

II-299 - EFEITOS DA HIDRÓLISE TÉRMICA E ALCALINA NA SOLUBILIZAÇÃO E PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA DIGESTÃO ANAERÓBIA DE BIOMASSA ALGÁCEA COLETADA EM UMA LAGOA FACULTATIVA TRATANDO ESGOTO DOMÉSTICO

Gisele Gavazza Lamberti⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa. Mestre em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável pela Universidade Federal do Espírito Santo.

Gustavo Henrique Loureiro Ferreira⁽²⁾

Biólogo pela Universidade Federal do Espírito Santo. Mestre em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável pela Universidade Federal do Espírito Santo.

Ricardo Franci Gonçalves⁽³⁾

Prof. Titular, D.Ing., Depto. Eng. Ambiental – CT – Universidade Federal do Espírito Santo.

Endereço⁽¹⁾: Av. Fernando Ferrari, 514 - Goiabeiras, Vitória - ES, CEP: 29075-910 - Brasil - Tel: (27) 4009-2222 e-mail: franci@npd.ufes.br

RESUMO

A presente pesquisa teve como foco o emprego de processos hidrolíticos da biomassa algácea, a fim de aumentar a sua biodegradabilidade algácea no processo de digestão anaeróbia em estações de tratamento de esgoto. O lodo algáceo mixotrófico coletado no efluente de uma lagoa de estabilização facultativa através de coagulação – floculação – decantação e desaguamento apresentou uma concentração média de sólidos totais de 35.1 g/L. Os resultados mostraram que a hidrólise térmica foi mais eficiente na redução de SST e SSV e que, sob uma temperatura de 90°C, é possível um aumento de 15% da DQO filtrada via solubilização. O grau de solubilização obtido nesta pesquisa para a dosagem do álcali em pH 12 (aprox.100meq/L de NaOH) está próximo ao descrito por demais autores e, de uma maneira geral, observou-se que a hidrólise alcalina foi mais eficiente na solubilização de DQO quando comparado ao processo térmico. O substrato obtido a partir da biomassa hidrolisada termicamente à temperatura de 80°C apresentou melhores resultados de produção de biogás nos testes de atividade metanogênica quando comparado ao obtido via processo alcalino à pH 12.

PALAVRAS-CHAVE: Microalgas, Processos hidrolíticos, Produção de biogás, AME.

1.INTRODUÇÃO

A produção de energia a partir de biocombustíveis oriundos de microalgas possui diversos desafios que devem ser superados até que sua aplicação seja considerada completamente competitiva economicamente (WARD *et al.*, 2014). A produção de biodiesel a partir da extração de lipídeos de microalgas, por exemplo, se tornou foco de estudos por muitos anos como uma das possíveis tecnologias nesta direção. Porém, estudos apresentados por SIALVE *et al.* (2009) destacaram a inviabilidade energética deste processo, tendo em vista o ciclo de vida das microalgas e a porcentagem média de lipídeos acumulados. Em grande escala, sua produção também apresenta grandes limitações devido a necessidade de um cultivo com altas concentrações de biomassa, além de alto consumo energético para coleta e o processamento necessário a extração de lipídeos (PASSOS *et al.*, 2014).

Desta forma, a digestão anaeróbia do lodo algáceo passou a ocupar posição de destaque como processo mais efetivo e simples de produção de energia, produzindo biogás. Segundo CHO *et al.* (2013), dentre as principais vantagens da digestão anaeróbica para recuperação desta energia algácea, tem-se o fato das microalgas coletadas do sistema de cultura poderem ser utilizadas diretamente como substrato sem necessidade de secagem, além deste método poder ser aplicado também às microalgas coletadas de diversos ambientes naturais.

A fim de otimizar a biodegradabilidade da biomassa algácea durante a digestão anaeróbia, diversos processos de hidrólise têm sido estudados, promovendo a lise celular algácea e geração de diferentes subprodutos (XUAN *et al.*, 2009). A escolha do processo hidrolítico depende da espécie predominante no meio de cultivo e

as características particulares do grupo dominante. A hidrólise térmica consiste em solubilizar a biomassa algácea a partir de adição de calor, no qual a temperatura ótima para a solubilização da matéria orgânica depende das características da biomassa utilizada. Estudos registram ensaios com temperaturas variando de 50 a 270°C (CARRÈRE *et al.*, 2010). Processos alcalinos consistem na adição de uma solução alcalina à biomassa algácea a fim de elevar o pH desta e são comumente utilizados para a solubilização de exopolímeros, favorecendo o ataque de bactérias aos compostos orgânicos (ANDRADE, 2004; ABREU, 2004; BOHUTSKYI e BOUWER, 2013).

A hidrólise alcalina apresenta duplo efeito sobre a biomassa com o aumento da área superficial específica devido ao inchaço pelas reações de saponificação, e clivagem de ligação de carboidratos. Estes efeitos favorecem o ataque de microrganismos anaeróbios na digestão gerando maior produção de biogás (MADHY *et al.* 2014; MAO *et al.*, 2015; ARIUNBAATAR *et al.*, 2014). Um aspecto relevante é que a biomassa pode consumir parte da dosagem do álcali aplicado, necessitando assim de maiores dosagens deste reagente para a digestão anaeróbia desejada. Já o processo térmico, segundo Carrere *et al.* (2016), promove o aquecimento da biomassa a fim de liberar ácido acético, atuando como catalizador no processo de hidrólise de polímeros de hemicelulose e de celulose na digestão anaeróbia. Ambos os processos hidrolíticos possuem características singulares, cabendo compará-los em relação a maior solubilização de compostos para geração de biogás, em especial o gás metano produzido na digestão anaeróbia da biomassa algácea.

A presente pesquisa tem como objetivo comparar processos hidrolíticos térmicos e alcalinos da biomassa algácea, a fim de aumentar a biodegradabilidade algácea no processo de digestão anaeróbia através da solubilização de carbono orgânico, nitrogênio e fósforo. O projeto faz parte da análise de eficiência energética de uma tecnologia que transformará as estações de tratamento de esgoto em sistemas superavitários em energia, em desenvolvimento no Núcleo Água da Universidade Federal do Espírito Santo.

2.MATERIAIS E MÉTODOS

A biomassa algácea utilizada para essa pesquisa foi coletada a partir de uma lagoa facultativa operada pela Companhia Espírito Santense de Saneamento (CESAN), localizada no bairro Areal de Vale Encantado (Vila Velha/ES). Para coleta foi utilizado um sistema separador físico-líquido que consiste em um sistema de coagulação-floculação seguido de um decantador lamelar. O efluente da lagoa foi bombeado através de uma bomba submersa para o floculador, onde recebeu a dosagem de 37,5% de Tanfloc-SL, à vazão de 2ml/s do coagulante. Ao final de uma operação de 4 horas, o lodo algáceo depositado ao fundo do reservatório do decantador foi coletado e adensado até uma concentração de 3,5% de ST por meio de telas filtrantes. Em laboratório, a biomassa coletada foi submetida a processos hidrolíticos térmicos e alcalinos a fim de incrementar a solubilização da amostra. Para hidrólise térmica, três alíquotas de amostra foram elevadas a temperaturas de 70, 80 e 90°C durante um período de 4 horas. Após esse período, as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente. Na hidrólise alcalina, adicionou-se 45, 65 e 100 meq/L de NaOH (1M) à alíquotas de amostra, também durante 4 horas e ao final desse processo, utilizou uma solução de Ácido Sulfúrico (5N) para neutralizar a amostra até pH 7. Foram realizadas análises físico-químicas de acordo com a Tabela 1, a fim de caracterizar a biomassa algácea coletado e identificar os efeitos dos processos hidrolíticos sobre esta.

Tabela 1: Parâmetros e técnicas analíticas utilizadas.

Parâmetros	Técnica analítica	Unidade
pH	Direto, Potenciométrico	-----
Série de Sólidos (ST, SV, SST, SSV)	SMEWW, Gravimétrico	mg/L
DQO	SMEWW, Refluxo Aberto	mg O ₂ /L
Série de nitrogênio (NTK e N-NH ₄)	SMEWW, Titulométrico	mg/L
Série de Fósforo (Ptotal e Porto)	SMEWW, Colorimétrico	mg/L
Proteínas	Lourenço (2006), Titulométrico	mg/L
AOV	SMEWW, Cromatografia Líq. Alta Eficiência	mg/L
Carboidratos	DUBOIS <i>et al.</i> , (1956), Colorimétrico	mg/L

A biodegradabilidade dos substratos gerados através dos processos hidrolíticos foi avaliada através de ensaios de atividade metanogênica específica (AME). Foram realizados ensaios a partir da biomassa hidrolisada à temperatura de 80°C e à dosagem de 100 meq/L de NaOH, com tempo de reação de 4 horas. Os ensaios foram

baseados em metodologia proposta por JAWED e TARE (1999), mantendo a proporção F/M de 0,5. Como solução de nutrientes, utilizou-se a composição proposta por Monteggia (1991). Após preparo desta solução, inoculou-se 7ml de uma amostra de lodo proveniente do leito de um UASB tratando esgoto sanitário em frascos de 250ml, mantendo-se em cada um deles uma concentração de 2,5gSV/L. Adicionou-se então 110ml da solução de nutrientes e 5ml da solução de microalgas hidrolisadas, mantendo uma concentração de 1,3gDQO/L. Realizou-se então uma purga dos frascos, utilizando N₂ a uma pressão de 5psi durante 2 minutos. Conectou-se então os frascos de reação aos frascos de deslocamento de líquido e deu-se início ao ensaio. A partir do valor do coeficiente angular da porção linear do gráfico cumulativo plotado com os dados monitorados durante o experimento, dividido pela massa de Sólidos Voláteis do inóculo utilizado, calculou-se a atividade metanogênica específica (AME) da amostra, multiplicando-se o valor encontrado pelo fator de correção do volume de metano produzido, segundo Equação 1 (HUSSAIN, 2015):

$$AME = A.B.C/(D.E), \text{ em gDQO CH}_4/\text{g.SV.d} \quad (1)$$

Onde

A: a inclinação da reta da porção linear de produção cumulativa de biogás (mL/d);

B: porcentagem de metano presente no biogás (0,7),

C: fator de correção de volume de metano produzido para grama de DQO em metano (gDQO/mlCH₄),

D: volume reacional (mL) e E a massa de lodo do inóculo adicionado (gSV).

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da biomassa coletada

O lodo algáceo mixotrófico coletado apresentou uma concentração de sólidos totais de 35.1 g/, com sólidos voláteis representando cerca de 89% (SV/ST). (Tabela 2). Segundo APHA (2012), a quantidade de clorofila “a” identificada em uma amostra equivale de 2% do peso seco da biomassa algácea planctônica. Desta forma, é possível aferir que cerca de 50.4% do conteúdo presente no lodo é composto por algas planctônicas, o que enfatiza a característica algácea do lodo estudado. Também por esta característica, neste lodo há predominância de carboidratos (39% do material orgânico), devido a maior presença de compostos como celulose, hemicelulose e pectina na estrutura das células algáceas (PASSOS *et al.*, 2015; GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ *et al.*, 2012a).

Tabela 2: Caracterização da biomassa algácea.

Lodo algáceo misto	Amostra bruta					Amostra filtrada				
	n	Média	DP	Máx.	Mín.	n	Média	DP	Máx.	Mín.
ST (g/L)	6	35.1	2.6	38.1	32.5	6	0.54	2.7	36.9	32.0
SV (g/L)	6	32.4	2.8	35.7	29.8	6	4.9	3.1	35.0	29.6
DQO (gO ₂ /L)	6	36.6	9940.7	50.1	25.1	6	1.1	304.0	1.4	0.6
Fósforo Total- Ptot (g/L)	6	0.5	74.2	0.6	0.4	5	0.1	44.0	144.0	25.2
Nitrogênio- NTK (g/L)	6	0.4	453.6	528.3	368.9	6	0.05	8.2	60.2	42.0
Proteínas totais (g/L)	6	2.1	0.3	2.5	1.7	6	0.2	0.0	2.5	1.7
Carboidratos totais (g/L)	6	12.6	2.4	17.7	11.1	6	0.05	0.0	0.1	0.0
Clorofila-a (µg/gST)	3	7497.0		186900	16020		-			

3.2. Cinética de reação dos processos hidrolíticos

As maiores velocidades de reação ocorreram nos primeiros momentos de reação, sendo a primeira hora dos testes de hidrólise a mais relevante para a solubilização de DQOfiltrada. As maiores velocidades de reação foram observadas no início tanto dos testes hidrolíticos térmicos (Figura 2a) quanto dos hidrolíticos alcalinos (Figura 2b). Este resultado entra em acordo com o descrito por Passos e Ferrer, (2014) em sua análise de hidrólise em lodos algáceos; com Almeida, (2004) para seu experimento com hidrólise química em lodos aeróbios e com a metodologia utilizada por Zhang *et al.*, 2015 para o processo de hidrólise térmica em lodos de lodos ativados.

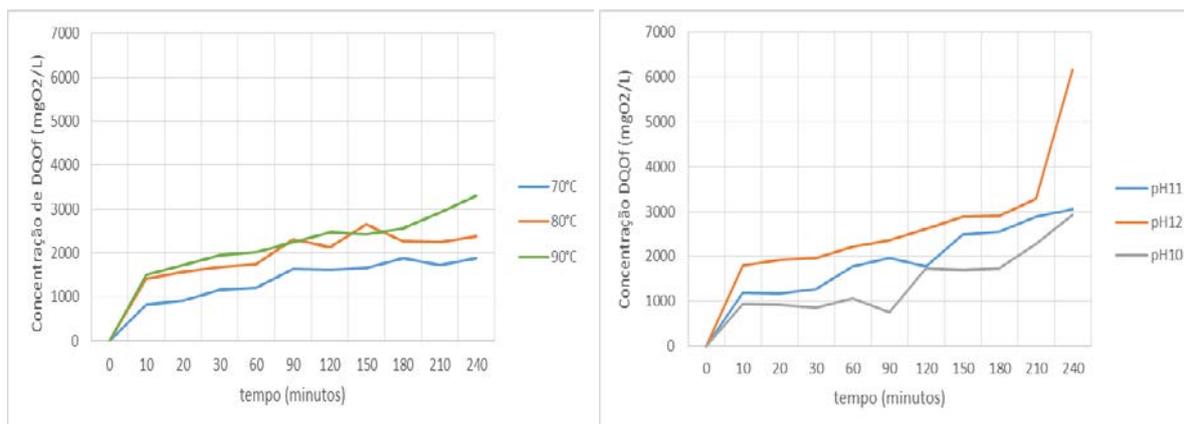


Figura 2: Variação temporal de DQO filtrada nos testes hidrolíticos térmicos (a) e alcalinos (b).

3.3. Destruição de sólidos

A análise da série de sólidos da biomassa algácea indica que o tratamento térmico foi o mais eficiente na redução de SST e SSV. No processo térmico, a relação entre sólidos suspensos voláteis após o tempo de reação e os sólidos suspensos totais da amostra sem tratamento (SSV_f/SST_0) apresentaram valores bem próximos aos obtidos por Bougrier *et al.* (2008). Esses autores estudaram a hidrólise térmica de lodos ativados em ensaios de 30 minutos, à temperatura de 95°C. Além disso, estudos realizados por Passos *et al.*, (2015) identificaram o maior efeito da solubilização de sólidos voláteis com o aumento do tempo de reação do processo hidrolítico à temperatura de 95°C (Tabela 3).

Tabela 3: Comparação de resultados de destruição de sólidos pela hidrólise térmica.

Fonte de biomassa	ST_0 (g/L)	t (h)	T (°C)	SV_f	SV_f/ST_0	SDV_f/SV_0	SSV_f/SST_0	Ref.
Lodos Ativados	33.0	0.5	95°C	20.2	0.61	-	0.81	Bougrier et al., 2008
Lodo algáceo misto	32.0	10	95°C	20.9	0.65	0.28	-	Passos et al., 2015
Lodo algáceo misto	20.4	5	75°C	11.7	0.57	0.13	-	Passos et al., 2013
			95°C	11.7	0.57	0.18	-	
Lodo algáceo misto	34.5	4	70°C	30.5	0.87	0.10	0.81	Esta pesquisa
			80°C	30.3	0.87	0.11	0.79	
			90°C	30.3	0.87	0.09	0.81	

Com relação aos processos hidrolíticos alcalinos, a redução de sólidos suspensos totais a partir da dosagem de 45 meq NaOH/L foi semelhante à obtida por Andrade, (2004) com hidrólise alcalina de lodos anaeróbios com tempo de reação de 6h e dosagem de apenas 20 meq NaOH/L. Os resultados de remoção de SV obtidos por Cassini *et al.*, (2006) também apresentam maior destruição de sólidos se comparado aos resultados obtidos nesta pesquisa, o que ressalta a peculiaridade do lodo algáceo quando comparada ao lodo aeróbio em questão, devido a maior presença de compostos orgânicos (SV/ST) de 89.4% e 68.1%, respectivamente, além da maior resistência da biomassa algácea à hidrólise devido aos compostos derivados de celulose.

Tabela 4: Comparação de resultados de destruição de sólidos pela hidrólise alcalina.

Fonte de biomassa	ST ₀ (g/L)	t (h)	NaOH (meq/L)	Remoção SSV (%)	Remoção SV (%)	Ref.
Lodo aeróbio	10.0	6	20meq/L	-	19.8	Cassini et al., 2006
Lodo UASB (0,25m)	47.8	6	20 meq/L	12.4	-	Andrade, 2004
Lodo algáceo misto	34.5	4	45 meq/L	12.3	7.9	Esta pesquisa
			65 meq/L	17.0	10.5	
			100 meq/L	13.9	11.6	

3.4. Solubilização de matéria orgânica (DQOfiltrada)

Os ensaios realizados procuraram explorar temperaturas mais baixas, a fim de se evitar maiores perdas de calor e obter menor gasto energético do sistema. A hidrólise térmica à temperatura de 90°C resultou em um aumento de 15% da DQOfiltrada, explicitando a proporcionalidade a solubilização da matéria orgânica e a temperatura (Tabela 5). O resultado de solubilização sob pH 12 (aprox. 4g de NaOH /L, ou 100meq/L de NaOH) está próximo ao descrito por YANG et al., 2010, que obtiveram uma solubilização de cerca de 23% para uma dosagem de 8g/L de álcali e SV à 3.6%.

Tabela 5: Porcentagens de eficiência de solubilização de matéria orgânica em ensaios hidrolíticos.

Processos	Hidrólise alcalina (NaOH 1M)			Ensaio hidrólise térmica		
	100meq/L	65meq/L	45meq/L	T=90°C	T=80°C	T=70°C
Solubilização de DQOfiltr.	22%	19%	21%	15%	13%	13%

Yang et al., (2010), obtiveram uma eficiência de solubilização máxima de 18,5% na hidrólise alcalina. Porém, diferentemente ao aqui observado nos testes com maiores dosagens de álcali, eles verificam que as primeiras 5 horas de experimento foram as mais significativas para a solubilização do material orgânico. A partir da análise dos processos hidrolíticos realizados, concluiu-se que o tratamento alcalino foi mais eficiente na solubilização de DQOfiltrada quando comparado ao processo térmico.

3.5. SOLUBILIZAÇÃO DE CARBOIDRATOS

A partir de análise estatística a nível de variância 5%, foi possível identificar que houve crescente solubilização de carboidratos com o aumento de temperatura, porém o mesmo não se identificou no processo alcalino (Figura 3). Conclui-se ser possível utilizar a menor dosagem de álcali (45meq/L) obtendo o mesmo resultado do encontrado à dosagem de 65 meq/L, com economia de reagente. Observou-se uma maior solubilização de carboidratos a partir dos processos térmicos à temperatura mais elevada (90°C). Tal fato pode ser justificável pela maior presença de compostos de polissacarídeos de difícil degradação, como celulose e hemicelulose, como identificado também na pesquisa de Wang *et al.*, (2016). A temperatura requerida para sua solubilização destes compostos encontra-se na faixa de 150 a 230°C (Gonzales-Fernandes *et al.*, 2015).

A partir dos resultados obtidos por outros autores, identifica-se que a solubilização de carboidratos da biomassa pela hidrólise alcalina, assim como a térmica, está estreitamente relacionada às características do lodo. O lodo algáceo misto sob hidrólise alcalina apresentou menor solubilidade de carboidratos quando comparado ao lodo de cultivo puro de microalgas, com cultivo puro submetido a processos hidrolíticos termoquímicos (combinação de ambos processos).

Na hidrólise termoquímica realizada por Madhy *et al.*, (2014) em lodo de *Clorella* foram obtidos resultados próximos de solubilização em relação a esta pesquisa no processo alcalino à dosagem de 100 meq de NaOH/L. Porém, estes pesquisadores utilizaram menor dosagem de álcali, maior tempo de detenção e incremento de temperatura (Tabela 6). A baixa eficiência de solubilização destes nesta pesquisa pode ser justificada pelas reações de Maillard ocorridas durante os processos de hidrólise. As etapas finais destas reações levam à formação de moléculas insaturadas que se polimerizam e originam pigmentos castanhos (melanoidinas), possivelmente insolúveis (NUNES e BAPTISTA, 2001; APPELS *et al.*, 2010) (Figura 4).

Figura 3: Análise estatística dos processos hidrolíticos para solubilização de carboidratos.

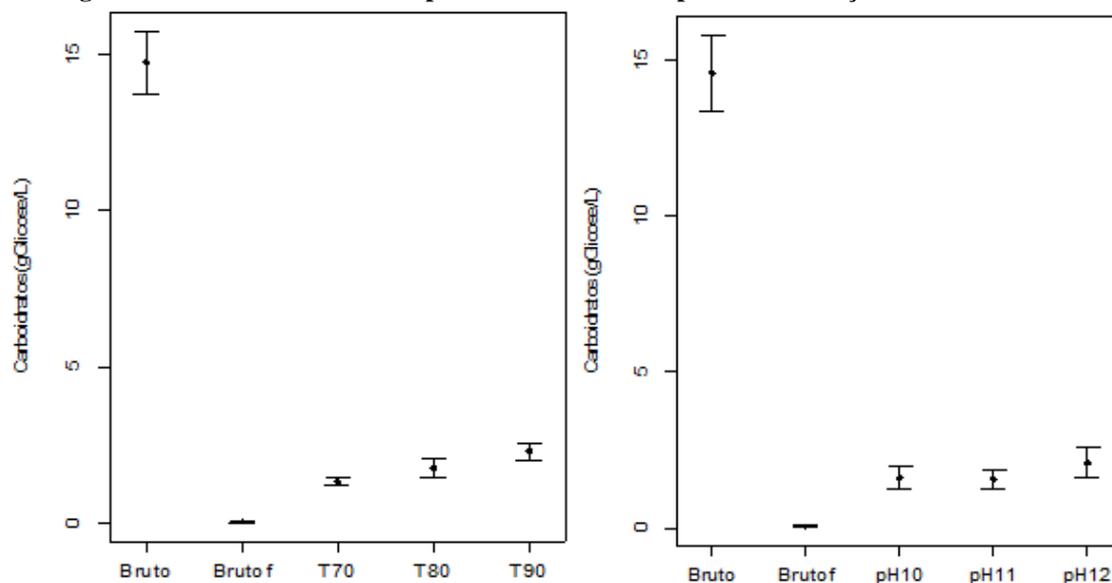


Tabela 6: Comparação de processos hidrolíticos térmicos para solubilização de carboidratos.

Fonte de biomassa	Carboidratos/ST (%)	t(h)	Dose NaOH	%Carboidratos	Referência
Lodo de microalga de extração de óleo	25%	24	200 meq/L	23%	Yang et al., 2010
Clorella sp.	23%	24	50°C, 20 meq/L	15%	Madhy et al., 2014
Scenedesmus sp.	20%	24	50°C, 1000 meq/L	17%	
Lodo algáceo misto	36%	4	45 meq/L	10%	Esta pesquisa
			65 meq/L	10%	
			100 meq/L	13%	



Figura 4: Biomassa bruta (a) e após processo hidrolítico térmico, apresentando coloração castanha (b).

3.6. Solubilização de compostos nitrogenados

Assim como na solubilização de carboidratos, a mudança de cor da biomassa durante o tempo de reação de hidrólise, para uma coloração mais marrom, pode ser atribuída às reações de Maillard, entre carboidratos e proteínas solúveis (NUNES e BAPTISTA, 2001; APPELS *et al.*, 2010). Appels et al., (2010) e Yan et al., (2013) consideraram que há maior rompimento de células microbianas a partir da temperatura de 90°C, o que

implica maior liberação de proteínas e carboidratos solúveis. Como há uma variação significativa da concentração de proteínas na hidrólise térmica para esta pesquisa, conclui-se que houve degradação de proteínas com o processo realizado, principalmente a partir de 90°C (Tabela 7). A menor solubilização de proteínas pode se resultar do fato que grande parte das proteínas se localiza no interior das células (Bougrier *et al.*, 2008). Desta forma, é possível que os processos hidrolíticos tenham danificado as células, porém não foram capazes de degradar sua parece celular para expor maior concentração de proteínas.

Tabela 7: Concentração de proteínas solúveis para os processos hidrolíticos térmicos e alcalinos.

Concentração Proteínas, mg/L		
	Média (mg/L)	DP
Biomassa bruta	2136,3	0,3
Biomassa bruta filtrada	235,2	0,0
45 meqNaOH/L	456,6	0,3
65 meqNaOH/L	399,6	0,0
100meqNaOH/L	387,4	0,1
Temperatura 70°C	539,8	0,1
Temperatura 80°C	691,4	0,1
Temperatura 90°C	810,1	0,1

3.7.solubilização de fósforo

A redução da concentração de íons fosfato solúvel na amostra ao longo dos processos hidrolíticos pode ter sido resultado da precipitação destes com demais cátions como Ca^{2+} e Mg^{2+} , principalmente com o incremento da temperatura (figura 5). Os precipitados gerados com cátions bivalentes são sais de hidroxiapatita ou estruvita, compostos com bom valor agregado como fertilizantes (CHEN *et al.*, 2007). Íons fosfato também podem se precipitar em presença de Fe^{3+} e formar outros precipitados, como FePO_4 (WANG *et al.*, 2016). Observou-se que os processos térmicos foram mais eficientes na solubilização de ortofosfatos do que os alcalinos.

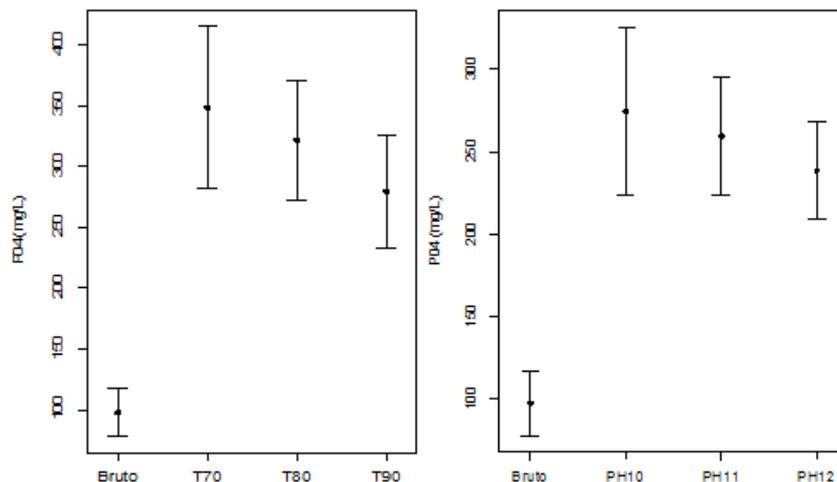


Figura 5: Análise estatística da solubilização dos íons fosfato para os processos hidrolíticos.

3.8. Atividade metanogênica específica (AME) dos hidrolisados

A partir da análise dos resultados, pode-se observar que a biomassa hidrolisada termicamente apresentou melhores resultados no incremento da produção de biogás durante a duração do experimento (figura 6). Enquanto a hidrólise alcalina apresentou 29% de aumento, a biomassa hidrolisada termicamente atingiu 61% de aumento nos valores de AME. Tais resultados confirmam a lacuna entre a solubilização de matéria orgânica e o aumento de produção de metano durante a digestão anaeróbia, apontada por Alzate *et al.* (2012). Para

Akiya e Savage (2002), tal comportamento pode ser atribuído ao mecanismo de aquecimento-pressurização-descompressão celular ocasionado pelo tratamento térmico. Em elevadas temperaturas, os íons hidrogênio e hidroxila presentes na água facilitam as reações catalisadas por ácidos e bases, promovendo assim, uma maior degradação de diversos compostos orgânicos.

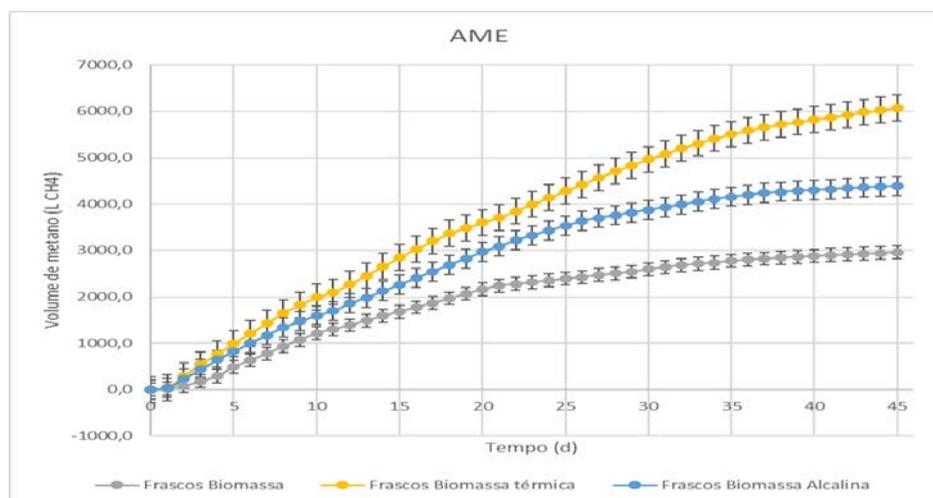


Figura 6: Gráfico cumulativo de produção de biogás.

Os valores de AME encontrados para as amostras sem tratamento e submetidas aos dois tipos de hidrólise a partir da Equação 1 podem ser observados na Tabela 8. Apesar de promover uma menor solubilização de DQOs, a hidrólise térmica apresenta uma maior solubilização de compostos como carboidratos e compostos nitrogenados intracelulares, justificando assim um maior aumento na produção de metano a nestes tratamentos. Contudo, mesmo apresentando um maior grau de solubilização de matéria orgânica, a hidrólise química forma produtos potencialmente prejudiciais para o processo de digestão anaeróbia. As pequenas quantidades de álcali remanescente na biomassa após o tratamento hidrolítico pela via química podem auxiliar na prevenção de uma eventual redução do pH durante a etapa de acidogênese, porém alguns compostos solubilizados podem induzir a formação de subprodutos tóxicos durante a metanogênese (PASSOS et al., 2014). Diversos autores apontaram a hidrólise térmica e mecânica como principais tratamentos para aumento da produção de metano (tabela 9).

Tabela 8: Atividade Metanogênica Específica calculada

Tratamento	AME (g CH ₄ -DQO/g VSS.d)	AME (mL CH ₄ /gVSS.d)	% de aumento na produção de metano
Biomassa	0,679	271,78	-
Biomassa - hidrólise térmica à 80°C	1,095	438,04	61%
Biomassa - hidrólise alcalina (pH 12)	0,879	351,60	29%

Tabela 9: Produções de biogás nos processos hidrolíticos térmicos.

Tratamento	% de aumento na produção de metano	Referência
Hidrólise Térmica a 100°C	33%	Chen e Oswald (1998)
Hidrólise Térmica a 70°C	9-12%	González-Fernández <i>et al.</i> (2012)
Hidrólise Térmica a 80°C	57%	González-Fernández <i>et al.</i> (2012)
Hidrólise Térmica a 90°C	120%	González-Fernández <i>et al.</i> (2012)

CONCLUSÕES

Ambos processos hidrolíticos mostraram resultados satisfatórios quanto a solubilização de material orgânico, nutrientes, carboidratos e proteínas. Embora os processos alcalinos tenham mostrado melhores resultados na solubilização de material orgânico, para o objetivo geral desta pesquisa, os processos térmicos foram mais eficientes ao promover uma melhor solubilização de demais compostos como nutrientes, carboidratos e proteínas, justificando assim também a maior produção de metano para este tratamento.

Os resultados obtidos indicam que a hidrólise alcalina promoveu uma maior solubilização de material orgânico (DQOfiltrada), quando comparada à térmica (exceto para 80°C. A comparação entre as eficiências de solubilização dos testes de hidrólise térmica mostraram maior solubilização de carboidratos a partir da temperatura de 90°C, porém resultados semelhantes podem ser obtidos sob temperatura de 70°C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABREU, T.A. Hidrólise Química visando a solubilização da matéria orgânica e da higienização de lodos aeróbios e anaeróbios de Estações de Tratamento de Esgotos Sanitários. Dissertação de mestrado-PPEA, UFES. Vitória, 2003.
2. ANDRADE, M.C.E. Extração e Solubilização de polímeros extracelulares de lodos de uma ETE do tipo UASB+BFs através de hidrólise química. Dissertação de mestrado-PPEA, UFES. Vitória, 2004.
3. AKIYA, N.; SAVAGE, P. Roles of water for chemical reactions in high temperature water. **Chem. Rev.**, v.102, 2725-2750, 2002.
4. ALZATE, M.E.; MUÑOZ, R.; ROGALLA, F.; FDZ-POLANCA, F.; PÉREZ-ELVIRA, S.I. Biochemical methane of microalgae: Influence of substrate to inoculum ratio, biomass and pretreatment. **Bioresour. Technol.**, v.123, 488-494, 2012.
5. APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, Washington, DC, 2012.
6. APPELS, L., DEGRÈVE, J., BRUGGEN, B.V., IMPE, J.V., DEWIL, R. Influence of low temperature thermal pre-treatment on sludge solubilisation, heavy metal release and anaerobic digestion. **Bioresour. Technol.** 101, 5743-5748. 2010.
7. ARIUNBAATAR, J., PANICO A., ESPOSITO, G. PIROZZI F., LENS, P.N.L. Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of solid waste. **Applied Energy**, v. 123, 143-156. 2014.
8. BOHUTSKYI P., BETENBAUGH J. M., BOUWER E.J. The effects of alternative pretreatment strategies on anaerobic digestion and methane production from different algal strains. **Bioresour. Technol.** v.155, 366-372, 2014.
9. BOUGRIER, C., DELGENÈS, J.P., CARRÈRE, H. Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion. **Chem. Eng. J.** v. 139, 236-244, 2008.
10. CARRERE H., DUMAS C., BATTIMELLI A., BATSONE D.J., DELGENES J.P., STEYER J.P. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic biodegradability: a review. **J Hazard Mater.** v. 183. 1-15.2010.
11. CASSINI S.T., ANDRADE M.C.E., ABREU T.A., KELLER R., GONCALVES R.F. Alkaline and acid hydrolytic processes in aerobic and anaerobic sludges: effect on total EPS and fractions. **Water Science & Technology**. v.53(8). 51-58, 2006.
12. CHEN, Y.M., LIU, J.C., JU, Y.H. Flotation removal of algae from water. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 12, 49-55, 1998.
13. CHEN Y., CHENG J.J., CREAMER K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. **Bioresour. Technol.** v.99, 4044-4064, 2008.
14. CHO, S., PARK S., JAECHUL Y., LEE T. Evaluation of thermal, ultrasonic and alkali pretreatments on mixed-microbial biomass to enhance anaerobic methane production. **Bioresour. Technol.**, v.143, 330-336, 2013.
15. DUBOIS M., GILLES K.A., HAMILTON J.K., REBERS P.A., SMITH F. Colorimetric method for determination of sugar and related substances. **Anal. Chem.** v.28, 350 - 356, 1956.
16. ESPOSITO, G.; FRUNZO, L.; LIOTTA, F.; PANICO, A.; PIROZZI, F. Bio-Methane Potential Tests To Measure The Biogas Production From The Digestion and Co-Digestion of Complex Organic Substrates. **The Open Environmental Engineering Journal**, v.5, 1-8, 2012.

17. GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, C., SIALVE, B., BERNET, N., STEYER, J.P. Thermal pretreatment to improve methane production of *Scenedesmus* biomass. **Biomass Bioenergy** v.40, 105–111.2012^a
18. GONZALEZ-FERNANDEZ C. SIALVE B., MOLINUEVO-SALCES B. Anaerobic digestion of microalgal biomass: Challenges, opportunities and research needs. **Bioresource Technology**, v.198, 896–906, 2015.
19. HUSSAIN, A.; DUBEY, S.K. Specific methanogenic activity test for anaerobic degradation of influents. **Appl. Water Sci**, 1-8, 2015.
20. JAWED, M.; TARE, V. Microbial composition assessment of anaerobic biomass through methanogenic activity tests. **Water SA**, v.25(3), 345-350, 1999.
21. LOURENÇO, S.O. Cultivo de microalgas marinhas: Princípios e aplicações. São Carlos-SP: Editora RiMa, 2006. 588p.
22. MAHDY A.; MENDEZ L. BALLESTEROS M. GONZALES-FERNANDEZ C. Autohydrolysis and alkaline pretreatment effect on *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus* sp. methane production. **Energy**, v.78,1-5,2014.
23. MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X; REN, G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v.45. 540-555, 2015.
24. MONTEGGIA, L.O. **The use of specific methanogenic activity for controlling anaerobic reactors**. 1991. 307f., Tese (PhD) – University of Newcastle Upon Tyne, 1991.
25. NUNES, C E BAPTISTA. Implicações da reacção de Maillard nos alimentos e nos sistemas biológicos. **AO RPCV**. v. 96. 53-59. 2001.
26. PASSOS F.; CARRETERO J.; FERRER I. Comparing pretreatment methods for improving microalgae anaerobic digestion: Thermal, hydrothermal, microwave and ultrasound. **Chemical Engineering Journal**. v. 279, 667–672.2015.
27. PASSOS, F.; UGGETTI, E.; CARRÈRE, H.; FERRER, I. Pretreatment of microalgae to improve biogas production: A review. **Bioresource Technology**, v.172, 403-412, 2014.
28. PASSOS F.; FERRER I. Microalgae Conversion to Biogas: Thermal Pretreatment Contribution on Net Energy Production. **Environ. Sci. Technol.** v.48, 7171–7178, 2014.
29. SIALVE B, BERNET N, BERNARD O. Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable. **Biotechnol Adv.** 2009;27(4):409 e 16. 2009.
30. WARD A.J., LEWIS D.M., GREENB F.B. Anaerobic digestion of algae biomass: A review. **Algal Research**. v 5, 204–214, 2014.
31. YANG Z.; GUO R.; XU X.; FAN X.; LI, X. Enhanced hydrogen production from lipid-extracted microalgal biomass residues through pretreatment. **International Journal of Hydrogen Energy**.v.35, 9618-9623, 2010.
32. ZHANG. S.; GUO H.; DU L.; LIANG J.; LU X.; NAN LI N.; ZHANG K. Influence of NaOH and thermal pretreatment on dewatered activated sludge solubilisation and subsequent anaerobic digestion: Focused on high-solid state. **Bioresource Technology**. v. 185, 171–177, 2015.