

II-019 – AVALIAÇÃO DA INIBIÇÃO POR ALUMÍNIO NA DIGESTÃO ANAERÓBIA DE LODO GERADO EM ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS

Gabriel Campos Vieira⁽¹⁾

Engenheiro ambiental pela Universidade Federal de Viçosa (UFV). Mestre em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos pela Universidade de Brasília (UnB). Pesquisador no Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS).

Ariuska Karla Barbosa Amorim⁽²⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Mestre e Doutora em Engenharia Civil, área de concentração Hidráulica e Saneamento, pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP). Professora adjunta do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília (UnB).

Lenora Nunes Ludolf Gomes⁽³⁾

Graduação em Ciências Biológicas pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Mestre em Ciências Biológicas (Microbiologia) pela UFMG e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. Professora adjunta do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília (UnB).

Endereço⁽¹⁾: SQN 202, Bloco D, Apto 202 – Brasília – DF – CEP: 70836-040 – Brasil – Tel (61) 99935-1695 – e-mail: camposvieiragabriel@gmail.com

RESUMO

A digestão anaeróbia de lodos gerados em Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) tem sido amplamente aplicada, **o que ocorre**, principalmente, devido ao potencial energético do gás metano gerado. No entanto, processos de inibição/toxicidade na atividade metanogênica são relatados na presença de lodos gerados por adição de coagulantes à base de alumínio. Nesse sentido, o presente estudo teve como objetivo avaliar a inibição na digestão do lodo misto (LM) devido ao alumínio isoladamente. Os experimentos foram conduzidos em frascos de 1 litro e em condições mesofílicas. Doses de 0, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g/L de Al (OH)₃ foram avaliadas quanto à qualidade do lodo digerido e à produção de biogás. As doses de Al (OH)₃ aplicadas não provocaram maiores efeitos na taxa de remoção de SV em relação ao controle. Para nenhuma dose houve remoção satisfatória de SV, com máximo de 13% no reator controle. Quanto às remoções de DQO, foram observadas alterações decorrentes da presença do alumínio. A remoção máxima de 52,5% foi observada no reator controle, decrescendo para 42,4%, 37,1%, 39,2%, 39,6% de acordo com as respectivas doses aplicadas de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g/L Al (OH)₃. Calculada em relação ao reator com dose de 0,5 g/L e produção máxima de 14,5 NmL CH₄/gSV, a inibição para as doses 1,0, 1,5 e 2,0 g/L Al (OH)₃ foi de 78,6%, 63,4% e 80%, respectivamente, ao final de 39 dias. Efeitos de aclimação também foram observados para as doses de 1,0 g/L e 2,0 g/L, com claras fases de adaptação e recuperação da produção ao nível da atividade do inóculo utilizado no experimento.

PALAVRAS-CHAVE: Digestão anaeróbia, lodo de esgoto, inibição e alumínio.

INTRODUÇÃO

As principais vantagens da utilização da digestão anaeróbia estão relacionadas à bioestabilização da matéria orgânica, à redução no número de organismos patogênicos, ao controle do odor e à produção do biogás contendo metano (CH₄), que pode ser aproveitado na geração de energia térmica ou elétrica. Por outro lado, um dos problemas relacionados à digestão anaeróbia é a manutenção de condições que favoreçam a atividade dos diferentes grupos de micro-organismos que participam do processo (McLeod *et al.*, 2015; Kim e Kang, 2015).

A produção de biogás com elevado teor de metano depende de vários fatores, entre eles a presença de substâncias ou compostos tóxicos, capazes de inibir o processo de digestão anaeróbia. Neste caso, podem-se

destacar amônia, sulfetos, compostos orgânicos, metais pesados (cromo, cobalto, zinco, cádmio, níquel) e íons metálicos (sódio, potássio, magnésio, cálcio, alumínio) (Chen *et al.*, 2008). Além disso, outros estudos têm associado processos de inibição a micro-organismos metanogênicos e acetogênicos em digestores anaeróbios com lodos gerados pela adição de coagulantes e polímeros inorgânicos, como sulfato de alumínio, cloreto férrico e policloreto de alumínio (PAC) (Dentel and Gossett, 1988; Ghyoot & Verstraete, 1997; Cabirol *et al.*, 2003; Kim & Chung, 2015; Ju *et al.*, 2016).

Nota-se que os efeitos do alumínio têm sido estudados há pelo menos quatro décadas, desde a publicação de Hsu and Pipes, 1973 *apud* Kim & Chung, 2014. No entanto, de lá para cá, as publicações - assim como as suas distribuições - foram raras, o que ressalta a pertinência de se avançar em relação ao assunto. Apesar da escassez de conteúdo, percebe-se que é crescente a utilização de compostos químicos no processo de tratamento e geração de lodos em ETE.

Nesse sentido, o objetivo desse artigo foi investigar o efeito do alumínio na digestão anaeróbia de lodos, utilizada aqui uma proporção de 1:1 v/v de lodo primário (LP) e lodo biológico (LB), advindo de um sistema de lodos ativados da ETE Brasília Sul (ETEB Sul), em Brasília/DF, Brasil. Ressalta-se que o metal pode ser encontrado nos diferentes tipos de lodos gerados na ETEB Sul e principalmente no lodo terciário, devido à adição de sulfato de alumínio (Al_2SO_4) na etapa do tratamento físico-químico na ETEB Sul.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram definidas diferentes doses de alumínio aplicadas ao LM na forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (hidróxido de alumínio) a fim de identificar a contribuição do alumínio nos possíveis efeitos inibitórios ou tóxicos na presença desse metal, de acordo com as concentrações investigadas anteriormente (Hsu and Pipes, 1973 *apud* Kim & Chung, 2015; Cabirol *et al.*, 2003) (Tabela 1).

Tabela 1: Doses de alumínio aplicadas nos reatores

ETAPA 2	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Concentração de $\text{Al}(\text{OH})_3$ no LM*	Atividade do inóculo	0 g/L	0,5 g/L	1,0 g/L	1,5 g/L	2,0 g/L

*Concentração em relação ao lodo misto (LP e LB, 1 v/v).

As concentrações avaliadas foram de 0, 0,5, 1, 1,5 e 2 g/L de $\text{Al}(\text{OH})_3$, totalizando 6 reatores em duplicatas (R1, R2, R3, R4, R5 e R6), sendo que R1 mediu a atividade do inóculo. A definição dessa faixa de concentração foi feita a partir dos resultados obtidos por Cabirol *et al.* (2003), em que a concentração avaliada de 1 g/L $\text{Al}(\text{OH})_3$ afetou a atividade das *Arqueas* metanogênicas na digestão anaeróbia de lodo primário quimicamente assistido.

A coleta dos lodos primário (LP), biológico (LB) e do inóculo foi realizada na ETEB Sul. Feitas as composições definidas no experimento, foi realizada a caracterização inicial do LP, do LB e das misturas. O teste BMP (*Biochemical methane potential*) teve início no dia 14 de março de 2017. A relação inóculo/substrato (I/S) foi de 0,9, baseado em %SV (Angelidaki *et al.*, 2009; Holliger *et al.*, 2016), sendo que o substrato considerado foi o LM com as diferentes concentrações (doses) de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

O monitoramento da produção de biogás foi feito pela técnica de deslocamento de volume à pressão constante (Angelidaki *et al.*, 2009 e Raposo *et al.*, 2011) ou também denominada *Continuous measurements with liquid replacement system* (CLRS) (Pham *et al.*, 2013). O líquido a ser deslocado conforme a produção de biogás foi uma solução alcalina de NaOH 1M, com objetivo de dissolver os gases CO_2 e H_2S . Dessa forma, o volume de líquido deslocado pôde ser atribuído diretamente à produção do gás CH_4 (Raposo *et al.*, 2011).

Na Figura 1 são apresentados o aparato experimental em escala de bancada (a) e o diagrama esquemático do sistema de deslocamento de volume (b).

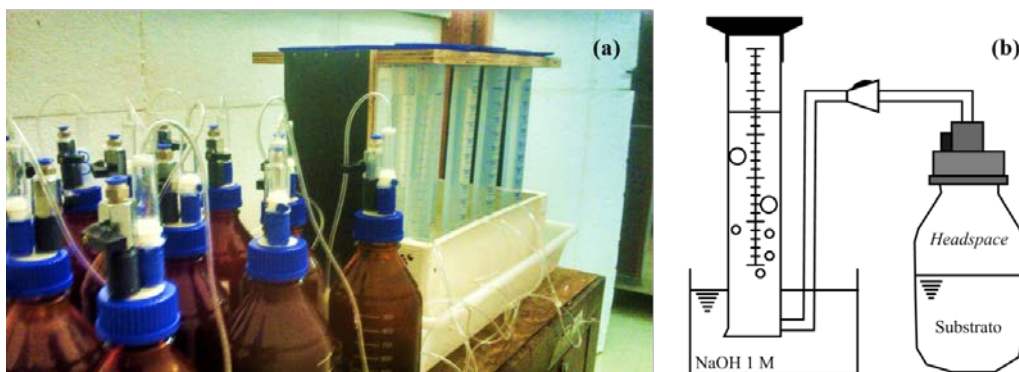


Figura 1: Aparato experimental (a) e diagrama esquemático do sistema de deslocamento de volume (b).

O volume de líquido deslocado foi aferido diariamente pela marcação do nível de líquido em cada uma das provetas logo após a agitação manual, a qual favorecia a transferência do gás contido nos reatores para o aparato de medição.

As bateladas foram finalizadas quando a produção diária de metano durante três dias consecutivos foi menor que 1% da produção acumulada, critério estabelecido por Angelidaki *et al.* (2009) que indica a estagnação da atividade metanogênica. Assim, a duração do teste BMP foi de 39 dias.

RESULTADOS

A caracterização inicial das variáveis físico-químicas do inóculo (R1), LP, LB, e dos reatores R2 (0 g/L), R3 (0,5 g/L), R4 (1,0 g/L), R5 (1,5 g/L) e R6 (2,0 g/L) com as respectivas concentrações de $\text{Al}(\text{OH})_3$ na Etapa 2 é apresentada na Tabela 1.

Tabela 2: Caracterização físico-química inicial do LP, LB, inóculo e dos reatores

Variáveis	Média da duplicata (reatores) \pm desvio padrão							
	LP	LB	R1(Inóculo)	R2	R3	R4	R5	R6
ST (%)	3,9 \pm 0,1	5,0 \pm 0,0	1,3 \pm 0,1	3,2 \pm 0,0	3,2 \pm 0,0	3,2 \pm 0,0	3,2 \pm 0,0	3,3 \pm 0,0
SV (%)	73,5 \pm 1,6	70,6 \pm 1,1	67,3 \pm 1	71,5 \pm 0,6	69,8 \pm 0,2	69,6 \pm 0,8	68,9 \pm 1,4	68,4 \pm 0,4
DQO (g/L)	44 \pm 3	58 \pm 1	21 \pm 1	70 \pm 8	70 \pm 8	70 \pm 8	70 \pm 8	70 \pm 8
P- PO_4^{3-} (mg/L)	1340 \pm 130	3420 \pm 721,8	1740 \pm 222,8	2485 \pm 106,1	2485 \pm 106,1	2485 \pm 106,1	2485 \pm 106,1	2485 \pm 106,1
N- NH_3 (mg/L)	390 \pm 0	285 \pm 7,1	745 \pm 7,1	580 \pm 0	580 \pm 0	580 \pm 0	580 \pm 0	580 \pm 0
pH	5,2	6,2	7,4	7,1	7,3	7,3	7	7,2
Alcalinidade (mg/L CaCO_3)	500	850	1800	1150	1200	1000	1100	1100
Ácidos Voláteis (mg/L)	2040	1120	400	900	840	760	840	860
Dose $\text{Al}(\text{OH})_3$ (g/L)	0	0	0	0	0,5	1	1,5	2

O inóculo utilizado apresentou alcalinidade de 1800 mg/L CaCO_3 , valor abaixo do mínimo sugerido por Holliger *et al.* (2016). Como os reatores foram alimentados com a mesma proporção entre LP, LB e inóculo (1:1), os valores de DQO, P- PO_4^{3-} e N- NH_3 foram gerados a partir de uma amostra inicial. Percebe-se ainda que as demais variáveis são praticamente iguais entre os reatores, o que possibilitou avaliação do efeito isolado do alumínio, na forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$ adicionado no início do experimento. Entre LP e LB vale destacar algumas diferenças, como a maior concentração de fósforo no LB (3420 mg/L) em relação ao LP (1340 mg/L), possivelmente devido à adaptação do processo de lodos ativados para remoção de fósforo, e a maior concentração de AV no LP (2040 mg/L) em relação ao LB (1120 mg/L).

Os efeitos da concentração de alumínio na forma de $Al(OH)_3$ na digestão anaeróbia do LM coletado na ETEB Sul foram avaliados por meio da comparação dos perfis de produção acumulada de metano durante os 39 dias de experimento. Os valores para os reatores R1 (inóculo), R2 (0 mg/L), R3 (0,5 mg/L), R4 (1,0 mg/L), R5 (1,5 mg/L) e R6 (2,0 mg/L) são apresentados pela Figura 2.

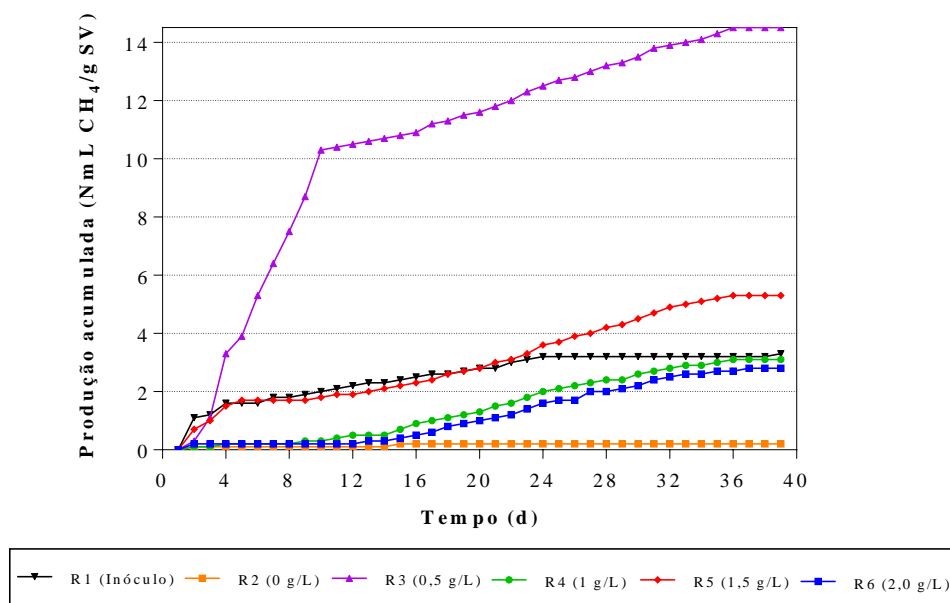


Figura 2: Produção acumulada de metano.

Os valores máximos de metano produzidos pelo inóculo, R2, R3, R4, R5 e R6 foram de 3,3, 0,2, 14,5, 3,1, 5,3 e 2,8 NmL CH_4 /g SV, respectivamente (Figura 2). Os valores obtidos situam-se abaixo do que se é reportado na literatura (Dentel & Gosset, 1982; Ghyoot & Verstraete, 1997; Davidsson *et al.*, 2008; Nielfa *et al.*, 2015; Kim e Kang, 2015; Ju *et al.*, 2016), inclusive na avaliação da inibição da produção de metano por alumínio (Hsu & Pipes, 1973 *apud* Kim & Chung, 2015; Jackson-Moss & Duncan, 1991; Cabirol *et al.*, 2003; Abbott & Eskicioglu, 2015). Fatores também relacionados à relação I/S, à qualidade do inóculo e à agitação dos reatores podem ter contribuído na subestimação dos valores.

Durante o monitoramento dos reatores, foram encontradas dificuldades na vedação e medição da produção de metano do R2 (controle), confirmada pelo valor irrisório após os 39 dias de experimento (0,2 NmL CH_4 /g SV). Portanto, apesar de ilustrado na Figura 2, os valores de R2 foram desconsiderados durante a análise, o que a princípio limita a avaliação dos resultados por se tratar do reator controle, sem adição de alumínio (0 mg/L). Ainda assim, o resultado dos demais reatores permitiu a identificação de efeitos negativos à produção de metano nas concentrações de $Al(OH)_3$ aqui avaliadas.

O reator R3, com a menor concentração de $Al(OH)_3$ (0,5 g/L), destacou-se com a maior produção de metano, atingindo cerca de 10 NmL CH_4 /g SV logo no 10º dia e máximo de 14,5 NmL CH_4 /g SV ao final do experimento. Nesse sentido, os níveis de inibição foram então calculados em relação ao R3, a fim de ilustrar o potencial de inibição por alumínio em concentrações acima de 0,5 g/L de $Al(OH)_3$. Os valores máximos produzidos e a respectiva inibição em relação à produção em R3 de acordo com a dose de $Al(OH)_3$ aplicada são apresentados pela Figura 3.

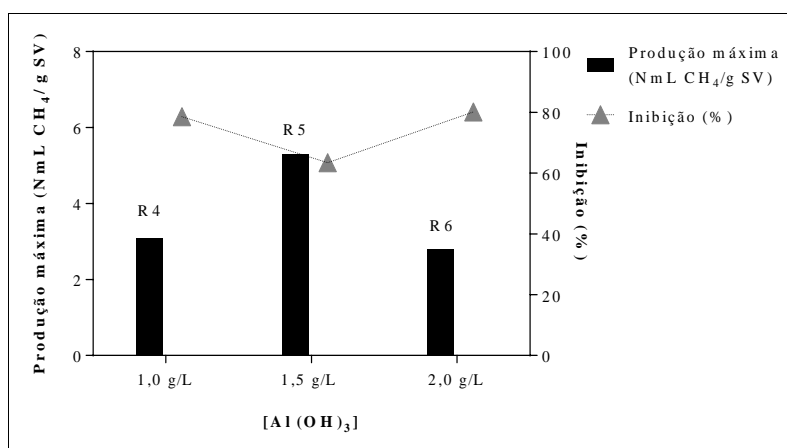


Figura 3: Produção máxima de metano e % inibição em relação ao R3.

De acordo com a Figura 3, o perfil do reator R5 é equiparado à atividade do inóculo até o 24º dia com discreto aumento ao final, atingindo produção máxima de 5,3 NmL CH₄/g SV, o que significa 63,4% de inibição em relação ao R3. Até o 12º dia, os reatores R4 e R6 mantiveram a produção ainda abaixo do nível de produção do inóculo (3,3 NmL CH₄/g SV), sugerindo intenso efeito de inibição. A partir de então, o comportamento de R4 e R6 se assemelha a um padrão de aclimação, chegando ao final do teste com produções próximas à do inóculo (3,1 e 2,8 NmL CH₄/g SV), o que representa diminuição de 78% e 80% na produção de metano em relação ao reator R3 para as concentrações de 1 e 2 g/L Al(OH)₃. Contudo, o término do teste operado em batelada impossibilita inferir sobre a capacidade máxima de aclimação por parte dos micro-organismos submetidos às concentrações de 1,0, 1,5 e 2 g/L Al(OH)₃ ao longo do tempo.

Tais resultados aqui apresentados corroboram com os estudos de Cabirol *et al.* (2003), que, ao avaliarem o efeito de 1,0 g/L Al(OH)₃ em reator semi-contínuo, observaram níveis de inibição semelhantes: o resultado foi de 50 e 72% na atividade metanogênica específica (AME) dos micro-organismos metanogênicos e acetogênicos, respectivamente. No entanto, o efeito inibitório decresceu com o tempo, o que, segundo os autores, revela uma possível adaptação dos micro-organismos frente a essa concentração de alumínio no digestor. Em concentrações acima de 1,5 g/L na forma de sulfato de alumínio, Leighton & Forster (1997) também advertem quanto ao grau de inibição causado ao digestor. Os autores afirmam que a baixa solubilidade do metal em condições anaeróbicas pode justificar seu alto limiar de tolerância à toxicidade. Hsu and Pipes (1973) *apud* Kim & Chung (2015) reportam inibição menos severa na digestão de LP e LB com concentração de 1549 mg/L de Al(OH)₃, com apenas 15% na redução da produção de biogás.

Por fim, cabe ressaltar que os níveis de inibição observados de 78%, 63% e 80% para R4, R5 e R6, respectivamente, foram calculados em relação a um reator (R3) com concentração de 0,5 g/L Al(OH)₃, o que pode significar, teoricamente, porcentagens ainda maiores caso essa concentração já seja capaz de causar efeitos de inibição (Figura 3). Atenta-se ainda para a importância de se avaliar tais efeitos causados durante a alimentação contínua, podendo identificar fenômenos de aclimação em condições que mais se aproximem da condição dos digestores em escala real.

CONCLUSÕES

De maneira geral, os experimentos mostraram-se efetivos na avaliação dos efeitos do alumínio no lodo misto gerado na ETEB Sul, ainda que as produções máximas de metano tenham sido inferiores aos valores reportados por outros autores em condições experimentais diversas.

Neste estudo, foram verificados altos níveis de inibição devido ao efeito isolado do alumínio. A inibição calculada em relação aos dados do reator R3, com dose de 0,5 g/L Al(OH)₃ e produção máxima de 14,5 NmL CH₄/g SV, para as doses 1,0, 1,5 e 2,0 g/L Al(OH)₃, foi de 78,6%, 63,4% e 80%, respectivamente. Os efeitos de aclimação também relatados por outros autores foram observados para as doses de 1,0 e 2,0 g/L, com claras fases de adaptação e recuperação da produção de metano ao nível da atividade do inóculo utilizado no experimento.

Nesse sentido, conclui-se que o efeito do alumínio na digestão de lodos provenientes de processos biológicos de tratamento de esgotos não deve ser desconsiderado na avaliação do potencial de metano gerado em biodigestores anaeróbios com vistas ao aproveitamento energético do biogás.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABBOTT, T. & ESKICIOGLU, C. Effects of metal salt addition on odor and process stability during the anaerobic digestion of municipal waste sludge. *Waste Management*. v.46, p.449–458p. 2015.
2. ANGELIDAKI, I.; SANDERS, W. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 3 (2), p. 117–129. 2004.
3. CABIROL, N., BARRAGÁN, E. J., DURÁN, A., NOYOLA, A. Effect of aluminium and sulphate on anaerobic digestion of sludge from wastewater enhanced primary treatment. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*. v. 48, p. 235–240. 2003.
4. DAVIDSSON, Å., LÖVSTEDT, C., LA COUR JANSEN, J., GRUVBERGER, C. E ASPEGREN, H.. Co-digestion of grease trap sludge and sewage sludge. *Waste Management*. v. 28(6), p. 986–992. 2008.
5. DENTEL, S. K. E GOSSETT, J. M.. Effect of chemical coagulation on anaerobic digestibility of organic materials. *Water Research*. v. 16(5), p. 707–718. 1982.
6. GHYOOT, W. E VERSTRAETE, W. .Anaerobic digestion of primary sludge from chemical pre-precipitation. *Water Science and Technology*. International Association on Water Quality. v. 36(6–7), p. 357–365. 1997.
7. HOLLIGER, C., *et al.* Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Science and Technology*. p. 1–9. 2016.
8. JACKSON-MOSS, C. A E DUNCAN, J. R. The effect of aluminium on Anaerobic digestion. *Biotechnology Letters*. v. 13(2), p. 143–148. 1991.
9. JU, F., WANG, Y., LAU, F. T. K., FUNG, W. C., HUANG, D., XIA, Y. E ZHANG, T. Anaerobic digestion of chemically enhanced primary treatment (CEPT) sludge and the microbial community structure. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Applied Microbiology and Biotechnology. 2016.
10. KIM, J.-O. E CHUNG, J. Inhibitory effects of inorganic and organic coagulants on acidogenic fermentation. *KSCE Journal of Civil Engineering*. v. 19(3), p. 572–577. 2015.
11. KIM, J. E KANG, C. M. Increased anaerobic production of methane by co-digestion of sludge with microalgal biomass and food waste leachate. *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd. v. **189**, p. 409–412. 2015.
12. RAPOSO, F., DE LA RUBIA, M. A., FERNÁNDEZ-CEGRÍ, V. E BORJA, R. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 16(1), p. 861–877. 2012.
13. MCLEOD, J. D., OTHMAN, M. Z., BEALE, D. J. E JOSHI, D. The use of laboratory scale reactors to predict sensitivity to changes in operating conditions for full-scale anaerobic digestion treating municipal sewage sludge. *Bioresource technology*. v. 189, p. 384–90. 2015.
14. NIELFA, A., CANO, R. E FDZ-POLANCO, M. Theoretical methane production generated by the co-digestion of organic fraction municipal solid waste and biological sludge. *Biotechnology Reports*. Elsevier B. v. 5(1), p. 14–21. 2015.
15. PHAM, C. H., TRIOLO, J. M., CU, T. T. T., PEDERSEN, L. E SOMMER, S. G. Validation and Recommendation of Methods to Measure Biogas Production Potential of Animal Manure. v. 26(6), p. 864–873. 2013.