeróbio.	25
Tabela 8. Produção de metano por digestão anaeróbia do glicerol [14,83,84,86–89].	29

Lista de Abreviaturas e Siglas

CQO	Carência Química de Oxigênio
COV	Carga Orgânica Volumétrica
DA	Digestão Anaeróbia
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
pH	Potencial Hidrogeniônico
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
TRH	Tempo de Retenção Hidráulico

1. Introdução

A energia consumida mundialmente provém, basicamente, dos combustíveis fósseis, como o carvão, petróleo e gás natural. Entretanto, essas fontes são limitadas e esgotáveis. Além disso, geram grandes problemas econômicos, sociais e ambientais. De forma alternativa, tem-se os biocombustíveis os quais surgem como uma fonte de energia renovável e limpa. Dentre esse tipo de combustível, produzidos a partir de açúcares, plantas oleaginosas e biomassa, encontra-se o etanol, metanol, gás metano, o carvão vegetal e o biodiesel. O uso de biocombustível, torna-se vantajoso em aspectos como a redução da emissão de gases poluentes, a substituição de alguns derivados de petróleo e a descentralização de investimento da matriz energética atual [1].

A partir da produção de biodiesel através da reação de transesterificação, são gerados resíduos e coprodutos que podem ser aproveitados, de forma que a produção do biodiesel seja ainda mais sustentável e economicamente viável. Os principais resíduos são a torta ou farelo e a glicerina ou glicerol. Diversas são as formas de aproveitamento desses resíduos, as quais têm sido estudadas e aplicadas para diminuir o impacto ambiental que eles poderiam causar. Uma das possibilidades mais viáveis econômica e ambientalmente para o aproveitamento dessa matéria-prima é a geração de biogás através da biodigestão da glicerina bruta juntamente com outros resíduos líquidos ou pastosos de fácil degradabilidade microbiana [2].

Segundo Zhang *et al.* (2014), com o intuito de obter bons resultados na produção de biogás, é recomendado a digestão com resíduos ricos em matéria orgânica [3]. Nesse contexto, a glicerina bruta é indicada para digestão anaeróbia por possuir alto teor de carbono. Em vias econômicas, o tratamento de resíduos por esse tipo de digestão pode ser favorável, pois obtém além da degradação dos resíduos, a produção de fertilizante orgânico e potencializa a produção de biogás e metano [4,5].

Dessa maneira, este trabalho propõe a análise do efeito de diferentes cargas aplicadas de glicerol:inóculo para produção do metano através do processo de digestão anaeróbia.

1.1. Objetivo Geral

A produção de metano a partir da digestão de resíduos de glicerol e lama anaeróbia considerada para tratamento de resíduos e recuperação de energia.

1.2. Objetivos Específicos

- Caracterização físico-química do glicerol bruto oriundo do biodiesel e do inóculo (lama de ETAR de Parada - Porto);
- Estudo da fermentação em reator semi-contínuo para diferentes Cargas Orgânicas Volumétricas (COV) e Tempos de Retenção Hidráulico (TRH);
- Otimização da produção de metano em função dos parâmetros operacionais: pH, temperatura, carga aplicada, agitação, tempo de retenção hidráulico.

1.3. Organização e estrutura do trabalho

A estrutura da dissertação está organizada por capítulos. O primeiro capítulo busca realizar uma breve introdução com uma visão geral do tema e seus objetivos.

No segundo capítulo é apresentado uma revisão bibliográfica dos conceitos relacionados ao assunto proposto para estudo. Este aborda os biocombustíveis e sua projeção de produção, bem como os conceitos sobre o biodiesel. Seguidamente, trata-se do glicerol, o principal coproduto do biodiesel, a problemática envolvida nesse contexto e os atuais estudos para sua valorização energética. Posteriormente, destaca-se a digestão e a co-digestão anaeróbia como processos vantajosos para a utilização do glicerol residual. Também é descrito o conceito e composição do biogás, o qual a sua produção é o principal objetivo desse trabalho.

A parte experimental desse trabalho é pormenorizada no capítulo três, incluindo os materiais e a metodologia aplicada no estudo da digestão anaeróbia para produção de biogás em relação aos parâmetros operacionais empregados.

O capítulo quatro consta em discutir os resultados obtidos nos ensaios experimentais realizados da digestão anaeróbia a partir de glicerol bruto para produção de biogás.

Por último, no capítulo cinco, considera-se as principais conclusões do trabalho, tal como sugestões para trabalhos futuros.

2. Revisão Bibliográfica

De acordo com segundo Zhang *et al.* (2014), a digestão anaeróbia com resíduos ricos em matéria orgânica é recomendada com o intuito de obter bons resultados na produção de metano [3]. Por isso, no presente capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica para contextualização do tema proposto para estudo.

2.1. Biocombustíveis

A crescente demanda no mundo por combustíveis, principalmente os de origem fóssil, gerou uma grande preocupação, devido às reservas limitadas de petróleo e pelo crescimento de graves problemas de poluição. Como consequência desta problemática, nos últimos anos, houve uma intensificação em pesquisas sobre combustíveis oriundos de fontes renováveis, com destaque para os biocombustíveis, como o etanol e biodiesel [6].

Os biocombustíveis surgem, então, como alternativa para minimizar os altos índices de poluição, com benefícios sociais e econômicos. De acordo com dados da Agência Internacional de Energia (2020), o crescimento das energias renováveis modernas ultrapassou a taxa de aumento do consumo de energia, o qual permitiu um acréscimo na participação no consumo total de energia final, atingindo quase 11% em 2018. Dadas as políticas atuais, essa participação deve crescer para mais de 15% até 2030 [7].

O principal subproduto gerado na produção de biodiesel é o glicerol, sendo aproximadamente 10% do volume total de biodiesel produzido. Este subproduto possui inúmeras aplicações industriais, como, por exemplo, aditivo na indústria alimentar, de cosméticos e medicamentos. No entanto, esta quantidade não é totalmente absorvida e o excedente de glicerina vem saturando o mercado, sendo

sua oferta maior que a procura, levando à queda do seu preço e a estocagem do mesmo sem um destino certo [7,8].

Com o intuito de evitar futuros problemas derivados da acumulação de glicerol e para tornar a produção de biodiesel mais competitiva, torna-se necessária a busca de alternativas para o uso do glicerol bruto gerado. Nessa perspectiva, a produção de biogás a partir do glicerol e sua valorização energética surge como uma alternativa a considerar na resolução desta problemática.

O biogás ainda representa uma parcela pouco significativa da produção primária de energia no mundo: em 2015, menos de 0,3% do total produzido teve origem em biogás. Em contrapartida (Figura 1), o biogás foi a terceira fonte de energia renovável com maior taxa de crescimento anual no período de 1990-2015, tendo um incremento de 12,8% ao ano e ficando atrás apenas da energia solar fotovoltaica e da eólica, e à frente do solar termal e dos biocombustíveis líquidos [9].

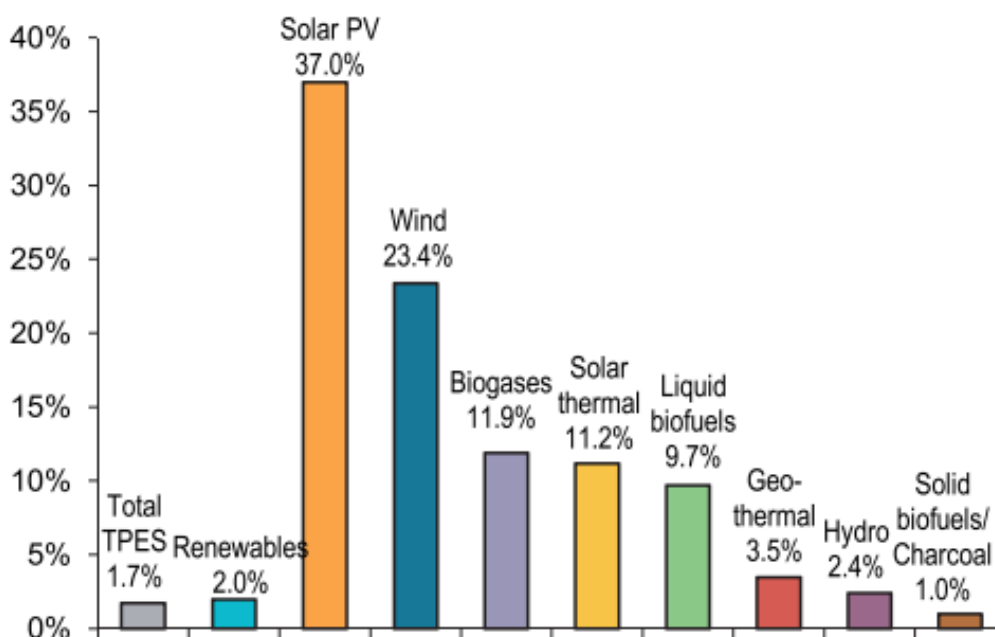


Figura 1. Taxas médias de crescimento anual do fornecimento de energias renováveis, no período 1990-2017 [9].

2.1.1. Biodiesel

O biodiesel é oriundo de fontes renováveis e para a sua produção pode ser usada diversas matérias-primas, as quais são divididas em óleos vegetais (baga de

mamona, amêndoas de coco de dendê), gordura animal (sebo de bovino, óleos de peixes) e óleos e gorduras residuais (óleos de frituras). Essas matérias-primas são constituídas quimicamente por moléculas de triglicerídeos. Além disso, são compostas por três ácidos graxos de cadeia longa, ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol. Esses ácidos graxos variam na extensão da cadeia carbônica, no número, orientação e posição das insaturações ou duplas ligações [10].

Segundo Ramos *et al.* (2011), no que se refere à produção de biodiesel, há tecnologias de produção em meio homogêneo (transesterificação e esterificação) e em meio heterogêneo. A produção também pode ser realizada por diversos processos térmicos, tais como a pirólise, o craqueamento e o hidrocraqueamento. Algumas das etapas envolvidas na produção são: preparação da matéria-prima, reação de transesterificação, separação das fases, recuperação e desidratação do álcool, destilação da glicerina e purificação do biodiesel [11,12].

Um dos processos mais comuns para a produção do biodiesel é a reação de transesterificação. Essa reação se dá a partir de um óleo e um álcool, que produz ésteres e um subproduto, o glicerol ou glicerina. Usa-se, normalmente, um catalisador para acelerar a reação, podendo ser básico, ácido ou enzimático. Algumas questões, como o tipo de catalisador, as condições de reação e a concentração de impurezas numa reação de transesterificação determinam o caminho que a reação segue. Nessa são utilizados, preferencialmente, álcoois de baixa massa molecular, como por exemplo, metanol, etanol e propanol [13].

2.2. Glicerol

A glicerina bruta é obtida após a reação de transesterificação do óleo vegetal ou gordura animal durante a produção do biodiesel. Nesse processo podem ser utilizadas duas rotas alcoólicas, a etílica ou a metílica, que podem influenciar nas características da glicerina e seus futuros destinos, já que com maior quantidade de metil poderá ser considerada tóxica para fermentação anaeróbia. O tipo do catalisador (ácido ou básico) é um fator que interfere nas características do biodiesel e da glicerina e, portanto, a filtração ou purificação parcial da glicerina bruta de cada unidade industrial determinará a sua composição [2].

De acordo com Lofrano (2008), a glicerina obtida pela reação de transesterificação de óleos vegetais apresenta impurezas como água, catalisador alcalino, álcool não reagido, ácidos graxos, entre outros compostos. Como o processo de purificação da glicerina tem um alto custo agregado, são necessários processos complexos e dispendiosos para que essa matéria-prima alcance as exigências em grau de pureza necessária para fins industriais, e não se pode apenas depositar a glicerina residual em aterros, pois cria-se um problema ambiental, devido a sua alta carência química de oxigênio. Assim, esse coproduto vem sendo alvo de estudos para a sua transformação química em produtos de maior valor agregado, sobretudo para a produção de aditivos para combustíveis e para a produção de plásticos [10]. Na Tabela 1 são mostradas algumas das características físico-químicas do subproduto da produção do biodiesel, o glicerol: potencial hidrogeniônico (pH), sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) e Carência Química de Oxigênio (CQO).

Tabela 1. Característica físico-químicas do glicerol [14–18].

Parâmetro	Valor
pH	8.00 – 9.28
ST (g.L ⁻¹)	376 - 782
SV (g.L ⁻¹)	200 - 924
CQO (g.L ⁻¹)	1010 - 5820

Segundo Thompson e He (2006), para adquirir alto valor de mercado, a glicerina é purificada até que alcance as exigências das aplicações industriais [19]. A purificação consiste em um processo de refinação, que geralmente é realizado por destilação, com posterior tratamento por carvão ativado. Uma alternativa no processo de refinação é o recurso a processos de troca iônica. Após passar pelo processo de purificação, o glicerol é comumente utilizado na indústria de cosméticos, farmacêutica, têxtil, tintas e alimentar. Salienta-se que todas estas aplicações requerem um grau de pureza superior a 95% [20,21].

Devido ao elevado volume produzido de glicerol e que permanecem estocados nas indústrias por falta de aplicação, tem-se a necessidade de novas ações. Além

de estimular o desenvolvimento de processos tecnológicos para a purificação de glicerina bruta, deve-se também ser incentivadas novas aplicações para a glicerina. Estimulando-se assim a busca para encontrar processos que possam absorver a glicerina bruta com características o mais próximo possível da sua forma original, almejando alternativas mais simples, bem como a melhoria do processo que recebe este resíduo [5].

Um significativo número de estudos científicos e tecnológicos têm sido realizados nos últimos anos, numa tentativa de encontrar ou aperfeiçoar métodos para converter o glicerol de baixo valor comercial oriundo do biodiesel em produtos com valor acrescentado. Por exemplo, éteres de glicerina e acetais de glicerina, com uso em aditivo para combustíveis, emulsionantes e solventes. Hidrogenólise da glicerina a qual pode ser aplicada como agente anticoagulante, produção de fibras sintéticas de poliésteres e produção de plásticos. Tem-se também a síntese de carbonatos de glicerol, um relevante componente para membranas de separação de gases e espumas de poliuretano [14,15].

Outra de valorização do glicerol é sua utilização para a produção de biogás por meio da digestão anaeróbia. De acordo com alguns trabalhos atuais, essa alternativa vem sendo muito pesquisada, visto que tem apresentado resultados promissores. Alguns exemplos são sobre a digestão do glicerol com subprodutos agroindustriais, resíduos sólidos urbanos e com lamas secundárias de estação de tratamento de água para produção de metano e hidrogénio [24–26].

2.3. Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia (DA) é um processo biológico que envolve diferentes tipos de microrganismos, na ausência de oxigênio, facilitando a decomposição orgânica e reduz a matéria inorgânica. A DA promove, então, a transformação de compostos orgânicos complexos, como proteínas e carboidratos, em produtos mais simples, metano e dióxido de carbono. Nos reatores anaeróbios, a formação do metano é altamente desejável, uma vez que a matéria orgânica, geralmente expressa como Carência Química de Oxigênio (CQO), é efetivamente removida da fase líquida, porque o metano apresenta baixa solubilidade em água [27,28].

Os três grupos de microrganismos importantes que participam do processo de DA, com características fisiológicas distintas são as bactérias fermentativas hidrolíticas e acidogênicas, bactérias acetogênicas e arqueas metanogênicas [29]. Os microrganismos responsáveis são comumente divididos em dois grupos: o primeiro hidrolisa e fermenta compostos orgânicos complexos para ácidos simples; o segundo grupo converte os ácidos orgânicos, formados pelo primeiro, em gás metano e gás carbônico. As bactérias envolvidas nesta transformação são estritamente anaeróbias [30].

De acordo com Khalid *et al.* (2011), a digestão anaeróbia se realiza em quatro biológicas etapas distintas e independentes ilustradas através da Figura 2 [31].

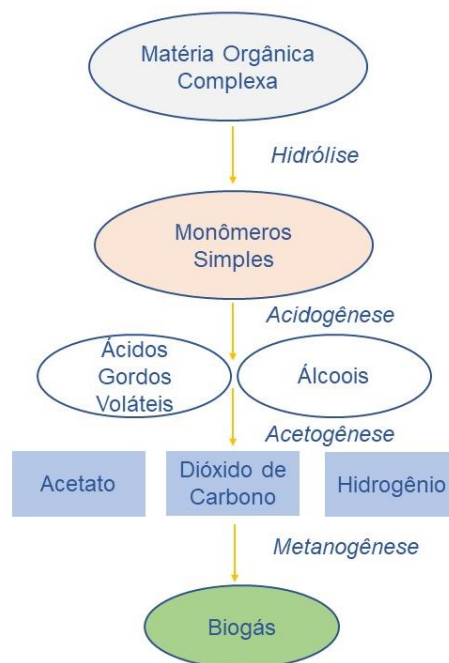


Figura 2. Etapas do processo de digestão anaeróbia [27].

Na hidrólise, há a decomposição da matéria orgânica insolúvel em monômeros simples por meio de microrganismos hidrolíticos. Na acidogênese, os compostos dissolvidos, gerados no processo de hidrólise, como açúcares e ácidos simples, são absorvidos nas células das bactérias fermentativas e, após a acidogênese, excretados como substâncias orgânicas simples como ácidos graxos voláteis (AGV), álcoois, ácido lático e/ou compostos minerais. Na acetogênese, há conversão de produtos da etapa anterior, AGV, em compostos que formam os substratos para a produção de metano: acetato, hidrogênio (H₂) e dióxido de

carbono (CO₂). Na metanogênese, tem-se a conversão do acetato e H₂ em CH₄ e CO₂ por meio de bactérias acetotróficas, a partir da redução de ácido acético, ou pelas bactérias hidrogenotróficas, a partir da redução de dióxido de carbono. As populações microbianas precisam ser mantidos para estabilizar o processo de DA e aumentar a eficiência da produção de biogás [27,32,33].

A digestão representa um dos processos tecnológicos de valorização energética mais antigos, porém continua a ser considerada como uma das mais sustentáveis opções para estabilizar e tratar material orgânico diversos, como lamas de Estações de Tratamentos de Águas Residuais (ETAR), fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos, resíduos resultantes da atividade agrícola e agropecuária, efluentes de diversas indústrias, com a consequente produção de biogás [20,22].

A DA em digestores específicos, com condições controladas, previne a libertação do metano para a atmosfera, diminuindo a poluição ambiental e converte-o numa forma de energia limpa, renovável e com grande diversidade de aplicações - o biogás. As vantagens deste processo estendem-se ainda aos seus baixos consumos energéticos, à eliminação de uma parte significativa dos organismos patogénicos presentes nos substratos, uma pequena produção de biomassa como produto e a não dependência de combustíveis fósseis para os seus consumos energéticos [31].

No entanto este processo ainda apresenta algumas limitações como tempos de retenção longos e baixa eficiência na remoção de compostos orgânicos quando comparado com os processos aeróbios, dificuldade na biodegradabilidade de alguns materiais de reação lenta, o que exige reatores mais volumosos e consequentemente mais dispendiosos, além da presença de humidade e contaminantes no biogás como dióxido de carbono e sulfureto de hidrogénio [31,35].

2.3.1. Parâmetros operacionais e inibidores do processo de digestão anaeróbia

Existem diversos fatores operacionais os quais afetam a produção de biogás no processo de digestão anaeróbia. Isso inclui, principalmente, a temperatura, tempo de retenção hidráulico (TRH), carga orgânica volumétrica (COV), potencial hidrogeniônico (pH) e agitação. Um indicativo de bom ou mau funcionamento do

processo de digestão anaeróbia é o volume de metano produzido. Quando ocorre um desbalanceamento do processo, o primeiro sinal é a redução na quantidade de gases produzidos, o que ocorre antes mesmo da elevação na concentração de ácidos voláteis [27,28,30].

A temperatura é um parâmetro crítico para o processo de DA no que se refere a sobrevivência da atividade microbiana e para produzir biogás de forma consistente, pois para cada redução de 6°C, a produção de biogás cai 50% [27]. Duas faixas de temperatura são mais adequadas para a produção de biogás: termofílica e mesofílica. Bactérias termofílicas operam em condições de alta temperatura (48-60°C), reduzindo assim o tempo de retenção para decompor mais substrato e produzir mais biogás. No entanto, esses sistemas são caros para operar, visto que maior quantidade de energia é necessária para manter a temperatura de operação mais alta, e eles estão sujeitos à acidificação e são facilmente influenciados por toxinas [36,37]. Alternativamente, tem-se as bactérias mesofílicas funcionando em temperaturas mais baixas (32-43°C), produzem menos biogás em comparação com as termofílicas, mas são fáceis de operar, têm baixo custo de investimento e são mais estáveis em relação às mudanças ambientais. No entanto, eles têm baixa biodegradabilidade e são suscetíveis ao desequilíbrio de nutrientes [38,39].

Além da temperatura, o TRH, representado pela Equação 1, também influencia na produção de biogás. O TRH é o tempo médio que as matérias-primas residem no digestor para se decompor com base na carência química de oxigênio (CQO). Geralmente, é necessário um tempo médio de retenção de 15-30 dias para tratar os resíduos em condições mesofílicas, dependendo do tipo de resíduo orgânico e digestor. Tempos de retenção mais longos fornecem tempo suficiente para a degradação da matéria orgânica, dependendo das bactérias presentes no digestor em diferentes taxas e tempos. Tempos de retenção mais curtos inibem a metanogênese, enquanto tempos de retenção mais longos do que o necessário leva à utilização insuficiente de componentes [36,40].

$$TRH = \frac{V_R}{Q} [d]$$

Equação 1

onde:

TRH; Tempo de retenção hidráulica (d);

V_R ; Volume do reator (mL);

Q ; Caudal do substrato ($\text{mL}\cdot\text{d}^{-1}$).

Da mesma forma, a quantidade de carga orgânica que alimenta o digestor todos os dias, a COV, também é um parâmetro importante que afeta a produção de biogás. A sua produção aumenta com maior COV, no entanto, ele perturba a população bacteriana, levando a valores mais altos de bactérias hidrolíticas e acidógenos, o que ocasionaria uma menor população de metanogênio necessária para a produção de biogás. A literatura contém COVs ideais para várias matérias-primas orgânicas para evitar acidificação irreversível e altos rendimentos de biogás, $9,2 \text{ kg CQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{dia}$ para lodo e $10,5 \text{ kg CQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{dia}$ para resíduos alimentares [41,42].

O potencial Hidrogeniônico, pH, é outro fator importante que perturba a atividade bacteriana e, portanto, a produção de biogás. Os metanógenos são altamente sensíveis ao ambiente ácido ($\text{pH} < 7$), levando a um rápido aumento dos metanógenos em níveis de pH mais elevados, enquanto os acidógenos são inibidos. O pH ideal para acidogênese está entre pH 5,5 e 6,5 [43], no entanto a metanogênese é mais eficiente entre pH 6,5 e 8,2 [44]. Assim, segundo Mao *et. al* (2015), é importante manter o pH entre 6,5 e 8,2 para sustentar uma concentração ideal de acidogênios e metanogênios no digestor para maiores rendimentos de biogás [36].

Outro parâmetro é agitação da biomassa em um biodigestor anaeróbio a qual tem um efeito significativo. Promove a homogeneização do substrato e aumenta a cinética da velocidade de digestão anaeróbia, acelerando o processo de conversão biológica. Isto se deve ao aquecimento uniforme do substrato no interior do digestor bem como a maior facilidade de transferência de matéria, já que as moléculas do substrato devem ser absorvidas pela superfície dos microrganismos e os produtos intermediários e finais devem ser transportados. Além disso, a agitação previne que ocorram curtos circuitos (área mortas) no interior do biodigestor, evitando que parte do substrato eflua sem entrar em contato com os microrganismos [45].

A agitação pode ser realizada de diversas maneiras, por dispositivo mecânico, recirculação do conteúdo do biodigestor ou recirculação do próprio biogás gerado. É importante salientar que a intensidade e a duração da agitação são cruciais para

o procedimento. Ainda assim, as informações sobre a intensidade e duração da agitação no desempenho dos biodigestores na literatura são bastante contraditórias, trazendo a necessidade de extensivas pesquisas a esse respeito [46].

Existem outros fatores que afetam o processo de DA, os quais incluem o tipo de matéria-prima para prever a composição e a taxa de reação, o volume do tanque para determinar o tempo de retenção e a razão Carbono: Nitrogênio (C:N) replicando a quantidade de níveis de nutrientes no digestor necessário para as etapas de DA que afetam a produção de biogás [36].

2.3.2. Tipos de biorreatores para a produção de metano

Biorreatores desenhados e configurados de maneira diferente afetam significativamente o processo de produção de metano, particularmente em termos de retenção da estabilidade e eficiência. Devido a isso, vários tipos de biorreatores têm sido utilizados para estudar a taxa de produção e rendimento de metano de diferentes substratos. Entre eles, digestão anaeróbica seca [47], reatores de fluxo em pistão em escala de campo [48], reatores anaeróbicos de manta de lodo (UASB) [49], reator de tanque continuamente agitado (CSTR) [50], reatores de leite induzido (IBR) [51] e biorreatores de membrana anaeróbia (AnMBR) [52] podem ser mencionados. Outro arranjo de biorreator incluiu uma unidade de membrana de degaseificação acoplada a um reator UASB. Isso melhorou a taxa de produção de metano para cerca de 94% com uma taxa de recirculação de líquido igual a $0,63 \text{ L.h}^{-1}$ [53].

2.4. Co-digestão

A co-digestão é um processo de degradação simultânea de dois ou mais substratos. A mistura de vários tipos de resíduos tem efeitos positivos, não só no próprio processo de degradação anaeróbia, como também a nível econômico. A digestão de diversos substratos, em vez de um único, reflete-se no aumento da produção de metano de várias formas: por um lado, tende a equilibrar a razão Carbono: Nitrogênio: Fósforo (C:N:P) e as necessidades de minerais e metais, por

outro, as características dos co-substratos podem ser complementadas de forma a minimizar efeitos inibidores ou tóxicos que ocorreriam na degradação de um único substrato [4].

Agregados de partículas, materiais flutuantes e resíduos com propriedades dinâmicas pouco favoráveis podem ser mais facilmente digeridos depois de misturados com outros substratos. A mistura será mais homogênea se existirem substratos líquidos ou substratos com elevado teor de água, como por exemplo, lamas [35].

O substrato envolvido no co-digestão pode ser qualquer substância que contenha uma quantidade significativa de matéria orgânica que tende a ser convertida em biogás. As características dos substratos utilizados têm grande influência nos aspectos tecnológicos e de operação dos sistemas anaeróbios bem como, na qualidade dos produtos: o biogás e a lama anaeróbia excedentária. Na digestão anaeróbia podem ser utilizados diferentes tipos de substratos, por exemplo, as lamas resultantes do tratamento de águas residuais, resíduos não comestíveis de culturas alimentares, resíduos resultantes da atividade agropecuária, resíduos de óleos e gorduras animais, fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos e efluentes resultantes da atividade industrial [54,55].

A co-digestão com outros resíduos orgânicos pode ser um método potencial e eficaz para melhorar a produção de biogás a partir de lodo de esgoto e a eficiência de utilização dos digestores existentes nas ETARs [56–58]. A co-digestão de lodo de esgoto com lodo de armadilha de gordura de alimentos industriais [59,60], fração orgânica de resíduos sólidos municipais [61–63], resíduos agroindustriais [64], resíduos de processamento de vegetais [65], e estrume de aves [66] foi examinado. A produção de biogás da co-digestão de resíduos de sólidos municipais e lodo de esgoto atingiu até 500 mL biogás.g⁻¹SV adicionado, o que foi significativamente maior do que a digestão de lodo de esgoto sozinho (120-150 mL biogás.g⁻¹SV adicionado) [61,67].

De forma similar, o rendimento do biogás foi aumentado em 5-63% quando o lodo de esgoto foi suplementado com 40% de lodo da caixa de gordura [59]. Da mesma forma, a investigação de lodo de esgoto co-digerido com esterco de aves conduzido por Borowski e Weatherley (2013) indicou que a adição de 30% de esterco de aves ao lodo de esgoto aumentou o rendimento de biogás em 50%, sem

efeito inibidor da amônia na metanogênese [66]. Sosnowski *et al.* (2003) relataram que a adição de cerca de 25% de fração orgânica de resíduos sólidos municipais ao lodo aumentou consideravelmente o rendimento do biogás [62] e Zupančič *et al.* (2008) investigaram a co-digestão anaeróbica de fração orgânica de resíduos sólidos municipais e lodo de esgoto em um digestor em grande escala. Foi obtida uma produção volumétrica de biogás de $0,7 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}$ com uma COV de $1,4 \text{ kg SV} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ [61].

2.5. Pré-tratamentos

A aplicação da digestão anaeróbia é muitas vezes limitada por tempos de retenção muito longos e uma baixa eficiência da degradação dos sólidos orgânicos. Esses fatores limitantes estão geralmente associados com a fase de hidrólise. Com o intuito de minimizar essas limitações e melhorar o processo de DA, diversos pré-tratamentos têm sido estudados [68].

Os pré-tratamentos permitem que as células que constituem a matéria orgânica sofram dissolução ou degradação de um elemento orgânico, e libertem o seu conteúdo intracelular. Assim, o material orgânico é convertido em compostos facilmente biodegradáveis, evitando a etapa limitante da hidrólise. O efeito produzido pelos diferentes tipos de pré-tratamentos depende bastante do tipo de biomassa utilizada, do estado em que está se encontra e das condições de operação [69].

Existem diversas alternativas de pré-tratamentos: por meio térmico, mecânico, químico, físico ou biológico. O objetivo primordial é otimizar o referido processo através da melhoria da operacionalidade dos reatores e da solubilização da matéria orgânica particulada biodegradável, com o intuito de aumentar a eficiência e, conseqüentemente, a maximização da rentabilidade do investimento [54].

Estudos recentes comprovam que em processo de digestão anaeróbia acoplada a um pré-tratamento por ultrassons, com uma potência de 200 W e frequência de 9 kHz, por períodos de 30 e 40 min obteve maior produção de metano em 68 e 75%, respectivamente. Enquanto, em sistema de biodegradação anaeróbia de lamas de esgoto, a digestão foi bastante melhorada por esse pré-tratamento físico, em torno de 14% para reatores em sistema batch. Além disso, a produção

específica de metano aumentou. Isso deve-se ao fato de os ultrassons provocarem a desaglomeração de flocos e o aumento da área específica [70–72].

2.6. Biogás

Os produtos da digestão anaeróbia são o biogás e o produto digerido, constituído por matéria orgânica, incluindo biomassa microbiana. O biogás resultante da DA, é constituído basicamente por 40 a 75% de metano (CH_4) e 15 a 60% dióxido de carbono (CO_2) por volume e apresentar vestígios de outros gases, tais como de hidrogênio (H_2), nitrogênio (N_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S), oxigênio (O_2) e água (H_2O) [10].

De acordo com a percentagem de metano presente no gás, pode ser determinado o seu poder calorífico o qual varia de 5000 a 7000 Kcal/m³. Quanto maior a quantidade de metano no biogás, melhor o seu potencial energético, ou seja, o seu poder calorífico irá ser superior. Dessa maneira, dependendo da eficiência do processo de produção de biogás, o biogás pode conter entre 40% e 80% de metano [73].

O biogás tem uma ampla variedade de aplicações. Entre elas, destacam-se quatro formas básicas de utilização: produção de calor e vapor de água, geração de energia elétrica/cogeração, uso como combustível de veículos, e como matéria-prima para a produção de outros produtos químicos [8,68].

Para que seja viável economicamente a utilização de biogás na geração de energia, encontra-se alguns estudos recentes na literatura, os quais destacam-se os publicados por Carneiro (2005), Foster-Carneiro et al. (2006), Capela et al. (2007) onde foram feitos estudos relacionados com lixiviado, esterco bovino/suíno e lodo de esgoto. Estes obtiveram resultados de eficiência em torno de 59, 43 e 65% (ST) [74–76]. Entretanto, o que se percebe é que na área da produção de biogás por co-digestão de glicerol bruto ainda são muito raros o que leva a necessidade de pesquisas mais recentes sobre este tema.

Sendo assim, nesta revisão bibliográfica comprova-se que estudos utilizando a digestão anaeróbia com diferentes inóculos e substratos, resulta na confirmação de que tem potencial de uso como alternativa tecnológica e econômica para a produção de biogás. Com relação ao uso de inóculos, como as lamas de digestor

anaeróbio, essa acelera a digestão, aumenta a produção de biogás, e, além disso, dá destino a resíduos às vezes ditos como inservíveis.

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão abordados os materiais e métodos aplicados para caracterizar o substrato (glicerol) e inóculo (lama de digestor anaeróbio de ETAR) utilizados no processo de digestão anaeróbia, determinando os parâmetros físico-químicos. Posteriormente, será descrita a metodologia dos ensaios experimentais de digestão anaeróbia para produção de biogás.

3.1. Parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos foram determinados de acordo com os métodos apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Métodos analíticos para determinação dos parâmetros físico-químicos [77].

Parâmetro	Método analítico de referência
pH	Medidor digital com elétrodo de pH de acordo com o método 4500 H+ B do Standard Methods (APHA, 2017).
Alcalinidade (g CaCO ₃ .L ⁻¹)	Método 2320 B do Standard Methods (APHA, 2017).
ST (g.L ⁻¹)	Método 2540 B do Standard Methods (APHA, 2017).
SV (g.L ⁻¹)	Método 2540 E do Standard Methods (APHA, 2017).
CQO (g O ₂ .L ⁻¹)	Método colorimétrico 5220 D do Standard Methods (APHA, 2017).

A Figura 3 apresenta uma amostra do glicerol (substrato) utilizado nos ensaios experimentais, que provém de uma instalação experimental de biodiesel, que teve como matéria-prima óleo de cozinha vegetal, localizada na Escola Superior de Tecnologia e Gestão (ESTiG), Instituto Politécnico de Bragança (IPB), Portugal. Na caracterização físico-química do glicerol bruto foram avaliados potencial hidrogeniônico (pH), Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis (SV) e Carência Química de Oxigênio (CQO).



Figura 3. Amostra de glicerol bruto.

Na Figura 4 mostra a lama (inóculo) do digestor anaeróbio proveniente da Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) de Parada, na cidade do Porto/Portugal. Para a caracterização do inóculo foram determinados os parâmetros: pH, ST, SV, Alcalinidade e CQO.

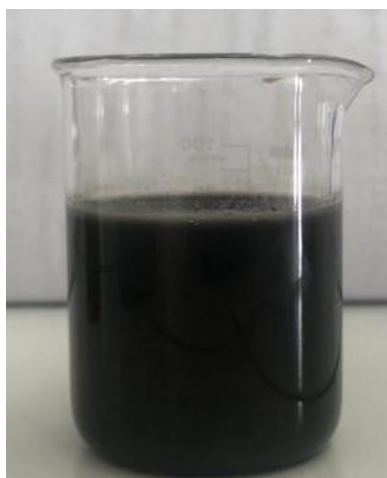


Figura 4. Lama de digestor anaeróbio da ETAR de Parada.

3.2. Ensaios de digestão anaeróbia (DA) em reator semi-contínuo

3.2.1. Reator semi-contínuo

O estudo da digestão do glicerol bruto foi realizado em um reator em acrílico, conforme mostrado na Figura 5, formato cilíndrico e volume total de 1400 mL, operando em regime semi-contínuo e um volume útil de 1000 mL.



Figura 5. Reator em acrílico usado nos ensaios de digestão anaeróbia.

A configuração do reator, nomeadamente entrada de alimentação e saída do digerido, camisa de aquecimento, portas para amostragem e saída de gás, está representada na Figura 6. Inicialmente, o reator foi parcialmente preenchido com 1000 mL da lama do digestor anaeróbio (DigAnaer) e, de forma progressiva, alimentado com glicerol bruto diluído, de acordo com a CQO desejada. Este é alimentado ao reator com o auxílio de uma bomba peristáltica, pela entrada de alimentação (a), até à altura da tubagem de saída do reator (b). Na mesma lateral onde se encontra a entrada da alimentação, tem-se, na parte superior, a saída da água de aquecimento (a). Numa outra lateral (c), na parte inferior, está a entrada da água de aquecimento. Por fim, no topo do reator, existe uma porta de amostragem, saída do gás produzido e, rosca para instalação de eléctrodo de pH (d).

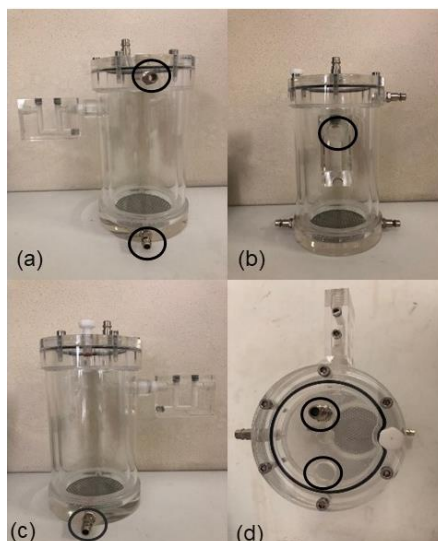


Figura 6. Descrição da configuração e modo de funcionamento do reator: (a) Entrada da alimentação (base) e saída da água de aquecimento (topo); (b) Ponto de coleta de amostras; (c) Entrada da água de aquecimento do reator; (d) Rosca para medidor de pH e saída de gás.

De acordo com a Figura 7, cada reator possui um medidor de pH (a e b) e dispositivo para medição do volume de metano produzido. O volume de metano no biogás produzido é medido em contínuo, por intermédio de uma solução alcalina, NaOH (5 mol. L^{-1}), contida em um frasco de polietileno (PE). Quando o biogás gerado (essencialmente metano e dióxido de carbono), borbulha na solução de NaOH, o CO_2 é convertido e o volume de líquido deslocado corresponde somente a CH_4 . Assim, o volume de metano produzido diariamente, corresponde ao volume de NaOH deslocado, que é medido usando uma proveta graduada (c).



Figura 7. Componentes do sistema de digestão anaeróbia: (a), (b) Medidor de pH; (c) Frasco PE e proveta graduada; (d) e (e) Placas de agitação (f) Banho termostático.

Ainda conforme a Figura 7, a agitação do meio de digestão foi mantida por meio de uma placa de agitação e barra magnética imersa na solução, durante 15 minutos em cada período de 30 minutos (d, e). A temperatura requerida para os ensaios (regime mesófilo, $T = 35-42\text{ }^{\circ}\text{C}$) foi garantida pela recirculação de água, temperatura controlada por um banho termostático (f), através de uma camisa que envolve o reator.

Com todos os componentes e equipamentos mencionados anteriormente, na Figura 8 pode ser visualizada a montagem experimental para realização dos ensaios de digestão anaeróbia.



Figura 8. Instalação experimental utilizada nos ensaios de digestão anaeróbia.

3.2.2. Ensaios experimentais de digestão anaeróbia em modo semi-contínuo

No arranque dos ensaios, foram adicionados 1000 mL de inóculo (da lama do digester anaeróbio da ETAR de Parada), em cada reator. Seguiu-se uma fase de adaptação da população microbiana ao substrato (glicerol bruto diluído), pelo que, nos três primeiros dias de operação foram adicionados 100 mg. L⁻¹ de metanol. Subsequentemente, na alimentação aos reatores o metanol foi sendo gradativamente substituído por glicerol. Os ensaios experimentais foram realizados na fase mesófila com controlo de temperatura (35 a 40 °C) e pH (6-8).

3.2.3. Alimentação do reator

A alimentação dos reatores foi realizada diariamente com auxílio de uma bomba peristáltica controlada por temporizador. Ao volume de substrato adicionado diariamente, corresponde igual volume de solução digerida que sai do reator, pelo que funciona a nível constante e segundo a altura da tubagem de saída do reator.

A alimentação foi preparada a partir de glicerol bruto, realizando-se diluições de forma a obter a CQO desejada. De acordo com esta, foram adicionados

nutrientes para garantir as condições adequadas ao bom desenrolar do processo de digestão anaeróbia: sulfato de amônia (razão C:N - 25:1), fosfato dissódico (razão C:P - 120:1) e bicarbonato de sódio (5 g.L^{-1}). Para o ensaio experimental 1 (E1), com a duração de cinco semanas, os reatores foram alimentados com uma carga orgânica volumétrica (COV) de $1 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ [78–80]. O reator 1 (R1) operou com um tempo de retenção hidráulica (TRH) de 23 dias e um caudal de 61 mL.d^{-1} , enquanto o reator 2 (R2) com um TRH de 11 dias e um caudal de 122 mL.d^{-1} . O intuito da variação do THR foi para perceber a sua influência na produção de biogás. Os dados do E1 encontram-se resumidos na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros operacionais - ensaio 1 de digestão anaeróbia.

Parâmetro	Reator 1	Reator 2
COV ($\text{g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$)	1	1
TRH (d)	23	11
Caudal (mL.d^{-1})	61	122

Após o E1, foram testadas outras cargas nos reatores a nível de estudar o efeito das mesmas sobre a produção de metano. Portanto, os reatores do ensaio experimental 2 (E2), com a duração de seis semanas, operaram com o mesmo tempo de retenção hidráulico de 23 dias e alimentados com mesmo caudal diário de 61 mL.d^{-1} . Porém, o reator 3 (R3) foi alimentado com a carga orgânica volumétrica (COV) distinta do reator 4 (R4), 2 e $0,5 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$, respectivamente. Estes dados estão em suma na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4. Parâmetros operacionais - ensaio 2 de digestão anaeróbia.

Parâmetro	Reator 3	Reator 4
COV ($\text{g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$)	2	0,5
TRH (d)	23	23
Caudal (mL.d^{-1})	61	61

3.2.4. Monitorização e controlo do processo de digestão anaeróbia

Amostras da alimentação e à saída do reator foram avaliadas regularmente, de acordo com o indicado na Tabela 5, no que respeita aos parâmetros pH, temperatura, ST, SV e CQO. A produção de metano foi correlacionada com a carência química de oxigénio removida.

Tabela 5. Parâmetros monitorizados no decurso dos ensaios de DA e frequência de amostragem.

Parâmetro	Frequência de amostragem	
	Entrada do reator	Saída do reator
pH	Diário	Diário
Temperatura	Diário	Diário
Metano (mL)	-	Diário
ST (g.L ⁻¹)	-	Semanal
SV (g.L ⁻¹)	-	Semanal
CQO (g.L ⁻¹)	-	Semanal

4. Resultados e Discussão

Neste estudo foi avaliada a produção de metano pelo processo de digestão anaeróbia de glicerol bruto, tendo sido testados diferentes valores de carga orgânica volumétrica (COV) e tempos de retenção hidráulica (TRH). Inicialmente, foi efetuada a caracterização físico-química do substrato e do inóculo, tendo para períodos definidos (E1-5 semanas; E2-6 semanas) sido monitorizada a evolução da produção de metano.

4.1. Caracterização físico-química do substrato (glicerol)

A caracterização físico-química do glicerol contemplou a carência química de oxigénio (CQO), potencial hidrogeniónico (pH), sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV), conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6. Caracterização do substrato - glicerol bruto.

Parâmetro	Valor
pH a 16,3 °C	8,6
ST (g.L ⁻¹)	458
SV (g.L ⁻¹)	416
CQO (g.L ⁻¹)	1637

Como se pode observar, o glicerol bruto apresentou pH alcalino, o que pode ser explicado pela presença de bases residuais, utilizadas como catalisador na produção de biodiesel. Como era expetável o conteúdo orgânico, expresso em termos de CQO, registou um valor elevado (1637 g.L⁻¹), o que está de acordo com os valores encontrados na literatura, no intervalo 1010 – 5820 g.L⁻¹ [14,17,18]. Por conseguinte, nos ensaios de digestão anaeróbia o glicerol a alimentar ao reator deverá ser previamente diluído, de modo a obter cargas orgânicas que não sejam excessivas, tornando-se tóxicas e inibindo a ação dos microrganismos.

4.2. Caracterização físico-química do inóculo (lama de digestor anaeróbio)

O inóculo usado neste estudo foi uma lama proveniente de um digestor anaeróbio, sendo que na sua caracterização foram tidos em consideração os parâmetros apresentados na Tabela 7: pH, alcalinidade, ST, SV e CQO.

Tabela 7. Caracterização do inóculo - lama de digestor anaeróbio.

Parâmetro	Valor
pH a 19,6°C	7,6
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	2873
ST (g.L ⁻¹)	19,2
SV (g.L ⁻¹)	13,1
CQO (g.L ⁻¹)	8,46

Com base nos resultados acima, temos para a lama uma alcalinidade na gama 1000 - 5000 mg CaCO₃.L⁻¹, o que assegura um adequado efeito tampão do meio. Além disso, a lama da ETAR de Parada – Porto apresenta uma razão SV/ST de 0,68, valor associado a um elevado teor de matéria orgânica na lama, e indicativo de uma considerável população de microrganismos, os quais são responsáveis pelo processo de digestão anaeróbia. Segundo Tawfik e Klapwijk (2010), valores de SV/ST entre 0,66 e 0,67 são adequados para um bom desempenho do processo de digestão anaeróbia [81,82].

4.3. Ensaio experimentais em reator semi-contínuo

A produção de metano pelo processo de digestão anaeróbia foi acompanhada diariamente, durante cinco semanas (E1), nos reatores R1 e R2 operando em regime semi-contínuo, a fim de avaliar as condições operacionais que permitam melhores resultados e que seriam aplicadas nos ensaios subsequentes. Posteriormente, foi estabelecido um segundo ensaio, o E2, com os reatores 3 e 4 operando durante seis semanas.

Como mencionado anteriormente, os reatores 1 e 2 foram alimentados com a mesma carga volumétrica (1 g CQO.L⁻¹.d⁻¹), e um caudal de 61 e 122 mL.d⁻¹, respetivamente. Assim, a R1 e R2 corresponde um tempo de retenção hidráulica de 23 dias e 11 dias, respetivamente. Para E2, os R3 e R4 foram alimentados com diferentes cargas volumétricas (2 e 0,5 g CQO.L⁻¹.d⁻¹), e caudal de 61 mL.d⁻¹ (TRH 23 d).

Os ensaios experimentais decorreram a pH na gama 7 - 8, e a uma temperatura constante de 37 °C, condições consideradas adequadas para os microrganismos metanogénicos e conseqüentemente resultados promissores em termos da produção de metano.

4.3.1. Produção de metano em R1, R2, R3 e R4

A produção diária de metano em função da matéria orgânica removida (CQOr) para os ensaios E1 e E2 encontra-se resumida nas Figuras 9 e 10.

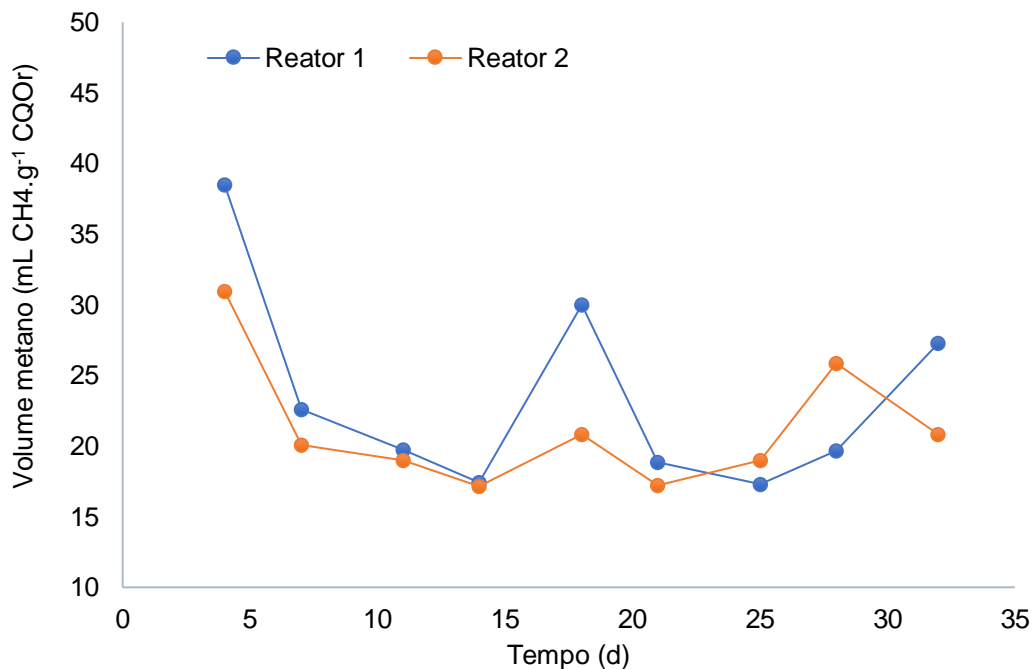


Figura 9. Produção de metano nos reatores: R1 e R2 durante as cinco semanas do estudo (E1).

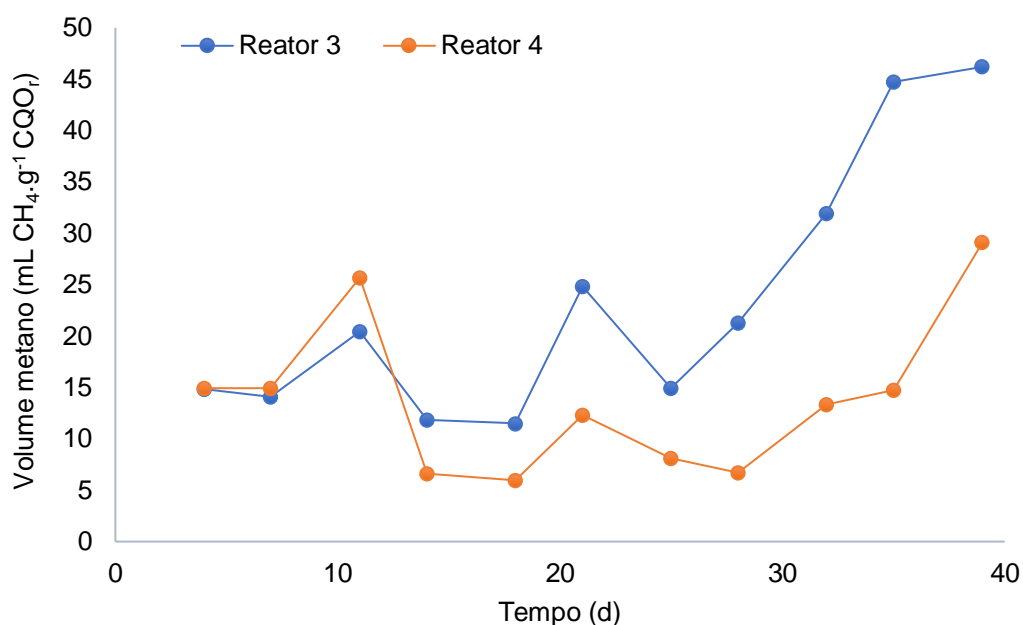


Figura 10. Produção de metano nos reatores R3 e R4, para um período de seis semanas (E2).

Pode ser observado no ensaio E1, com duração de cinco semanas (Figura 9), que o reator R1 com TRH 23 d, apresentou uma variação no volume de metano gerado pelo processo da digestão anaeróbia, entre 17 e 39 mL CH₄.g⁻¹ CQO_r.d⁻¹, e um volume final de 211 mL CH₄.g⁻¹ CQO_r. Em contrapartida, o R2 com TRH de 11 dias produziu volume final de 190 mL CH₄.g⁻¹ CQO_r com valores diários no intervalo 17 - 31 mL CH₄. g⁻¹ CQO_r.d⁻¹.

Ainda que os reatores tenham sido operados a TRH diferentes, a produção de CH₄ em R1 não foi significativamente superior à registada para R2 (acréscimo de 11%), o que pode ser atribuído ao reduzido período dos ensaios, uma vez que na literatura são apresentados estudos para o glicerol com TRH superiores. Panpong *et al.* (2014) realizaram estudos de co-digestão de água residual da indústria de embalagem de marisco (99%) e glicerol (1%), com rendimento máximo de 577 mL CH₄.g⁻¹ de SV adicionado, mas TRH inicial de 51 dias [18]. Liu *et al.* (2019) estudaram a influência da redução do TRH de 25 para 15 dias, e pré-tratamento térmico e alcalino-térmico, num processo de DA contínua de lamas de esgoto num estudo de longo prazo (196 dias). Registaram um decréscimo na produção de metano de 234,9 para 144,9 CH₄.g⁻¹ de SV adicionado [83].

Relativamente à produção diária de CH₄ em E2 (Figura 10), foram registados valores entre 15 e 46 mL CH₄.g⁻¹ CQO_r.d⁻¹, e um volume final de 256 mL CH₄.g⁻¹ CQO_r para o R3 (COV de 2 g CQO.L⁻¹.d⁻¹). O reator 4, COV de 0,5 g CQO.L⁻¹.d⁻¹, a produção diária variou entre 15 e 29 mL CH₄.g⁻¹ CQO_r.d⁻¹, e produção total de 152 mL CH₄.g⁻¹ CQO_r. O volume gerado está de acordo com a quantidade de matéria orgânica disponível para o processo de digestão.

Apesar do volume de metano registado para R3, a produção cumulativa permanece ligeiramente inferior aos valores encontrados na literatura, contudo é de realçar que um número significativo de trabalhos é relativo a processos de co-digestão de glicerol. Nuchdang *et al.* (2010), utilizando glicerol acidificado com H₂SO₄, COV de 1,6 g CQO.L⁻¹.d⁻¹, alcançaram uma produção de 320 mL CH₄.g⁻¹ CQO_r [14]. Hutňan *et al.* (2013) estudaram a digestão de uma lama de ETAR e glicerol não acidificado, tendo registado um volume de 328 mL CH₄.g⁻¹ CQO_r, para uma carga orgânica de 4 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ [84]. Baba *et al.* (2013) estudaram a DA do glicerol bruto da produção de biodiesel, usando uma unidade piloto em grande escala, reator de 30 m³ operando continuamente com uma carga de 1,48 g CQO.L⁻¹.d⁻¹, tendo registado uma produção de 358 mL CH₄.g⁻¹ CQO_r [85].

Face aos valores teóricos da literatura para a produção de metano (Tabela 8), os resultados alcançados neste estudo são satisfatórios, podendo ser apresentados fatores para a menor produção: processo utilizando somente glicerol bruto; reduzido período do ensaio; sem pré-tratamento do substrato. Acresce que um pré-tratamento do glicerol (moléculas complexas de difícil degradação inicial) permitiria aumentar significativamente a produção de biogás. Álvarez *et al.* (2010) indicam outras possíveis causas que podem baixar o rendimento do processo, proporção incorreta da mistura e a formação de agentes inibidores [86].

Tabela 8. Produção de metano por digestão anaeróbia do glicerol [14,84,85,87–90].

Autor	COV (g CQO.L⁻¹.d⁻¹)	Tempo (d)	Pré-tratamento	Produção máxima (mL CH₄.g⁻¹ CQO_r)
Neste estudo	2	42	Não aplicado (NA)	256
Baba <i>et al.</i> (2013)	1,48	548	NA	358
*Castro <i>et al.</i> (2020)	7,1	138	NA	300
*Chetpattananondh <i>et al.</i> (2015)	3,06	96	Acidificado com H ₂ SO ₄	360
*Dounavis <i>et al.</i> (2016)	0,77	50	NA	310
Hutňan <i>et al.</i> (2013)	4,0	65	NA	328
Nuchdang <i>et al.</i> (2010)	1,6	60	Acidificado com H ₂ SO ₄	320
Viana (2011)	2 – 10	403	NA	380

* Processo de co-digestão.

4.3.2. Carência Química de Oxigênio (CQO) em R1 a R4.

A variação da carência química observada para os ensaios experimentais E1 e E2 está representada nas Figuras 11 e 12.

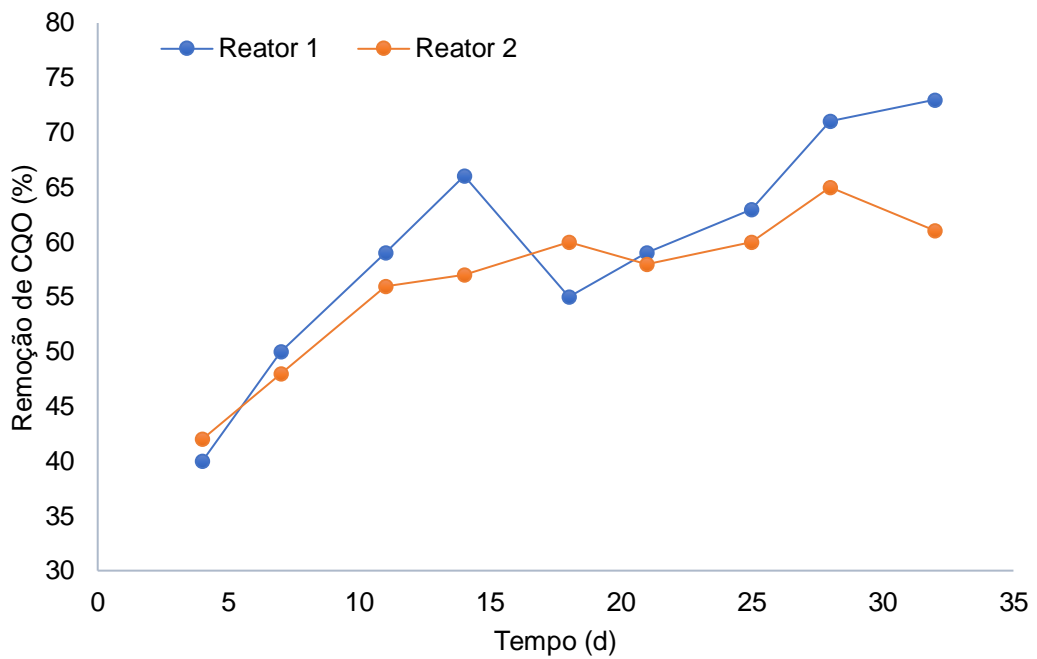


Figura 11. Evolução da remoção da CQO (%) em R1 e R2.

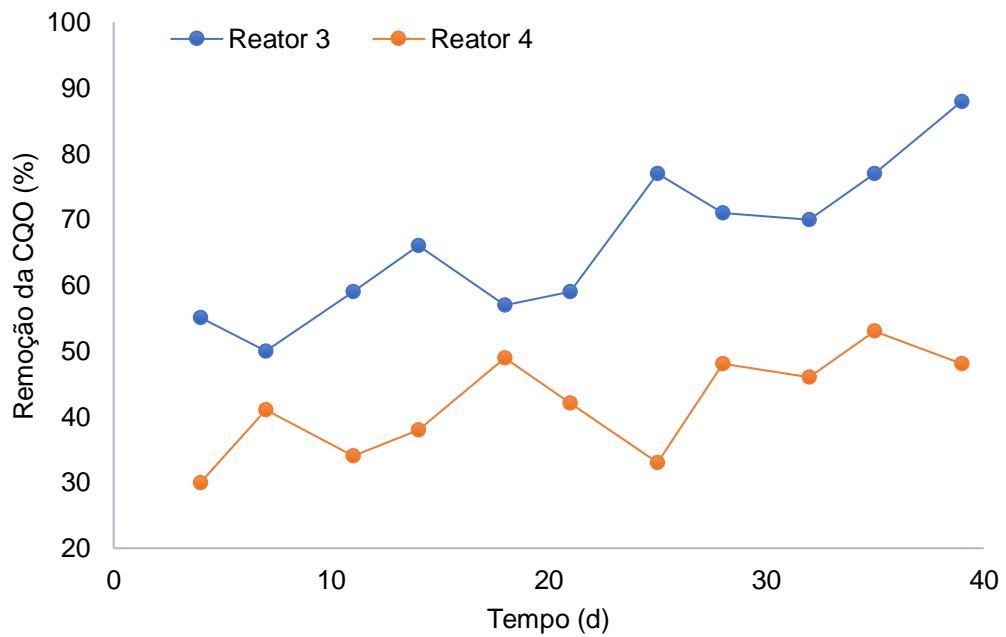


Figura 12. Evolução da remoção da CQO (%) em R3 e R4.

A eficiência de remoção da CQO aumentou com o aumento da carga orgânica volumétrica aplicada, para a gama estudada ($0,5$ a $2 \text{ g CQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), como mostrado nas Figuras 11 e 12. Foram registados valores de remoção final de CQO de 75%, 73%, 75%, 43% para R1, R2, R3 e R4, respetivamente.

Segundo Zhang *et al.* (2008), a CQO do meio representa a matéria orgânica solúvel, substrato da etapa de metanogênese. Assim, a redução registada para a CQO no presente estudo corresponde à conversão da matéria orgânica em metano [91], sendo que estão em conformidade com os valores encontrados na literatura. Zhong *et al.* (2015), investigaram o efeito do pH, temperatura, TRH e COV na digestão de resíduo sólido de moinho de azeitona, tendo observado remoções da CQO no intervalo 73,1 a 88 % [51]. Rincón *et al.* (2008), estudaram a otimização da DA de resíduos de processamento de laticínios, avaliando diferentes COV (0,8 – 11,0 g CQO.L⁻¹.d⁻¹) e TRH (15 a 108 dias), alcançando valores de remoção de 74 a 97% para a CQO [41]. Para a DA de glicerol bruto em reator UASB, Ma *et al.* (2007) e Viana (2011), obtiveram remoção de 75% e 97,5% da matéria orgânica [87,92].

4.3.3. Remoção de sólidos totais nos reatores R1 - R4

Os sólidos totais (ST) compreendem as substâncias ou partículas que se encontram dissolvidas e em suspensão no líquido [93] e a sua remoção para o período do estudo está ilustrada nas Figuras 13 e 14.

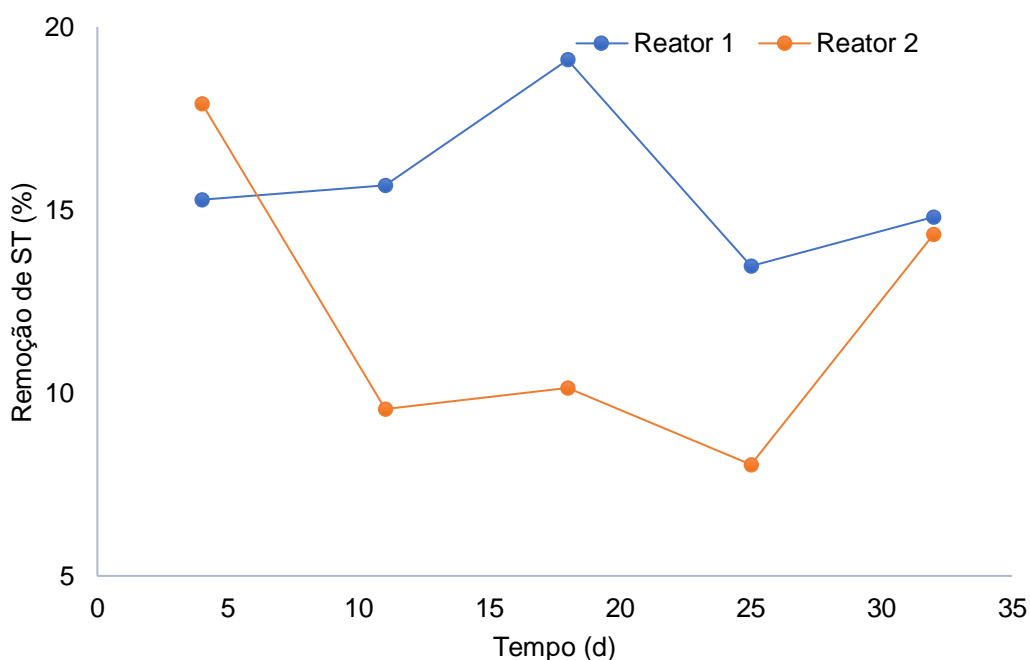


Figura 13. Variação da remoção de sólidos totais em R1 e R2 (E1).

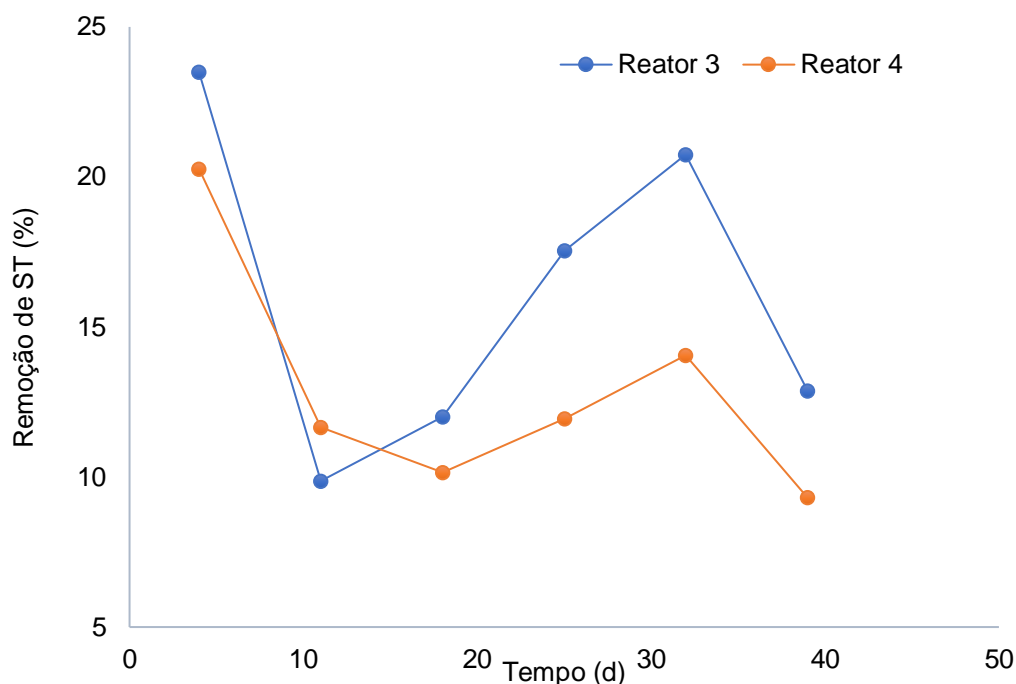


Figura 14. Variação da remoção de sólidos totais em R3 e R4 (E2).

A remoção de ST, para o ensaio com uma COV de $1 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ (R1 e R2), mostra uma variação entre 8% e 19%, com o decorrer do tempo (Fig 13). Verificou-se um ligeiro acréscimo no valor de remoção para o maior TRH adotado (23 dias).

No ensaio de 6 semanas, R3 e R4, para o mesmo TRH (23 d) foram avaliadas duas cargas volumétricas diferentes ($2 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ e $0,5 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$), sendo que a linha de tendência no R3 é mais acentuada que no R4. Isto significa que houve uma maior degradação de matéria orgânica no R3.

A remoção média observada para ST foi de aproximadamente 16%, 12%, 16% e 13% para R1, R2, R3 e R4, respetivamente. Os resultados em R1 - R4 são similares aos obtidos por Alves (2015), ao estudar a eficiência da DA num processo alimentado com lamas e gorduras da ETAR, em que registou uma redução, do teor de ST entre 10% a 33% [94].

4.3.4. Relação SV/ST nos ensaios E1 e E2

Nas Figuras 15 e 16 pode ser visualizado o comportamento, para os ensaios E1 e E2, relativamente à razão sólidos voláteis/sólidos totais, representativa da concentração de biomassa no reator.

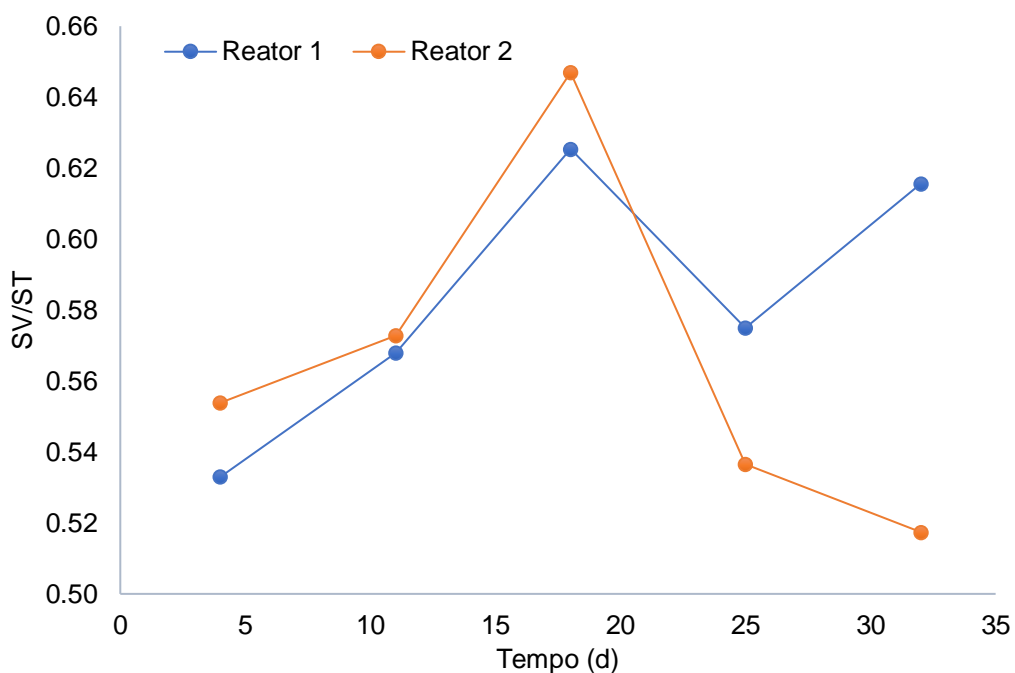


Figura 15. Relação entre SV e ST nos reatores R1 e R2.

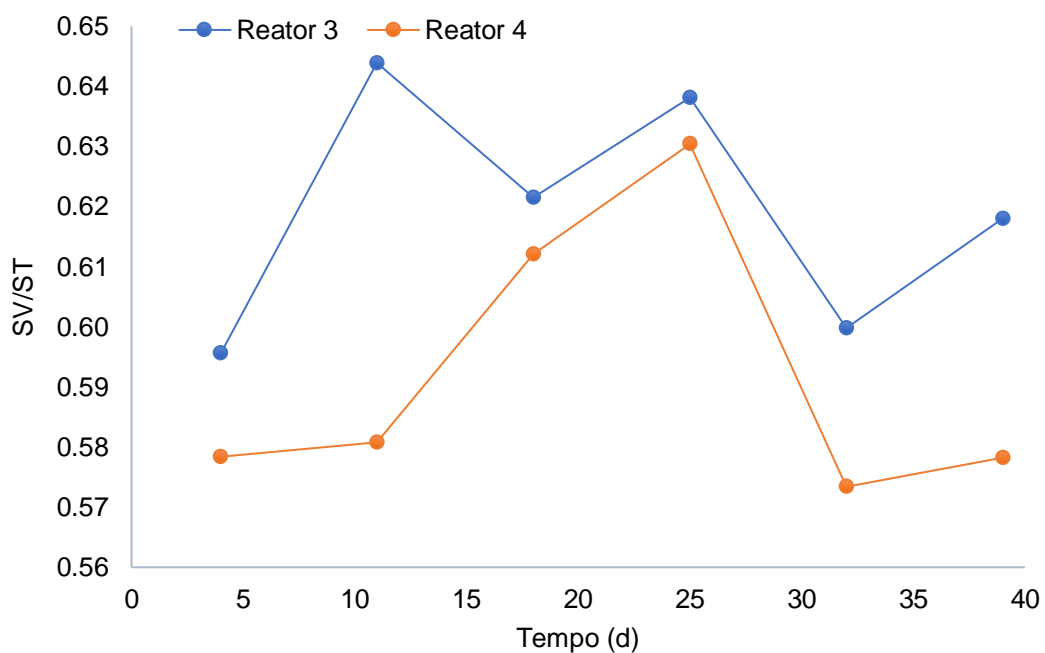


Figura 16. Relação entre SV e ST nos reatores R3 e R4.

De acordo com Tawfik *et al.* (2008) e Al-Jamal e Mahmoud, (2009), para um bom funcionamento dos biorreatores de DA, o valor da razão SV/ST deve situar-se em torno de 0,65. Para o ensaio E1 do presente estudo, os valores variaram na gama 0,53 a 0,69 para R1, e entre 0,51 a 0,66 para R2. Para o ensaio E2, entre 0,60 a 0,64 (R3) e 0,57 a 0,63 (R4). Em alguns períodos, foram registados valores

inferiores aos da literatura, contudo, não foi possível encontrar um causa direta entre estes e a produção de metano [81,82].

4.3.5. Potencial hidrogeniônico no reator

Os perfis do pH nos ensaios experimentais são mostrados nas Figura 17 e 18.

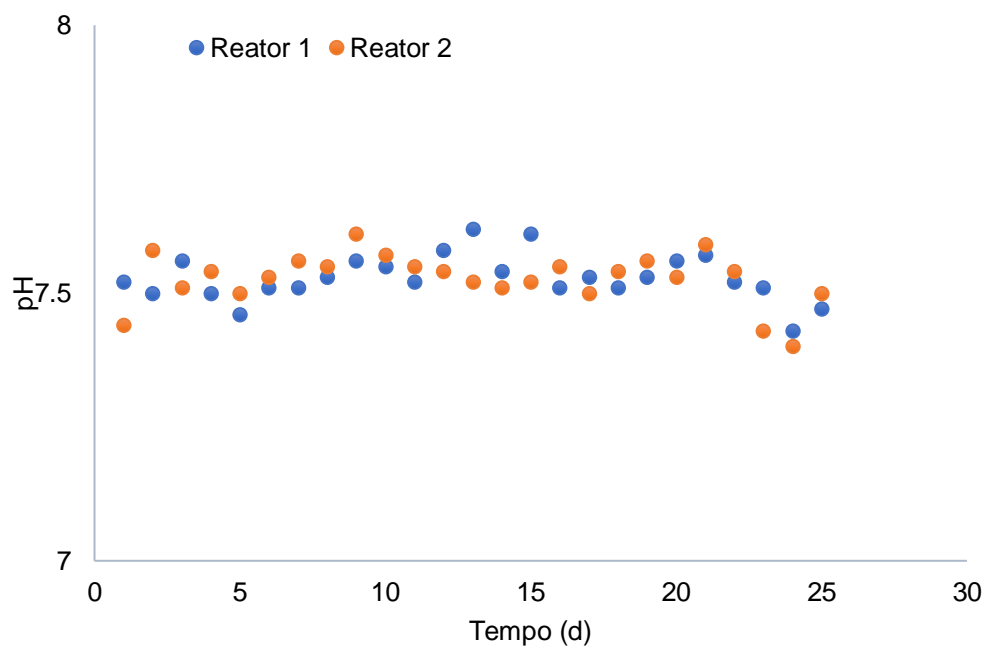


Figura 17. Variação do pH para os reatores R1 e R2 ao longo do E1.

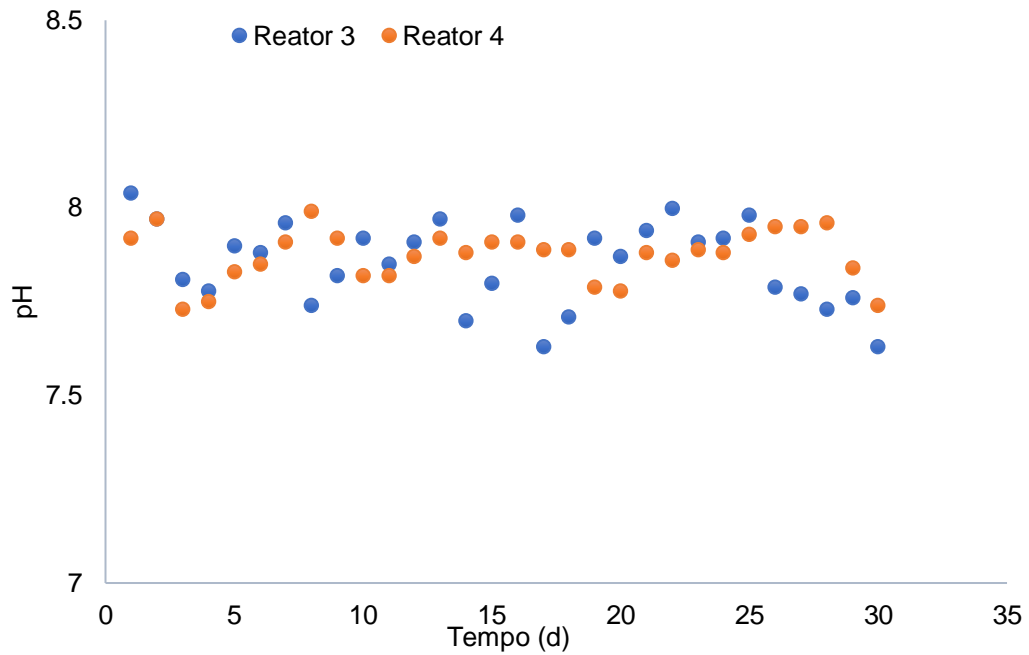


Figura 18. Variação do pH para os reatores R3 e R4 no ensaio E2.

O pH nos ensaios experimentais foi aproximadamente estável com valores nos intervalos 7,43-7,61 e 7,63-8,04, para E1 e E2, repetivamente.

A estreita faixa ótima pode ser explicada pela observação de que as atividades acidogénicas e metanogénicas atingem seu pico na faixa de pH 5.5-6.5 e 6.5-8.2, respectivamente [95]. Segundo Mao *et al.* (2015), para configuração de estágio único, o intervalo ideal foi relatado como sendo entre 6,8 – 8,0 para a produção de metano [36].

5. Conclusões e Trabalhos Futuros

5.1. Conclusões

O recente aumento da produção de glicerol a partir do processo de biodiesel criou um excesso no mercado, como consequência, são necessárias novas tecnologias para o uso do glicerol que é uma substância com grande potencial para ser uma importante matéria-prima para produção de produtos de alto valor agregado. Através do processo de DA é possível a valorização energética deste resíduo por via do metano gerado. Além disso, o tratamento de resíduos por esse tipo de digestão é favorável, pois obtém degradação dos resíduos e produção de fertilizante orgânico.

Devido às diversas variáveis (pH, teor de sólidos, temperatura, TRH, COV etc.) envolvidas na produção do metano pelo processo de DA, estudos laboratoriais e à escala piloto têm sido cada vez mais frequentes e importantes para otimizar os parâmetros de biodegradação.

A caracterização do glicerol e da lama, permitiu concluir, que os valores obtidos para um conjunto de parâmetros (CQO, pH, SV, ST) estão de acordo com o referido na literatura. O substrato usado, glicerol bruto, apresentava uma CQO, 1637 g O₂.L⁻¹, e pH de 8,55. Para a lama do digestor anaeróbio observou-se uma relação SV/ST de 0,68 e CQO de 8,46 g.L⁻¹. Foi necessária a adição de alguns elementos (sulfato de amônia, fosfato dissódico e bicarbonato de sódio) com o intuito de garantir as condições adequadas para o bom desenrolar do processo de digestão anaeróbia.

No estudo foram avaliadas diferentes COV (0,5, 1,0 e 2,0 g CQO.L⁻¹.d⁻¹) e TRH (11 e 23 dias) na produção de metano, sendo que, os resultados mais satisfatórios foram obtidos para COV de 2,0 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ e TRH de 23 dias. Foi registada uma produção de 256 mL CH₄.g⁻¹ CQO removido, com SV/ST de 0,62, a que correspondeu uma remoção final da CQO de 75%.

Para os dois valores do tempo de retenção hidráulico avaliados (COV de 1,0 g CQO.L⁻¹.d⁻¹), 11 e 23 dias, o aumento de TRH traduziu-se num acréscimo de 11% no volume de CH₄ gerado (190 para 211 mL CH₄. g⁻¹ CQO removido).

5.2. Trabalho Futuro

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho e no sentido de otimizar as condições mais adequadas ao processo de DA, propõe-se um conjunto de tarefas:

- Analisar a composição do biogás com maior regularidade, de modo a perceber a influência das perturbações no sistema.
- O pré-tratamento (biológico, físico, químico) do substrato.
- Operar os reatores com recirculação de biomassa. Sistema composto por dois digestores, atuando o primeiro como CSTR e o segundo como sedimentador.
- Digestão anaeróbia (DA) em duas fases. As duas primeiras etapas (hidrólise e acidogénese) no digestor primário em condições ácidas, e as restantes no digestor secundário (acetogénese e metanogénese) em condições de pH neutro.
- DA com variação de temperatura: operação do primeiro e segundo digestores em regime termófilo e mesófilo, respetivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] I. Angelidaki, L. Treu, P. Tsapekos, G. Luo, S. Campanaro, H. Wenzel, P.G. Kougias, Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives, *Biotechnol. Adv.* 36 (2018) 452–466.
- [2] C.J.A. Mota, C.F.M. Pestana, Co-products from biodiesel production, *Rev. Virtual Quim.* 3 (2011) 416–425.
- [3] T. Zhang, Y. Yang, L. Liu, Y. Han, G. Ren, G. Yang, Improved biogas production from chicken manure anaerobic digestion using cereal residues as co-substrates, *Energy and Fuels.* 28 (2014) 2490–2495.
- [4] K. Hagos, J. Zong, D. Li, C. Liu, X. Lu, Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 76 (2017) 1485–1496.
- [5] R. da P. Fiuza, C. de S. Miranda, R.A.F. Junior, Processos de purificação de glicerina bruta, *Cad. Prospec.* 7 (2014) 32–41.
- [6] L.G.B. BRANCO, Biocombustíveis brasileiros e o Mercado Internacional: desafios e oportunidades, *Rev. CEJ*, v. 13. Ano XIII, (2009) 39–48.
- [7] Modern renewables – SDG7: Data and Projections – Analysis - IEA, (n.d.).
- [8] I. Ullah Khan, M. Hafiz Dzarfan Othman, H. Hashim, T. Matsuura, A.F. Ismail, M. Rezaei-DashtArzhandi, I. Wan Azelee, Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage, *Energy Convers. Manag.* 150 (2017) 277–294.
- [9] A.. Fallis, Renewables Information 2019 Overview, *Clim. Chang.* 2013 - Phys. Sci. Basis. 53 (2013) 1–30.
- [10] R.C.Z. Lofrano, Uma revisão sobre biodiesel, *Pensamento Plur.* 2 (2008) 83–89.
- [11] L.P. Ramos, F.R. Silva, A.S. Mangrich, S. Cordeiro, Tecnologias de Produção de Biodiesel, *Rev. Virtual Quim.* 3 (2011) 385–405.
- [12] L.P. Ramos, F.R. Da Silva, A.S. Mangrich, C.S. Cordeiro, Biodiesel production technologies, *Rev. Virtual Quim.* 3 (2011) 385–405.
- [13] R.A. Ferrari, V. Da Silva Oliveira, A. Scabio, Biodiesel de Soja - Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em

- gerador de energia, *Quim. Nova.* 28 (2005) 19–23.
- [14] S. Nuchdang, C. Phalakornkule, Anaerobic digestion of glycerol and co-digestion of glycerol and pig manure, *J. Environ. Manage.* 101 (2012) 164–172.
- [15] C.A.A. Pessuti, M.A. Lins, E. Hermes, J.S. Berger, M.P. Gonçalves, Produção De Metano a Partir De Efluente De Fecularia E Suinocultura Associados Com Glicerol Bruto, *Rev. Gestão Sustentabilidade Ambient.* 4 (2015) 565.
- [16] M.B. Viana, Digestão Anaeróbia do Glicerol da Produção de Biodiesel (Viana, 2016), 2016.
- [17] A. Serrano, J.A. Siles, A.F. Chica, M.A. Martin, Improvement of mesophilic anaerobic co-digestion of agri-food waste by addition of glycerol, *J. Environ. Manage.* 140 (2014) 76–82.
- [18] K. Panpong, G. Srisuwan, S. O-Thong, P. Kongjan, Anaerobic co-digestion of canned seafood wastewater with glycerol waste for enhanced biogas production, *Energy Procedia.* 52 (2014) 328–336.
- [19] J.C. Thompson, B.B. He, Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks, *Appl. Eng. Agric.* 22 (2006) 261–265.
- [20] A.P. Umpierre, F. Machado, Glycerochemistry and glycerol valorization, *Rev. Virtual Quim.* 5 (2013) 106–116.
- [21] A. Beatriz, Y.J.K. Araújo, D.P. De Lima, Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas, *Quim. Nova.* 34 (2011) 306–319.
- [22] C.J.A. Mota, C.X.A.D. Silva, V.L.C. Gonçalves, Liceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel, *Quim. Nova.* 32 (2009) 639–648.
- [23] S. Wang, H. Liu, Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu-ZnO catalysts, *Catal. Letters.* 117 (2007) 62–67.
- [24] M.C. Cammarota, I. Volschan Jr., J. Santos Ferreira, Produção de metano a partir da co-digestão de lodo com resíduos orgânicos e glicerol bruto em escala piloto, (n.d.).
- [25] A. Larsen, Co-digestão anaeróbia de glicerina bruta e efluente de fecularia, 2009.
- [26] Q. Industrial, P.R. Hídricos, HORTIFRUTIGRANJEIROS E FRAÇÃO ORGÂNICA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS, (2014) 1–12.

- [27] J. Debruyne, D. Hilborn, *Anaerobic Digestion Basics*, Small. 2007 (2007) 1–6.
- [28] G.M. Initiative, *Overview of Anaerobic Digestion for Municipal Solid Waste*, (2016).
- [29] C.S. Gonçalves, *Avaliação do Potencial de Geração de Biogás a partir de Resíduos de Boviniculturas na Área Metropolitana do Porto*, 2010.
- [30] S. Brasileira, S.E. Brasileira, P. Agropecu, E. Su, A. Minist, *Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato*, 2019.
- [31] A. Khalid, M. Arshad, M. Anjum, T. Mahmood, L. Dawson, The anaerobic digestion of solid organic waste, *Waste Manag.* 31 (2011) 1737–1744.
- [32] Y. Li, S.Y. Park, J. Zhu, Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 821–826.
- [33] P. Weiland, Biogas production: Current state and perspectives, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85 (2010) 849–860.
- [34] H.W. Kim, J.Y. Nam, H.S. Shin, A comparison study on the high-rate co-digestion of sewage sludge and food waste using a temperature-phased anaerobic sequencing batch reactor system, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 7272–7279.
- [35] M.M. Monte, *Contributo para o estudo da valorização energética de biogás em Estações de Tratamento de Águas Residuais*, 2010.
- [36] C. Mao, Y. Feng, X. Wang, G. Ren, Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 45 (2015) 540–555.
- [37] M.K. Jain, R. Singh, P. Tauro, Anaerobic digestion of cattle and sheep wastes, *At. Spectrosc.* 2 (1981) 65–73.
- [38] E.J. Bowen, J. Dolfing, R.J. Davenport, F.L. Read, T.P. Curtis, Low-temperature limitation of bioreactor sludge in anaerobic treatment of domestic wastewater, *Water Sci. Technol.* 69 (2014) 1004–1013.
- [39] G.Y.S. Mtui, Trends in industrial and environmental biotechnology research in Tanzania, *African J. Biotechnol.* 6 (2007) 2860–2867.
- [40] S. Singh, K. Kaushik, B. Prashanth, S. Nayak, Factors affecting anaerobic digestion of organic waste, *Int. J. Eng. Res. Mech. Civ. Eng.* 3 (2018) 2456–1290.

- [41] B. Rincón, R. Borja, J.M. González, M.C. Portillo, C. Sáiz-Jiménez, Influence of organic loading rate and hydraulic retention time on the performance, stability and microbial communities of one-stage anaerobic digestion of two-phase olive mill solid residue, *Biochem. Eng. J.* 40 (2008) 253–261.
- [42] P. Kougias, V. Tiwari, N.R. Barshes, C.F. Bechara, B. Lowery, G. Pisimisis, D.H. Berger, Modeling anesthetic times. Predictors and implications for short-term outcomes, *J. Surg. Res.* 180 (2013) 1–7.
- [43] J. Kim, C. Park, T.H. Kim, M. Lee, S. Kim, S.W. Kim, J. Lee, Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge, *J. Biosci. Bioeng.* 95 (2003) 271–275.
- [44] D.H. Lee, S.K. Behera, J.W. Kim, H.S. Park, Methane production potential of leachate generated from Korean food waste recycling facilities: A lab-scale study, *Waste Manag.* 29 (2009) 876–882.
- [45] Probiogás, Guia Prático do Biogás - Geração e Utilização, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e V. (FNR), 2010. biogasportal.info.
- [46] K. Karim, R. Hoffmann, T. Klasson, M.H. Al-Dahhan, Anaerobic digestion of animal waste: Waste strength versus impact of mixing, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 1771–1781.
- [47] L. André, M. Ndiaye, M. Pernier, O. Lespinard, A. Pauss, E. Lamy, T. Ribeiro, Methane production improvement by modulation of solid phase immersion in dry batch anaerobic digestion process: Dynamic of methanogen populations, *Bioresour. Technol.* 207 (2016) 353–360.
- [48] O.A. Arikan, W. Mulbry, S. Lansing, Effect of temperature on methane production from field-scale anaerobic digesters treating dairy manure, *Waste Manag.* 43 (2015) 108–113.
- [49] P. Intanoo, P. Chaimongkol, S. Chavadej, Hydrogen and methane production from cassava wastewater using two-stage upflow anaerobic sludge blanket reactors (UASB) with an emphasis on maximum hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 6107–6114.
- [50] G. Luo, L. Xie, Z. Zou, W. Wang, Q. Zhou, H. Shim, Anaerobic treatment of cassava stillage for hydrogen and methane production in continuously stirred tank reactor (CSTR) under high organic loading rate (OLR), *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 11733–11737.

- [51] J. Zhong, D.K. Stevens, C.L. Hansen, Optimization of anaerobic hydrogen and methane production from dairy processing waste using a two-stage digestion in induced bed reactors (IBR), *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 15470–15476.
- [52] R. Pretel, B.D. Shoener, J. Ferrer, J.S. Guest, Navigating environmental, economic, and technological trade-offs in the design and operation of submerged anaerobic membrane bioreactors (AnMBRs), *Water Res.* 87 (2015) 531–541.
- [53] G. Luo, W. Wang, I. Angelidaki, A new degassing membrane coupled upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor to achieve in-situ biogas upgrading and recovery of dissolved CH₄ from the anaerobic effluent, *Appl. Energy*. 132 (2014) 536–542.
- [54] A.I.C. Pereira, Co-digestão anaeróbia de resíduos verdes e lamas de ETAR para produção de biogás, (2013) 98.
- [55] A. C. Larsen, B. M. Gomes, S. D. Gomes, D. C. Zenatti, D. G. B. Torres, Codigestão anaeróbia de glicerina bruta e efluente de fecularia, *J. Chem. Inf. Model.* 53 (2013) 1689–1699.
- [56] L. Pastor, L. Ruiz, A. Pascual, B. Ruiz, Co-digestion of used oils and urban landfill leachates with sewage sludge and the effect on the biogas production, *Appl. Energy*. 107 (2013) 438–445.
- [57] G. Silvestre, J. Illa, B. Fernández, A. Bonmatí, Thermophilic anaerobic co-digestion of sewage sludge with grease waste: Effect of long chain fatty acids in the methane yield and its dewatering properties, *Appl. Energy*. 117 (2014) 87–94.
- [58] R. Chandra, V.K. Vijay, P.M.V. Subbarao, T.K. Khura, Production of methane from anaerobic digestion of jatropha and pongamia oil cakes, *Appl. Energy*. 93 (2012) 148–159.
- [59] S. Luostarinen, S. Luste, M. Sillanpää, Increased biogas production at wastewater treatment plants through co-digestion of sewage sludge with grease trap sludge from a meat processing plant, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 79–85.
- [60] Z. Zhu, M.K. Hsueh, Q. He, Enhancing biomethanation of municipal waste sludge with grease trap waste as a co-substrate, *Renew. Energy*. 36 (2011)

1802–1807.

- [61] G.D. Zupančič, N. Uranjek-Ževart, M. Roš, Full-scale anaerobic co-digestion of organic waste and municipal sludge, *Biomass and Bioenergy*. 32 (2008) 162–167.
- [62] P. Sosnowski, A. Wieczorek, S. Ledakowicz, Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes, *Adv. Environ. Res.* 7 (2003) 609–616.
- [63] X. Liu, W. Wang, Y. Shi, L. Zheng, X. Gao, W. Qiao, Y. Zhou, Pilot-scale anaerobic co-digestion of municipal biomass waste and waste activated sludge in China: Effect of organic loading rate, *Waste Manag.* 32 (2012) 2056–2060.
- [64] E. Aymerich, M. Esteban-Gutiérrez, L. Sancho, Analysis of the stability of high-solids anaerobic digestion of agro-industrial waste and sewage sludge, *Bioresour. Technol.* 144 (2013) 107–114.
- [65] B. Molinuevo-Salces, C. González-Fernández, X. Gómez, M.C. García-González, A. Morán, Vegetable processing wastes addition to improve swine manure anaerobic digestion: Evaluation in terms of methane yield and SEM
- [66] S. Borowski, L. Weatherley, Co-digestion of solid poultry manure with municipal sewage sludge, *Bioresour. Technol.* 142 (2013) 345–352.
- [67] E. Athanasoulia, P. Melidis, A. Aivasidis, Optimization of biogas production from waste activated sludge through serial digestion, *Renew. Energy*. 47 (2012) 147–151.
- [68] L. Appels, J. Baeyens, J. Degreè, R. Dewil, Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge, *Prog. Energy Combust. Sci.* 34 (2008) 755–781.
- [69] H.F.A. Pereira, *Produção de biogás a partir da codigestão anaeróbia entre FORSU e Resíduos da Cultura do Milho*, 2018.
- [70] T. Benabdallah El-Hadj, J. Dosta, R. Márquez-Serrano, J. Mata-Álvarez, Effect of ultrasound pretreatment in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with emphasis on naphthalene and pyrene removal, *Water Res.* 41 (2007) 87–94.
- [71] M.A. Voelklein, D. Rusmanis, J.D. Murphy, Biological methanation: Strategies for in-situ and ex-situ upgrading in anaerobic digestion, *Appl. Energy*. 235

- (2019) 1061–1071.
- [72] E.J. Martínez, J.G. Rosas, A. Morán, X. Gómez, Effect of ultrasound pretreatment on sludge digestion and dewatering characteristics: Application of particle size analysis, *Water (Switzerland)*. 7 (2015) 6483–6495.
- [73] A.L. Iannicelli, *Reaproveitamento Energético Do Biogás De Uma Industria Cervejeira*, 2008.
- [74] P. Carneiro, *Efeito da adição de lodo ao inóculo de reator anaeróbio híbrido sólido-líquido tratando fração orgânica de resíduos sólidos urbanos*, 2005.
- [75] I. Capela, A. Rodrigues, F. Silva, H. Nadais, L. Arroja, Impact of industrial sludge and cattle manure on anaerobic digestion of the OFMSW under mesophilic conditions, *Biomass and Bioenergy*. 32 (2008) 245–251.
- [76] T. Forster-Carneiro, M. Pérez, L.I. Romero, D. Sales, Dry-thermophilic anaerobic digestion of organic fraction of the municipal solid waste: Focusing on the inoculum sources, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 3195–3203.
- [77] APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23th Editi, American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washington, 2017.
- [78] M.B. Viana, A. V. Freitas, R.C. Leitão, G.A.S. Pinto, S.T. Santaella, Anaerobic digestion of crude glycerol: a review, *Environ. Technol. Rev.* 1 (2012) 81–92.
- [79] A. Babae, J. Shayegan, Effect of Organic Loading Rates (OLR) on Production of Methane from Anaerobic Digestion of Vegetables Waste, *Proc. World Renew. Energy Congr. – Sweden*, 8–13 May, 2011, Linköping, Sweden. 57 (2011) 411–417.
- [80] Y. Chen, B. Rößler, S. Zielonka, A.M. Wonneberger, A. Lemmer, Effects of organic loading rate on the performance of a pressurized anaerobic filter in two-phase anaerobic digestion, *Energies*. 7 (2014) 736–750.
- [81] A. Tawfik, A. Klapwijk, Polyurethane rotating disc system for post-treatment of anaerobically pre-treated sewage, *J. Environ. Manage.* 91 (2010) 1183–1192.
- [82] W. Al-Jamal, N. Mahmoud, Community onsite treatment of cold strong sewage in a UASB-septic tank, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 1061–1068.
- [83] J. Liu, L. Dong, Q. Dai, Y. Liu, X. Tang, J. Liu, B. Xiao, Enhanced anaerobic digestion of sewage sludge by thermal or alkaline-thermal pretreatments: Influence of hydraulic retention time reduction, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45

- (2020) 2655–2667.
- [84] M. Hutňan, N. Kolesárová, I. Bodík, Anaerobic digestion of crude glycerol as sole substrate in mixed reactor, *Environ. Technol. (United Kingdom)*. 34 (2013) 2179–2187.
- [85] Y. Baba, C. Tada, R. Watanabe, Y. Fukuda, N. Chida, Y. Nakai, Anaerobic digestion of crude glycerol from biodiesel manufacturing using a large-scale pilot plant: Methane production and application of digested sludge as fertilizer,
- [86] J.A. Álvarez, L. Otero, J.M. Lema, A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 1153–1158. h
- [87] M.B. Viana, *Produção de biogás a partir de glicerol oriundo de biodiesel*, (2011).
- [88] T. Morais de Castro, E.J. Arantes, M.S. Silva de Mendonça Costa, J.T. Gotardo, F.H. Passig, K. Querne de Carvalho, S.D. Gomes, Anaerobic co-digestion of industrial waste landfill leachate and glycerin in a continuous anaerobic bioreactor with a fixed-structured bed (ABFSB): effects of volumetric organic loading rate and alkaline supplementation, *Renew. Energy*. (2020).
- [89] P. Chetpattananondh, S. Chaiprapat, C. Suksarok, Anaerobic digestion of pig manure and glycerol from biodiesel production Pakamas, *Int.J.of Energy Environ.* 6 (2015) 309–316.
- [90] A.S. Dounavis, I. Ntaikou, M. Kamilari, G. Lyberatos, Production of Bio-Based Hydrogen Enriched Methane from Waste Glycerol in a Two Stage Continuous System, *Waste and Biomass Valorization*. 7 (2016) 677–689.
- [91] P. Zhang, G. Zeng, G. Zhang, Y. Li, B. Zhang, M. Fan, Anaerobic co-digestion of biosolids and organic fraction of municipal solid waste by sequencing batch process, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 485–489.
- [92] J. Ma, M. Van Wambeke, M. Carballa, W. Verstraete, Improvement of the anaerobic treatment of potato processing wastewater in a UASB reactor by co-digestion with glycerol, *Biotechnol. Lett.* 30 (2008) 861–867.
- [93] S.C. Sampaio, M.G. Silvestro, E.P. Frigo, C.M. Borges, Relação entre série de sólidos e condutividade elétrica em diferentes águas residuárias, *Irriga.* 12 (2007) 557–562.

- [94] J. Alves, Valorização de Resíduos por Co-digestão Aneróbia, Diss. Mestr. Em Sist. Energias Renov. (2015) 184.
- [95] M.A. Khan, H.H. Ngo, W.S. Guo, Y. Liu, L.D. Nghiem, F.I. Hai, L.J. Deng, J. Wang, Y. Wu, Optimization of process parameters for production of volatile fatty acid, biohydrogen and methane from anaerobic digestion, *Bioresour. Technol.* 219 (2016) 738–748.