

II-469 - MONITORAMENTO DA PRODUÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DURANTE A DIGESTÃO ANAERÓBIA MESOFÍLICA DE LODO DE ESGOTO

Bruna Scandolaro Magnus ⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Sanitária e Ambiental na Universidade Federal de Santa Catarina. Bolsista de Iniciação Científica da Companhia de Águas e Saneamento de Santa Catarina (CASAN).

Eric Wormman Maffazzoli ⁽¹⁾

Graduando em Engenharia Sanitária e Ambiental na Universidade Federal de Santa Catarina. Bolsista de Iniciação Científica PIBIC/CNPq.

Anigeli Dal Mago ⁽¹⁾

Engenheira Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina.

Wanderli Rogério Moreira Leite ⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidade do Estado do Pará. Mestre pela Universidade Federal de Santa Catarina. Doutorando em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Bolsista do CNPq.

Paulo Belli Filho ⁽¹⁾

Professor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Engenheiro Sanitarista formado pela UFSC. Mestre pela EESC/USP. Doutor pela Université de Rennes.

Endereço ⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Ambiental - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Laboratório de Efluentes- Campus Universitário – Trindade – Florianópolis, SC, CEP – 88010-970. Caixa Postal 476, Telefone: (48) 3331-7743. E-mail brunasmagnus@gmail.com

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo quantificar os ácidos orgânicos voláteis individuais (ácido acético, propiônico, butírico e valérico) resultantes da fermentação anaeróbia de lodo adensado de estação de tratamento de esgoto, correlacionando os resultados obtidos com a condição ambiental do sistema (potencial hidrogeniônico e alcalinidade) destacando os limites de concentração que favorecem o desempenho assim como aqueles que levam à perda de eficiência do processo. O estudo foi conduzido em um digestor de lodo de um estágio e alta carga dotado de sistema de controle de agitação e temperatura a 35°C, com volume útil de 100L. Para a determinação dos ácidos orgânicos voláteis individuais foi adotada a cromatografia líquida de alta performance (HPLC). O somatório das concentrações individuais resultou na concentração de ácidos orgânicos totais. Foram desenvolvidas ainda medições *in situ* do pH e da alcalinidade da amostra efluente do digestor. Os valores obtidos para AOV total foram superiores no período inicial do experimento (máximo de 8985 mg/L), possivelmente em função da recuperação da estabilidade do digestor. Após 200 dias experimentais, foram obtidas as menores concentrações evidenciando a estabilização e equilíbrio da produção e consumo dos ácidos orgânicos. A concentração de AAc foi predominante no sistema avaliado, seguido do APr. O consumo de ácido acético demandou e favoreceu a acidogênese no digestor para produção de AVal e ABut a fim de fornecer substrato para a degradação em AAc e favorecer a etapa metanogênica do metabolismo anaeróbio. A avaliação da produção de AOV no digestor piloto se mostrou uma ferramenta de monitoramento do processo biológico, inferindo em possíveis condições ideais de processo assim como de instabilidades operacionais.

PALAVRAS-CHAVE: Lodo de esgoto, Digestão anaeróbia, Ácidos orgânicos voláteis, Ácido acético, Gás metano.

INTRODUÇÃO

O processo de digestão anaeróbia procede de forma eficientemente se as taxas de degradação das etapas de hidrólise, acidogênese e metanogênese são iguais. Uma inibição da fase hidrolítica por exemplo pode limitar a segunda e terceira fases e consequentemente a produção de gás metano pode reduzir. A inibição da terceira etapa é resultado de um aumento da quantidade de ácidos orgânicos e consequente perda de alcalinidade e decréscimo do pH. As mais comuns perturbações em digestores de lodo decorrem da inibição de bactérias formadoras de metano isto é a terceira etapa do metabolismo anaeróbio. Desta forma os ácidos orgânicos produzidos neste processo apresentam elevada importância de monitoramento (GERARDI et al., 2003).

Segundo Mechichi e Sayadi (2005) os ácidos orgânicos voláteis (AOV) são as substâncias intermediárias mais importantes no processo da digestão anaeróbia, cuja degradação se dá por bactérias acetogênicas próton redutoras em associação com bactérias metanogênicas consumidoras de hidrogênio. Para Wang et al. (1999) os AOV podem causar desequilíbrio no ambiente anaeróbio se presentes em elevadas concentrações, resultando na redução do pH podendo levar à paralisação das reações metabólicas. A concentração dos AOV é, portanto uma importante variável relativamente ao desempenho do processo anaeróbio. Para Parking e Owen (1986) a relação entre os ácidos orgânicos voláteis a alcalinidade e o pH é tão importante que essas três variáveis demandam discussão conjunta.

Entre os AOV produzidos durante a digestão anaeróbia, os ácidos com duas até seis cadeias de carbono são os mais estudados, entre eles: ácido acético, ácido propiônico, ácido isobutírico, ácido butírico, ácido isovalérico, ácido valérico, ácido isocapróico e ácido capríco (PARKING; OWEN, 1986; WANG et al., 1999; KYMÄLÄINEN et al., 2011). O efeito inibitório dos AOV é intensificado pelo pH, tal que, em $\text{pH} < 7$, a concentração limite para inibição é acima de 1000 mg/L de ácido acético. Para os ácidos isobutírico e isovalérico, este limite é reduzido para 50 mg/L e se reduz ainda mais para o ácido propiônico, fortemente inibidor das reações anaeróbias em concentrações de 5 mg/L (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Para Siegert e Banks (2005) e Liu et al. (2012) uma razão de ácido acético/ácido propiônico maior que 1,4 é um indicador para falha do processo biológico por conta da acidificação do digestor.

O presente trabalho visa analisar a dinâmica de produção de ácidos orgânicos voláteis totais e individuais relacionando com as condições ambientais de um digestor anaeróbio de lodo no intuito de avaliar o desempenho do sistema e a estabilidade do processo de formação de gás metano.

MATERIAIS E MÉTODOS

APARATO EXPERIMENTAL

O processo anaeróbio mesofílico (35°C) ocorreu em um digestor de lodo de um estágio e alta carga dotado de sistema de controle de temperatura e agitação, com volume útil de 100L (Figura 1). Os dispositivos de alimentação e saída de sobrenadante são imersos 30 cm e 10 cm respectivamente (a partir do nível máximo de lodo) e o descarte de lodo de fundo ocorre por pressão hidrostática através de um sifão hidráulico localizado no fundo do digestor.

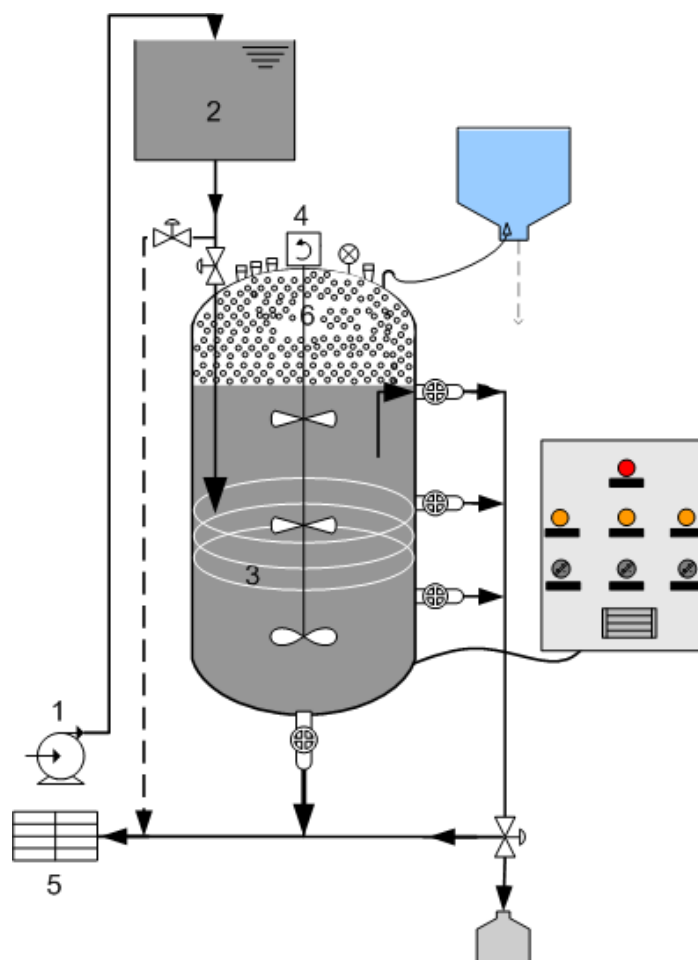


Figura 1 Representação esquemática do digestor anaeróbio de lodo (1: recalque de lodo adensado, 2: reservatório, 3: sistema de aquecimento, 4: sistema de agitação, 5: dreno; 6: câmara de biogás).

O digestor piloto de lodo foi operado com tempo de detenção hidráulico (TDH) fixo em 7 dias. Para tanto, o lodo adensado afluyente apresentou concentração de sólidos totais voláteis variáveis, isto é, condicionado à operação dos adensadores da estação de tratamento de esgoto (ETE). Desta forma a carga orgânica volumétrica (COV) – (equação 1) aplicada foi resultante do TDH vigente (equação 2), conforme pode ser determinado pela equação 3:

$$COV = \frac{Q \times C_0}{V} \quad \text{equação (1)}$$

$$TDH = \frac{V}{Q} \quad \text{equação (2)}$$

$$COV = \frac{C_0}{TDH} \quad \text{equação (3)}$$

Onde COV: Carga orgânica volumétrica ($\text{kgSTV} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$); Q: Vazão afluyente de lodo adensado ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$); C_0 : Concentração de STV do lodo afluyente ($\text{kgSTV} \cdot \text{m}^{-3}$); V: Volume útil do digestor (m^3); TDH: tempo de detenção hidráulico (dia).

O objetivo de não variar o tempo de detenção hidráulico foi reduzir as instabilidades no processo biológico resultantes à cada mudança nas condições operacionais. Desta forma o digestor poderia alcançar maior estabilidade no seu funcionamento para futuras modificações na temperatura operacional do sistema.

MÉTODOS ANALÍTICOS

Foram desenvolvidas medições *in situ* do potencial hidrogeniônico (pH) da amostra efluente do digestor – lodo digerido efluente (DIG). A avaliação titulométrica da alcalinidade nessas amostras seguiram indicações estabelecidas em Standard Methods for Examination of Water and Wastewater - SM 2320B (APHA, AWWA, WEF, 2005).

Para a determinação dos ácidos orgânicos voláteis foi adotada a cromatografia líquida, através do Cromatógrafo Líquido Ultimate 3000, Marca Dionex, equipado com coluna Acclaim OA (5 µm, 4 x 150 mm). As condições de injeção da amostra foram: fase móvel: (A) acetonitrila e (B) ácido metassulfônico; temperatura: 30 °C; taxa de fluxo: 1.0 mL/min; volume de injeção: 15 µL; detecção: UV 210 nm.

Para a leitura, as amostras foram filtradas em membrana (de nitrato de celulose) de 0,22 µm de porosidade e posteriormente congeladas. Os ácidos orgânicos determinados foram: acético, propiônico, butírico, valérico (n-valérico + iso-valérico). O padrão usado foi um mix destes ácidos voláteis, da marca Supelco. Previamente, foram desenvolvidas curvas de calibração para os ácidos avaliados. O software utilizado para a interpretação dos cromatogramas foi o pacote Chromeleon 6.5 (Dionex).

RESULTADOS

As concentrações de AOV total apresentaram elevada variação ao longo do experimento, com valor médio de 2648 ± 2209 mg/L (Figura 2). O desvio padrão observado relaciona-se principalmente aos resultados para os primeiros 100 dias experimentais, nos quais o digestor apresentava-se em recuperação de uma prévia operação com redução gradual do tempo de detenção hidráulico (TDH). A manutenção do TDH fixo em 7 dias após este período resultou em menor variação entre os resultados. Entre os dias 40 e 100 foram obtidas as maiores concentrações de AOVt alcançando o valor de 8985 mg/L no dia 40 (Tabela 1). Esta situação foi claramente diferente a partir do 200º dia operacional na qual uma condição de equilíbrio de produção e consumo de AOV foi estabelecida.

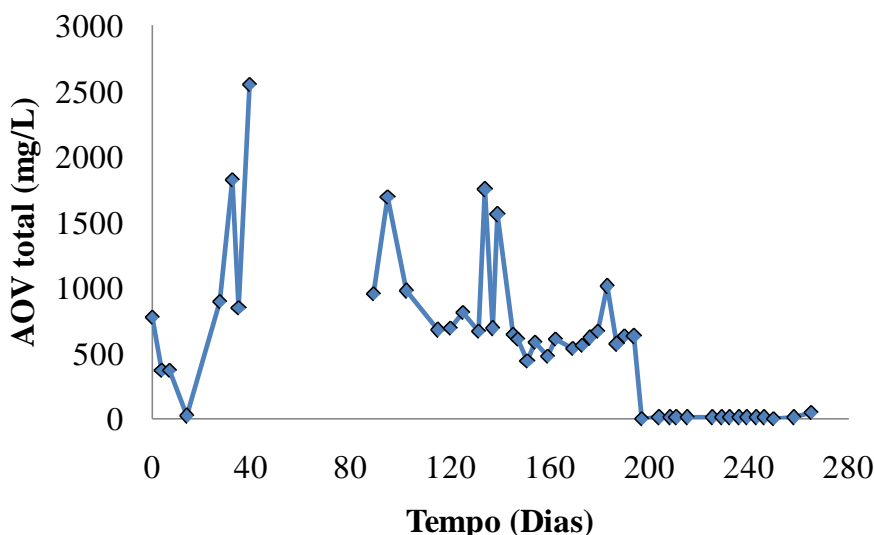


Figura 2 Concentração de AOV total no digestor de lodo.

A concentração de AOV total obtida ao longo dos 100 primeiros dias experimentais foi correspondente aos encontrados para Mayer et al. (2010) que variou entre 8259 e 8410 mg/L (em mg AAc/L) em um digestor anaeróbio sob condição de incremento de carga orgânica aplicada. A diminuição dos valores obtidos após este período também é corroborado pelos autores que evidenciaram concentrações de 2218 mg AOV total (em mg AAc/L).

O comportamento do pH e da alcalinidade no digestor anaeróbio ao longo do período experimental é apresentado na Figura 3. Foi verificado que o pH permaneceu na faixa da neutralidade apresentando uma discreta tendência à redução ao longo do tempo. Por outro lado a alcalinidade teve tendência de aumento da concentração, como resposta ao aumento do consumo dos AOV no meio reacional.

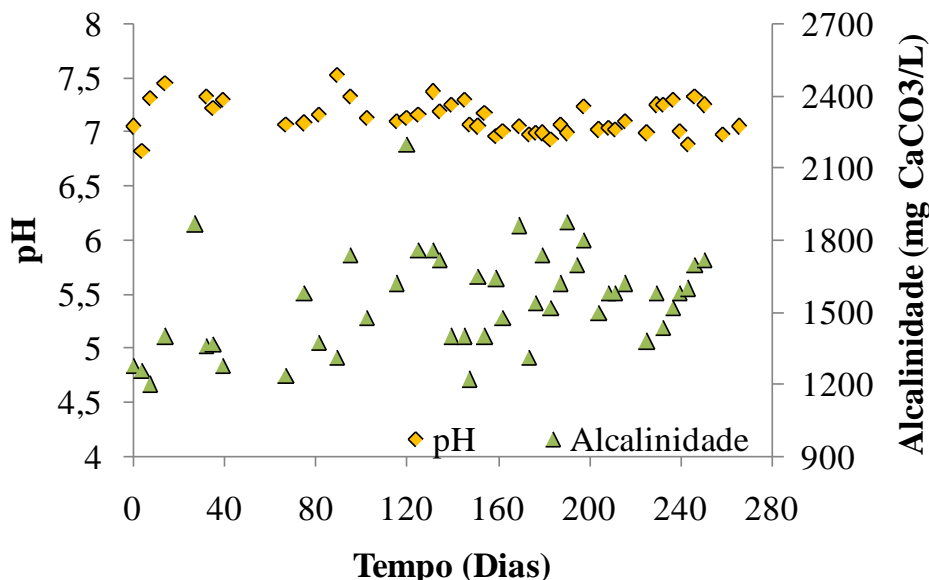


Figura 3 Condição ambiental do digestor.

Tabela 1 Análise descritiva dos dados obtidos no experimento.

Variável	N	Média	Desvio padrão	Valor mínimo	Valor máximo
AAc	47	571	574	0,30	2554
APr	15	0,67	0,33	0,06	1,17
ABu	3	0,27	0,24	0,05	0,52
AVa	47	1,12	1,07	0,00	5,95
AOV total	47	2648	2209	25,75	8985
pH	48	7,16	0,20	6,83	8,06
Alcalinidade	47	1548	209	1200	2200

As concentrações individuais dos ácidos orgânicos voláteis são apresentadas na Figura 4 e sua análise descritiva na tabela 1. A concentração do ácido acético foi superior para todo o período experimental e praticamente correspondeu à totalidade dos valores de AOV total. Verificou-se uma tendência ao decréscimo do AAC especialmente a partir dos 200º dia experimental, o que pode estar associado à maior degradação da matéria orgânica do lodo e à sua gaseificação com aumento na produção de biogás e enriquecimento na sua composição em metano, haja visto o ácido acético ser o principal precursor da formação do CH₄ (KHANAL, 2008).

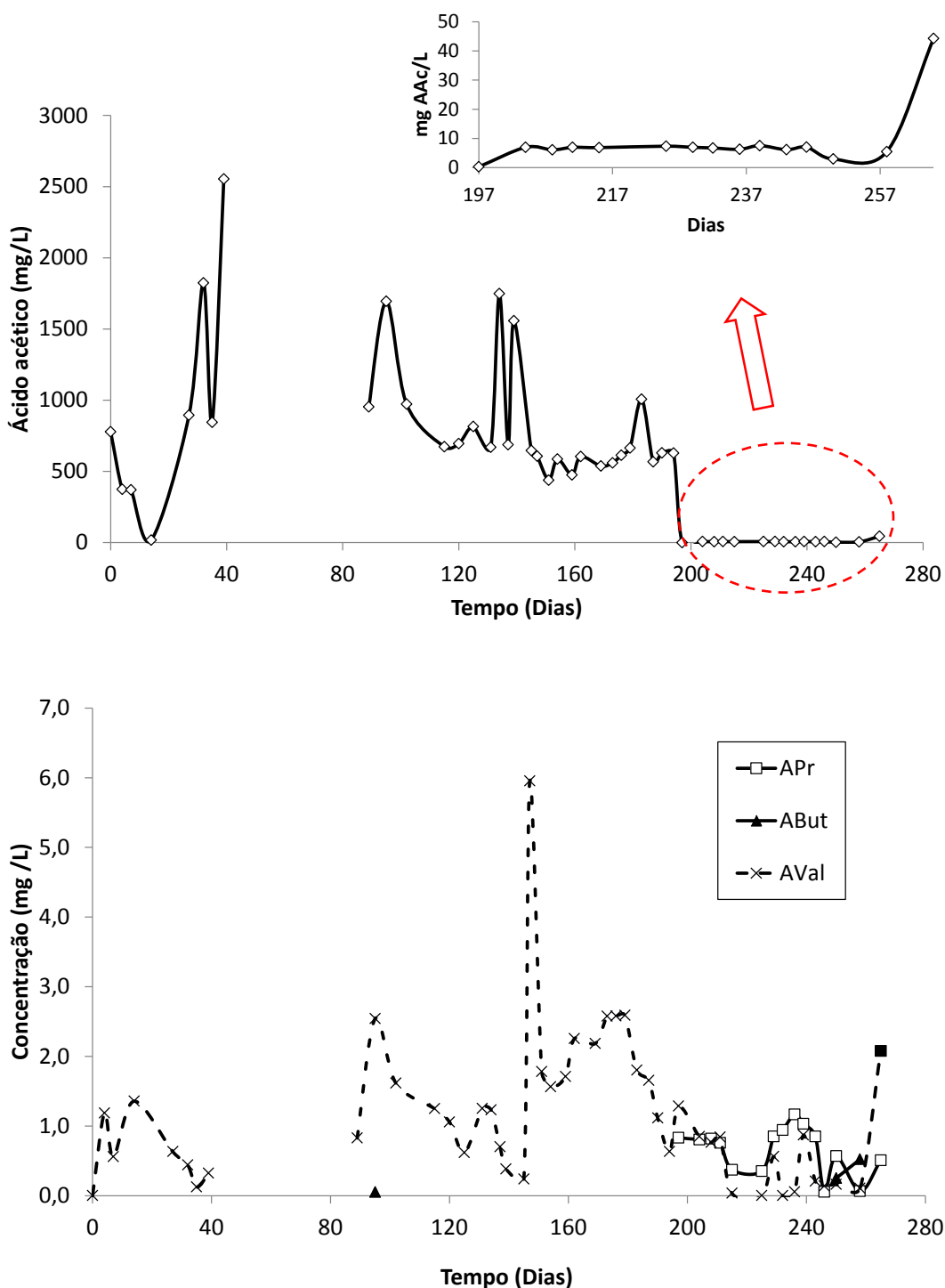


Figura 4 Concentração individual dos ácidos orgânicos voláteis no digestor de lodo.

Sabendo-se que na degradação anaeróbia é desejável o equilíbrio entre a disponibilidade de AAc no meio reacional e o seu consumo além de baixas concentrações dos demais ácidos, evitando-se problemas com acidificação e instabilidades operacionais, foi verificado que o ácido propiônico apresentou a maior concentração entre os demais ácidos (valor máximo de 1,17 mg/L).

De acordo com Rajagopal e Béline (2011) a fermentação anaeróbia envolve a produção e degradação de ácidos orgânicos no intuito da formação de ácido acético e consequentemente gás metano. O consumo de AAc no

digestor após o 200º dia experimental demandou a acidogênese no sistema e conseqüente produção de AVal e ABut que apresentaram maior ocorrência neste período.

CONCLUSÕES

A avaliação da produção de AOV no digestor piloto se mostrou uma ferramenta de monitoramento do processo biológico, inferindo em possíveis condições ideais de processo assim como de instabilidades operacionais.

Os valores obtidos para AOV total foram superiores no período inicial do experimento (máximo de 8985 mg/L), possivelmente em função da recuperação da estabilidade do digestor. Após 200 dias experimentais, foram obtidas as menores concentrações evidenciando a estabilização e equilíbrio da produção e consumo dos ácidos orgânicos.

A concentração de AAc foi predominante no sistema avaliado, seguido do APr. O consumo de ácido acético demandou e favoreceu a acidogênese no digestor para produção de AVal e ABut a fim de fornecer substrato para a degradação em AAc e favorecer à etapa metanogênica do metabolismo anaeróbio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 21ª ed. Washington: American Public Health Association, 2005.
2. DEUBLEIN, D. & STEINHAUSER, A. Biogas from Waste and Renewable Resources: an introduction. Wiley-VCH, Weinheim, 472p, 2008.
3. KHANAL, S.K. Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production – Principles and applications. John Wiley & Sons, Inc, 2008.
4. KYMÄLÄINEN, M.; LÄHDE, K.; ARNOLD, M.; KUROLA, J.M.; ROMANTSCHUK, M.; KAUTOLA, H. Biogasification of biowaste and 128 sewage sludge e measurement of biogas quality. Journal of Environmental Management, 2011, doi:10.1016/j.jenvman.2011.01.003.
5. LIU, X.; WANG, W.; SHI, Y.; ZHENG L., GAO, X.; QIAO, W.; ZHOU, Y.; Pilot-scale anaerobic co-digestion of municipal biomass waste and waste activated sludge in China: Effect of organic loading rate. Waste Management, 2012 China, Março, 2012.
6. MAYER, F.; ADAM, C.; NOO, A.; GUIGNARD, C.; HOFFMANN, L.; DELFOSSE, P. Monitoring volatile fatty acid production during mesophilic anaerobic digestion exposed to increasing feeding rates. Anais do Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice, Italia; 8-11 Novembro, 2010.
7. MECHICHI, T. & SAYADI, S. Evaluating process imbalance of anaerobic digestion of olive mill wastewaters. Process Biochemistry, n. 40, p. 139–145, 2005.
8. PARKING, Gene F. & OWEN, William F. Fundamentals of anaerobic digestion. Journal of Environmental Engineering, v. 112, n. 5, p. 867-920, 1986.
9. RAJAGOPAL R, BÉLINE F. Anaerobic hydrolysis and acidification of organic substrates: determination of anaerobic hydrolytic potential. Bioresource and Technology, 102(10):5653-5658. 2011.
10. SIEGERT I. and BANKS C. The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors. Process Biochem., 40, 3412-3418.; 2005.
11. WANG, Q.; KUNINOBU, M.; OGAWA, H.I; KATO, Y. Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion. Biomass and Bioenergy, n.16, p. 407–416, 1999.