

## **II-218 – CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA DE MICROALGAS E DE GLICEROL RESIDUAL DO BIODIESEL**

### **Francisca Lívia de Oliveira Machado**

Química Industrial Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

### **Daniel David de Lima**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestrando em Saneamento Ambiental pela UFC.

### **André Bezerra dos Santos**

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Saneamento Ambiental pela UFC. Doutor em Saneamento Ambiental pela Wageningen University. Professor Adjunto IV do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental na UFC.

### **Ronaldo Stefanutti**

Engenheiro Agrônomo pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP). Mestre em Ciências pelo Centro de Energia Nuclear na Agricultura (USP). Doutor em Ciências pelo Centro de Energia Nuclear na Agricultura (1997 / USP). Professor Adjunto II do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental na UFC.

### **Alexandre Colzi Lopes <sup>(1)</sup>**

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo (USP). Doutor em Engenharia Química e Tecnologia do Meio ambiente pela Universidad de Valladolid. Pesquisador pós-doc (Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental - UFC).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Avenida Mister Hull S/N - Campus do Pici - Bloco 713 - Pici.- Fortaleza – Ceará – CEP: 60455-900 – Brasil - Tel: (85) 3366-9490 - e-mail: [xcolzi@gmail.com](mailto:xcolzi@gmail.com)

## **RESUMO**

Devido a isso as microalgas são utilizadas para tratamento de esgotos em lagoas de estabilização, porém essa atividade gera uma grande quantidade de biomassa algal. Tendo em vista a produção dessa biomassa e sua destinação em corpos hídricos provocando efeitos desagradáveis, buscou-se avaliar a reutilização dessa biomassa como substrato para produção de metano a partir da digestão anaeróbia. Devido à presença de uma parede celular rígida, verificou-se a necessidade da aplicação de testes de hidrólise para as microalgas com a finalidade de melhorar sua biodegradabilidade, sendo observado o melhor pré-tratamento aplicado, o térmico por 30 minutos a 120°C e 1 kgf/cm<sup>2</sup>. Para melhorar a relação C/N, utilizou-se o glicerol residual do biodiesel para realização de co-digestão com microalgas. O glicerol residual do biodiesel (1 kg de glicerol para cada 10 kg de biodiesel produzido), além de ser um resíduo impuro, é também produzido em grande escala como subproduto da transesterificação de óleos e gorduras e sem muitas aplicações devido exatamente a presença de impurezas. Foram testadas relações DQO/N de 20 (fase 2), 40 (fase 3) e 70 (fase 4), além da relação apenas das microalgas (fase 1), sendo as COV's aplicadas, variando de 0,06 a 0,75 kg/m<sup>3</sup>.d. Foram utilizados dois reatores semelhantes ao UASB (UASB modificado), nos quais continham microalgas brutas e pré-tratadas, ambos em co-digestão com o glicerol. As remoções de DQO variaram de 40 a 90%. O biogás produzido teve rendimentos de até 73% para o reator degradando microalgas pré-tratadas e 84% para o reator degradando microalgas brutas. Não houve remoções significativas de amônia e sólidos suspensos totais e voláteis, também não foram utilizados macro e micronutrientes, sendo esses nutrientes fornecidos apenas pelas microalgas. O bicarbonato de sódio como tampão foi utilizado apenas na última fase (fase 4), devido a queda do pH para uma faixa não aceitável para digestão anaeróbia, no início dessa fase. As condições de estabilidade foram mantidas, baseadas na relação AGV/Alc, que se manteve em faixas aceitáveis, principalmente para o reator operando microalgas pré-tratadas, sendo observado valores indicativos de instabilidade em algumas fases no reator sem pré-tratamento. Foi realizada o teste de atividade metanogênica específica pra avaliar o lodo de inóculo quanto a atividade e produção de metano, obtendo-se valor médio de 0,26 g DQO-CH<sub>4</sub>/g SSV.d.

**PALAVRAS-CHAVE:** Microalgas, digestão anaeróbia, glicerol residual do biodiesel, pré-tratamento.

## INTRODUÇÃO

Diversas atividades desenvolvidas pelo homem incluem a utilização de água, um bem comum e necessário a todos os aspectos da vida. O fato é que a utilização de água gera esgoto que posteriormente necessita de tratamento antes de ser devolvido ao meio ambiente. Atualmente existe uma gama de tecnologias de tratamento de esgoto (lodos ativados, filtros anaeróbios, reatores UASB, etc.), até mesmo tratamentos que atendem a particularidades climáticas de uma determinada região, como é o caso das lagoas de estabilização.

As lagoas de estabilização consistem em tanques de grandes dimensões e pequenas profundidades onde o esgoto flui constantemente sendo tratado por processos naturais. No Nordeste Brasileiro, principalmente no Estado do Ceará, a utilização de lagoas de estabilização tem ganhado ampla proporção (SILVA, SILVA, 1999), isso ocorre devido às condições climáticas favoráveis (temperatura e insolação elevadas), além desse sistema ser de operação simples e utilização de pouco ou nenhum equipamento (VON SPERLING, 1986). O efluente gerado do tratamento em lagoas de estabilização apresenta boa qualidade no que diz respeito à remoção de matéria orgânica.

Ocorre nessas lagoas uma variedade de micro-organismos essenciais para o processo de tratamento. Dentre eles, encontram-se as microalgas e as bactérias. As microalgas promovem o suprimento de oxigênio para as bactérias aeróbias e facultativas, as quais degradam a matéria orgânica a partir da respiração, liberando gás carbônico para ser consumido pelas algas. Esse processo ocorre de maneira simbiótica.

Dentre as variantes de lagoas de estabilização estão as lagoas de alta taxa, que são lagoas com grande produção de algas, remoção de nutrientes e organismos patogênicos. Embora essas lagoas apresentem boa eficiência na remoção de elementos indesejáveis, a elevada produção de biomassa algal ocasiona diversos problemas, entre eles, consumo de oxigênio, cor e turbidez nos corpos receptores. Além disso, algumas espécies de microalgas apresentam elevada toxicidade.

Alguns estudos têm buscado soluções de remoção e reaproveitamento dessas microalgas para mitigar os problemas citados. Entre as soluções mais promissoras está a produção de metano a partir da fração orgânica da biomassa microalgal por processo de digestão anaeróbia. Esse processo de tratamento apresenta inúmeras vantagens, dentre as quais: viabilidade econômica, por não exigir gastos energéticos demasiados; menor geração de resíduos que os processos aeróbios; produção de energia a partir do metano.

São diversas as aplicações de microalgas, sendo utilizadas na produção de biodiesel após processo de extração dos lipídios. As microalgas provenientes da transesterificação também podem ser degradadas anaerobiamente, como mostram alguns experimentos já realizados (EHIMEN et al., 2009; SIALVE et al., 2009), conferindo à biomassa um caráter ainda mais renovável.

O processo de produção de biodiesel gera também o glicerol, um produto com bastante aplicabilidade, sendo utilizado como matéria-prima na fabricação de produtos farmacêuticos, alimentícios e de higiene oral, dentre outros (ROBRA, 2006), porém necessitando de certo grau de pureza, o que não se observa no glicerol residual proveniente da produção de biodiesel. O glicerol residual proveniente da produção de biodiesel é gerado em grandes quantidades, sendo considerada a produção de 10 kg de glicerol impuro (55-90%) para cada 100 kg de biodiesel produzido (SILES LÓPEZ et al., 2009). Com o constante crescimento da indústria de biodiesel, é gerado um excedente de glicerol bruto que ocasiona problemas ambientais associados à eliminação desse produto, visto que o glicerol residual do biodiesel não apresenta viabilidade quanto à venda. Dessa forma, tendo em vista a natureza reduzida de carbono no glicerol, o processo anaeróbio torna-se uma vantajosa alternativa para geração de metano a partir do glicerol residual do biodiesel, convertendo quantidades de glicerol a preços reduzidos em produto de valor agregado, tornando mais viável à produção de biodiesel (YAZDANI, GONZALEZ, 2007).

O objetivo desse trabalho foi avaliar o melhor pré-tratamento a ser aplicado às microalgas para potencializar sua degradação e produção de metano e os efeitos do pré-tratamento e da co-digestão na biodegradabilidade de microalgas, bem como avaliar o efeito das relações DQO/N na co-digestão anaeróbia de microalgas e glicerol residual do biodiesel.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados dois reatores do tipo UASB modificado (dotados de sistema de recirculação e separador de fases), confeccionados em tubos e conexões de PVC, com diâmetro interno de 75 mm na parte inferior e 100 mm na parte superior e volume útil de aproximadamente 3,40 litros. Os reatores apresentavam um sistema de recirculação do efluente para aumento da velocidade ascensional do afluente, utilizando bombas dosadoras (ProMinent, modelo Concept Plus CNPA 1000 NPB2 00A01), atingindo uma velocidade total de 0,50 m/h. O primeiro reator, denominado R1, foi alimentado com microalga bruta e o segundo reator, denominado R2, foi alimentado com microalga submetida à pré-tratamento térmico por 30 minutos, em autoclave, ambos em co-digestão com o glicerol.

O inóculo utilizado no experimento foi um lodo anaeróbio proveniente de um reator anaeróbio IC (Internal Circulation) de uma estação de tratamento de esgoto de uma indústria de cerveja localizada no município de Horizonte – Ceará, com características próprias de lodo granular.

Os substratos utilizados no experimento foram microalgas e glicerol residual do biodiesel. As microalgas utilizadas no experimento foram coletadas das lagoas de estabilização localizadas no Centro de Pesquisa sobre Tratamento de Esgoto e Reúso de Águas, situado em um anexo da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE), no município de Aquiraz-CE.

A ETE mencionada possui um sistema de Lagoas de Estabilização em série com uma lagoa anaeróbia, uma facultativa e duas de maturação, sendo o efluente da última lagoa o utilizado nesta pesquisa. O glicerol residual usado na pesquisa foi proveniente da Usina de Biodiesel da empresa Petróleo Brasileiro S.A. – Petrobrás, situada em Quixadá-CE.

A parte experimental foi desenvolvida em quatro fases. A divisão em fases teve como objetivo principal avaliar a melhor relação DQO/N aplicada aos digestores, sendo as microalgas, micro-organismos ricos em proteínas e consequentemente ricos em nitrogênio (BROWN et al., 1997), e o glicerol a principal fonte de DQO e consequentemente, fonte de carbono.

Durante o experimento, aos afluentes não foram adicionados macro e micronutrientes, partindo do pressuposto que as microalgas têm uma vasta composição mineral, podendo por si só atender as necessidades nutricionais do consórcio microbiano anaeróbio (SIALVE et al., 2009).

Na primeira fase, os reatores foram alimentados apenas com as microalgas, para remoção de traços de glicose, utilizada na adaptação dos reatores, e sem a adição de nutrientes e tampão. Na segunda fase do experimento, o glicerol foi adicionado às microalgas numa relação DQO/N de 20. Na terceira fase, a relação DQO/N foi novamente aumentada para 40 e posteriormente, na quarta fase esse valor foi aumentado para 70.

Na Tabela 1 estão listados os ensaios de controle realizados durante o experimento, bem como os métodos utilizados e respectivas referências.

**Tabela 1 - Parâmetros monitorados na fase experimental**

Parâmetros	Frequência semanal	Método	Referência
<b>Temperatura</b>	Diário	2550 B	APHA (2005)
<b>pH</b>	Diário	4500-HB	APHA (2005)
<b>AGV</b>	1	Kapp	Ribas, Moraes, Foresti (2007)
<b>Alcalinidade</b>	1	2320 B	APHA (2005)
<b>DQO total</b>	3	5220 C	APHA (2005)
<b>DQO filtrada</b>	3	5220 C	APHA (2005)
<b>SST</b>	1	2540 D	APHA (2005)
<b>SSV</b>	1	2540 E	APHA (2005)
<b>N-NH<sub>3</sub></b>	3	4500-NH <sub>3</sub> B	APHA (2005)
<b>NTK</b>	3	4500-N <sub>org</sub> C	APHA (2005)
<b>Clorofila A</b>	1	10200 H	APHA (2005)

Para analisar a influência do pré-tratamento na remoção de DQO, foram comparadas as fases 2, 3 e 4 entre os reatores. Foi utilizada comparação de medianas com o teste W de Mann-Whitney, com as seguintes condições para todas as fases:

- Hipótese nula: mediana do R1 = mediana do R2
- Hipótese alternativa: mediana do R1  $\neq$  mediana do R2
- Se p-valor for menor que 0,05, rejeita-se a hipótese nula em favor da hipótese alternativa.
- Intervalo de confiança de 95%

## RESULTADOS

Durante a fase experimental, os reatores foram monitorados diariamente para avaliação de parâmetros operacionais tais como pH, vazão do efluente, temperatura, potencial de óxido-redução (ORP), condutividade e sólidos dissolvidos totais (TDS). A Tabela 2 expõe um resumo dos valores médios dos principais parâmetros obtidos durante a fase operacional dos reatores, para cada fase do experimento.

Na fase 1, os reatores foram alimentados apenas com microalgas, a fim de remover traços de glicose utilizada nos reatores para ativação da biomassa. Nessa fase, de acordo com a Tabela 2, os valores de pH mantiveram-se acima de 7, o que pode ser explicado pela adição de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) durante a adaptação com glicose, restando ainda nessa fase traços de NaHCO<sub>3</sub>, o que conferiu esse valor de pH em ambos os reatores. Essa fase durou 27 dias, incluindo adaptação e alimentação com microalgas.

Na fase 2, os reatores foram alimentados com microalgas e glicerol, de modo a obter uma relação DQO/N de 20, baseado na DQO que praticamente foi fornecida apenas pelo glicerol e apenas traços pelas microalgas, e no nitrogênio, fornecido pelas microalgas, obtidas a partir da determinação de NTK e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> das mesmas. A fase 2 teve duração de 35 dias. Nas fases 3 e 4, essa relação foi aumentada para 40 e 70, respectivamente, durando cada fase 30 e 34 dias, respectivamente. O experimento completo teve duração de 123 dias.

Todas as fases foram conduzidas sem adição de macro e micronutrientes, sendo essa necessidade do consórcio microbiano suprida apenas pela composição das microalgas, conforme citado por Brown et al. (1997).

**Tabela 2 - Parâmetros avaliados durante a operação dos reatores**

REATOR	FASE	DQO/N	VAZÃO (L/d)	pH	TEMP. (°C)	ORP
1	1	-	1,55 ± 0,19	7,72 ± 0,59	28,76 ± 0,53	-197 ± 54
	2	20	1,36 ± 0,46	6,62 ± 0,13	29,62 ± 0,45	-238 ± 32
	3	40	1,66 ± 0,33	6,36 ± 0,22	29,45 ± 0,54	-188 ± 61
	4	70	1,40 ± 0,27	6,78 ± 0,51	28,73 ± 0,74	-159 ± 61
2	1	-	1,52 ± 0,09	7,69 ± 0,53	28,92 ± 0,35	-168 ± 45
	2	20	1,40 ± 0,41	6,79 ± 0,11	29,49 ± 0,42	-214 ± 44
	3	40	1,53 ± 0,39	6,68 ± 0,55	29,17 ± 0,51	-165 ± 47
	4	70	1,30 ± 0,26	7,10 ± 0,52	28,67 ± 0,67	-165 ± 71

Nota: ORP – potencial de óxido-redução

Durante as três primeiras fases, foi possível a operação dos reatores sem adição de bicarbonato, sendo possível a manutenção do pH em níveis aceitáveis para a digestão anaeróbia, porém na 4ª fase observou-se uma diminuição brusca do pH, que ficou em torno de 4,5, o que justificou a opção de adicionar bicarbonato de sódio aos reatores nessa fase, para evitar o azedamento do reator, o que poderia causar problemas irreversíveis no sistema. Essa diminuição brusca do pH pode ter sido ocasionada pela produção dos AGV ser superior ao seu consumo pelos micro-organismos acetogênicos e arqueias metanogênicas, causando acúmulo desses AGV, e consequentemente provocando diminuição no valor de pH (CHERNICHARO, 1997). Os valores de pH nesse trabalho, quando realizada a operação dos reatores sem adição de bicarbonato, mantiveram-se menores que os valores de pH encontrados por Siles et al. (2010), que obtiveram durante o experimento um pH aproximadamente constante com valor médio de  $7,83 \pm 0,20$ , utilizando o glicerol co-digerido com águas residuárias provenientes da própria produção de biodiesel. A Tabela 2 mostra os valores médios de vazão, pH, temperatura e ORP determinados durante as 4 fases.

A partir da Tabela 2, observa-se que à medida que as relações DQO/N eram aumentadas, a tendência do pH era diminuir, pois o aumento da carga orgânica ocasionada pelo aumento da DQO provocava o aumento na produção de AGV, sendo que nas fases 1, 2 e 3, a alcalinidade era mantida sem adição de  $\text{NaHCO}_3$ . Na fase 4, como já mencionado anteriormente, houve necessidade de adição de  $\text{NaHCO}_3$ , devido a queda brusca de pH, por isso houve um aumento do pH nessa fase, mantendo as condições ótimas para digestão anaeróbia. Os valores de ORP mantiveram-se abaixo de -150, o que indica condições propícias para a digestão anaeróbia, porém esse parâmetro não apresentou diferenças significativas na comparação de ambos os reatores, tendo caráter redutivo semelhante.

As DQO de entrada e saída foram monitoradas três vezes por semana durante todas as fases, visando acompanhara estabilidade dos reatores. Foi feita uma avaliação quanto à eficiência de remoção frente às cargas que os reatores recebiam em cada fase, separadamente.

Durante a 1ª fase experimental, como o objetivo principal do experimento era remover aos poucos a glicose utilizada na adaptação, as eficiências de remoção de DQO não apresentaram valores satisfatórias, visto que a DQO de entrada, representada apenas pela DQO das microalgas, era bem menor que a DQO de saída, com quantidades de glicose adicionada aos reatores numa concentração de 4,5 g DQO/L, ainda sendo removidas no efluente dos reatores.

Nas fases restantes, as eficiências de remoção variaram de 40% a 98%. As cargas orgânicas volumétricas aplicadas aos reatores foram em torno de 0,06 kg DQO/m<sup>3</sup>.d para a primeira fase, 0,21 kg DQO/m<sup>3</sup>.d para a segunda fase, 0,42 kg DQO/m<sup>3</sup>.d para a terceira fase e 0,75 kg DQO/m<sup>3</sup>.d para a quarta fase. Os valores de remoção de DQO foram inferiores aos apresentados por Viana (2011), que utilizou COV variando de 4 a 10 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, utilizando como substrato apenas o glicerol residual do biodiesel, obtendo remoção acima de 90%. Ele enfatizou que houve no experimento a necessidade de utilizar nutrientes, bem como a importância da concentração desses nutrientes, sendo esse um fator limitante para a digestão anaeróbia de glicerol residual.

Ao aumentar a concentração de nutrientes, o mesmo comprovou maior estabilidade no reator, permitindo também a aplicação de maiores COV.

Contrim (2009) trabalhou com tratamento anaeróbio para tratar efluente do processo de produção de biodiesel, adicionando apenas  $\text{NaHCO}_3$  à água residuária utilizada como substrato, o qual continha também glicerol, fazendo presumir que não foram utilizados macro e micronutrientes, semelhante ao presente trabalho. Nesse experimento foi alcançada remoção de DQO de até 95% para uma concentração afluente de 500 mgDQO/L (COV = 0,60 kg/m<sup>3</sup>.d) e eficiência de 73%, para concentração afluente de 2000 mg DQO/L (COV = 2,44kg/m<sup>3</sup>.d).

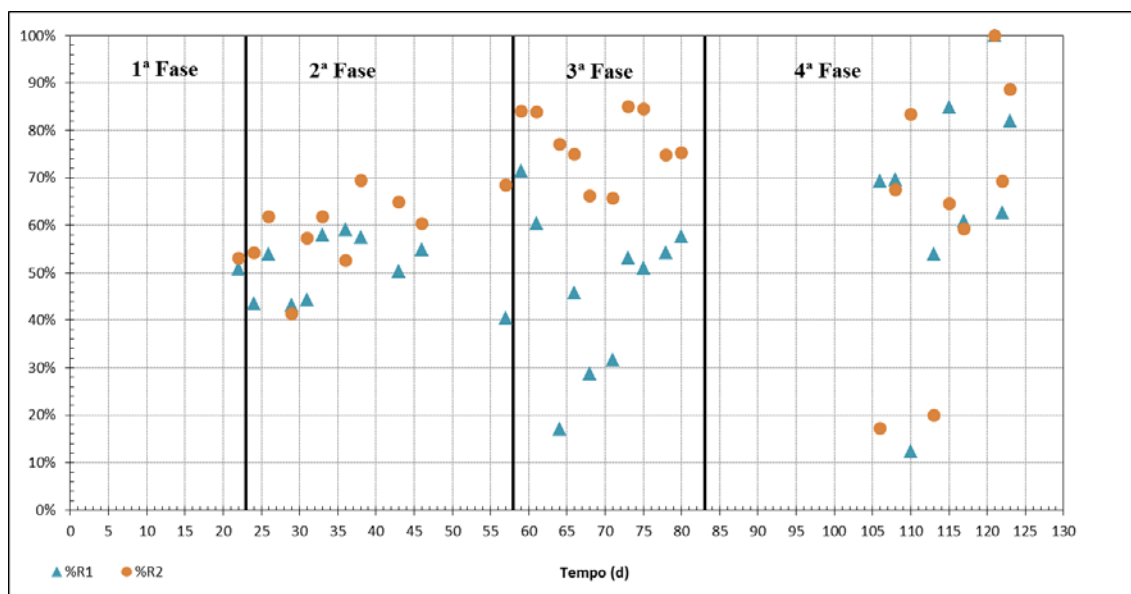
Yang et al. (2008) aplicaram COV variando de 0,25 a 1,00. Os autores alcançaram remoção de DQO de até 87% utilizando como substrato um afluente sintético de glicerol e nutrientes. Ras et al. (2011) trabalharam com a digestão anaeróbia de *Chlorella vulgaris* e obtiveram remoções de DQO solúvel de 51%, com TDH de 28 dias e produção de metano de 240mL/g SSV.

No presente trabalho, não foi utilizada a adição de nutrientes aos reatores, na tentativa de observar se os nutrientes exigidos pela microflora anaeróbia poderiam ser supridos apenas pela composição de microalgas (efluente de lagoa de estabilização). Durante toda a fase experimental, foi possível operar os reatores sem adição de macro e micronutrientes, além da não adição de  $\text{NaHCO}_3$  até o final da fase 3, obtendo-se remoções significativas de DQO (valores próximos a 60%).

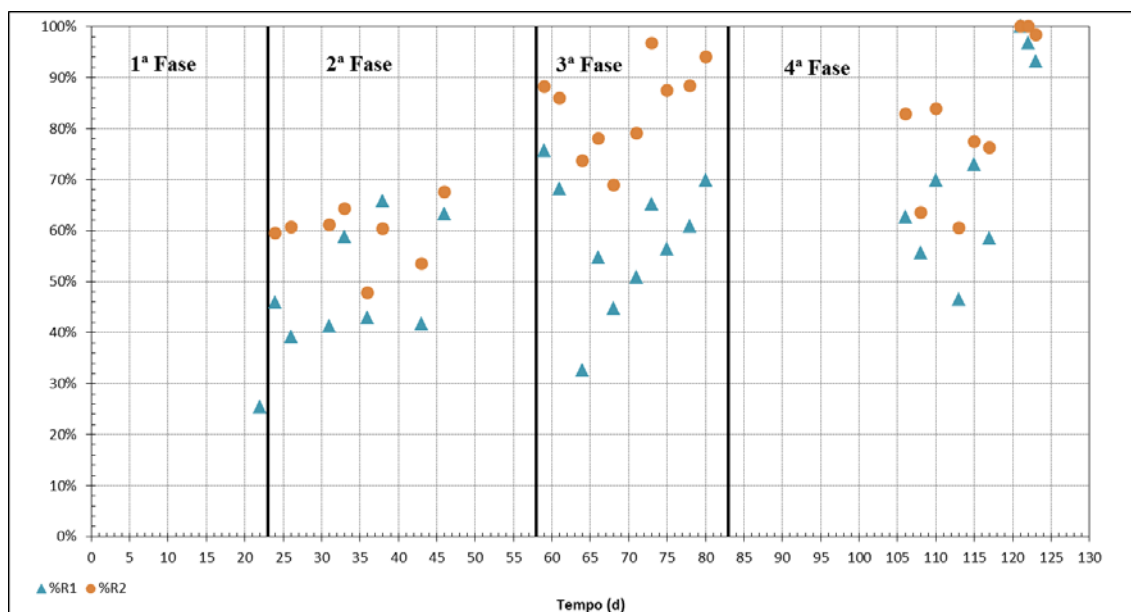
O efeito do pré-tratamento realizado nas microalgas mostrou-se bastante influente na remoção de DQO solúvel e total, observando-se que as eficiências de remoções para o R2 apresentaram valores maiores, comparados ao R1, tanto pra fração total quanto pra fração solúvel. Esse efeito pode ser explicado pelo que foi enfatizado por Sialve et al. (2009), que destacou o pré-tratamento da biomassa microalgal como alternativa de melhorar significativamente a sua biodegradabilidade, tornando a matéria orgânica mais acessível ao consórcio microbiano e/ou aporte de nutrientes.

Os gráficos das Figuras 1 e 2 mostram as eficiências de remoção de DQO total e solúvel, respectivamente, para o R1 e R2. A partir dos gráficos, é possível observar também que a tendência de aumento de eficiência de remoção se deu com o tempo e com o aumento de cargas orgânicas, o que faz presumir que a biomassa se adaptava com o passar do tempo, apresentando um comportamento gradativo quanto às eficiências de remoção de DQO, podendo ser observado também que esse efeito teve forte influência no percentual de metano no biogás, discutido com mais detalhes na seção 5.4.

**Figura 1 - Eficiências de remoção de DQO total para o R1 e R2.**



**Figura 2 - Eficiências de remoção de DQO solúvel para o R1 e R2.**



A amônia e o NTK foram monitorados nos reatores três vezes por semana em ambos os reatores. Os resultados obtidos para amônia, que variaram de 0,5 a 25 mg/L em ambos os reatores, demonstram valores relativamente baixos de amônia no efluente, se comparados ao valor médio encontrado por Henrard et al. (2011), que foi de  $607,41 \pm 136,46$  mg/L, utilizando a microalga *Spirulina* LEB-18 como substrato para digestão anaeróbica e produção de biogás e aos valores médios encontrados por Ras et al. (2011), que encontrou valores de amônia solúvel na faixa de 160 mg/L, trabalhando com TDH igual a 16 dias, digerindo a microalga *Chlorella vulgaris*.

Foram realizados ensaios para detecção de amônia na forma livre ( $\text{NH}_3$ ) e ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) no biogás, porém não foram obtidos valores acima do limite de detecção do método utilizado. A amônia detectada tanto no afluente como no efluente foi apenas na forma ionizada.

Um fator das microalgas que provoca altas liberações de amônia a partir da digestão anaeróbica de microalgas é o alto teor protéico, sendo que a liberação de grandes quantidades de amônia pode ser um indicativo para avaliar a quantidade de proteínas reduzidas no reator. Altas concentrações de proteínas liberam altas concentrações de amônia, o que provoca a inibição das populações microbianas anaeróbicas, tendo impacto significativo no rendimento de metano (SIALVE et al., 2009).

No presente trabalho, as concentrações de amônia encontradas, que basicamente foram todas na forma ionizada ( $\text{NH}_4^+$ ), são consideradas relativamente baixas, em comparação com outros trabalhos, provavelmente devido ao teor protéico ser baixo nas amostras utilizadas. Outro fator que pode representar uma influência sobre essa baixa concentração obtida é o fato de as amostras, provenientes de lagoas de estabilização, serem bastante diluídas e as espécies de microalgas presentes no substrato utilizado serem uma cultura mista, não fornecendo informações suficientes sobre os teores de proteínas, carboidratos e lipídios.

Segundo Yen e Brune (2007), a relação C/N tem importante influência na concentração de amônia, pois quanto menor essa relação, maior a concentração de amônia total dentro do reator. Isso é observado no presente experimento, pois com o aumento da relação DQO/N, que implica num aumento da relação C/N nos reatores, as concentrações de amônia diminuíram consideravelmente. Além disso, a diminuição nessa concentração de amônia solúvel com aumento das cargas orgânicas pode ter ocorrido por assimilação pela biomassa microbiana presente no interior do reator.

A co-digestão também pode representar uma influência nas baixas concentrações de amônia, como ocorreu no experimento realizado por Yen e Brune (2007), que realizaram co-digestão de microalgas e resíduos de papel e observaram uma diminuição nas concentrações de amônia.

O NTK (Nitrogênio Total Kjeldahl) foi monitorado durante as fases 1, 2 e 3. Na fase 4, ocorreu um problema técnico no equipamento de digestão utilizado para ensaio desse parâmetro, inviabilizando o seu acompanhamento durante essa fase. A partir dos valores obtidos nos ensaios, observa-se que a tendência na diminuição dos valores com o aumento da relação DQO/N também ocorreu, semelhantemente ao que aconteceu com as concentrações de amônia. Em alguns pontos não houve remoção na maioria dos ensaios realizados, provavelmente devido às baixas concentrações de NTK.

As concentrações de NTK nos afluentes do R1 e R2 ficaram em torno de 30 mg/L, valores baixos se comparados aos valores encontrados por Wang et al. (2010), que obtiveram valores de NTK iguais a 3305 mg/L no afluente e 3456 mg/L no efluente, tratando esterco de vaca utilizado como suplemento nutricional para o cultivo de microalgas verdes *Chlorella* sp. Zamolla et al. (2011), que realizaram ensaios de biodegradabilidade anaeróbia das microalgas *Scenedesmus obliquus* e *Phaeodactylum tricornutum*, sob condições mesofílicas e termofílicas, apresentaram as características dessas microalgas, obtendo valores de  $330 \pm 136$  mg/L e  $594 \pm 220$  mg/L de NTK, respectivamente, valores bem maiores se comparados aos obtidos no presente trabalho.

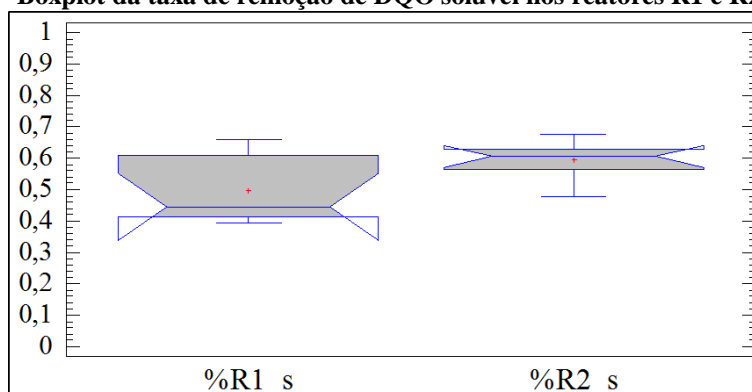
### RESULTADOS INFLUÊNCIA DO PRÉ-TRATAMENTO NA REMOÇÃO DE DQO

Como se pode observar na Figura 3 e pelo valor de  $p$  (0,083), não se rejeita a hipótese nula, ou seja, o pré-tratamento não interferiu na remoção de DQO solúvel, no entanto, pela Figura 3, se pode observar uma distribuição mais homogênea dos resultados do reator R2, pois a diferença entre o 1º e 3º quartis foi menor que no reator R1, podendo-se concluir que o reator alimentado com biomassa algal pré-tratada apresentou uma maior estabilidade de operação.

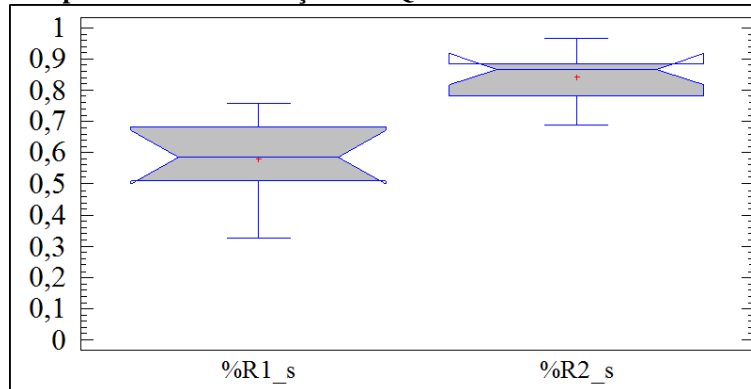
Como se pode observar na Figura 4 e pelo valor de  $p$  ( $4,4 \times 10^{-4}$ ), se rejeita a hipótese nula, ou seja, o pré-tratamento melhorou a eficiência de remoção de DQO. Além disso, como descrito na fase anterior, se pode observar uma distribuição mais homogênea dos resultados do reator R2, pois a diferença entre o 1º e 3º quartis foi menor que no reator R1, podendo-se concluir que o reator alimentado com biomassa algal pré-tratada apresentou uma maior estabilidade de operação.

Como se pode observar na Figura 5 e pelo valor de  $p$  (0,18), não se rejeita a hipótese nula, ou seja, o pré-tratamento não interferiu na remoção de DQO solúvel, no entanto, pela Figura 5, se pode observar uma distribuição mais homogênea dos resultados do reator R2, pois a diferença entre o 1º e 3º quartis foi menor que no reator R1, podendo-se concluir que o reator alimentado com biomassa algal pré-tratada apresentou uma maior estabilidade de operação.

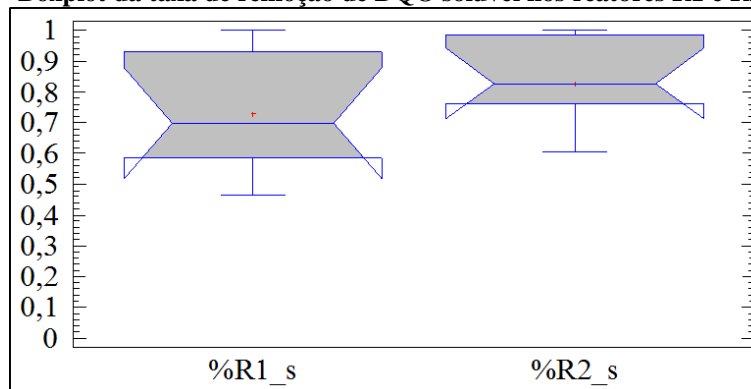
**Figura 3 - Boxplot da taxa de remoção de DQO solúvel nos reatores R1 e R2 da fase 2.**



**Figura 4 - Boxplot da taxa de remoção de DQO solúvel nos reatores R1 e R2 da fase 3.**



**Figura 5 - Boxplot da taxa de remoção de DQO solúvel nos reatores R1 e R2 da fase 4.**

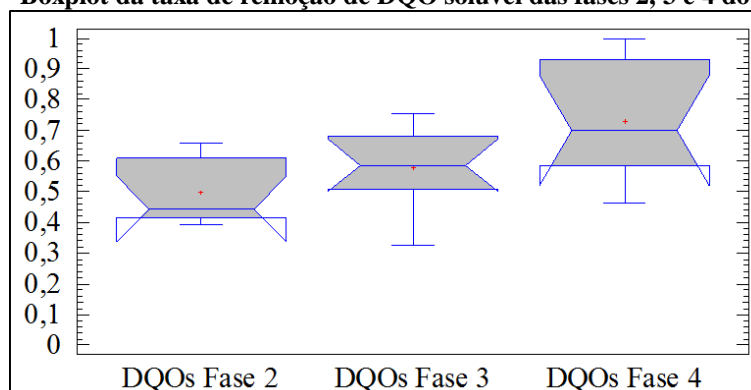


## RESULTADOS INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO DQO/N NA REMOÇÃO DE DQO

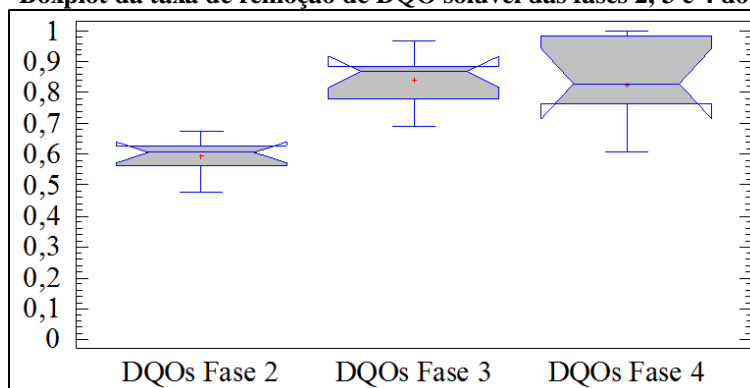
Como se pode observar na Figura 6 e pelo valor de  $p$  (0,034), se rejeita a hipótese nula, ou seja, o aumento da relação DQO/N teve influência na taxa de remoção de matéria orgânica. Como se ver pela Figura 6, não existe diferença significativa entre as fases 2 e 3 e entre as fases 3 e 4, no entanto, entre as fases 2 e 4, houve diferença significativa. Portanto, a fase 4 apresentou os melhores resultados, em relação a remoção de DQO solúvel.

Como se pode observar na Figura 7 e pelo valor de  $p$  ( $9,36 \times 10^{-4}$ ), se rejeita a hipótese nula, ou seja, o aumento da relação DQO/N teve influência na taxa de remoção de matéria orgânica. Como se ver pela Figura 7, não existe diferença significativa entre as fases 3 e 4, no entanto, entre as fases 2 e 3 e 3 e 4, houve diferença significativa. Portanto, como não houve influência do aumento da relação DQO/N entre as fases 3 e 4 e devido a maior estabilidade de operação do reator na fase 3, se pode concluir que a fase 3 apresentou os melhores resultados, em relação a remoção de DQO solúvel.

**Figura 6 - Boxplot da taxa de remoção de DQO solúvel das fases 2, 3 e 4 do reator R1.**



**Figura 7 - Boxplot da taxa de remoção de DQO solúvel das fases 2, 3 e 4 do reator R2.**



## CONCLUSÕES

O efeito do pré-tratamento realizado nas microalgas mostrou-se influente na remoção de DQO solúvel e total, observando-se que as eficiências de remoções para o R2 apresentaram valores maiores, comparados ao R1, tanto para a fração total quanto para a fração solúvel.

Foi possível observar que a tendência de aumento de eficiência de remoção se deu com o tempo e com o aumento de cargas orgânicas, o que faz presumir que a biomassa se adaptava com o passar do tempo, apresentando um comportamento gradativo quanto às eficiências de remoção de DQO, podendo ser observado também que esse efeito teve forte influência no percentual de metano no biogás.

Os reatores foram operados sem adição de macro e micronutrientes, além da não adição de  $\text{NaHCO}_3$  até o final da fase 3, obtendo-se remoções significativas de DQO (valores próximos a 60%).

As concentrações de amônia encontradas, que basicamente foram todas na forma ionizada, são consideradas relativamente baixas, provavelmente devido ao teor protéico ser baixo nas amostras utilizadas.

O pré-tratamento térmico não interferiu na degradação de matéria orgânica nas fases 2 e 4, no entanto, apresentou diferença significativa para a fase 3, ou seja, o pré-tratamento térmico melhorou a remoção de DQO nesta fase.

O aumento da relação DQO/N teve influência na degradação de matéria orgânica para ambos os reatores.

Os melhores resultados encontrados foram:

- Biomassa algal (efluente de lagoa) com pré-tratamento térmico a  $120^\circ\text{C}$  e  $1 \text{ kgf/cm}^2$  durante 30 minutos.
- Relação DQO/N de 40.

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (Processo 481270/2010-8), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES (Processo PNPd 3022/2010) pelo financiamento da pesquisa e bolsas de estudos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 21ª ed. Washington: American Public Health Association, 2005.
2. BROWN, M. R.; JEFFREY, S. W.; VOLKMAN, J. K.; DUSTAN, G. A. Nutritional properties of microalgae for mariculture. Aquaculture, v. 170, n. 1-4, p. 315 – 331, 1997.
3. CHERNICHARO, C. A. de L. Reatores Anaeróbios. 2a ed. Belo Horizonte - MG. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 380p. 1997.

4. CONTRIM, L. H. B. ASBR aplicado ao tratamento de efluente do processo de produção de biodiesel. 2009. 171 p. Dissertação (Mestrado em processos químicos e bioquímicos). Centro Universitário do Instituto Mauá- São Caetano do Sul- SP, 2009.
5. EHIMEN, E.A.; CONNAUGHTON, S.; SUN, Z.; CARRINGTON, C.G. Energy recovery from lipid extracted transesterified and glycerol co-digested microalgae biomass. *GCB Bioenergy*, v.1, n. 6, p. 371-381, Dezembro 2009.
6. HENRARD, A.A.; ROSA, A.P.C.; ANDRADE, M.R.; MORAIS, M.G.; ZÍLIO, R.L.; COSTA, J.A.V. Produção de biogás a partir de biomassa microalgal. III Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, 2011.
7. RAS, M.; LARDON, L.; BRUNO, S.; BERNET, N.; STEYER, J. P. Experimental study on a coupled process of production and anaerobic digestion of chlorella vulgaris. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 200-206, 2011.
8. RIBAS, M. M. F.; MORAES, E. M.; FORESTI, E. Avaliação da acurácia de diversos métodos para determinação de ácidos graxos voláteis e alcalinidade a bicarbonato para monitoramento de reatores anaeróbios. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12, n. 3, p. 240-246, 2007.
9. SIALVE, B.; BERNET, N.; BERNARD, O. Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step make microalgal biodiesel sustainable. *Biotechnology Advances*, v. 27, n. 4, p. 409 – 416, 2009.
10. SILES LÓPEZ, J.A.; SANTOS, M.A.M.; PÉREZ, A.F.C.; MARTÍN, A.M. Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing. *Bioresource technology*, v. 100, n. 23, p. 5609-5615, 2009.
11. SILES, J. A.; MARTÍN, M. A.; CHICA, A. F.; MARTÍN, A. Anaerobic co-digestion of glycerol and wastewater derived from biodiesel manufacturing. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 16, p. 6315 – 6321. 2010.
12. SILVA, F. J. A.; SILVA, S. A. Lagoas de estabilização no Ceará: prospecto e tendências. In: 20º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES Rio, Anais em CD-Room. I-124, p. 633 – 639. 1999.
13. VON SPERLING, M. Lagoas de Estabilização. Belo Horizonte – MG. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. UFMG, 1986.
14. YANG, Y.; TSUKAHARA, K.; SAWAYAMA, S. Biodegradation and methane production from glycerol-containing synthetic waste with fixed-bed bioreactor under mesophilic and thermophilic anaerobic conditions. *Process Biochemistry*, v. 43, n. 4, p. 362 – 367, 2008.
15. YAZDANI, S.S.; GONZALEZ, R. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 18, n. 3, p. 213–219, 2007.
16. YEN, H.W.; BRUNE, D.E. Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 1, p. 130 – 134, 2007.
17. ZAMALLOA, C.; VULSTEKE, E.; ALBRECHT, J.; VERSTRAETE, W. The techno-economic potential of renewable energy through the anaerobic digestion of microalgae. *Bioresource technology*, v. 102, p. 1149-1158, 2011.