

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

NATÁLIA REZENDE PEREIRA

**AVALIAÇÃO TEMPORAL DA CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE
LIXIVIADO DE ATERRO INDUSTRIAL E GLICERINA EM BATELADA**

CAMPO MOURÃO

2019

NATÁLIA REZENDE PEREIRA

**AVALIAÇÃO TEMPORAL DA CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE
LIXIVIADO DE ATERRO INDUSTRIAL E GLICERINA EM BATELADA**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado ao Departamento Acadêmico de Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Campo Mourão, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheira Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Morais de Castro

Coorientador: Prof. Dr. Eudes José Arantes

CAMPO MOURÃO

2019



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Campo Mourão
Diretoria de Graduação e Educação Profissional
Departamento Acadêmico de Ambiental - DAAMB
Curso de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO TEMPORAL DA CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE LIXIVIADO DE ATERRO INDUSTRIAL E GLICERINA EM BATELADA

por

NATÁLIA REZENDE PEREIRA

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 04 de julho de 2018 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dr. Thiago Morais de Castro

Prof. Dr. Eudes José Arantes

Prof. Dra. Flávia Vieira da Silva Medeiros

Prof. Dra. Morgana Suszek Gonçalves

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por ter me permitido chegar até aqui e por ser minha base em todos os momentos, a força que me manteve firme durante toda a graduação.

Agradeço aos meus pais Lázaro e Jucimara, que sempre me incentivaram à estudar para alcançar meus objetivos de vida, acreditaram no meu potencial, e que foram os principais responsáveis por essa conquista quando fizeram de tudo para conseguir me manter morando longe de casa por cinco anos, também ao meu irmão Arthur, que sempre me deu apoio e estímulo a ser o melhor exemplo para ele.

Aos amigos que fiz durante essa jornada que sempre estiveram comigo nos piores e melhores momentos, tornando-se uma segunda família Larissa, Sara, Taynara, Tayla, Felipe, Luis Felipe, Ruan, Guilherme, Leonardo, Lucas, Leandro, entre outros. Não poderia deixar de agradecer também às amigas que me ajudaram no laboratório Vitória, Bianca, Carolina e Ana. Também não posso me esquecer dos meus amigos da minha cidade natal, que mesmo distante mantiveram o apoio à mim, entendendo quando eu não podia estar presente.

Meus agradecimentos por todos os professores que tive durante a graduação por todo o conhecimento e experiência repassados, contribuindo para minha formação acadêmica e pessoal. Em especial, agradeço aos meus orientadores Prof. Thiago Morais de Castro e Prof. Eudes José Arantes por toda ajuda e paciência comigo.

À minha banca examinadora Prof^a Flávia Vieira da Silva Medeiros e Prof^a Morgana Suszek Gonçalves por aceitarem o convite, pelo interesse e pelos apontamentos que contribuíram para a melhoria do trabalho.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Campo Mourão, por toda estrutura necessária à realização do trabalho.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram durante este período, mesmo que não foram citados.

RESUMO

PEREIRA, Natália Rezende. **Avaliação temporal da codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro industrial e glicerina em batelada**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2019.

O presente estudo teve como objetivo avaliar, em escala temporal, o desempenho da codigestão anaeróbia do lixiviado de aterro industrial classe II-A em associação a glicerina residual bruta proveniente da produção de biodiesel. Foi verificada a influência de fatores como adição de glicerina no lixiviado, relação alimento/microrganismo e tempo de reação para a codigestão, monitorados por meio dos parâmetros DQO (Demanda Química de Oxigênio), alcalinidade e ácidos voláteis totais. Os ensaios foram realizados em batelada em reatores com volume útil de 400 mL, sendo 100 mL de inóculo, 100 mL de substrato e 200 mL de solução de nutrientes. Foi seguido um planejamento do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) compreendido por um fatorial do tipo 2^2 , com quatro ensaios nos níveis +1 e -1, quatro ensaios nos níveis dos pontos axiais (-1,414 e +1,414) e mais uma triplicata no ponto central (0), totalizando 11 ensaios. Foram montados 44 reatores e a cada intervalo de 8 dias eram desmontados 11 reatores, totalizando um período de 32 dias. Posteriormente às análises dos parâmetros, foram calculados os coeficientes de regressão, a análise de variância (ANOVA) e gráficos de superfície de resposta, para o nível de significância de 90%. Com o auxílio dos gráficos de superfície resposta foi possível observar que a eficiência do tratamento para a remoção de DQO aumenta de acordo com o aumento da porcentagem de glicerina e da relação alimento/microrganismo, com uma combinação de 5% de glicerina e 1,7 de relação A/M, resultando em eficiência de remoção de 99,17% de DQO. Os valores de alcalinidade e ácidos voláteis totais mostraram equilíbrio no reator e diminuíram gradativamente a cada período de monitoramento. É possível afirmar que o processo de codigestão do lixiviado com a glicerina pode ser considerada uma possível alternativa para o tratamento adequado destes substratos.

Palavras-chave: lixiviado, glicerina, delineamento composto central rotacional.

ABSTRACT

PEREIRA, Natália Rezende. **Temporal evaluation of anaerobic codigestion of industrial landfill leachate and glycerine in batch.** 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2019.

The present study aimed to evaluate the performance of the anaerobic codigestion of the industrial landfill leachate in association with crude residual glycerin from biodiesel production. It was verified the influence of factors such as volume of substrates, food / microorganism ratio and reaction time for codigestion, monitoring through the parameters COD (Chemical Oxygen Demand), alkalinity and total volatile acids. The tests were carried out in batch in reactors with a useful volume of 400 mL, being 100 mL of inoculum, 100 mL of substrate and 200 mL of nutrients. A Rotational Central Compound Design was used, comprising a factorial of type 2^2 , with four tests at levels +1 and -1, four tests at axial point levels (-1.414 and +1.414) and a triplicate at the central point (0), totaling 11 assays. Forty-four reactors were assembled and at each eight-day interval 11 reactors were disassembled, totaling a period of 32 days. After analysis of the parameters, regression coefficients, (ANOVA) and response surface graphs were calculated for the significance level of 90%. With the aid of surface response graphs it was possible to observe that the efficiency of the treatment for COD removal improves according to whether the percentage of glycerin and the food / microorganism ratio is increased, with a combination of 5% glycerin and 1.7 A/M ratio, resulting in removal efficiency of 99.17% COD. The values of alkalinity and total volatile acids showed equilibrium in the reactor and decreased gradually with each monitoring period. It is possible to affirm that the process of codigestion of leached with the glycerine can be considered a possible alternative for the suitable treatment of these substrates.

Key words: leachate, glycerin, central rotational compound design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia (com redução de sulfato).	10
Figura 2: Desenho esquemático do aparato experimental utilizado na codigestão em batelada do lixiviado de aterro industrial e glicerina.	17
Figura 1: Reatores em estufa tipo B.O.D.....	17
Figura 4: Superfícies de resposta para remoção de DQO no 8º dia (a) e 16º dia, em função da relação A/M (gDQO.L-1 (gSSV.L-1)-1) e teor de glicerina (%).	21
Figura 2: Gráficos de desejabilidade para os fatores teor de glicerina e relação A/M.....	22
Figura 6: Superfícies de resposta para valores de alcalinidade total no 24º dia (a), 32º dia (b) e ácidos voláteis no 8º dia (c), em função da relação A/M (gDQO.L-1 (gSSV.L-1)-1) e teor de glicerina (%).	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:Características físico-químicas do lixiviado do aterro industrial e glicerina residual bruta.....	14
Tabela 2:Concentrações de sólidos presentes no lodo.....	14
Tabela 4:Composição das soluções estoque de nutrientes.....	16
Tabela 5: Parâmetros utilizados, seus respectivos métodos de análises, protocolo e referências.	18
Tabela 6: Matriz do planejamento (DCCR) com os fatores reais e os resultados obtidos para as Eficiências de remoção de DQO (%) em função dos dias monitorados.....	20
Tabela 7: Análise de variância (ANOVA) para as variáveis respostas ($p<0,10$)	21
Tabela 8: Matriz do planejamento (DCCR) com os fatores reais e os resultados obtidos para os valores de alcalinidade total ($\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$).	23
Tabela 9: Matriz do planejamento (DCCR) com os fatores reais e os resultados obtidos para os valores de ácidos voláteis totais (mgHAc L^{-1}).....	24
Tabela 10: Análise de variância (ANOVA) para as variáveis respostas ($p<0,10$)	25

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	4
2 OBJETIVOS.....	6
2.1 Objetivo Geral	6
2.2 Objetivos Específicos	6
3 REVISÃO DE LITERATURA	7
3.1 Lixiviado de Aterro Industrial Classe II-A.....	7
3.2 Digestão Anaeróbia	7
3.3 Codigestão Anaeróbia	11
3.4 Glicerina	12
4 MATERIAL E MÉTODOS	14
4.1 Amostragem e caracterização: lixiviado, glicerina e inóculo.....	14
4.2 Delineamento e protocolo experimental	15
4.3 Monitoramento do processo de codigestão	18
4.4 Análise estatística	19
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
5.1 Eficiência de remoção de matéria orgânica.....	20
5.2 Alcalinidade e Ácidos voláteis totais.....	23
6 CONCLUSÃO	28

1 INTRODUÇÃO

As atividades industriais geram resíduos, com diversas características e originados dos variados ramos industriais. Os resíduos são bem variados, podendo ser representados por resíduos de processos, resíduos de operações de controle de poluição ou descontaminação, materiais ou substâncias resultantes de atividades de remediação de solo contaminado, resíduos da purificação de matérias-primas e produtos, cinzas, lodos, óleos, plásticos, papel, madeira, fibras, borracha, metal, escórias, vidros, cerâmicas, entre outros. Muitas substâncias comuns nos resíduos industriais são tóxicas e algumas possuem capacidade de bioacumulação nos seres vivos, podendo entrar na cadeia alimentar e chegar até ao ser humano, assim são necessários adequados tratamento e destinação final (SISINNO, 2003; TOCCHETTO, 2009).

O líquido gerado a partir da decomposição da matéria putrescível presente nos resíduos dispostos no aterro é popularmente denominado chorume, sendo também conhecido por lixiviado ou percolado. Alguns autores denominam chorume como apenas o líquido proveniente da matéria orgânica e os lixiviados e/ou percolados como a solução do chorume com água, de origem superficial ou subterrânea, porém para outros autores todas as denominações são iguais (ROCHA, 2005).

Em aterros sanitários, o lixiviado geralmente apresenta-se como um líquido turvo, de odor forte, elevada carga orgânica e sua composição é variável, conforme as características do resíduo aterrado e seu estado de biodegradação, do local de disposição, do solo e do regime pluviométrico (MATTHEWS *et al.*, 2009). Estas características citadas também estão presentes em lixiviados de aterros de resíduos industriais, porém, há uma diversidade maior de substâncias orgânicas e inorgânicas, metais pesados, etc., em função da variedade maior de resíduos dispostos nas células.

Existem alternativas de tecnologias para o tratamento do lixiviado, além da digestão anaeróbia, que de acordo com Campos (2011) podem ser classificadas como processos biológicos ou processos físico-químicos, podendo haver variantes de combinações entre os processos. De acordo com o mesmo autor, a complexidade na composição do lixiviado pode acarretar em dificuldades ao se formular uma recomendação geral de tratabilidade.

Segundo Paixão Filho (2017) é necessário combinar processos físico-químicos, biológicos e processos oxidativos avançados, avaliando o tipo do lixiviado jovem ou estabilizado. A combinação de processos físico-químicos e reatores biológicos tem se mostrado eficiente no tratamento de lixiviados (KURNIAWAN et al., 2006).

A digestão anaeróbia, na maioria dos tratamentos, pode ser avaliada e adotada principalmente como um pré-tratamento, com objetivo de reduzir a carga orgânica com aproveitamento energético. O princípio do tratamento anaeróbio baseia-se na atuação de microrganismos anaeróbios que convertem a matéria orgânica complexa em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, além de novas células bacterianas (CHERNICHARO, 1997).

Quando são misturados dois ou mais substratos no processo mencionado, dá-se o nome de codigestão anaeróbia que vem se apresentando como uma opção viável para aumentar a eficiência do processo de digestão anaeróbia, superando inconvenientes da digestão com um único substrato, e aumentando a viabilidade econômica de reatores (MATA-ALVAREZ, 2014).

Nos últimos anos foram realizados estudos (MININI *et al*, 2011; BACKES, 2011; BERTOZZO, 2013; RAZAVIARANI e BUCHANAN, 2015; CARNEIRO, 2015; SILVA, 2017; CASTRO *et al*, 2019) para investigar a codigestão da glicerina com outros substratos orgânicos, constatando-se sua aplicabilidade como substrato. O tratamento anaeróbio deste composto é tecnicamente viável pelo alcance de boas eficiências de tratamento e pelo aumento da produção de metano.

Assim, neste estudo foi realizada a codigestão de lixiviado de aterro industrial de resíduos não perigosos e não inertes, Classe II-A, com glicerina, em reatores em batelada de modo a avaliar, em escala temporal, o desempenho do processo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar em escala temporal o desempenho da codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro industrial com glicerina, em reatores em batelada.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a codigestão anaeróbia do lixiviado de aterro industrial e glicerina em diferentes misturas dos substratos e relações alimento/microrganismo (A/M) seguindo planejamento experimental;
- Monitorar parâmetros de DQO, alcalinidade e ácidos voláteis durante o processo de codigestão em intervalos de tempo definidos;
- Avaliar estatisticamente a influência do tempo de reação para a codigestão.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Lixiviado de Aterro Industrial Classe II-A

Os resíduos industriais são materiais resultantes dos processos produtivos das indústrias e são classificados de acordo com a NBR 10004/2004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) como: classe I – perigosos; classe II A – não inertes e classe II B – inertes. As indústrias são responsáveis pelo gerenciamento destes, incluindo o transporte, tratamento e disposição final de seus resíduos. Resíduos classe II-A são os que não se enquadram como perigosos, porém são considerados “não inertes” possuindo propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004).

O lixiviado é a mistura entre a água que infiltra no aterro com o “chorume”, que é o líquido proveniente de reações físicas, químicas e biológicas da massa de resíduos em um sistema fechado. Geralmente é um líquido escuro, com cheiro forte, que possui elevadas cargas orgânica e inorgânica. Uma das suas características é a presença de quatro grupos de poluentes: matéria orgânica dissolvida (ácidos graxos voláteis e matéria orgânica refratária, tais como substâncias húmicas), macro compostos inorgânicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , HCO_3^-), metais pesados (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), e compostos orgânicos xenobióticos provenientes dos resíduos químicos e urbanos presentes em baixas concentrações (hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas, dentre outros) (CHRISTENSEN; KJELDSSEN, 1991; FLECK, 2003).

Para Rodrigues (2004), a composição dos lixiviados depende da qualidade dos resíduos dispostos e da fase de degradação em que se encontram dentro dos aterros.

3.2 Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo fermentativo ao qual resíduos de diversos tipos são resignados, com a finalidade de tratamento destes (remoção da matéria orgânica poluente e de microrganismos patogênicos), produção de biogás e produção de biofertilizantes mais estáveis, ricos em nutrientes assimiláveis e melhor qualidade sanitária em relação ao material original (SOUZA, 1984).

No metabolismo anaeróbio, os microrganismos se desenvolvem na ausência de oxigênio, podendo ser anaeróbios facultativos (toleram pequenas quantidades de oxigênio) ou anaeróbios estritos (não toleram oxigênio) (CASTILHOS JÚNIOR et al., 2003).

De acordo com Foresti et al. (1999), a digestão anaeróbia pode ocorrer em quatro fases, sendo elas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, podendo incluir uma quinta fase, dependendo da composição química do resíduo a ser tratado, a sulfetogênese.

- Hidrólise é a fase em que materiais particulados complexos (polímeros) são dissolvidos em materiais mais simples (moléculas menores), que podem atravessar as paredes celulares dos microrganismos fermentativos. Esta conversão de materiais particulados em materiais dissolvidos é possível a partir da ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas.

- Acidogênese é a segunda fase, em que os produtos solúveis provenientes da hidrólise são metabolizados no interior das células das bactérias fermentativas, sendo convertidos em compostos mais simples, que são então excretados pelas células. São produzidos ácidos graxos voláteis, álcoois, ácido láctico, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio, e novas células bacterianas. Como os ácidos graxos voláteis são os principais produtos dos organismos fermentativos, estes são usualmente designados de bactérias fermentativas acidogênicas (exemplo, espécies *Clostridium* e *Bacteroids*).

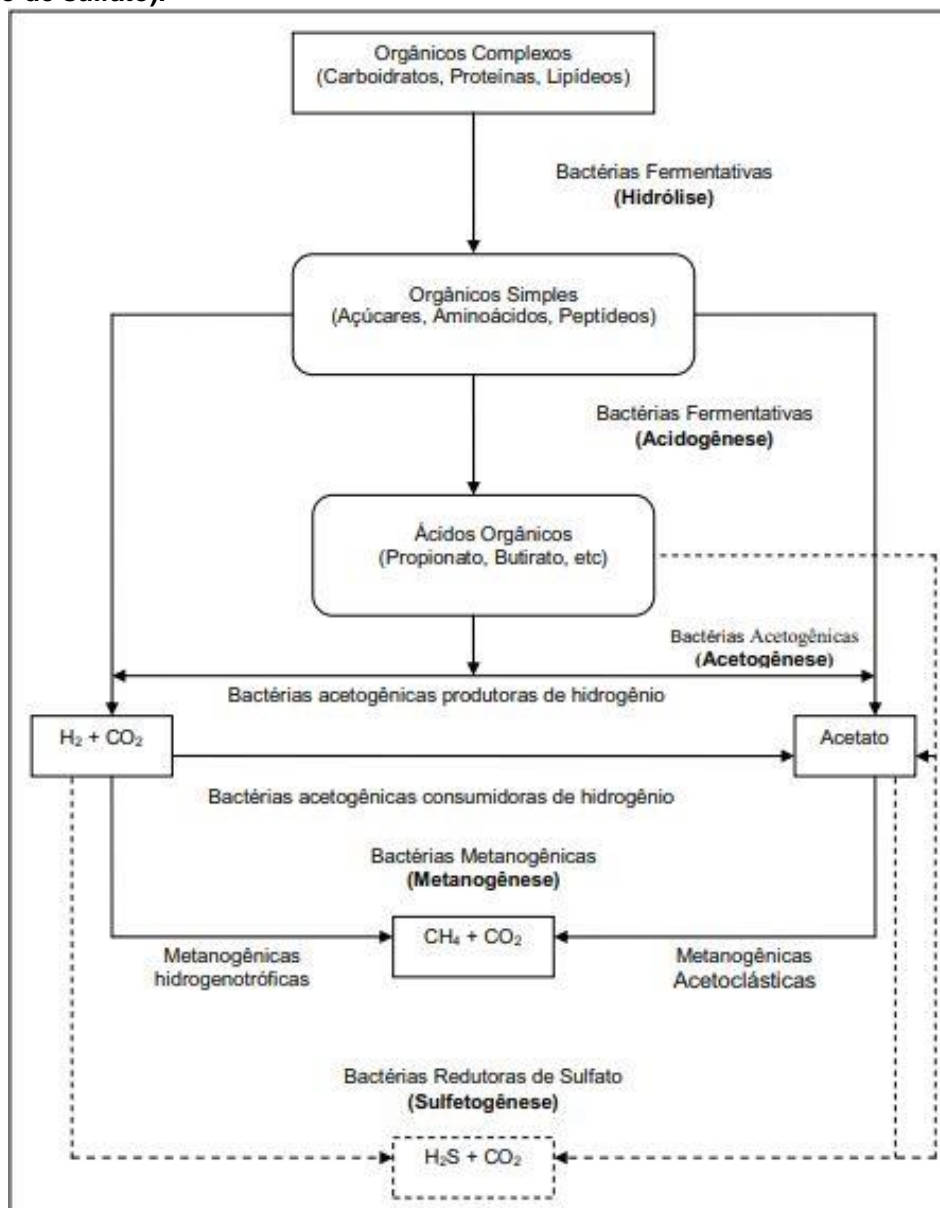
- Acetogênese: as bactérias acetogênicas oxidam os produtos gerados na fase acidogênica em substrato apropriado para as bactérias metanogênicas. Os produtos gerados são: hidrogênio, dióxido de carbono e o acetato.

- Metanogênese é a etapa final o processo de degradação anaeróbia, transformando os compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono pelas arqueas metanogênicas. Estas são divididas em dois grupos, em vista de sua afinidade por substrato e magnitude de produção de metano: as Metanogênicas acetoclásticas – formam metano a partir de ácido acético ou metanol, predominantes na digestão anaeróbia, são responsáveis por cerca de 60 a 70% de toda a produção de toda a produção de metano, pertencem a dois gêneros principais *Methanosarcina* (formato de cocos) e *Methanosaeta* (formato de filamentos). E as Metanogênicas hidrogenotróficas: praticamente todas as espécies conhecidas de bactérias são capazes de produzir metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono, os gêneros

mais frequentemente isolados em reatores anaeróbios são *Methanobacterium*, *Methanospirillum* e *Methanobrevibacter*.

- Sulfetogênese: a produção de sulfetos é um processo no qual o sulfato e outros compostos a base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos. Durante este processo, sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfeto, através da ação de um grupo de microrganismos anaeróbios estritos, denominadas bactérias redutoras de sulfato (ou bactérias sulforedutoras). Na presença de sulfato, as bactérias redutoras de sulfato (BRS) passam a competir com os microrganismos fermentativos, acetogênicos e metanogênicos pelos substratos disponíveis. A importância dessa competição bacteriana é maior quando ocorre o aumento da concentração relativa de SO_4^{2-} em relação à concentração de DQO.

Figura 3: Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia (com redução de sulfato).



Fonte: Chernicharo (1997).

Para Parkin e Owen (1986), o tratamento necessita de condições a serem atendidas para a melhor eficiência, para propiciar melhor desenvolvimento das bactérias que participam do processo. Dentre destas condições cita-se o tempo de detenção hidráulica (TDH) ótimo, mistura adequada (contato, substrato e bactéria), pH apropriado, controle de temperatura adequado, concentração de nutrientes adequada e ausência ou controle de materiais tóxicos.

O TDH varia com diferentes temperaturas, composição do resíduo, temperatura, sendo em média de 14 a 30 dias. Existem dois intervalos que proporcionam condições ótimas de digestão: as faixas mesófilas, de 30 °C a 35 °C, e termófilas de 50 °C a 55 °C. Os requisitos de pH diferem em cada grupo de microorganismos que participam da digestão anaeróbia, mas sendo determinado um valor entre 5,5 e 8,5. Foi demonstrado que metais específicos como níquel, cobalto, molibdênio e ferro são necessários para o crescimento de bactérias, estimulando a atividade metanogênica, requisitos recomendados para ferro, cobalto, níquel e zinco são 0,002, 0,004, 0,003 e 0,02 mg/g de acetato produzido respectivamente, suplementação de digestores anaeróbicos com soluções de íons metálicos também podem melhorar o desempenho do sistema (KANGLE et al., 2012).

3.3 Codigestão Anaeróbia

A codigestão é a 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 situação mais comum é quando uma quantidade de um substrato básico principal é misturado com pequenas quantidades de um ou mais substratos adicionais (BRAUN e WELLINGER, 2002).

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

Segundo estudos de Schwingel et al. (2016) as reduções de sólidos totais (ST) obtiveram influência dos tempos de retenção hidráulica e de doses de glicerina bruta. A adição de 0, 5 e 10% de glicerina bruta apresentaram comportamento linear positivo em relação ao aumento do TRH. Já a adição de 15% de glicerina bruta apresentou comportamento quadrático para as reduções de ST.

A codigestão possui muitas vantagens, estas incluem a diluição das substâncias tóxicas provenientes de qualquer um dos substratos envolvidos, um melhor equilíbrio de nutrientes, efeitos sinérgicos nos microrganismos, alta taxa de digestão e possível desintoxicação com base no processo de cometabolismo (MONTUSIEWICZ e LEBIOCKA, 2011).

Orrico *et al* (2015) observaram que a adição de óleo de descarte, em codigestão com dejetos suínos, de doses entre 5 e 6% dos sólidos totais na

composição do substrato melhorou o rendimento de biogás e reduziu os constituintes poluentes.

3.4 Glicerina

Durante a produção do biodiesel é gerada a glicerina, principal subproduto do processo. A glicerina é resultante da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gordura de origem animal (sebo bovino).

Em dezembro de 2017 o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) aprovou a mistura de 10% de biodiesel ao óleo diesel, disposto na Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016 (BRASIL, 2016), que estabeleceu os percentuais de adição obrigatória, em volume, de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional, antecipando em um ano o prazo máximo determinado.

Devido aos incentivos governamentais que impulsionam a produção de biodiesel, este combustível está sendo amplamente produzido, trazendo um fator preocupante: o destino do glicerol excedente, visto que para cada tonelada de biodiesel obtido são gerados cerca de 100 kg de glicerol. Neste contexto, teme-se que o excesso de glicerina produzida possa ser descartada de maneira incorreta no ambiente (COSTA, 2010).

A glicerina em estado puro é um líquido viscoso, incolor, inodoro e higroscópico, todavia, a glicerina derivada da produção do biodiesel possui baixo valor agregado, já que contém resíduos de metanol, hidróxido de sódio, ácidos graxos livres, sais de ácidos graxos, ésteres, compostos de enxofre, proteínas e minerais (THOMPSON; HE, 2006).

Para ser utilizada como matéria-prima em produtos como cosméticos, emulsificantes, e plastificantes, a glicerina necessita passar por um processo de purificação, o que apresenta alto custo, impactando na viabilidade econômica. Assim, são necessárias novas formas de aplicações desta, para amenizar o impacto do crescimento da produção de biodiesel (CASTRO, 2018).

De acordo com Fischer (2002), a glicerina bruta é excelente fonte de energia para os microrganismos nos processos anaeróbios, devido ao seu alto teor de carbono de alta digestibilidade, porém a ausência de nitrogênio e de outros nutrientes em sua composição, ela não pode ser aproveitada como substrato único, o que remete aos

processos de codigestão, nos quais outros substratos ricos em nitrogênio e minerais complementam a oferta de nutrientes favorecendo o processo. Sobretudo, o processo deve ser monitorado para não comprometer o reator, visto que a glicerina possui elevado teor de matéria orgânica facilmente degradável.

Minini et al. (2011) constataram que a presença da glicerina na codigestão com dejetos suínos foi satisfatória, aumentando a produção de CH_4 , e diminuindo o tempo de processo da biodigestão. Razaviarani e Buchanan (2015) obtiveram aumento da remoção de SSV e DQO, da produção de biogás e do rendimento de metano quando adicionaram 1,35% de resíduos de biodiesel contendo glicerina em lodo de esgoto sanitário.

A maioria dos estudos sobre codigestão utilizando glicerina mostram que esta é uma tecnologia viável, alcançando boas eficiências de tratamento e melhora na produção de metano, mostrando-se como uma tecnologia em potencial para a realização de novos estudos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostragem e caracterização: lixiviado, glicerina e inóculo

O lixiviado utilizado no experimento foi proveniente de um aterro industrial, localizado no estado do Paraná, Brasil, a partir da disposição de resíduos classe II-A (não perigoso e não inerte), conforme NBR 10004/2004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004), este foi coletado em uma lagoa de homogeneização sem tratamento prévio.

A glicerina residual bruta, gerada do processo de transesterificação do óleo vegetal de soja e gordura animal, livre de metanol, foi obtida de uma indústria de biodiesel localizada no estado do Paraná, Brasil. Após a coleta dos substratos (lixiviado e glicerina), os mesmos foram acondicionados em garrafas plásticas e mantidos em refrigerador a 4 °C, para a posterior utilização.

O inóculo utilizado no processo consistiu em um lodo floculento de um reator anaeróbio de uma Estação de tratamento de esgotos sanitários (ETE). Os substratos foram caracterizados inicialmente pelos parâmetros de DQO, alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis totais (AV) indicados na Tabela 1, e o inóculo por sólidos totais (ST), fixos (STF) e voláteis (STV), sólidos suspensos (SS), suspensos fixos (SSF) e suspensos voláteis (SSV) apresentados na Tabela 2, de acordo com a metodologia reportada por APHA (2012).

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

Resíduo	DQO (g L ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	AV (mgHAc L ⁻¹)
Lixiviado	1,00	4.160	276
Glicerina	1.028,60	4.500	7.200

Tabela 2: Concentrações de sólidos presentes no lodo

Parâmetros	Concentração (g L ⁻¹)
ST	30,16
STF	14,40
STV	15,70
SS	12,80
SSF	7,00
SSV	5,30

Durante a codigestão anaeróbia foram realizadas análises de alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AV) e demanda química de oxigênio (DQO) a cada 8 dias, com finalização no 32º dia. A metodologia seguida para as análises foi feita com base em Ripley *et al.* (1986) para alcalinidade, Dilallo e Albertson (1961) para ácidos voláteis totais e APHA (2012) para DQO.

4.2 Delineamento e protocolo experimental

Para a avaliação da codigestão anaeróbia do lixiviado de aterro industrial e glicerina foi seguido um planejamento do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR), compreendido por um fatorial do tipo 2^2 , com quatro ensaios nos níveis +1 e -1, quatro ensaios nos níveis dos pontos axiais (-1,414 e +1,414) e mais uma triplicata no ponto central (0), totalizando 11 ensaios.

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

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

Valores	Níveis				
Independentes	-1,414 (- α)	-1	0	1	1,414 (+ α)
Teor de Glicerina	0,0	1,5	5,0	8,5	10,0
Relação A/M	0,3	0,5	1,0	1,5	1,7

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

Em cada reator introduziu-se a mesma quantidade e concentração de inóculo, padronizado para uma concentração de 1 g L^{-1} de SSV, diluído com água destilada. Foi utilizada uma única solução de nutrientes, vitaminas e alcalinidade preparada a partir da adição de 1 mL da solução nº 2 por litro da solução nº 1 (Tabela 4), que foi adicionada aos reatores.

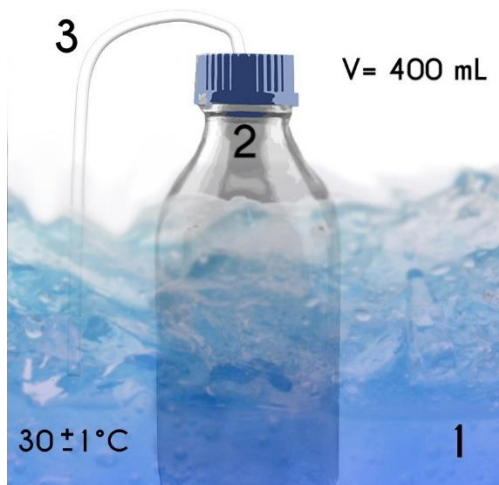
Tabela 4: Composição das soluções estoque de nutrientes

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

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

Os reatores foram mantidos em uma estufa incubadora do tipo B.O.D. (Marca Marconi®, modelo MA 415) com temperatura controlada em condições mesofílicas (30 ± 1 °C) e agitados manualmente duas vezes ao dia. Havia uma mangueira de 60 mm conectada em cada tampa de cada reator e a ponta mergulhada na água para impedir a entrada de oxigênio e manter sob condições anaeróbias. Na Figura 2 é apresentado o desenho esquemático do aparato experimental utilizado nesta pesquisa.

Figura 4: Desenho esquemático do aparato experimental utilizado na codigestão em batelada do lixiviado de aterro industrial e glicerina.



Legenda: 1 – Água utilizada para impedir a entrada de ar atmosférico no Reator; 2 – Reator (frasco reagente de vidro com Tampa DURAN®) com volume útil de 400 mL; 3 – Mangueira de conexão tipo cristal de 60 mm.

Na Figura 3 é demonstrada a foto do experimento, exibindo os reatores montados na estufa incubadora.

Figura 5: Reatores na estufa incubadora do tipo B.O.D.



4.3 Monitoramento do processo de codigestão

Para avaliar a eficiência da codigestão foram analisadas as seguintes variáveis respostas (dependentes): eficiência de remoção de DQO, alcalinidade e ácidos voláteis. As análises foram realizadas a cada 8 dias, totalizando 32 dias.

Os parâmetros de alcalinidade e ácidos voláteis totais são utilizados para avaliar o tamponamento do sistema, para a verificação da capacidade de neutralização desempenhada pela alcalinidade, de acordo com a concentração de ácidos gerados na fase acidogênica. Quando não ocorre esta neutralização, intercorre a queda do pH do meio, favorecendo bactérias acidogênicas e prejudicando as bactérias metanogênicas, desequilibrando o processo (SOUZA, 1984).

A alcalinidade não pode ser utilizada como indicador único para o desequilíbrio do processo, pois esta pode variar devido à variações na composição do material, devendo então ser combinada com medições de concentrações de ácidos voláteis (POULSEN, 2003).

Foram montados 44 reatores e iniciadas as operações no mesmo momento, e a cada intervalo de 8 dias eram desmontados 11 reatores (DCCR) para análise e avaliação dos parâmetros conforme a Tabela 5. As análises tiveram por objetivo avaliar a variação dos parâmetros e a evolução do processo de codigestão ao longo de um período total de 32 dias. O período total foi estabelecido com base em Castro *et al.* (2019) que realizou o processo em 30 dias em função da estabilidade verificada na produção de biogás resultando na finalização do processo biológico.

Tabela 5: Parâmetros utilizados, seus respectivos métodos de análises, protocolo e referências.

Parâmetros	Métodos de Análise	Protocolo	Referência
Alcalinidade (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	Titulométrico	-	Ripley et al. (1986)
Ácidos voláteis totais (mgHAc L ⁻¹)	Titulométrico	-	Dilallo e Albertson (1961)
DQO (mg L ⁻¹)	Espectrofotométrico	5220_D	APHA, 2012

Após o final do processo, foram analisados os dados para a avaliação do desempenho da codigestão.

4.4 Análise estatística

Utilizando software estatístico, os principais efeitos das variáveis independentes e suas interações foram calculados sobre as variáveis respostas: eficiência da remoção de matéria orgânica (%) em termos de DQO, obtidos os valores a partir da equação a seguir (Equação 1), alcalinidade (mg CaCO₃) e ácidos voláteis totais (mgHAc L⁻¹).

$$\frac{DQO_{inicial} - DQO_{analizada}}{DQO_{inicial}} \times 100 \quad (\text{Eq.1})$$

Foram calculados coeficientes de regressão, análise de variância (ANOVA), geradas superfícies de resposta, para o intervalo de confiança de 90% ($p < 0,10$) e foi realizado o ensaio de desejabilidade para definir a melhor combinação dos substratos, que resultou em maior eficiência.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Eficiência de remoção de matéria orgânica

Foram analisadas as concentrações de DQO em cada reator em quatro períodos diferentes (8^o, 16^o, 24^o e 32^o dias) e calculadas as eficiências de remoção (%) em comparação aos valores iniciais pré-estabelecidos no DCCR. Na Tabela 4 é apresentada a matriz do planejamento, obtida pela aplicação do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com as respectivas variáveis respostas (eficiências de remoção de DQO). Cabe destacar a ocorrência de algumas variações negativas com o passar dos dias para alguns reatores, estas variações podem estar associadas por algum falha de homogeneização ou coleta das análises dos reatores, pois mesmo adotando todos os cuidados podem ocorrer pequenos erros que influenciam em pequenas variações dos resultados.

Tabela 6: Matriz do planejamento (DCCR) com os fatores reais e os resultados obtidos para as Eficiências de remoção de DQO (%) em função dos dias monitorados.

Reator	Fatores (Valores Reais)		Variáveis Respostas			
	Glicerina (%)	Relação A/M (gDQO.L ⁻¹ (gSSV.L ⁻¹) ⁻¹)	Eficiência de remoção de DQO (%)			
			8 ^o dia	16 ^o dia	24 ^o dia	32 ^o dia
1	-1 (1,5)	-1 (0,5)	81,2%	84,2%	87,0%	90,6%
2	+1 (8,5)	-1 (0,5)	89,0%	91,0%	81,0%	91,0%
3	-1 (1,5)	+1 (1,5)	95,3%	96,2%	94,3%	96,7%
4	+1 (8,5)	+1 (1,5)	95,0%	93,1%	94,0%	95,4%
5	-1,414 (0)	0 (1,0)	66,9%	76,7%	72,6%	72,2%
6	+1,414 (10)	0 (1,0)	92,7%	96,2%	87,3%	94,5%
7	0 (5)	+1,414 (1,7)	95,8%	99,2%	93,9%	93,6%
8	0 (5)	-1,414 (0,3)	49,0%	85,7%	64,3%	62,0%
9	0 (5)	0 (1)	89,0%	96,7%	87,2%	95,8%
10	0 (5)	0 (1)	93,5%	95,0%	90,8%	94,2%
11	0 (5)	0 (1)	91,7%	95,4%	89,0%	95,0%

Na Tabela 7 é apresentada a ANOVA acompanhada dos coeficientes de regressão com base nos resultados apresentados na Tabela 6. Os resultados das análises dos dias 24 e 32 não são apresentados pois não apresentaram efeitos

significativos para o intervalo de confiança definido, assim não foram gerados modelos quadráticos e gráficos superfície de resposta.

Tabela 7: Análise de variância (ANOVA) para as variáveis respostas ($p < 0,10$)

Variável	Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calculado}	F _{tabelado}	R ²
Remoção de DQO no 8º dia	Regressão	0,13	3	0,04	3,83	3,07	0,62
	Resíduos	0,08	7	0,01	-	-	-
	Total	0,22	10	-	-	-	-
Remoção de DQO no 16º dia	Regressão	0,04	5	0,01	4,72	3,45	0,83
	Resíduo	0,01	5	0,00	-	-	-
	Total	0,05	10	-	-	-	-

Considerando o intervalo de confiança de 90% ($p < 0,10$), é possível afirmar que os modelos quadráticos são válidos estatisticamente apenas para os resultados do 8º e para o 16º dia, pois o F_{calculado} é maior que o F_{tabelado} (Distribuição F de Fisher-Snedecor), assim correspondem aos dados experimentais tornando-os possíveis de serem utilizados. Em relação ao coeficiente de correlação (R²) nota-se que para as variáveis respostas há um valor adequado variável de 0,62 a 0,83 o R² varia de 0 a 1 e quanto maior este valor melhor o modelo ajusta seus dados.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6 foram gerados os modelos quadráticos (equações matemáticas) para as variáveis respostas, representadas pelas Equações 1 e 2, com base nos fatores que apresentaram efeito significativo para o intervalo de confiança de 90% ($p < 0,10$). Para algumas variáveis foram necessários ajustes, indicados pela análise de variância (ANOVA), em que x₁ é o teor de glicerina (%) e x₂ é a relação A/M.

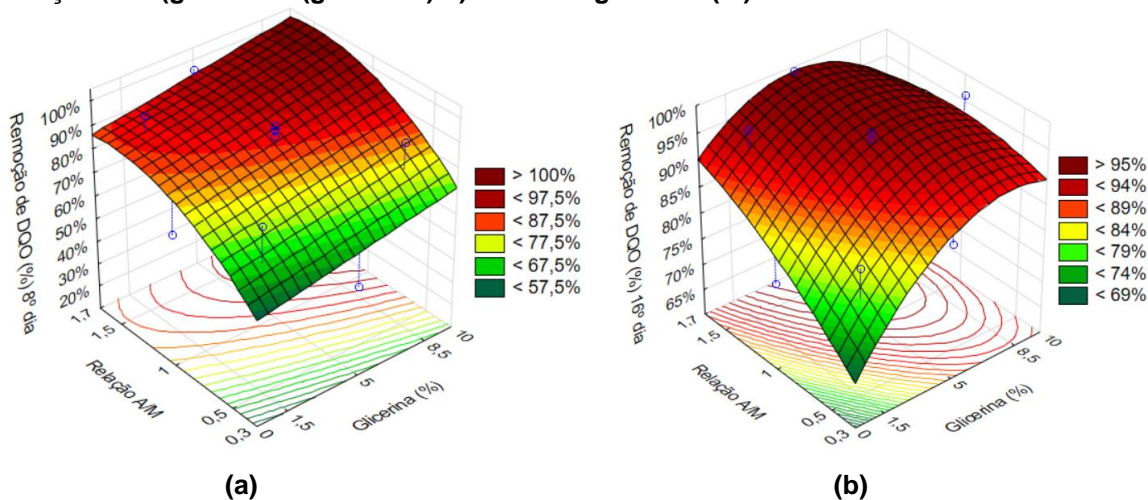
$$\text{Remoção de DQO } 8^\circ \text{ dia (\%)} = 89,23 + 11,00(x_1) + 21,57(x_2) - 10,63(x_2)^2 \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\text{Remoção de DQO } 16^\circ \text{ dia (\%)} = 95,70 + 7,82(x_1) - 8,40(x_1)^2 + 8,31(x_2) - 2,43(x_2)^2 - 4,93(x_1)(x_2) \quad \text{Eq. (2)}$$

Nas Figuras 4a e 4b são apresentados os gráficos de superfícies de resposta para os resultados que obtiveram eficiência de remoção de DQO, considerando o intervalo de significância de 90%, que são as análises do 8º e 16º dias, obtidas no processo avaliado.

Figura 6: Superfícies de resposta para remoção de DQO no 8º dia (a) e 16º dia, em função da

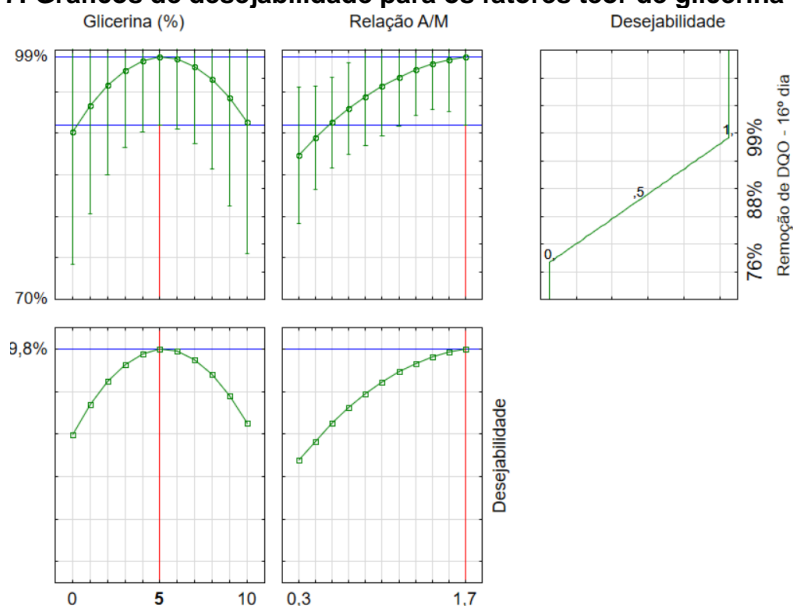
relação A/M (gDQO.L-1 (gSSV.L-1)-1) e teor de glicerina (%).



Com auxílio dos gráficos de superfície resposta é possível observar que a eficiência do tratamento para a remoção de DQO aumenta de acordo com o aumento dos fatores porcentagem de glicerina e relação A/M. Possivelmente isto ocorre devido à maior oferta de matéria orgânica biodegradável, e o aumento da relação A/M contribui para uma maior atividade dos microrganismos presentes no sistema.

Foi possível obter a melhor combinação para o processo a partir de gráficos de desejabilidade, sendo a de 5% de glicerina e 1,7 de relação A/M resultando em eficiência de remoção de 99,17% de DQO, representado na figura 5.

Figura 7: Gráficos de desejabilidade para os fatores teor de glicerina e relação A/M.



Silva (2017) avaliou o processo de codigestão de lixiviado e glicerol, e utilizando o planejamento Plackett e Burman observou que o aumento da concentração de glicerol aumenta a eficiência da remoção de DQO e também aumenta a produção de metano.

Bertozzo (2013) verificou reduções médias de 86, 85 e 87% nos teores de matéria orgânica para a adição de 10, 15 e 20% de glicerina bruta ao tratamento de dejetos bovinos leiteiros, enquanto que no tratamento sem adição de glicerina foi em torno de 75%.

Backes (2011) analisou o tratamento de dejetos bovinos e suínos adicionando 3%, 6% e 9% de glicerina. Foi observado um acréscimo na DQO após a adição de glicerina em ambos os tratamentos, que variou de aproximadamente 1,46% à 122% com dejetos suínos, e de 36% à 355% para o tratamento com dejetos bovinos.

Castro *et al.* (2019) apontaram a glicerina residual bruta como substrato viável para a codigestão anaeróbia com o lixiviado de aterro industrial, indicando como mistura ideal de 4,87% de glicerina e 95,13% de lixiviado.

5.2 Alcalinidade e Ácidos voláteis totais

Nas Tabelas 8 e 9 são apresentados os valores obtidos para as variáveis alcalinidade e para ácidos voláteis totais, respectivamente, de cada reator para os distintos períodos analisados (8^o, 16^o, 24^o e 32^o dias) a partir da matriz do planejamento, obtida pela aplicação do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

Tabela 8: Matriz do planejamento (DCCR) com os fatores reais e os resultados obtidos para os valores de alcalinidade total (mgCaCO₃ L⁻¹). (continua...)

Reator	Fatores (Valores Reais)		Variáveis Respostas			
	Glicerina (%)	Relação A/M (gDQO.L ⁻¹ (gSSV.L ⁻¹) ⁻¹)	Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ L ⁻¹)			
			8 ^o dia	16 ^o dia	24 ^o dia	32 ^o dia
1	-1 (1,5)	-1 (0,5)	450	420	300	280
2	+1 (8,5)	-1 (0,5)	440	460	200	180
3	-1 (1,5)	+1 (1,5)	400	390	350	280
4	+1 (8,5)	+1 (1,5)	550	440	280	260
5	-1,414 (0)	0 (1,0)	1640	1400	900	550

6	+1,414 (10)	0 (1,0)	580	720	330	170
7	0 (5)	+1,414 (1,7)	530	500	299	160
8	0 (5)	-1,414 (0,3)	490	500	300	180
9	0 (5)	0 (1)	450	540	274	150
10	0 (5)	0 (1)	500	570	265	150
11	0 (5)	0 (1)	500	530	325	170

Tabela 9: Matriz do planejamento (DCCR) com os fatores reais e os resultados obtidos para os valores de ácidos voláteis totais (mgHAc L⁻¹)

Reator	Fatores (Valores Reais)		Variáveis Respostas			
	Glicerina (%)	Relação A/M (gDQO.L ⁻¹ (gSSV.L ⁻¹) ⁻¹)	Ácidos voláteis totais (mg L ⁻¹)			
			8º dia	16º dia	24º dia	32º dia
1	-1 (1,5)	-1 (0,5)	330,0	150,0	78,0	54,0
2	+1 (8,5)	-1 (0,5)	279,0	124,8	81,0	48,0
3	-1 (1,5)	+1 (1,5)	260,0	141,6	91,8	64,8
4	+1 (8,5)	+1 (1,5)	480,0	153,6	78,0	60,0
5	-1,414 (0)	0 (1,0)	330,0	127,8	81,0	54,0
6	+1,414 (10)	0 (1,0)	360,0	135,0	100,8	84,0
7	0 (5)	+1,414 (1,7)	400,8	154,8	105,0	94,8
8	0 (5)	-1,414 (0,3)	225,0	114,0	87,0	69,6
9	0 (5)	0 (1)	309,0	150,0	79,8	57,0
10	0 (5)	0 (1)	253,8	132,0	60,0	45,0
11	0 (5)	0 (1)	270,0	117,0	103,8	64,2

Pode-se observar a redução da alcalinidade e da acidez em cada análise realizada, diminuindo gradativamente no 8º, 16º, 24º e 32º dias. A alcalinidade variou de 450 a 280 mg CaCO₃, já os ácidos voláteis variaram de 330 a 54 mg L⁻¹. Nota-se que mesmo com a geração de ácidos na etapa de acidificação durante a digestão anaeróbia, estes não se acumularam, portanto sendo neutralizados pela alcalinidade disponível em cada combinação dos reatores.

De acordo com Pohland e Bloodwood (1963), citado por Bertozzo (2013) quando a concentração de ácidos supera a alcalinidade total ocorre uma redução de pH devido ao acúmulo de ácidos orgânicos, inibindo o processo de biodigestão. A relação entre os valores de acidez volátil e alcalinidade durante o processo refere-se à capacidade de tamponamento.

Na Tabela 10 é apresentada a ANOVA acompanhada dos coeficientes de regressão (R^2) com base nos resultados apresentados nas Tabelas 8 e 9. Os dados de alcalinidade do 8º e 16º dias, além dos dados de ácidos voláteis totais do 16º, 24º e 32º dias não foram analisados, pois não apresentam efeitos significativos a 90% de probabilidade ($p < 0,90$), não gerando modelos quadráticos e gráficos superfície de resposta.

Tabela 10: Análise de variância (ANOVA) para as variáveis respostas ($p < 0,10$)

Variável	Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}	R^2
Alcalinidade no 24º dia	Regressão	233233,92	3	77744,64	4,60	3,07	0,66
	Resíduos	118226,81	7	16889,54	-	-	-
	Total	351460,73	10	-	-	-	-
Alcalinidade no 32º dia	Regressão	113850,63	3	37950,21	10,91	3,07	0,82
	Resíduos	24349,37	7	3478,48	-	-	-
	Total	138200,00	10	-	-	-	-
Ácidos voláteis totais no 8º dia	Regressão	49712,86	5	9942,57	9,07	0,20	0,90
	Resíduos	5479,60	5	1095,92	-	-	-
	Total	55192,47	10	-	-	-	-

Considerando o intervalo de 90% de confiança ($p < 0,10$), pode-se afirmar que os modelos quadráticos são válidos estatisticamente para os resultados obtidos de alcalinidade no 24º e 32º dias e de ácidos voláteis do 8º dia, pois o $F_{\text{calculado}}$ foi maior que o F_{tabelado} (Distribuição F de Fisher-Snedecor), assim correspondem aos dados experimentais tornando-os possíveis de serem utilizados. Em relação ao coeficiente de determinação (R^2) nota-se que para as variáveis respostas há um valor adequado variável de 0,66 a 0,90.

Com base nos resultados apresentados nas Tabelas 8 e 9 foram gerados os modelos quadráticos para as variáveis respostas, demonstrados nas Equações 3, 4, e 5, de acordo com os fatores que apresentaram efeito significativo para o intervalo de confiança de 90% ($p < 0,10$). É importante destacar que nestas equações foram considerados os dois fatores na sua forma real, para algumas variáveis foram necessários ajustes, indicados na Tabela 8 pela análise de variância (ANOVA), em que x_1 é o teor de glicerina (%) e x_2 é a relação A / M.

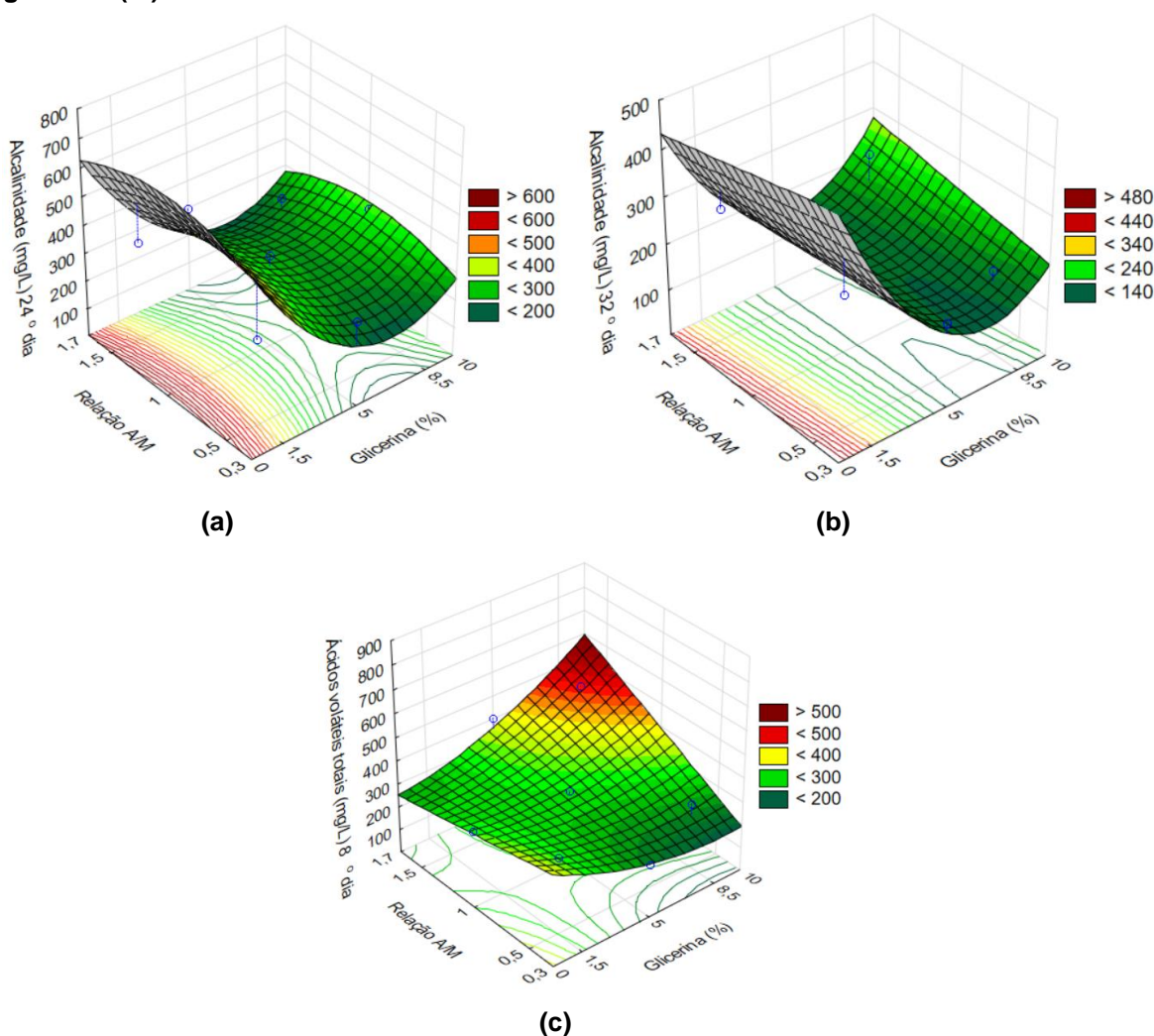
$$\text{Alcalinidade } 24^{\circ} \text{ dia (mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}) = 288,03 - 244,03(x_1) + 239,64(x_1)^2 - 75,96(x_2)^2 \quad \text{Eq. (3)}$$

$$\text{Alcalinidade } 32^{\circ} \text{ dia (mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}) = 159,41 - 164,35(x_1) + 194,163(x_1)^2 \quad \text{Eq. (4)}$$

$$\text{Ácidos voláteis totais } 8^{\circ} \text{ dia (mgHAc L}^{-1}) = 296,16 + 52,86(x_1) + 59,96(x_1)^2 + 94,91(x_2) + 135,50(x_1)*(x_2) \quad \text{Eq. (5)}$$

A seguir, nas Figura 6a, 6b e 6c são apresentadas as superfícies de resposta para os resultados que obtiveram efeito significativo a 90% de probabilidade ($p < 0,10$).

Figura 8: Superfícies de resposta para valores de alcalinidade total no 24º dia (a), 32º dia (b) e ácidos voláteis no 8º dia (c), em função da relação A/M (gDQO.L-1 (gSSV.L-1)-1) e teor de glicerina (%).



Analisando os gráficos de superfície de resposta é possível observar que os maiores valores de alcalinidade estão relacionados a baixas adições de glicerina, e no gráfico de ácidos voláteis ocorre o oposto, mostrando que quando há maior teor de glicerina e de relação A/M aumenta-se a concentração dos ácidos voláteis. Pelo fato

da glicerina ser altamente digestível há uma rápida geração de ácidos, aumentando a concentração destes, e conseqüentemente reduzindo os valores de alcalinidade total.

Bertozzo (2013) constatou que houveram incrementos nos valores de ácidos nos tratamentos que incluíam adição de glicerina, enquanto o tratamento sem adição de glicerina não apresentou sinais de acúmulo de ácidos.

Backes (2011) verificou um decréscimo no pH até 5,6 nos tratamentos com adição de glicerina, segundo a autora isso provavelmente ocorreu devido ao aumento da produção de ácidos graxos voláteis.

6 CONCLUSÃO

A partir do presente estudo pode-se avaliar a eficiência do processo de codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro industrial classe II-A com a glicerina residual proveniente do biodiesel.

A glicerina mostrou-se como substrato viável nas condições experimentais, demonstrando eficiência na remoção de matéria orgânica pelo parâmetro de DQO, melhorando o processo na medida em que se aumenta a porcentagem de glicerina e de alimento/microrganismo e em função das análises estatísticas observou-se que o período de 16 dias foi o suficiente para atingir resultados significativos.

Com o auxílio do ensaio de desejabilidade foi possível chegar a melhor combinação dos substratos, sendo a de 5% de glicerina e relação A/M de 1,7 resultando em eficiência de remoção de 99,17% de DQO.

Ácidos voláteis e alcalinidade diminuíram gradativamente, indicando a influência do tempo para a codigestão. O aumento da porcentagem de glicerina e da relação A/M aumentou a concentração de ácidos voláteis totais e diminuiu os valores de alcalinidade. Porém pode-se notar que mesmo com a geração de ácidos na etapa de acidificação, estes não se acumularam, sendo neutralizados pela alcalinidade disponível em cada combinação dos reatores.

REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004: **Resíduos Sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.

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

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION (APHA; AWWA; WEF). **Métodos padrão para o exame de água e esgoto**. 22 ed. Washington DC: APHA, AWWA, WE, 2012.

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

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

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

BRASIL. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. **Estabelece os percentuais de adição obrigatória, em volume, de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional; Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional**.

BRAUN, R.; WELLINGER, A. **Potencial da co-digestão**. IEA Bioenergy, 2002.

CAMPOS, F. **Lixiviado de Aterro Sanitário, Impactos e Alternativas de Tratamento**. Revista TAE, Santo André, p. 18-24, 2011. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/3356-noticias>> Acesso em: 12 jun. 2019

CARNEIRO, R. B. **Utilização de glicerol como fonte de carbono para desnitrificação e remoção biológica de fósforo em reator submetido à aeração intermitente**. 2015. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

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

CASTRO, T. M. de; TORRES, D. G. B.; ARANTES, E. J.; CARVALHO, K. Q. de; PASSIG, F. H.; CHRIST, D.; GOTARDO, J. T.; GOMES, S. D. Anaerobic co-digestion of industrial landfill leachate and glycerin: methanogenic potential, organic matter removal and process optimization. **Environmental Technology**, [s.l.], p.1-11, 29 jan. 2019. Informa UK Limited

CASTRO, T. M. de. **Codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro industrial e glicerina**. 2018. 120 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2018.

CHERNICHARO, C., A. de I. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Reatores anaeróbios**. 1. ed. Belo Horizonte: UFMG, 1997, v. 3, 245 p.

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

CHRISTENSEN, T. H., KJELDSSEN, P. **Processos bioquímicos básicos em aterros sanitários**. in: Christensen, T. H., Stegmann, R., Cossu, R. (Eds.), Sanitary Landfilling:

Process, Technology and Environmental Impact, Academic Press. London, p. 251–256, 1991.

COSTA, J. B. **Produção biotecnológica de hidrogênio, etanol e outros produtos a partir do glicerol da reação de formação de biodiesel.** 2010. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. **Ácidos voláteis por titulação direta.** Journal of Water Pollution Control Federation, v. 33, p. 356-365, 1961.

FLECK, E. **Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Porto Alegre, setembro/2003.

FISCHER, R. **Informações e experiência prática para monitoramento de usinas de biogás.** BIOGASANLAGEN – SCHWERPUNKT ABFALLWIRTSCHAFT. FACHTAGUNG. Augsburg, 2002. Anais... Augsburg.

FORESTI, E., FLORÊNCIO, L., HAANDEL, A. V.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. F. **Fundamentos do tratamento anaeróbio.** Rio de Janeiro. ABES, 435 p., 1999.

KANGLE, K. M.; KORE, S. V.; KORE, V. S.; KULKAMI, G. S. **Acesso aberto de tendências recentes sobre codigestão anaeróbia.** Universal journal of environmental research and technology, v. 2, n. 4, p. 210–219, 2012.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W. H.; CHAN, G. Y. S. **Physic-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate.** Journal of hazardous materials, b.129, p.80 -100, 2006.

MATA-ALVAREZ, J.; DOSTA, J.; ROMERO-GÜIZA, M. S.; FONOLL, X.; PECES, M.; ASTALS, S. **Uma revisão crítica sobre as conquistas da co-digestão anaeróbica**

entre 2010 e 2013. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 36, p. 412-427, 2014.

MATTHEWS, R.; WILSON, M.; SCULLION, J. Treating leachate using passive aeration trickling filters; effects of leachate characteristics and temperature on rates and process dynamics. *Science of the total environment*, v.407, p.2557-2564, 2009.

MAZARELI, R. C. S. **Co-digestão anaeróbia de resíduos vegetais e águas residuárias de suinocultura em reatores horizontais de leito fixo e alta taxa**. 2015. ix, 84 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal, 2015. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/127570>>.

MININI, K. M. S.; SILVA, P. R. N; AZEVEDO, M, S. **Co-digestão anaeróbia de glicerina associada a dejetos suínos**. Simpósio Nacional de Biocombustíveis, Rio de Janeiro, maio de 2011.

MONTUSIEWICZ, A.; LEBIOCKA, M. **Co-digestão de lixiviado intermediário de aterro e lodo de esgoto como método de utilização de chorume**. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 2563-2571, 2011.

ORRICO, A. C. A.; SUNADA, N. S.; DE LUCAS JUNIOR, J.; ORRICO JUNIOR, M. A. P.; SCHWINGEL, A. W. **Codigestão anaeróbia de dejetos de suínos e níveis de inclusão de óleo de descarte**. *Eng. Agríc.*, Jaboticabal , v. 35, n. 4, p. 657-664, ago. 2015 . Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-69162015000400657&lng=pt&nrm=iso>. acesso em 27 maio 2019.

PAIXÃO FILHO, J. L. da. **Lixiviado de aterro sanitário: alternativas de tratamento para o cenário brasileiro**. 2017. 246 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, área de Saneamento e Ambiente., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.

PARKIN, G. F.; OWEN, W. F. **Fundamentos da digestão anaeróbica de lamas de águas residuais**. Journal of Environmental Engineering, v. 112, p. 867-920, 1986.

POHLAND, F. G.; BLOODGOOD, D. E. **Laboratory studies on mesophilic and termophilic anaerobic sludge digestion**. Journal Water Pollution Control Federation, Alexandria, v. 35, n.1, p. 11-42, Jan. 1963.

POULSEN, T. G. **Anaerobic digestion**. In: Solid Waste Management. Aalborg University, Denmark, June 2003. p. 93-115.

RAZAVIARANI, V.; BUCHANAN, I. D. **Co-digestão anaeróbia de glicerina de resíduos de biodiesel com lodo de águas residuárias municipais: dinâmica da estrutura da comunidade microbiana e desempenho do reator**. Bioresource Technology, v. 182, p. 8-17, 2015.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. **Monitoramento alcalimétrico aprimorado para digestão anaeróbica de resíduos de alta resistência**. Journal (Water Pollution Control Federation), v. 58, p. 406-411, 1986.

ROCHA, E. M. R. **Desempenho de um sistema de lagoas de estabilização na redução da carga orgânica do percolado gerado no aterro da Muribeca (PE)**. 2005. 151 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

RODRIGUES, F. S. F. **Aplicação da Ozonização e do Reativo de Fenton Como Pré-Tratamento de Chorume Com os Objetivos de Redução da Toxicidade e do Impacto no Processo Biológico**. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

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

SILVA, C. Z. **Codigestão anaeróbia de lixiviado de aterro sanitário e glicerol**. 2017. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2017.

SISINNO, C. L. S. **Disposição em aterros controlados de resíduos sólidos industriais não-inertes: avaliação dos componentes tóxicos e implicações para o ambiente e para a saúde humana**. Rio de Janeiro, mar-abr, 2003.

SOUZA, M. E. de. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. **Revista DAE**, Viçosa, v. 44, n. 137, p.88-94, jun. 1984.

TOCCHETTO, M. R. L. **Gerenciamento de resíduos sólidos industriais**. Curso de especialização em tratamento e disposição final de resíduos sólidos e líquidos. Universidade Federal de Goiás, 2009.

THOMPSON, J. C.; HE, B. **Caracterização do glicerol bruto a partir da produção de biodiesel a partir de múltiplas matérias-primas**. *Applied Engineering in Agriculture*, v. 22, p. 261-265, 2006.