

II-259 - TRATAMENTO BIOLÓGICO ANAERÓBIO DE BIOMASSA RESIDUAL DE ALGAS VISANDO À PRODUÇÃO DE METANO

Nathalia Oliveira dos Santos⁽¹⁾

Bióloga. Doutoranda em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Escola de Química (UFRJ). Docente do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET).

Suzana Morais de Oliveira

Graduanda em Gestão Ambiental pela Universidade Estácio de Sá.

Larissa de Carvalho Alves

Engenheira Civil. Doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, UFRJ. Professor Associado da Universidade Estácio de Sá.

Magali Christe Cammarota

Engenheira Química. D.Sc. em Bioquímica (UFRJ). Professor Associado do Departamento de Engenharia Bioquímica, Escola de Química/UFRJ.

Endereço⁽¹⁾: Av. Athos da Silveira Ramos, nº 149, Centro de Tecnologia - Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA), Bloco E, sala 115 - Cidade Universitária - Rio de Janeiro - RJ - CEP: 21941-909 - Brasil - Tel: +55 (21) 3938-7624 - e-mail: oliveira_nathalia@yahoo.com.br

RESUMO

Diversas tipologias industriais são responsáveis pela emissão de grandes quantidades de CO₂ na atmosfera. Uma novidade que vem sendo investigada para mitigar este problema ambiental vem a ser a captação de CO₂ em cultivos de microalgas para produção de biodiesel. Nestes cultivos ocorre o descarte de uma biomassa excedente que pode ser utilizada no tratamento anaeróbio, visando à diminuição do descarte de matéria orgânica nos corpos hídricos e à produção de metano para viabilizar a produção de biodiesel por microalgas. A biomassa de microalgas pode ser digerida anaerobiamente, uma vez que em sua composição celular estão presentes quantidades significativas de carboidratos, que podem servir de fonte de carbono na produção de metano. Entretanto, este e outros constituintes intracelulares não estão prontamente disponíveis para a população microbiana, dificultando sua assimilação e degradação no processo de digestão anaeróbia. Assim, o objetivo deste trabalho consistiu em estudar a biodegradabilidade anaeróbia de biomassa residual de microalgas antes e após etapas de pré-tratamento mecânico, hidrólise térmica e química. Para otimizar a etapa de hidrólise, foi realizado um planejamento experimental fatorial 2³ com ponto central, sendo avaliadas diferentes temperaturas (40, 50, 60°C), concentrações de DQO particulada (DQOp - 1500, 3000 e 4500 mg/L), concentrações de ácido sulfúrico (0; 0,1; 0,2 % v/v) e de hidróxido de sódio (0; 0,1; 0,2 % m/v), mantendo-se um tempo de 16h e tendo como variável resposta o aumento da DQO solúvel. Melhores resultados foram atingidos quando se combinou altas concentrações de DQOp e porcentagens de ácido. Três condições de hidrólise foram selecionadas para os ensaios de biodegradabilidade anaeróbia, com DQO de 4500 mg/L: 0,2% ácido e 40°C; 40°C (sem ácido) e 60°C (sem ácido). Ao contrário do esperado, a condição Controle apresentou maior percentual de metano (79,4%) que as condições com hidrólise (63,1-77,6%). No entanto, a taxa inicial de produção de biogás foi maior na melhor condição de hidrólise (10 mL/d) que no Controle (2,5 mL/d), indicando que a hidrólise disponibiliza uma quantidade maior de substrato para assimilação pelos micro-organismos (DQOs de 227 mg/L) que no Controle (DQOs de 98 mg/L).

PALAVRAS-CHAVE: Biomassa de microalgas, Digestão anaeróbia, Produção de metano, Tratamento térmico e químico.

INTRODUÇÃO

Atualmente, existem diversas técnicas eficientes para a captação de carbono da atmosfera. Algumas fazem uso de produtos químicos como soda cáustica (STOLAROFF et al., 2008), enquanto outras utilizam o CO₂ para a geração de biomassa, empregando a capacidade natural de vegetais e algas de metabolizar CO₂ e

transformá-lo em fonte de energia para seu crescimento (STEWART & HESSAMI, 2004). Além da capacidade de absorção de CO₂, muitas espécies de algas são conhecidas por seu alto potencial em acumular lipídios que, após um processo de extração, são utilizados na produção de biocombustíveis, acarretando baixo impacto ambiental (SCOTT et al., 2010).

Os processos que utilizam microalgas apresentam elevada taxa de reprodução celular sob condições ótimas, gerando um excesso de biomassa que precisa ser tratado antes de descartado no ambiente, pois seu acúmulo em corpos hídricos pode ocasionar fenômenos de eutrofização (HERZOG, 2001).

Assim, uma forma de se evitar o descarte direto da biomassa residual no ambiente seria o seu aproveitamento para geração de energia na forma de metano, através da digestão anaeróbia (COSTA & MORAIS, 2011). Entretanto, a digestão anaeróbia de biomassa de microalgas é difícil e lenta, pois as mesmas se apresentam na forma insolúvel e são envoltas por membrana celular de difícil biodegradabilidade, sendo necessária uma etapa de pré-hidrólise para facilitar a biodegradação (UZIEL, 1978; SANCHEZ e TRAVIESO, 1993).

Assim, o objetivo deste trabalho consistiu em avaliar diferentes métodos de pré-tratamento (mecânico, hidrólise térmica e química) para solubilização de biomassa residual de microalgas e posterior biodegradação anaeróbia.

MATERIAIS E MÉTODOS

Biomassa de microalgas. A biomassa empregada no estudo foi uma suspensão de microalgas, do gênero *Isochrysis*, oriunda de cultivo em escala de bancada para captura de CO₂. Esta foi caracterizada através da determinação dos seguintes parâmetros: pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅), Óleos e Graxas (O&G), Sólidos, Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total e Fósforo Solúvel. Após a caracterização, a biomassa de microalgas foi armazenada a 4°C. No momento de sua utilização esta biomassa era suspensa em água destilada a fim de se obter a concentração desejada de DQO particulada (DQOp) ou insolúvel, calculada dos valores de DQO total e solúvel (após filtração em membrana de 0,45 µm).

Lodo anaeróbio. O lodo anaeróbio empregado como inóculo nos ensaios de biodegradabilidade foi oriundo de um reator UASB em operação em indústria de abate de aves. Este lodo se apresentava na forma granular (diâmetro médio de 0,5 mm) e estava adaptado a 30°C. Este foi caracterizado em termos de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV = 15.330 mg/L) e armazenado a 4°C até sua utilização.

Pré-tratamento mecânico. Visando a redução do custo operacional em escala industrial, minimizado com a redução de insumos químicos, foi realizado um pré-tratamento mecânico da biomassa úmida antes da etapa de hidrólise (NEVES, 2003). Assim, foram realizados ensaios de agitação em vortex em tubos de vidro contendo 5 mL de suspensão de microalgas com DQOp de 4500 mg/L, à temperatura ambiente, variando-se a massa de pérolas de vidro (1, 3 e 5 g) e o tempo de agitação (1, 3 e 5 minutos), a fim de se estabelecer a melhor condição de pré-tratamento da amostra.

Ensaio de hidrólise. Estudos de hidrólise foram conduzidos com uma suspensão de microalgas com DQOp de 1500, 3000 e 4500 mg/L, temperaturas de 40°C, 50°C e 60°C e concentrações de ácido (% v/v) e de base (% m/v) de 0, 0,1 e 0,2, mantendo-se o tempo de reação de 16h. O efeito da hidrólise da biomassa foi avaliado através do aumento da DQO solúvel (DQOs) após o tempo de reação. O ácido utilizado foi H₂SO₄ de grau p.a. e a base utilizada foi NaOH de grau p.a.

Planejamentos experimentais. Mediante a possibilidade de interação entre as variáveis analisadas e no intuito de obter a melhor condição das hidrólises ácida e alcalina, considerando a concentração do reagente (ácido ou base) e de biomassa (DQOp), e a temperatura (mantida em banho de aquecimento com controle de temperatura), foram realizados planejamentos experimentais do tipo fatorial de ordem 2³, com ponto central, de acordo com a Tabela 1 (um com ácido e outro com soda). Em ambos, o tempo de hidrólise foi mantido em 16 h, conforme resultados dos testes preliminares. Os resultados obtidos foram analisados com o programa Statística 7.0 (StatSoft).

Tabela 1: Níveis das variáveis empregadas no planejamento experimental de avaliação de hidrólise ácida ou alcalina da biomassa de algas.

Variáveis		Níveis		
		-1	0	+1
	DQO particulada (mg/L)	1500	3000	4500
	Temperatura (°C)	40	50	60
Hidrólise ácida	H ₂ SO ₄ (% v/v)	0	0,1	0,2
Hidrólise alcalina	NaOH (% m/v)	0	0,1	0,2

Ensaio de biodegradabilidade anaeróbia. Os ensaios de biodegradabilidade anaeróbia foram conduzidos em triplicata em sala climatizada a 30°C por até 15 dias, utilizando-se frascos tipo penicilina de 100 mL com 10 mL de *headspace*, vedados com batoques de borracha e selos de alumínio (Figura 1). O lodo inoculado respeitou a relação DQO inicial:SSV do lodo de 1:1. O pH dos efluentes foi ajustado para $7,0 \pm 0,3$ antes da mistura com o lodo. Não houve necessidade de suplementação de fósforo e nitrogênio, considerando-se uma relação DQO:N:P de 350:5:1. O volume de biogás foi quantificado através do deslocamento do êmbolo de seringas plásticas graduadas conectadas aos frascos. Aliquotas para determinação da DQO inicial foram tomadas antes do contato com o lodo anaeróbio. A DQO final foi determinada no último dia do ensaio de biodegradabilidade, após recolhimento do biogás para análise por cromatografia gasosa. Durante o período de análise, o volume de biogás formado foi monitorado diariamente e sua fração de metano foi quantificada ao final do ensaio.



Figura 1: Ensaio de biodegradabilidade anaeróbia em andamento.

Métodos analíticos. As concentrações de carboidratos e proteínas nos hidrolisados foram determinadas pelos métodos de Dubois et al. (1956) e Lowry et al. (1951), respectivamente, após filtração em membrana de tamanho de poro 0,45 µm. A quantificação de carboidratos também foi determinada na suspensão de biomassa, tomando uma alíquota da própria suspensão como amostra. A quantificação de proteína na suspensão de biomassa era feita após uma etapa de digestão com NaOH 1N a 100°C por 10 min. A determinação de cloretos e demais parâmetros empregados para caracterização da suspensão de biomassa foi realizada de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005). Metano foi quantificado por cromatografia gasosa, em equipamento Shimadzu, modelo GC – 17A.

RESULTADOS

Os resultados da caracterização físico-química da biomassa de microalgas são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Caracterização da biomassa de microalgas.

Variáveis	Valores
pH	7,4
Sólidos Totais (mg/L)	45133
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	11112
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	34011
DQO Total (mg/L)	3564
DQO Solúvel (mg/L)	620
DBO ₅ (mg/L)	686
DQO total/DBO ₅	5,2
Nitrogênio Total (mg/L)	205
Carbono Inorgânico (mg/L)	147
Carbono Orgânico Total (mg/L)	890,1
Fósforo Solúvel (mg/L)	2,6
O&G (mg/L)	2533
Carboidratos (eq. glicose) (mg/L)	718
Proteínas (mg/L)	1700

A suspensão apresentou pH próximo da neutralidade, favorável à condução da digestão anaeróbia sem necessidade de ajustes. A baixa proporção de sólidos voláteis totais em relação aos sólidos totais (cerca de 25%), indica a presença de sais empregados no meio de cultivo, mesmo após a centrifugação e descarte do meio de cultivo sobrenadante. Parte destes sais está na forma de carbonatos e bicarbonatos, conforme mostram os valores de Carbono Inorgânico. Os valores bem menores de DQO total, em comparação aos sólidos totais, também comprovam uma salinidade residual. Esta salinidade pode inibir a atividade dos micro-organismos anaeróbios, sendo necessária uma adaptação gradual dos micro-organismos (CHEN et al., 2008). A salinidade do meio de cultura empregado no cultivo das microalgas justifica a elevada concentração de sólidos fixos, que pode prejudicar a biodegradação anaeróbia. Por questões de economia de recursos e redução de custos, a biomassa a ser descartada deve ser concentrada para reaproveitamento do meio de cultivo, reduzindo a salinidade na biomassa residual. Além disso, para o acompanhamento da eficiência da etapa de hidrólise, a biomassa foi ressuspensa em água destilada, o que reduziu ainda mais o efeito da salinidade.

A elevada razão DQO/DBO₅ provém da elevada quantidade de matéria orgânica na forma particulada e denota a necessidade de uma etapa de hidrólise. Observou-se uma elevada concentração de óleos e graxas (O&G), o que pode prejudicar a condução da digestão anaeróbia (CHEN et al., 2008). Este elevado valor decorre da biomassa ter sido cultivada sob condições que propiciam o acúmulo de lipídios e ter sido fornecida a fresco, antes da etapa de extração dos lipídios para a produção de biodiesel. Segundo Mata et al. (2010), a concentração de lipídeos de *Isochrysis galbana* seria de 7- 40% (em peso seco de biomassa). Os dados obtidos indicam um percentual de 22,8% (considerando que os SVT quantificam praticamente a biomassa suspensa).

Os percentuais de carboidratos (6,5%) e proteínas (15,3%) são bem inferiores aos citados por outros autores. Campos et al. (2010), por exemplo, citam 18,6% de carboidratos e 29,4% de proteínas na biomassa de *Isochrysis galbana*. O conhecimento da composição celular em termos de proteínas, carboidratos e lipídios é importante na digestão anaeróbia, tendo em vista que estes constituintes apresentam diferentes potenciais de produção de metano.

Mata et al. (2010) citam que proteínas, carboidratos e lipídios apresentam potencial de produção de metano crescente, nesta ordem.

Na Tabela 3 podem ser verificados os resultados obtidos no pré-tratamento mecânico. Observou-se que a solubilização da biomassa, medida pelo aumento percentual de DQO solúvel, não apresentou qualquer tendência com relação à massa de pérolas de vidro ou ao tempo de agitação, sendo obtidos valores bastante variáveis. Ainda assim, a agitação com 1 g de pérolas de vidro apresentou os maiores valores de solubilização, provavelmente em função de uma melhor condição de agitação/atrito entre as partículas. Em virtude da pequena diferença existente entre os tempos de 1 e 5 min, adotou-se a agitação com 1 g de pérolas de vidro (ou 20% m/v) com o menor tempo de agitação (1 min) nos experimentos subsequentes.

Tabela 3: Solubilização de DQO no pré-tratamento com pérolas de vidro.

Pérolas de vidro (g)	Tempo (min)	Δ DQOs (%)*
1	1	61,73
1	3	37,86
1	5	62,96
3	1	32,51
3	3	0,82
3	5	-21,81
5	1	-37,45
5	3	34,98
5	5	24,69

*Valores médios de ensaios em triplicata.

A fim de viabilizar as condições de hidrólise, optou-se por avaliar temperaturas e concentrações de ácido e base mais baixas com maior tempo de hidrólise (16h), mantendo-se o mesmo valor inicial de DQO particulada. Neste caso, as amostras foram pré-tratadas mecanicamente.

A Tabela 4 apresenta a matriz do planejamento experimental no qual se avaliou o efeito de concentração de DQOp, temperatura e concentração de ácido no aumento de DQOs da suspensão de biomassa. A Figura 2 apresenta o diagrama de Pareto para a hidrólise ácida, com a prioridade de significância de cada fator e suas interações (teste t-Student), e o gráfico de superfície de resposta para os fatores de maior interação para a hidrólise ácida.

Tabela 4: Matriz do planejamento experimental da hidrólise ácida e aumento da DQOs.

Ensaios	DQOp (mg/L)	Temperatura (°C)	Ácido (%)	Δ DQOs
1	-1(1500)	-1(40)	-1(0)	252
2	1(4500)	-1(40)	-1(0)	434
3	-1(1500)	1(60)	-1(0)	202
4	1(4500)	1(60)	-1(0)	418
5	-1(1500)	-1(40)	1(0,2)	95
6	1(4500)	-1(40)	1(0,2)	351
7	-1(1500)	1(60)	1(0,2)	50
8	1(4500)	1(60)	1(0,2)	389
9 C	0(3000)	0(50)	0(0,1)	116
10 C	0(3000)	0(50)	0(0,1)	100
11 C	0(3000)	0(50)	0(0,1)	115

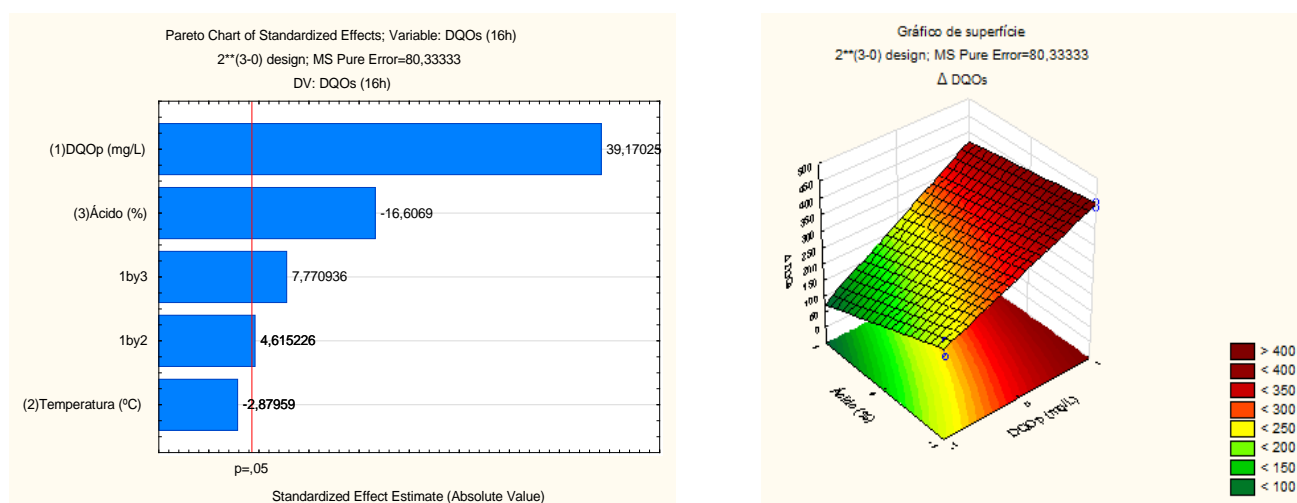


Figura 2: Diagrama de Pareto (à esquerda) e superfície de resposta (à direita) obtidos no planejamento experimental da hidrólise ácida.

Analisando-se a Figura 2 é possível observar que diversos fatores e interações são estatisticamente significativos ($p < 0,05$). Entretanto, os fatores de maior significância foram a concentração de DQOp (1), a concentração de ácido (3) e a interação entre concentração de DQOp e concentração de ácido (1*3). O gráfico de superfície de resposta apresenta o efeito da concentração de ácido e da concentração de DQOp sobre o valor da DQOs. Melhores resultados foram atingidos quando se combinou valores intermediários a elevados de concentração de DQOp com baixos percentuais de ácido. Assim, fixou-se para os ensaios subsequentes concentrações de DQOp de 4500mg/L. Este resultado é bastante satisfatório, pois a DQOp representa um fator de baixo custo operacional, comparado aos demais.

A Tabela 5 apresenta a matriz do planejamento experimental no qual se avaliou o efeito da concentração de DQOp, temperatura e concentração de soda no aumento de DQOs da suspensão de biomassa. A Figura 3 apresenta o diagrama de Pareto para a hidrólise alcalina, com a prioridade de significância de cada fator e suas interações (teste t-Student). Analisando-se a Figura 3 é possível observar que nenhum dos fatores e suas interações cruzam a linha que marca a significância, considerando-se um nível de significância de 95% ($p\text{-level} < 0,05$). Sendo assim, a hidrólise alcalina não foi mais analisada nos experimentos posteriores.

Tabela 5: Matriz do planejamento experimental da hidrólise alcalina e aumento da DQOs.

Ensaios	DQOp (mg/L)	Temperatura (°C)	Base % (m/v)	ΔDQOs
1	-1(1500)	-1(40)	-1(0)	47
2	1(4500)	-1(40)	-1(0)	507
3	-1(1500)	1(60)	-1(0)	172
4	1(4500)	1(60)	-1(0)	155
5	-1(1500)	-1(40)	1(0,2)	337
6	1(4500)	-1(40)	1(0,2)	709
7	-1(1500)	1(60)	1(0,2)	177
8	1(4500)	1(60)	1(0,2)	577
9 C	0(3000)	0(50)	0(0,1)	-119
10 C	0(3000)	0(50)	0(0,1)	-173
11 C	0(3000)	0(50)	0(0,1)	128

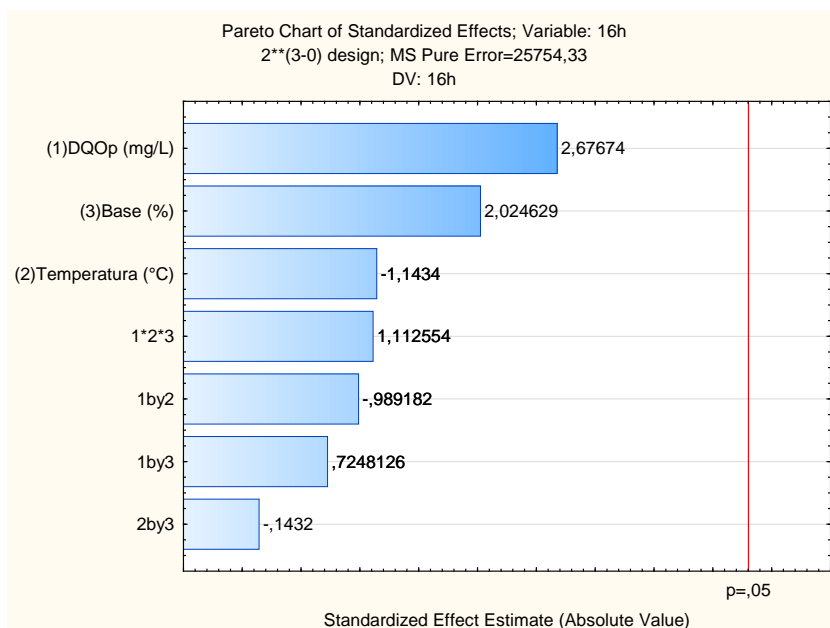


Figura 3: Diagrama de Pareto obtido no planejamento experimental da hidrólise alcalina.

Com base nos resultados obtidos no planejamento experimental da hidrólise ácida, foram selecionadas para os ensaios de biodegradabilidade anaeróbia da biomassa, três condições de hidrólise que apresentaram os melhores resultados. Visando tornar as condições de hidrólise viáveis em escala industrial, a seleção das condições foi também associada ao custo operacional. Por isso, foram combinados diferentes valores de temperatura e percentuais de ácido para um valor fixo de DQOp, haja visto que nas condições de DQOp alta apresentadas no planejamento obteve-se melhores resultados.

Sendo assim, realizaram-se ensaios de biodegradabilidade anaeróbia com biomassa sem hidrólise e pré-tratamento mecânico (Controle 1), sem hidrólise e com pré-tratamento mecânico (Controle 2) e biomassas pré-tratadas (por 16 h) em três condições selecionadas: Condição 3: DQO 4500 mg/L, 0,2% (v/v) ácido e 40°C; Condição 4: DQO 4500 mg/L e 60°C (sem ácido); e Condição 5: DQO 4500 mg/L e 40°C (sem ácido).

A Figura 4 apresenta o volume de biogás acumulado durante os ensaios, que duraram um tempo total de 15 dias, até a completa estabilização da produção de biogás. Verificou-se que a condição 3 (40°C/0,2%/16 h) apresentou volume de biogás (26,0 mL) pouco maior que o ensaio Controle sem pré-tratamento mecânico (22,0 mL). A velocidade inicial de produção de biogás foi maior no experimento com biomassa hidrolisada (11 mL/d) que nos Controles 1 (2,5 mL/d) e 2 (2,0 mL/d), indicando que a hidrólise disponibilizou uma quantidade maior de substrato para assimilação pelos micro-organismos. De fato, pela Tabela 6, verifica-se um maior valor de DQOs inicial na condição 3. Após a digestão deste material solubilizado, a produção de biogás estabilizava, provavelmente devido à limitação de substrato.

O rendimento de metano apresentou variabilidade de um ensaio para o outro, embora o mesmo comportamento possa ser observado nos ensaios Controle, nos quais ocorre maior produção de metano ao fim dos experimentos, estabelecendo-se assim um padrão semelhante para todos os ensaios Controle. As condições de hidrólise térmica, sem adição de ácido, apresentaram os menores valores de produção de biogás e metano. A pouca modificação da estrutura celular nestas condições pode ter causado este resultado.

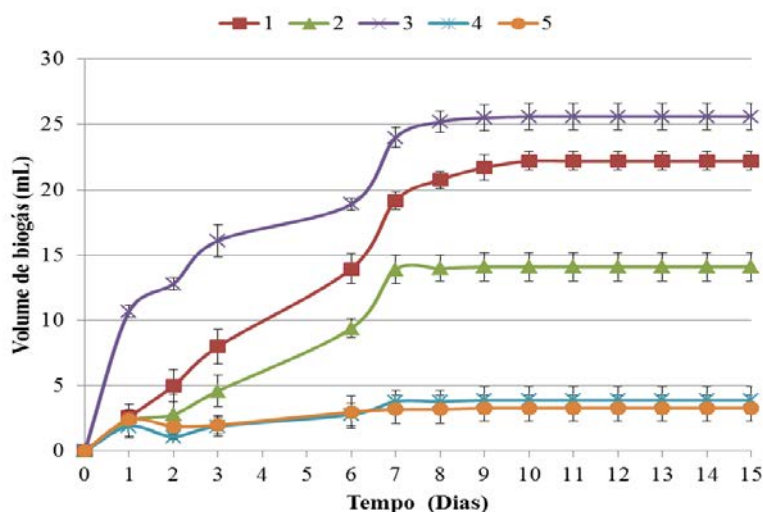


Figura 4: Volume de biogás (30°C) produzido ao longo do tempo nos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia nas condições Controle 1 (sem pré-tratamento mecânico), Controle 2 (com pré-tratamento mecânico) e com biomassas hidrolisadas por 16 h nas condições 3 (40°C/0,2%), 4 (60°C) e 5 (40°C).

Tabela 6: Volume e composição de biogás nas condições Controle 1 (sem pré-tratamento mecânico), Controle 2 (com pré-tratamento mecânico) e com biomassas hidrolisadas nas condições 3 (40°C/0,2%/16 h), 4 (60°C/16 h) e 5 (40°C/16 h).

Condições	pH inicial	DQOs inicial	pH final	DQOs final	η DQO (%)	Volume de biogás (ml)	% CH ₄
Controle 1	6,9	343	6,6	98	71,4	22,0	79,4
Controle 2	6,9	363	6,6	74	79,6	12,7	79,0
3	6,8	436	7,2	227	47,9	26,0	63,1
4	6,9	249	6,6	22	91,2	3,7	77,6
5	7,0	236	7,0	44	81,4	3,0	76,3

*Valores médios de ensaios em triplicata.

A partir da quantificação da composição dos hidrolisados em termos de carboidratos e proteínas pode-se explicar os resultados obtidos nos experimentos de biodegradabilidade anaeróbia. Os carboidratos apresentam grande quantidade de ligações hidrogênio dentro das cadeias, fato que diminui sua interação com a água, ou seja, sua solubilidade. Desta forma é necessária uma etapa de hidrólise ácida para que ocorra a solubilização desses compostos. Entretanto, sabe-se que durante o processo de hidrólise, compostos como dextrinas são formados, limitando a ação da hidrólise (JUNIOR, 2008).

Para investigar a relação entre os produtos da hidrólise e os resultados da digestão anaeróbia, foram realizadas análises de carboidratos e proteínas na fração solúvel da biomassa de algas em estudo antes (Controle) e após hidrólise. As concentrações obtidas podem ser observadas na Tabela 7. A partir da análise de carboidratos e proteínas pode-se observar que existe uma concentração muito superior de carboidratos (32 a 180 mg/L) em comparação à concentração de proteínas (24 a 92 µg/L). Este resultado se deve provavelmente ao somatório de carboidratos intracelulares, liberados após lise celular, e carboidratos extracelulares liberados após solubilização do revestimento externo das células, tendo em vista que em termos de conteúdo celular os percentuais de carboidratos são mais baixos que o de proteínas (Tabela 1).

O aumento dos níveis de carboidrato na fase solúvel influencia positivamente a produção de metano, pois a partir de seu fracionamento são formados precursores da metanogênese (BRIAND, 1997). Nota-se que a condição de hidrólise que apresentou uma maior produção de biogás (condição 3), apresentou também uma maior concentração de carboidrato disponível na fase solúvel, corroborando os resultados da literatura.

Tabela 7: Concentração de carboidrato e proteína para os planejamentos realizados.

Planejamento	Condições	Carboidrato (mg glicose/L)	Proteínas (µg/L)
Hidrólise ácida	1	85	74
	2	70	64
	3	180	92
	4	36	57
	5	32	24

*Valores médios de ensaios em triplicata.

Vários íons apresentam grande influência no processo de digestão anaeróbia, sendo um dos principais o íon Na^+ . Visando obter uma maior produção de metano, decidiu-se avaliar a influência do Na^+ na digestão anaeróbia da biomassa de algas. Para este experimento optou-se por comparar a melhor condição de hidrólise ácida encontrada ($40^\circ\text{C}/0,2\%/16\text{ h}$), empregando-se biomassa com e sem uma etapa de pré-lavagem com água destilada, conforme mostra a Figura 5 e a Tabela 8. A condição sem pré-lavagem foi utilizada como Ensaio Controle, tendo seu pH ajustado com auxílio de bicarbonato de sódio, enquanto a condição com pré-lavagem teve seu pH ajustado com hidróxido de cálcio, visando minimizar as concentrações de sódio na amostra.

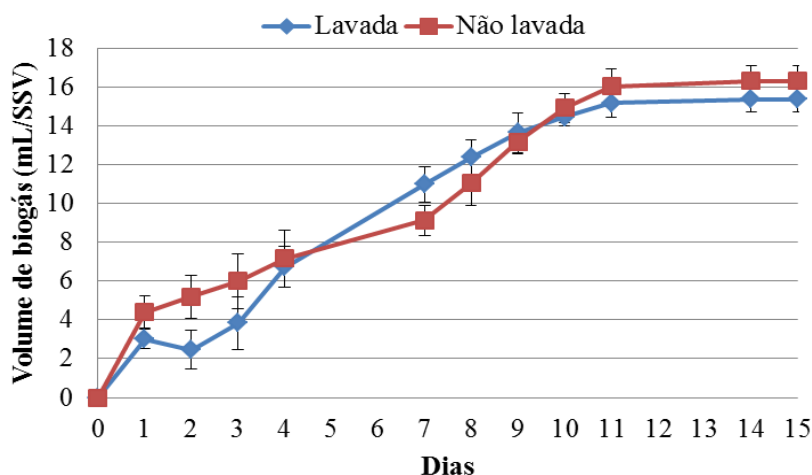


Figura 5: Avaliação da produção de biogás ao longo do tempo para biomassas lavadas e não lavadas.

Tabela 8: Produção de metano e dióxido de carbono com biomassa com e sem pré-lavagem, submetida à condição de hidrólise $40^\circ\text{C}/0,2\%$ ácido/16 h.

Pré-Lavagem	Volume de biogás (mL)	% CH_4	% CO_2
Sim	15	86,5	12,0
Não	16,5	30,0	69,0

Observou-se que a condição com biomassa pré-lavada foi a que apresentou maior volume de metano, cerca de 13 mL, enquanto na condição com biomassa não lavada obteve-se cerca de 5,0 mL de metano, ou seja, a condição com biomassa lavada apresentou rendimento em metano acima do dobro da condição com biomassa não lavada.

No intuito de confirmar a influência da concentração de sódio no resultado obtido anteriormente, foi realizada uma análise de Cloretos, pois no meio de cultivo da biomassa de microalgas, o cloreto está predominantemente associado ao íon sódio. Com base na concentração de cloreto encontrada, estimou-se a concentração de sódio

na suspensão de biomassa lavada e não lavada. No ensaio com biomassa não lavada, além do sódio residual, adicionou-se também sódio na forma de bicarbonato de sódio para ajuste do pH.

O resultado pode ser observado na Tabela 9.

Tabela 9: Concentração de cloreto e sódio nas amostras de biomassa.

Amostras de biomassa	Concentração (mg/L)			
	Cl ⁻	Na ⁺ residual	Na ⁺ adicionado	Na ⁺ total
Lavada	100	64,8	--	64,8
Não lavada	1700	1101,4	2464,3	3565,7

Embora os resultados de produção de biogás tenham sido similares para as amostras lavada e não lavada, o volume de metano produzido foi muito maior na amostra lavada, sugerindo que não há uma inibição total da digestão anaeróbia, mas um comprometimento da etapa metanogênica. Os resultados de concentração de sódio indicam que ocorre uma inibição moderada. Chernicharo (2007) menciona que concentrações de sódio de 3500 a 5500 mg/L apresentam caráter moderadamente inibitório no processo de digestão anaeróbia.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que existe uma faixa de tempo satisfatória para o processo, assim como uma relação ácido:concentração de DQO particulada que favorece a cinética da reação de hidrólise. O pré-tratamento mecânico aumentou o potencial de solubilização da DQO e mostrou-se eficiente, permitindo a redução da temperatura e percentuais de ácido aplicados na hidrólise, reduzindo o custo com reagentes e energia.

A hidrólise ácida mostrou-se mais eficiente do que a hidrólise alcalina, fato observado pela relevância de seus fatores e suas respectivas interações. Condições mais brandas de hidrólise apresentaram um melhor resultado, sendo a melhor condição estabelecida em 40°C com adição de 0,2% (v/v) de ácido por 16 h, produzindo volumes de metano de 16,4 mL/g SVT.

A análise das frações solúveis de amostras Controle e hidrolisadas revelou a presença majoritária de carboidratos em comparação à quantidade de proteínas, justificando uma maior produção de metano nas condições com maior concentração de carboidratos.

A determinação de concentrações de sódio na amostra revelou a ocorrência de concentrações inibitórias para o processo de digestão anaeróbia. A amostra de biomassa não lavada produziu 5,0 mL/g SVT de metano, enquanto a amostra lavada produziu 13 mL/g SVT, confirmando a eficiência do método de lavagem da biomassa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 21st edition, Washington DC, 2005.
2. BRIAND, X.; MORAND, P. Anaerobic digestion of *Ulva* sp. 1. Relationship between *Ulva* composition and methanisation. Journal of Applied Phycology. 9, pp. 511-524, 1997.
3. CAMPOS, V. B.; BARBARINO, E.; LOURENÇO, S. O. Crescimento e composição química de dez espécies de microalgas marinhas em cultivos estanques. Ciência Rural, Santa Maria, 40 (2), pp. 339-347, 2010.
4. CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. Bioresource Technology. 99, pp. 4044-4064, 2008.
5. CHERNICHARO, C. A. L. Reatores anaeróbios. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. 2ª ed., Editora UFMG, Belo Horizonte, 2007.
6. COSTA, J.A.V.; MORAIS, M.G. The role of biochemical engineering in the production of biofuels from microalgae. Bioresource Technology. 102, pp. 2-9, 2011.

7. DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related compounds. *Analytical Chemistry*. 28 (3), pp. 350-356, 1956.
8. HERZOG, H. J. What future for carbon capture and sequestration. *Environ. Sci. Technol.*, v. 35, p. 148-153, 2001.
9. JUNIOR, W. E. F. Carboidratos: Estrutura, Propriedades e Funções. *Anais do 28º Encontro de Debates sobre o Ensino de Química*, Canoas, RS. 29, pp. 8-13, 2008.
10. LOWRY, O. H.; ROSEBROUGH, N. J.; FARR, A. L.; RANDALL, R. J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*. 193, pp. 265-276, 1951.
11. MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14, pp. 217-232, 2010.
12. NEVES, L. C. M. Obtenção da enzima glicose 6-fosfato desidrogenase utilizando *Saccharomyces cerevisiae* W303-181. Dissertação de Mestrado. USP, São Paulo, SP, 2003.
13. SANCHEZ, E. P.; TRAVIESO, L. Anaerobic digestion of *Chlorella vulgaris* for energy production. *Resour. Conserv. Recycl.* v. 9, p. 127-132, 1993.
14. SCOTT, S. A.; DAVEY, M. P.; DENNIS J. S.; HORST, I.; HOWE, C. J.; LEA-SMITH, D. J.; SMITH, A. J. Biodiesel from algae: challenges and prospects. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 21, p. 277-286, 2010.
15. STEWART, C.; HESSAMI, M-A. A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration—the sustainability of a photosynthetic bioreactor approach. *Energy Conversion and Management*, v. 46, p. 403-420, 2004.
16. STOLAROFF, J. K.; KEITH, D. W.; LOWRY, G. V. Carbon dioxide capture from atmospheric air using sodium hydroxide spray. *Environ. Sci. Technol.* v. 42, p. 2728-2735, 2008.
17. UZIEL, M. Solar energy fixation and conversion with algal bacterial systems. PhD thesis. University of California, Berkeley, CA, USA, 1978.