

## AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS E GLICEROL RESIDUAL DA PRODUÇÃO DE BODIESEL

Fabrcia M. S. Silva<sup>a,\*,\*</sup>, Luciano B. Oliveira<sup>b</sup>, Claudio F. Mahler<sup>a,†</sup> e Jofo P. Bassin<sup>a,‡</sup>

<sup>a</sup>Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pfs-Graduafao e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-972 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

<sup>b</sup>Empresa de Pesquisa Energética, 20090-003 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 18/09/2016; aceite em 01/02/2017; publicado na web em 05/04/2017

Artigo

EVALUATION OF HYDROGEN PRODUCTION FROM ANAEROBIC CO-DIGESTION OF ORGANIC SOLID WASTE AND RESIDUAL GLYCEROL FROM BIODIESEL PRODUCTION. The anaerobic co-digestion of solid organic waste with residual glycerol from biodiesel production (1% v v<sup>-1</sup>) for hydrogen production was investigated by means of the Biochemical Hydrogen Potential (BHP). The specific hydrogen production from co-digestion with and without glycerol corresponded to 140 mL H<sub>2</sub> g VS<sup>-1</sup> and 87,3 mL H<sub>2</sub> g VS<sup>-1</sup> removed, respectively, while the maximum specific H<sub>2</sub> production rate was found to be 14.26 e 8.57 mL H<sub>2</sub> g VS h<sup>-1</sup>, respectively. Co-digestion of solid organic waste with glycerol enhanced hydrogen production and reduced the fermentation lag phase in around 4 hours. The dominant metabolite product of the anaerobic fermentation was butyric acid. The results revealed that co-digestion of organic water and glycerol is promising and can potentially be used to maximize energy production while contributing to the management and treatment of these wastes.

Keywords: hydrogen; co-digestion; organic solid waste; glycerol.

### INTRODUÇÃO

O uso indiscriminado de combustíveis ffsseis, os problemas ambientais relacionados ao aquecimento global e as necessidades de adequafao às legislaes ambientais cada vez mais rigorosas estimulam o desenvolvimento de novos recursos energéticos.<sup>1</sup> Nesse contexto, a produafao de biocombustíveis (biodiesel, etanol e biogfs) surge como uma opafao atraente para controlar os efeitos adversos relacionados com a oferta de energia a partir de fontes convencionais.

O hidrogênio (H<sub>2</sub>) vem sendo apontado como uma alternativa energética promissora, devido ao seu elevado teor de energia por unidade de massa (142 kJ g<sup>-1</sup>) e baixo potencial de poluiçao, uma vez que só produz água quando usado como comburento. Além disso, ele pode ser obtido a partir de matérias-primas oriundas de diferentes fontes, renováveis ou não, e por meio de vários métodos de produafao.<sup>2,3</sup> Nos setores de energia e transporte, o H<sub>2</sub> pode ser utilizado diretamente em células a combustível ou motores de combustao interna.<sup>4</sup>

Dentre os métodos biológicos disponíveis para geraafao de H<sub>2</sub>, a fermentaafao anaeróbia vem se destacando por ser de fácil operaafao, baixo custo e por possibilitar o uso de uma ampla variedade de matérias residuais como substratos quando comparada a outros processos biológicos existentes.<sup>5,6</sup> A produafao biológica de H<sub>2</sub> constitui uma alternativa tecnológica bastante promissora, uma vez que a utilizaafao de biomassa residual promove tanto a obtenafao de energia limpa, quanto à reduafao e estabilizaafao de resíduos orgânicos.<sup>7</sup>

A quantidade crescente de resíduos sólidos urbanos gerados tem sido uma preocupafao constante em todo o mundo. No ano de 2014, no Brasil, foram coletadas 64,4 milh es de toneladas de resíduos sólidos urbanos, domiciliares e p blicos, dos quais 58,5% foram dispostos de forma inadequada em lix es e aterros controlados.<sup>8</sup> Outro tipo de resíduos que vem atraindo atenafao é o glicerol bruto proveniente da

indústria de produafao de biodiesel, fortemente relacionada com a expansao na produafao de biocombustíveis. No Brasil, a mistura de 7% de biodiesel com o diesel convencional, de petrleo, tornou-se obrigatória em 2014. Consequentemente, observou-se um aumento da quantidade de biodiesel produzida nos últimos anos, a qual atingiu 3,9 milh es de m<sup>3</sup> em 2015.<sup>9</sup> Estima-se que cerca de 10% em massa dos produtos oriundos da produafao de biodiesel corresponde ao glicerol, principal subproduto desse processo.<sup>10</sup>

O desenvolvimento e implementaafao de processos sustentáveis é uma necessidade absoluta para o aproveitamento de diferentes resíduos (municipais e industriais), e, por conseguinte, reduafao do impacto ambiental associado ao descarte inadequado dos mesmos.<sup>11</sup> Assim, uma opafao interessante é a codigestao de resíduos orgânicos com substâncias biodegradáveis, tais como glicerol, que juntos podem aumentar a carga de matéria orgânica biodegradável e conduzir a uma maior produafao de biogfs.<sup>12</sup>

Apesar do glicerol bruto ser um substrato atraente para aumentar a produafao de biogfs por digestao anaeróbia, poucos estudos relatam o seu uso como cosubstrato para a produafao de H<sub>2</sub>. Embora existam estudos prévios que investigaram o efeito da adição de glicerol na digestao de fraafao orgânica sintética de resíduos sólidos urbanos<sup>12</sup> e de resíduos industriais,<sup>13</sup> a codigestao de glicerol e resíduos alimentares reais foi pouco explorada. Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da adição de 1% (v v<sup>-1</sup>) de glicerol (proporafao comentada reportada na literatura), como cosubstrato, na produafao de H<sub>2</sub> durante a fermentaafao anaeróbia de resíduos alimentares.

### MATERIAIS E METÓDOS

#### Substratos

As amostras de resíduos orgânicos (RO) utilizadas no ensaio foram coletadas no restaurante universitário da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Aproximadamente 10 kg de resíduos orgânicos foram coletados diariamente, durante uma semana, quarteados manualmente e divididos nas diferentes fraafoes: (a) Frutas, verduras

\*e-mail: fabricia82@yahoo.com.br

<sup>†</sup>Programa de Engenharia Civil

<sup>‡</sup>Programa de Engenharia Química

e legumes; (b) Grãos (leguminosas e cereais); (c) Carnes (bovina, aves, peixes) e (d) outros – rejeitos. Os resultados do procedimento da triagem manual são apresentados na Tabela 1.

Após a separação em frações, as amostras foram homogeneizadas, trituradas em processador, e água foi adicionada para formar uma solução de estoque. A solução estoque apresentou uma concentração de sólidos de 135 g SV L<sup>-1</sup> e foi armazenada em freezer a -20 °C para minimizar a degradação biológica que ocorreria à temperatura ambiente.

**Tabela 1.** Resultados do procedimento de triagem manual dos resíduos orgânicos utilizados neste estudo.

Frações	Massa (kg)	%
Frutas e Hortaliças	1,35 ± 0,39	57,4
Grãos	0,33 ± 0,16	13,5
Carnes, Aves e Peixes	0,65 ± 0,32	26,3
Outros <sup>a</sup>	0,06 ± 0,13	2,8
Total	2,4 ± 0,7	100

<sup>a</sup> Ossos e resíduos não identificados visualmente.

O glicerol bruto (GL) utilizado como cosubstrato neste estudo foi fornecido pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello – CENPES/PETROBRAS. O glicerol foi oriundo da transesterificação de óleo de soja (60%) e gordura animal (40%). Para evitar uma possível sobrecarga e inibição do processo de fermentação anaeróbia, o glicerol foi diluído no intuito de se obter uma solução de 10 g SV L<sup>-1</sup>.<sup>14</sup> A caracterização dos substratos utilizados no ensaio é apresentada na Tabela 2.

**Tabela 2.** Caracterização físico-química dos substratos utilizados nos ensaios de codigestão

Parâmetros	Resíduos orgânicos	Glicerol
Umidade (%)	72,6	16,4
pH	4,0	6,3
DQO (g/L)	93,9	1023,3
ST (g/L)	140,3	1000,8
SV (g/L)	135,9	947,8
SV/ST (%)	96,9	94,8
Carboidratos (% SV)	43,5	-
Glicerol total (%)	-	70

## Inóculo

Lodo anaeróbio coletado de um digestor da Estação de Tratamento de Esgoto da Penha, da Companhia Estadual de Águas e Esgotos

(CEDAE), localizada no município do Rio de Janeiro, foi utilizado como inóculo. O pH e as concentrações de SV e SSV do inóculo foram de 7, 28,3 g L<sup>-1</sup> e 27,3 g L<sup>-1</sup>, respectivamente. A fim de inibir a atividade das arqueas metanogênicas, o inóculo foi submetido a um pré-tratamento térmico (100 °C por 30 min).<sup>15</sup>

## Procedimentos experimentais

Os ensaios de Potencial Bioquímico de Hidrogênio (BHP) foram realizados em frascos de vidro de 250 mL, fechados com tampas de náilon, acopladas com manômetros de 1 kgf cm<sup>-2</sup>.<sup>16</sup> O volume de trabalho utilizado em cada frasco foi de 120 ml (60 mL de substrato e 60 mL de inóculo) e o *headspace* foi de 130 mL.

A concentração de resíduos orgânicos e a relação inóculo:substrato foram padronizadas em todos os ensaios em 10 g SV L<sup>-1</sup> e 2:1 (g SV g SV<sup>-1</sup>), respectivamente.<sup>17,18</sup> Para avaliar a influência do co-substrato, 1% (v v<sup>-1</sup>) de glicerol foi adicionado aos resíduos orgânicos (RO+GL1%), conforme reportado em trabalhos anteriores.<sup>12,13</sup> O pH inicial do meio foi ajustado em 5,5 ± 0,1 com HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Todos os frascos foram purgados com nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>) durante 2 min para a manutenção de condições de anaerobiose e, em seguida, incubados em agitador rotativo a 35 °C e 150 rpm. A Figura 1 mostra um fluxograma do ensaio de BHP.

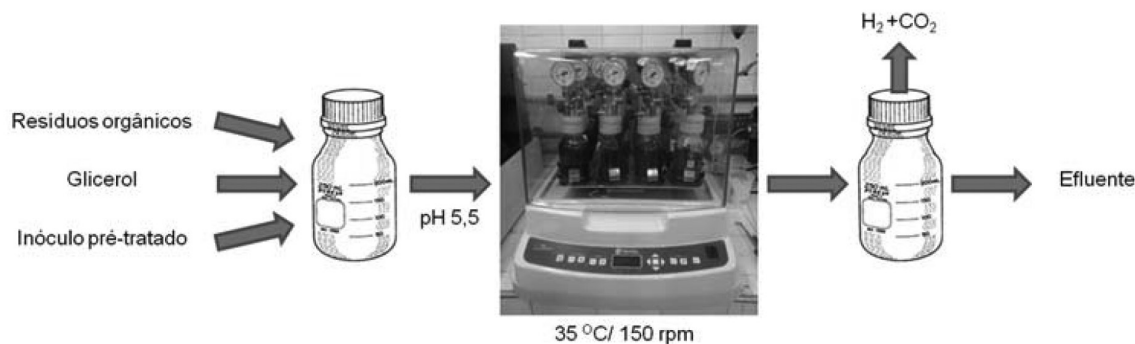
Procedeu-se também à realização de um experimento controle utilizando apenas resíduo orgânico (RO), sem adição de glicerol, para fins comparativos. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Os ensaios tiveram duração de 36 horas e, a cada 4 horas, as pressões de cada frasco foram monitoradas, enquanto que amostras líquidas e gasosas foram coletadas, respectivamente, para determinação do teor de ácidos orgânicos e de H<sub>2</sub> no biogás. Com base nos valores das pressões registradas, foram determinados o volume de H<sub>2</sub> acumulado nas Condições Normais de Temperatura e Pressão – CNTP (NmL). A taxa de geração de H<sub>2</sub> (NmL h<sup>-1</sup>) foi determinada com base no volume acumulado desse gás no intervalo de 4 h. Nenhum meio nutricional externo foi adicionado às amostras.

## Métodos analíticos

As análises de Sólidos Voláteis (SV) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) foram mensuradas de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.<sup>19</sup> Carboidratos foram analisados utilizando o método Dubois,<sup>20</sup> utilizando glicose como padrão.

A determinação do teor de H<sub>2</sub> nas amostras de gás foi determinada por cromatografia gasosa em um Micro CG (Agilent Technologies 3000A - California, USA), equipado com dois canais e um detector de condutibilidade térmica (TCD). As colunas utilizadas foram HP-PLOT U e HP-PLOT Molecular Sieve 5A, com temperaturas de 60 °C e 100 °C, respectivamente. A temperatura do injetor e da entrada da



**Figura 1.** Fluxograma do ensaio de BHP

amostra foram de 90 °C e 110 °C, respectivamente. Hélio e nitrogênio foram utilizados como gases de arraste para as colunas HP-PLOT U e HP-PLOT Molecular Sieve 5A, respectivamente.<sup>21</sup>

As amostras líquidas do processo fermentativo anaeróbio foram coletadas para determinação de ácidos orgânicos (ácidos acético e butírico). Tais análises foram determinadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (High performance liquid chromatography – HPLC) (Shimadzu Corporation, Japão), utilizando uma coluna HPX-87H Aminex a 55 °C. As análises foram realizadas a um fluxo de 0,7 mL min<sup>-1</sup>, temperatura constante de 55 °C e a fase móvel consistiu de uma solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 5 mmol L<sup>-1</sup>. As amostras líquidas foram centrifugadas a 3000 rpm durante 30 min. Os sobrenadantes obtidos foram filtrados em membrana com diâmetro de poro 0,22 µm Millipore antes de serem injetadas no sistema cromatográfico.<sup>22</sup>

Para os cálculos de geração de biogás, utilizou-se as pressões registradas pelo manômetro de cada frasco, bem como os dados de pressão atmosférica e temperatura obtidos no site do Instituto Nacional de Meteorologia – INMET. O volume de biogás foi calculado tendo como base a Equação dos gases ideais.<sup>23</sup>

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização dos substratos

Os resíduos classificados em frutas e hortaliças (verduras e legumes) e grãos (leguminosas e cereais) equivaleram a 57,4% e 13,5% do total de resíduos coletados, respectivamente. Tais frações, somadas, representam 71% dos resíduos orgânicos em massa úmida e contribuem com a maior parte dos carboidratos, considerados os principais compostos biodegradáveis para a produção de H<sub>2</sub>.<sup>24</sup>

A fração contendo resíduos classificados como carnes, aves e peixes apresentou um percentual elevado (26,3%), sendo constituída basicamente por resíduos de gordura animal e peles provenientes do pré-preparo dos alimentos e dos restos de refeições. As carnes, em geral, contribuem com proteínas e lipídios, compostos orgânicos com baixo potencial de produção de H<sub>2</sub>, preferencialmente utilizados para a produção de metano.<sup>25</sup> Segundo Alibardi e Cossu, informações detalhadas sobre a composição dos resíduos e caracterização físico-química são essenciais para identificar o potencial desses resíduos no processo de fermentação anaeróbia.<sup>26</sup>

Os resíduos orgânicos apresentaram um pH ácido, típico de resíduos alimentares. Segundo estudos prévios, o pH desse tipo de amostra varia entre 4,1 a 5.<sup>27,28</sup> Em relação ao conteúdo de umidade, fator que influencia diretamente a atividade microbiana na biodegradação, a amostra apresentou um valor médio de 72,6%, em conformidade com os valores relatados por Yasin *et al.* para resíduos de alimentos (72 – 85%).<sup>29</sup> O teor de sólidos voláteis (SV) nos resíduos do restaurante universitário foi de 96,9%, resultado compatível com a faixa média descrita na literatura para resíduos alimentares, que pode variar de 85% a 96%, dependendo do tipo de amostra analisada.<sup>30,31</sup> A concentração de matéria orgânica, expressa em termos de DQO, foi de 94 g L<sup>-1</sup>, dentro da faixa encontrada na literatura de 59 a 162 g L<sup>-1</sup>.<sup>32,33</sup>

A relação C/N é outro parâmetro importante, uma vez que um conteúdo maior de carbono favorece a produção de H<sub>2</sub>. A relação C/N encontrada para os resíduos orgânicos foi 18, dentro da faixa descrita na literatura, que varia de 14,7 a 22,1.<sup>34,35</sup> Tendo em vista a composição elementar de carboidratos, proteínas e lipídios, é possível inferir que uma quantidade importante de carbono está disponível nos resíduos orgânicos, o que o torna altamente degradável. Vale ressaltar que a composição elementar desses componentes é fortemente influenciada pela fonte de origem de cada resíduo.<sup>36</sup> Os resíduos orgânicos

estudados apresentaram um conteúdo de carboidratos de 43,3% e um teor de proteínas de 18,4%.

O glicerol bruto apresentou pureza, teor de água e cinzas de 70%, 16,36% e 4,7%, respectivamente. Rivaldi *et al.* e Sarma *et al.* descreveram valores na faixa entre 60 e 75% para pureza de glicerol residual e Thompson e He relataram valores de 0,25 a 5,5% para o teor de cinzas.<sup>37-39</sup> Em relação à concentração de matéria orgânica, o glicerol apresentou DQO de 1023,3 g L<sup>-1</sup> e percentual de SV ST<sup>1</sup> de 94,7%. Zahedi *et al.* e Marone *et al.* descreveram, respectivamente, valores de 1400 g L<sup>-1</sup> para DQO e 91,7% para a relação SV ST<sup>1</sup>.<sup>13,40</sup>

### Produção de hidrogênio

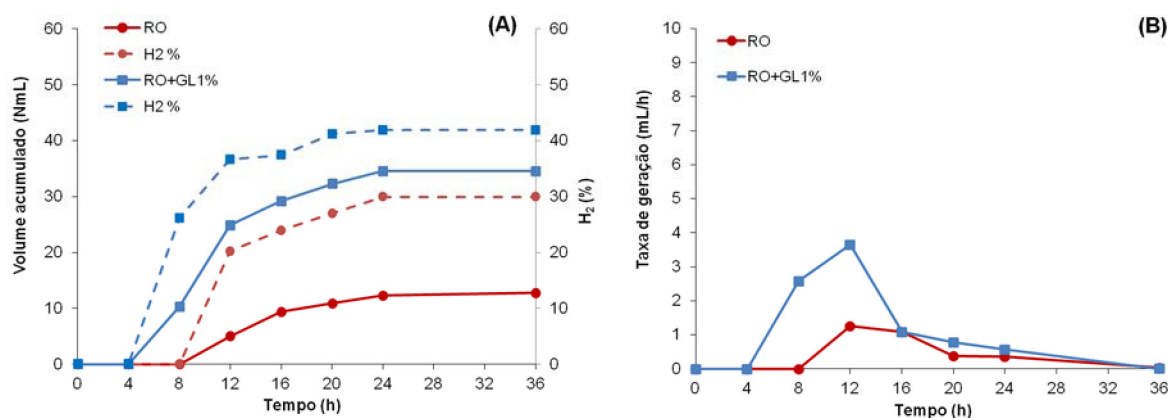
A codigestão de resíduos orgânicos e glicerol bruto (1% v v<sup>-1</sup>) para produção de H<sub>2</sub> foi investigada. Os volumes máximos acumulados de H<sub>2</sub> a partir da digestão de resíduos orgânicos (RO) e da codigestão de resíduos orgânicos e glicerol (RO+GL1%) foram de 12,8 mL e 34,6 mL, respectivamente. Ambos foram obtidos após 36 h de incubação. A adição de glicerol promoveu um aumento no teor de H<sub>2</sub> no biogás, de 30 para 42%, provavelmente em função da maior atividade acidogênica e consequente aumento da formação de ácidos orgânicos. Estudos prévios relacionados à fermentação acidogênica de resíduos alimentares e domésticos relatam percentuais de 18,7 a 60% de H<sub>2</sub> no biogás.<sup>41-44</sup> Além de H<sub>2</sub>, o biogás produzido foi composto de CO<sub>2</sub>. A ausência de metano no biogás pode ser atribuída ao pré-tratamento térmico do inóculo que se mostrou eficaz na inibição das arqueas metanogênicas. A evolução da produção de H<sub>2</sub> na codigestão de resíduos orgânicos e 1% de glicerol (RO+GL1%) e na digestão de resíduos orgânicos (experimento controle), ao longo de 36 h de fermentação, é apresentada na Figura 2.

As maiores taxas de geração foram observadas imediatamente após a fase de adaptação, tanto no experimento com glicerol como no teste controle. Em ambos os testes, a taxa máxima foi obtida após 12 h de fermentação.

Em relação à taxa máxima de geração de H<sub>2</sub>, a adição de 1% de glicerol promoveu um aumento de cerca de 3 vezes, de 1,26 para 3,6 mL h<sup>-1</sup>, em comparação com o experimento controle. Resultados semelhantes foram obtidos por Fountoulakis e Manios, em um estudo de codigestão de fração orgânica de resíduos sólidos urbanos e 1% de glicerol. Esses autores reportaram um aumento superior a 100% na taxa de produção de H<sub>2</sub>, de 396 mL d<sup>-1</sup> (sem glicerol) para 848 mL d<sup>-1</sup> (com glicerol).<sup>12</sup>

A produção de H<sub>2</sub> foi monitorada a cada quatro horas durante 36 horas, não sendo possível determinar com exatidão, no período de amostragem, a duração da fase de adaptação da microbiota nas amostras em estudo (fase *Lag*). Entretanto, na Figura 1, é possível observar que a produção de H<sub>2</sub> teve início após 4 horas de incubação nas amostras com adição de glicerol, atingindo produção cumulativa máxima após 24 horas, período após o qual as concentrações se mantiveram estáveis até o final do ensaio. Em contrapartida, no ensaio controle, a produção de H<sub>2</sub> iniciou após 8 horas de incubação. É possível inferir que a adição de glicerol aos resíduos orgânicos acelerou o crescimento bacteriano, reduzindo, conseqüentemente, o tempo da fase *lag* (em algumas horas) em virtude do aumento da quantidade de carbono simples e de elementos nutricionais (fósforo, nitrogênio, cálcio, entre outros) facilmente assimiláveis pelos microrganismos durante o processo fermentativo.<sup>37</sup> Por outro lado, o aumento da hidrólise dos substratos resultou no aumento da produção de H<sub>2</sub> em um período de tempo menor.<sup>13</sup>

A produção específica de H<sub>2</sub> com adição de 1% de glicerol foi de 140 mL H<sub>2</sub> g VS<sup>-1</sup>, valor 60% superior à amostra controle (87,3 mL H<sub>2</sub> g VS<sup>-1</sup>). A taxa específica de produção de H<sub>2</sub> atingiu o valor máximo de 14,26 e 8,57 mL H<sub>2</sub> g VS h<sup>-1</sup> para as amostras



**Figura 2.** Produção de hidrogênio na codigestão de resíduos orgânicos com e sem adição de 1% de glicerol. (A) Volume acumulado e conteúdo de hidrogênio; (B) Taxa de geração de hidrogênio

**Tabela 3.** Síntese dos resultados de produção de hidrogênio na digestão de resíduos orgânicos e codigestão em mistura binária de resíduos orgânicos e glicerol (1%)

Amostras	H <sub>2</sub> (%)*	Volume acumulado (mL)	Taxa máx. geração (mL H <sub>2</sub> h <sup>-1</sup> )**	Produção específica (mL H <sub>2</sub> g SV <sup>-1</sup> )	Taxa máx. de produção específica (mL H <sub>2</sub> g SV h <sup>-1</sup> )	% ***
RO (controle)	29,9	12,8	1,26	87,3	8,57	-
RO+GL1%	41,9	34,6	3,65	140	14,26	60,3

\* Percentual de H<sub>2</sub> no biogás oriundo da fermentação anaeróbia. \*\* Calculado. \*\*\* Percentual de aumento em relação à máxima produção específica.

com e sem adição de glicerol, respectivamente. Estes resultados indicam que a codigestão de resíduos orgânicos com glicerol melhorou a produção específica de H<sub>2</sub>. Os resultados referentes à produção de H<sub>2</sub> e ao percentual de aumento em relação à amostra controle, tendo como base a produção específica, estão sumarizados na Tabela 3.

Apesar do glicerol bruto ser um substrato atraente para aumentar a produção de biogás por digestão anaeróbia, poucos estudos relatam o seu uso como cosubstrato para a produção de H<sub>2</sub>. Fountoulakis e Manios avaliaram o uso de glicerol bruto, como cosubstrato, para melhorar a produção de H<sub>2</sub> no tratamento da fração orgânica sintética dos resíduos sólidos urbanos (FORSU). Os autores observaram que a adição de 1% de glicerol teve um efeito positivo na fermentação anaeróbia, cuja produção específica foi de 26 mL H<sub>2</sub> g SV<sup>-1</sup>.<sup>12</sup> Zahedi *et al.* também investigaram o efeito da suplementação de 1% de glicerol em resíduos sólidos urbanos industriais em condições termofílicas.<sup>13</sup> Os autores reportaram um aumento de 25 para 51 mL H<sub>2</sub> g SV<sup>-1</sup> na produção específica de H<sub>2</sub>, o que representa um aumento de mais de 100% em relação ao controle. Os resultados referentes à produção específica de hidrogênio obtidos neste estudo, apresentados na Tabela 3, foram superiores aos relatados na literatura, demonstrando que resíduos alimentares apresentam um melhor desempenho como substrato no processo de codigestão.

A remoção de SV e DQO com adição de glicerol não ultrapassou 12%. As concentrações iniciais e finais dos substratos encontram-se descritas na Tabela 4. Sugere-se que a baixa remoção de sólidos voláteis foi devida ao aumento do crescimento da biomassa promovido pela suplementação de uma fonte extra de carbono orgânico (glicerol bruto), resultando no aumento da quantidade total de sólidos voláteis no sistema.<sup>45</sup> Já a baixa remoção de DQO pode ser atribuída ao aumento da carga com adição de glicerol.<sup>13</sup> Estima-se que cerca de 33% dos sólidos voláteis ou menos de 20% da DQO sejam removidos durante o processo de produção de H<sub>2</sub>.<sup>46,47</sup> Dessa maneira, uma etapa metanogênica subsequente pode ser utilizada para reduzir o teor de matéria orgânica remanescente e aproveitar o potencial energético do substrato não convertido em biogás.

**Tabela 4.** Caracterização inicial e final das amostras estudadas no processo de digestão de resíduos orgânicos com e sem glicerol (1% v v<sup>-1</sup>)

Parâmetros	Amostras		
	RO	RO+GL1%	
DQO (g L <sup>-1</sup> )	Inicial	22,60 ± 0,12	28,04 ± 0,08
	Final	20,21 ± 0,05	25,43 ± 0,11
SV (g L <sup>-1</sup> )	Inicial	15,98 ± 0,08	16,06 ± 0,08
	Final	14,76 ± 0,09	14,01 ± 0,01
Carboidratos (g L <sup>-1</sup> )	Inicial	4,47 ± 0,04	8,03 ± 0,04
	Final	3,18 ± 0,1	5,13 ± 0,2

Os percentuais de remoção de carboidratos obtidos após 36 horas de fermentação para as amostras sem e com adição de glicerol foram de 28% e 32%, respectivamente. Apesar da pequena diferença entre esses valores, o resultado aponta que mais componentes orgânicos foram hidrolisados e fermentados após a adição de glicerol. A complexidade inerente à composição dos resíduos pode ter influenciado na eficiência de degradação dos carboidratos. Esses resultados também estão de acordo com a produção de ácidos orgânicos, cuja quantidade aumentou com a adição de cosubstrato. Em relação à amostra controle, a adição de glicerol resultou em maiores concentrações de ácido butírico do que de ácido acético, sugerindo uma fermentação do tipo butírica. As concentrações de ácidos orgânicos voláteis após 36 horas de fermentação são apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5.** Concentração dos metabólitos nos experimentos de digestão anaeróbia de resíduos orgânicos com e sem glicerol

Amostras	Metabólitos (mg L <sup>-1</sup> )		
	Ácido acético	Ácido butírico	HBu/HAc
RO (controle)	229,7 ± 0,01	345,4 ± 0,04	1,5
RO+GL1%	294,4 ± 0,09	407,5 ± 0,01	1,4

A obtenção dos ácidos acético (HAc) e butírico (HBU) como produtos do processo fermentativo fornecem informações relevantes sobre a rota metabólica seguida pelos microrganismos. Concentrações elevadas desses ácidos durante o processo fermentativo sugerem a presença de *Clostridium sp.* como microbiota dominante durante a fase de produção de H<sub>2</sub>.<sup>48</sup>

Além disso, a relação HBU/HAc tem sido considerada como um indicador crucial para avaliar a eficiência das culturas produtoras de H<sub>2</sub>.<sup>49</sup> Os resultados referentes à relação HBU/HAc foram acima de 1, como pode ser verificado na Tabela 5. Os valores obtidos neste estudo estão de acordo os valores da relação HBU/HAc descritos na literatura, os quais variam no intervalo de 0,4 a 2,1.<sup>50</sup> Substratos com maior teor de carboidratos apresentam uma relação HBU/HAc superior a 0,8, enquanto que para substratos com maior conteúdo de proteínas e lipídios essa relação varia entre 0,36 e 0,7. O teor de carboidratos é o principal fator que influencia a concentração de ácido butírico.<sup>26</sup>

## CONCLUSÕES

Neste estudo, observou-se que a codigestão de resíduos sólidos e glicerol bruto (1% v.v<sup>-1</sup>) é uma alternativa promissora para aumentar o rendimento da produção de hidrogênio via fermentação anaeróbia. A adição desse cosubstrato permitiu reduzir o período de aclimação dos microrganismos (Fase lag), acelerando o crescimento microbiano, por conseguinte, a hidrólise dos substratos, maximizando a produtividade de hidrogênio. Os resultados revelaram que, além do aumento do volume máximo acumulado de H<sub>2</sub> obtido, a adição de glicerol propiciou um acréscimo no teor de hidrogênio no biogás de 30 para 42%. A máxima taxa específica de geração de H<sub>2</sub> e a máxima produção específica desse gás foram de 8,57 e 14,26 mL H<sub>2</sub> g VS h<sup>-1</sup> e de 87,3 e 140 mL g VS<sup>-1</sup> para os testes realizados sem e com a adição de glicerol, respectivamente.

## REFERÊNCIAS

- Silvestre, G.; Fernández, B.; Bonmatí, A.; *Bioresour. Technol.* **2015**, *193*, 377.
- Kothari, R.; Buddhi, D.; Sawhney, R. L.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2008**, *12*, 553.
- Das, D.; Veziroglu, T.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 6046.
- Kotay, S. M.; Das, D.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 258.
- Levin, D. B.; Pitt, L.; Love, M.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 173.
- Das, D.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 7349.
- Kim, S.-H.; Han, S.-K.; Shin, H.-S.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 1607.
- Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: diagnóstico do manejo de resíduos sólidos urbanos – 2014*, Brasília, 2016.
- <http://www.anp.gov.br>, acessada em março de 2017.
- Yazdani, S. S.; Gonzalez, R.; *Curr. Opin. Biotechnol.* **2007**, *18*, 213.
- Sá, L. R. V.; Cammarota, M. C.; Ferreira-Leitão, V. S.; *Quim. Nova* **2014**, *37*, 857.
- Fountoulakis, M. S.; Manios, T.; *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 3043.
- Zahedi, S.; Solera, R.; García-Morales, J. L.; Sales, D.; *Fuel* **2016**, *180*, 343.
- Athanasoulia, E.; Melidis, P.; Aivasidis, A.; *Renewable Energy* **2014**, *62*, 73.
- Dong, L.; Zhenhong, Y.; Yongming, S.; Longlong, M.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 8234.
- Alves, I. R. F. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2008.
- Favaro, L.; Alibardi, L.; Lavagnolo, M. C.; Casella, S.; Basaglia, M.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 11774.
- Alibardi, L.; Cossu, R.; *Waste Manage.* **2015**, *36*, 147.
- APHA - American Public Health Association; *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21<sup>th</sup> ed, APHA: Washington, 2005.
- Dubois, M.; Gilles, K. A.; Hamilton, J. K.; Rebers, P. A.; Smith, P. C.; *Anal. Chem.* **1956**, *28*, 350.
- De Sá, L. R. V.; Moutta, R. O.; Bon, E. P. S.; Cammarota, M. C.; Ferreira-Leitão, V. S.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 13888.
- Faber, M. O.; Ferreira-Leitão, V. S.; *Bioresour. Technol.* **2016**, *219*, 365.
- Harries, C. R.; Cross, C. J.; Smith, R.; *Proceedings Sardinia, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium*, Cagliari, Italy, 2001.
- Lay, J.; Fan, K.; Chang, J.; Ku, C.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2003**, *28*, 1361.
- Kobayashi, T.; Xu, K.-Q.; Li, Y.-Y.; Inamori, Y.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 15711.
- Alibardi, L.; Cossu, R.; *Waste Manage.* **2016**, *47*, 69.
- Xiao, L.; Deng, Z.; Fung, K. Y.; Ng, K. M.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 13907.
- Shin, H.; Youn, J.; *Biodegradation* **2005**, *16*, 33.
- Yasin, N. H. M.; Mumtaz, T.; Hassan, M. A.; Rahman, N. A.; *J. Environ. Manage.* **2013**, *130*, 375.
- Guo, X. M.; Trably, E.; Latrille, E.; Carrère, H.; Steyer, J.-P.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 10660.
- Boni, M. R.; Scaffoni, S.; Tuccinardi, L.; *Waste Manage.* **2013**, *33*, 1362.
- Kim, S.-H.; Shin, H.-S.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 5266.
- Kim, D.; Kim, S.; Jung, K.; Kim, M.; Shin, H.; *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 8646.
- Han, S.; Shin, H.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 569.
- Boni, M. R.; Scaffoni, S.; Tuccinardi, L.; Viotti, P.; *Waste Manage.* **2013**, *33*, 1128.
- Iacovidou, E.; Ohandja, D.-G.; Voulvoulis, N.; *J. Environ. Manage.* **2012**, *112*, 267.
- Rivaldi, J. D.; Sarrouh, B.; Fiorilo, R.; Silva, S. S.; *Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento* **2007**, *37*, 44.
- Sarma, S. J.; Brar, S. K.; Sydney, E. B.; Le Bihan, Y.; Buelna, G.; Soccol, C. R.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 6473.
- Thompson, J. C.; He, B. B.; *Appl. Eng. Agric.* **2006**, *22*, 261.
- Marone, A.; Izzo, G.; Mentuccia, L.; Massini, G.; Paganin, P.; Rosa, S.; Varrone, C.; Signorini, A.; *Renewable Energy* **2014**, *68*, 6.
- Han, S.; Kim, S.; Kim, H.; Shin, H.; *Water Sci. Technol.* **2005**, *52*, 131.
- Liu, D.; Liu, D.; Zeng, R. J.; Á, I. A.; *Water Res.* **2006**, *40*, 2230.
- Chu, C.-F.; Ebie, Y.; Xu, K.-Q.; Li, Y.-Y.; Inamori, Y.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 8253.
- Lee, Y.-W.; Chung, J.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 11746.
- Fountoulakis, M. S.; Petousi, I.; Manios, T.; *Waste Manage.* **2010**, *30*, 1849.
- Lee, Z.-K.; Li, S.-L.; Kuo, P.-C.; Chen, I.-C.; Tien, Y.-M.; Huang, Y.-J.; Chuang, C.-P.; Wong, S.-C.; Cheng, S.-S.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 13458.
- Peixoto, G.; Pantoja-filho, J. L. R.; Augusto, J.; Agnelli, B.; Barboza, M.; Zaiat, M.; *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2012**, *168*, 651.
- Nathao, C.; Sirisukpoka, U.; Pisutpaisal, N.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 15764.
- Tawfik, A.; El-Qelish, M.; *Bioresour. Technol.* **2012**, *114*, 270.
- Angeriz-Campoy, R.; Álvarez-Gallego, C. J.; Romero-García, L. I.; *Bioresour. Technol.* **2015**, *194*, 291.