

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química – Câmpus de Araraquara

Rebeca Mendonça de Menezes

**Estudo da co-digestão anaeróbia entre glicerol e resíduos sólidos alimentares em reator
batelada**

Araraquara – SP

2022

Rebeca Mendonça de Menezes

Estudo da co-digestão anaeróbia entre glicerol e resíduos sólidos alimentares em reator
batelada

Trabalho de conclusão de curso apresentado
à Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho” como parte dos requisitos
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lorena Oliveira Pires

Araraquara – SP

2022

FOLHA DE ROSTO (VERSO) – FICHA CATALOGRÁFICA

Rebeca Mendonça de Menezes

Estudo da co-digestão anaeróbia entre glicerol e resíduos sólidos alimentares em reator batelada

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química

Araraquara, 09 de janeiro de 2023

Banca examinadora

Lorena Oliveira Pires

Prof^ª. Dr^ª. Lorena Oliveira Pires

Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Cintia Duarte Freitas Milagre

Prof^ª. Dr^ª. Cintia Duarte Freitas Milagre

Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Fernanda Zanolli Freitas

Prof^ª. Dr^ª. Fernanda Zanolli Freitas

Instituto de Química – UNESP, Araraquara

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida, por me sustentar em todo tempo e por ter me permitido chegar até aqui.

À minha família – meus pais Weslei e Márcia, minha irmã Raíssa, e meus avós Valter (in memoriam) e Josefa – pela instrução, pelo suporte sempre, pelo amor e apoio incondicionais, pelo encorajamento nos momentos difíceis e por sonharem comigo. Se hoje sou o que sou e cheguei aonde estou, é graças a vocês. Sem vocês nada disso seria possível, e essa conquista não é apenas minha, mas nossa.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Lorena Oliveira Pires, pelo auxílio, pela paciência e pela organização durante todo o processo de desenvolvimento deste trabalho. Você fez jus ao “título” de orientadora, foi um prazer ter sido sua aluna e ser orientada por você.

À minha colega de turma e de laboratório, Giulia Bueno de Oliveira, pela colaboração e companheirismo nas infindáveis idas ao laboratório. Entre as inúmeras repetições de ciclos e análises – fosse de dia ou de noite, final de semana ou feriado – sua ajuda foi de grande valor.

Aos meus colegas da sexta turma do curso de graduação em Engenharia Química da Unesp Araraquara, pela amizade, união e cumplicidade. Vocês tornaram essa caminhada mais leve e foi um prazer dividir esses anos com vocês.

E, por fim, à Universidade Estadual Paulista – UNESP, em especial aos docentes do Instituto de Química, pela formação de qualidade e por todos os ensinamentos.

RESUMO

Atualmente, com a crescente população mundial, tem-se uma abundância de resíduos orgânicos das mais diversas origens e, paralelamente a este cenário, uma crescente tendência de busca por consumo e soluções mais eficientes e sustentáveis. Neste contexto, observa-se um crescimento no uso e na produção de biocombustíveis, com destaque para o biodiesel, cuja produção, tem como coproduto o glicerol. Apesar de possuir um amplo uso nas mais variadas indústrias - como alimentícia, cosmética e farmacêutica - há um alto custo para refinar o glicerol bruto até a pureza necessária, o que fomenta um crescente interesse em buscar novas soluções para este triálcool. No âmbito do tratamento destes resíduos, destaca-se, por seus resultados atrativos tanto em termos econômicos quanto ambientais, a digestão anaeróbia, apresentando potencial de redução de volume, estabilização, recuperação de energia, e obtenção de produtos químicos de alto interesse como biogás, hidrogênio, ácidos graxos e álcoois. Assim, este trabalho se propõe a estudar a co-digestão anaeróbia entre glicerol e resíduos sólidos alimentares, em reator operado em bateladas sequenciais, em cinco fases de operação, pautadas na alimentação do reator: (I) substrato sintético; (II) resíduo alimentar (250 mL); (III) resíduo alimentar (25 mL); (IV) resíduo alimentar (25 mL) + glicerol bruto (1%) e, por fim, (V) resíduo alimentar (25 mL) + glicerol bruto (0,5%). Tratando-se de métodos biológicos de tratamento de efluentes e dos substratos envolvidos na co-digestão estudada neste trabalho, são parâmetros importantes a serem observados e analisados: a concentração da carga orgânica do meio, que pode ser mensurada através da análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO); o pH, a alcalinidade do meio (tanto parcial quanto total) e os ácidos voláteis; a quantidade de carboidratos presentes e a quantidade de glicerol no meio. Através das análises realizadas para acompanhamento dos parâmetros mencionados, é possível afirmar que a co-digestão anaeróbia entre glicerol bruto e resíduos alimentares é um método adequado para tratamento destes resíduos, com destaque para os cenários com concentrações mais brandas tanto de resíduo alimentar quanto de glicerol, tendo em vista que, na fase V, observou-se valores superiores a 90% para remoção de DQO, entre 60 e 85%, aproximadamente, para remoção de carboidratos e próximos a 100% para remoção de glicerol.

Palavras-chave: digestão anaeróbia; biogás; DQO; alcalinidade; ácidos; carboidratos.

ABSTRACT

Currently, with world's growing population, there is an abundance of organic waste from a wide range of origins and, in parallel to this scenario, a growing trend of search for a more efficient and sustainable consumption and solutions. In this context, there is a growth in the use and production of biofuels, especially biodiesel, whose production has glycerol as its co-product. Despite having a wide use in the most varied industries – such as food, cosmetic and pharmaceutical – there is a high cost to refine the crude glycerol to the necessary purity, which fosters a growing interest in seeking new solutions for this triol. In the context of the treatment of this class of waste, anaerobic digestion stands out for its attractive results, both in economic and environmental terms, presenting potential for volume reduction, stabilization, energy recovery, and obtaining chemicals of high interest such as biogas, hydrogen, fatty acids and alcohols. Thus, this work aims to study the anaerobic co-digestion between glycerol and solid food waste, in a batch reactor, from five phases of operation, based on the feeding of the reactor: synthetic substrate, food residue (250 mL), food residue (25 mL), food residue (25 mL) + crude glycerol (1%) and, at last, food residue (25 mL) + crude glycerol (0,5%). In the case of biological methods of effluent treatment and the substrates involved in the co-digestion here studied, are important parameters to be observed and analyzed: the concentration of the organic load of the medium, which can be measured through the analysis of Chemical Oxygen Demand (COD); pH, alkalinity of the medium (both partial and total) and volatile acids; the amount of carbohydrates present and the amount of glycerol in the medium. Through the analyses performed to monitor the mentioned parameters, it is possible to affirm that anaerobic co-digestion between crude glycerol and food waste is an appropriate method for treating these wastes, especially scenarios with milder concentrations of both food residue and glycerol, considering that, in phase V, values above 90% were observed for DQO removal, between 60 and 85%, approximately for carbohydrate removal and close to 100% for glycerol removal.

Keywords: anaerobic digestion; biogas; COD; alkalinity; acids; carbohydrates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Reação de transesterificação para produção de biodiesel.....	11
Figura 2 –	Esquema da digestão anaeróbia.....	13
Figura 3 –	Distribuição e variedade de substratos utilizados na biodigestão anaeróbia.....	15
Figura 4 –	Esquema do reator operado.....	25
Figura 5 –	Valores de Alcalinidade Total (mg CaCO_3/L) afluyente e efluente.....	28
Figura 6 –	Valores de Ácidos Voláteis (mg HAc/L) afluyente e efluente.....	28
Figura 7 –	Porcentagem de remoção de DQO.....	29
Figura 8 –	Valores de carboidratos (mg/L) afluyente e efluente.....	30
Figura 9 –	Valores de glicerol (mg/L) afluyente e efluente.....	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Principais parâmetros envolvidos no processo de digestão anaeróbia.....	14
Tabela 2	– Regimes de alimentação e suas respectivas durações.....	26
Tabela 3	– Pesos (P1, P2 e P3) e Volume (V0) das amostras para análise – inicial e final – de sólidos voláteis.....	27
Tabela 4	– Resultados de Sólidos Totais (ST), Sólidos Fixos (SF) e Sólidos Voláteis (SV) das amostras para análise – inicial e final – de sólidos voláteis.....	27

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACACIA	Associação dos Catadores da Cidade de Araraquara
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AP	Alcalinidade Parcial
APHA	American Public Health Association
ASBBR	Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor
AT	Alcalinidade Total
AV	Ácidos Voláteis
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
COV	Carga Orgânica Volumétrica
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor
DQO	Demanda Química de Oxigênio
MME	Ministério de Minas e Energia
PFR	Plug Flow Reactor
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Ambiente
R1	Cadeia carbônica genérica 1
R2	Cadeia carbônica genérica 2
R3	Cadeia carbônica genérica 3
R4	Cadeia carbônica genérica 4
RALF	Reator Anaeróbio de Lodo Fluidizado
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SF	Sólidos Fixos
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
TRH	Tempo de Retenção Hidráulica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO / JUSTIFICATIVA	10
1.1. Resíduo Alimentar	10
1.2. Glicerol	11
1.3. Processo Anaeróbio	12
1.3.1. Co-digestão	15
1.4. Reatores Biológicos / Batelada	16
1.5. Análises Físico-Químicas	17
1.5.1. pH, Alcalinidade e Ácidos Voláteis	17
1.5.2. DQO	19
1.5.3. Carboidratos	20
1.5.4. Glicerol	21
2. OBJETIVOS.....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1. Inóculo	23
3.1.1. Análise de sólidos.....	23
3.2. Substratos.....	24
3.2.1. Substrato sintético	24
3.2.2. Resíduo alimentar	24
3.2.3. Glicerol bruto.....	24
3.3. Reator.....	25
3.4. Análises Físico-Químicas	26
3.4.1. pH, Alcalinidade e Ácidos Voláteis	26
3.4.2. DQO	26
3.4.3. Carboidratos	26
3.4.4. Glicerol	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1. Análise de Sólidos	27
4.2. pH, Alcalinidade e Ácidos Voláteis.....	28
4.3. DQO.....	29
4.4. Carboidratos.....	30
4.5. Glicerol	30
5. CONCLUSÃO	31
6. REFERÊNCIAS	33
APÊNDICE A	37

1. INTRODUÇÃO / JUSTIFICATIVA

1.1. Resíduo Alimentar

VIANA et al. (2006) definem o termo “resíduos alimentares” como sendo referente aos “resíduos orgânicos originados do preparo da alimentação humana, seja ele na cozinha da residência ou em qualquer outro tipo de estabelecimento”. Tendo este conceito em vista, pode-se dizer que a problemática da geração de resíduo alimentar é inerente ao crescimento populacional, já que está intimamente ligada a todas as etapas da cadeia alimentar. Logo, a lógica é que, quanto maior a demanda por alimentos, maior será a geração de resíduos alimentares (GUERI et al., 2018 apud ZHANG et al., 2014).

Segundo a edição de 2021 do Índice de Desperdício de Alimentos – relatório elaborado pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) – no ano de 2019, cerca de 17% do total de alimentos disponíveis aos consumidores foram parar no lixo das residências, varejo, restaurantes e demais serviços alimentares (PNUMA, 2021). Neste contexto – de abundância de resíduos orgânicos das mais diversas origens – juntamente com uma crescente tendência de busca por consumo e soluções mais eficientes e sustentáveis, pensar novos destinos e usos para os resíduos alimentares torna-se uma pauta cada vez mais em evidência.

XU et al. (2018) abarcaram tal discussão em sua revisão sobre os desafios e oportunidades da digestão anaeróbia de resíduos alimentares. Isso porque, tendo em vista os impactos ambientais adversos dos métodos mais convencionais de tratamento de resíduos – no caso de resíduos alimentares, deposição em aterro, incineração ou compostagem – a digestão anaeróbia vem figurando, cada vez mais, como uma tecnologia relativamente rentável para a produção de energia renovável e tratamento desta classe de resíduos. LEITE (2020), por exemplo, obteve uma produção máxima de biogás de 2,7 L dia⁻¹ ao operar um biodigestor de 125 L de volume útil alimentado com resíduos alimentares processados em diversas concentrações (carga orgânica volumétrica, COV). O estudo de XU et al. menciona ainda os resíduos alimentares como um substrato promissor para a digestão anaeróbia, tendo em vista o crescimento da indústria de biogás no ramo da produção de energia e as características do substrato: alto teor de energia, grande quantidade e ampla disponibilidade.

1.2. Glicerol

Outra preocupação crescente é em relação ao esgotamento dos recursos naturais e ao meio ambiente. Nesse cenário, a busca por alternativas renováveis e sustentáveis vem se tornando pauta cada vez mais prioritária. No que diz respeito ao campo dos combustíveis, a tentativa de minimizar a utilização de combustíveis fósseis e derivados do petróleo tem levado ao crescimento do uso e produção de biocombustíveis. Dentre eles, destaca-se o biodiesel, um alquil éster de ácidos graxos, proveniente, principalmente, da reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta - como metanol e etanol - utilizando-se de catálise, frequentemente básica (MOTA, DA SILVA, GONÇALVES, 2009). Em termos estequiométricos, para uma transesterificação completa, faz-se necessária uma proporção molar 3:1 de álcool por triacilglicerídeo. Entretanto, tal reação costuma ser realizada com excesso de agente transesterificante (o álcool) a fim de aumentar o rendimento da mistura de ésteres – denominada e comercializada como biodiesel, após passar por processos de purificação para adequação à especificação da qualidade (ANP, 2020) - por conta do caráter reversível da reação, e de permitir a separação do biocombustível e do glicerol formado conjuntamente (GERIS et al., 2007).

Figura 1: Reação de transesterificação para produção de biodiesel



Fonte: GERIS et al., 2007.

Observando a Figura 1, nota-se o glicerol - também conhecido como glicerina - como coproduto da produção de biodiesel. Em termos quantitativos, para cada 100 kg de biodiesel produzido, são produzidos também 10 kg de glicerol bruto (HUTŇAN et al., 2013). No Brasil, estes números aliam-se ao incentivo governamental à produção desse biocombustível, que, em resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), traça as diretrizes para a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado, fixada em 10% para o ano de 2022 e prevista para chegar a 15% em abril

de 2023 (Diário Oficial da União, 2022 & MME, 2022). Entretanto, essa não é apenas uma tendência brasileira, o que tem gerado um aumento da quantidade de glicerina disponível no mercado e, conseqüentemente, diminuído seu preço. Além disso, apesar do seu amplo uso nas mais variadas indústrias - como alimentícia, cosmética e farmacêutica - há um alto custo para refinar o glicerol bruto até a pureza necessária. Sendo assim, surge um crescente interesse em buscar novas soluções para este triálcool (HUTŇAN et al., 2013).

Dentre tais soluções, destaca-se a digestão anaeróbia como alternativa interessante e viável para tratamento e valorização do glicerol bruto: com a capacidade de degradar este composto ao passo que converte sua matéria orgânica em produtos de valor agregado (como álcoois, ácidos graxos voláteis e biogás), sua digestão anaeróbia evita a necessidade de purifica-lo, além de apresentar baixo custo para produção de biogás destinado a aplicações como combustível para caldeiras de geração de calor, que é, por fim, útil inclusive à própria indústria de biodiesel (ADAMES, 2022).

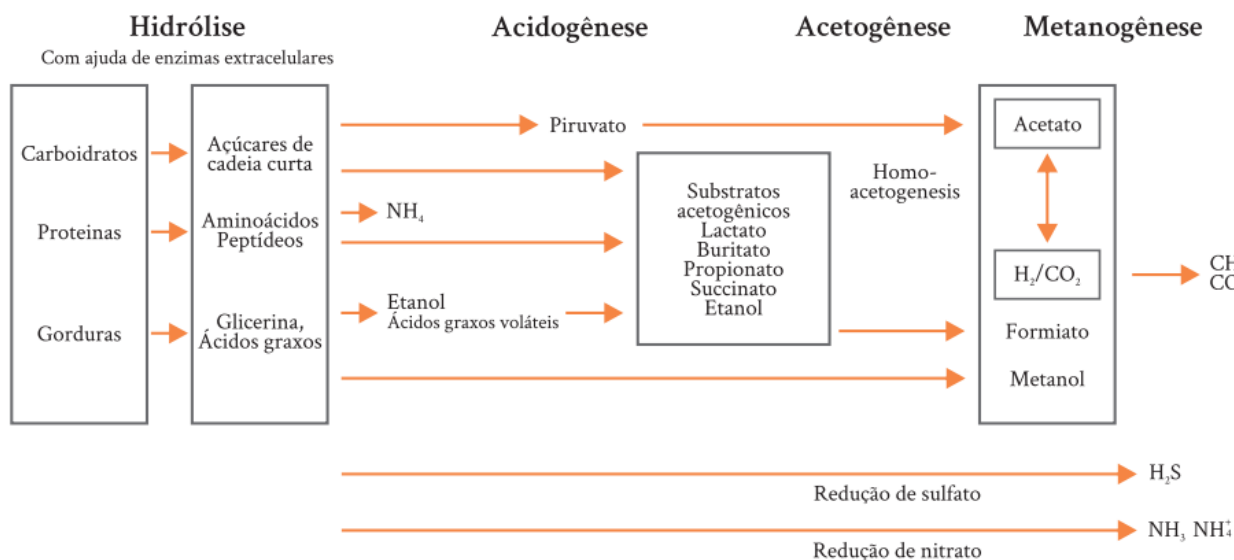
SIMŇES (2017), em seu estudo sobre o processamento de glicerol bruto em reatores anaeróbios de leito fluidizado (RALFs), obteve resultados que reforçam a digestão anaeróbia como via vantajosa. A operação de dois RALFs – um acidogênico, visando a produção de H_2 e metabólitos de valor agregado, e outro metanogênico, para a produção de CH_4 – ambos alimentados com glicerol bruto e meio nutricional, alcançou os seguintes resultados: no RALF acidogênico, obteve-se como valores máximos de conteúdo de hidrogênio no biogás, produtividade volumétrica de hidrogênio e rendimento de hidrogênio os valores de 69,2 %, $1,90\text{ L.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$ e $0,28\text{ molH}_2.\text{mol}^{-1}\text{glicerol}_{\text{consumido}}$ respectivamente, com o 1,3-propanodiol se destacando entre os metabólitos produzidos; já no RALF metanogênico, observou-se 83% como máximo conteúdo de metano no biogás, $2,26\text{ L.d}^{-1}.\text{L}^{-1}$ como maior produtividade volumétrica de metano e rendimento máximo de $0,77\text{ molCH}_4.\text{mol}^{-1}\text{glicerol}_{\text{consumido}}$ (ou $0,19\text{ m}^3\text{CH}_4.\text{kg}^{-1}\text{DQO}_{\text{aplicada}}$).

1.3. Processo Anaeróbio

O status de anaerobiose pressupõe a ausência ou baixa concentração de oxigênio. Assim, o processo de digestão anaeróbia consiste na decomposição de matéria orgânica como consequência de uma interação metabólica de vários grupos de microrganismos que se desenvolvem na ausência e/ou pouca presença de oxigênio (GONÇALVES, 2013).

Este processo pode ser dividido em quatro fases, apresentadas na Figura 2. São elas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (KUNZ et al., 2022).

Figura 2: Esquema da digestão anaeróbia.



Fonte: KUNZ et al., 2022.

Cada etapa é realizada por um grupo diferente de microrganismos, que podem ser divididos em três grupos de bactérias, com comportamentos fisiológicos distintos (CHERNICHARO, 1997):

- Bactérias Fermentativas: transformam, por hidrólise, polímeros em monômeros, e estes, em acetato, hidrogênio, dióxido de carbono, ácidos orgânicos de cadeia curta, aminoácidos e outros produtos, como glicose.
- Bactérias Acetogênicas: convertem os produtos gerados pelas bactérias fermentativas em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono.
- Bactérias Metanogênicas: utilizam como substrato os produtos finais do segundo grupo. Algumas usam o acetato, transformando-o em metano e dióxido de carbono, enquanto outras produzem metano através da redução do dióxido de carbono.

A eficiência global do processo de digestão anaeróbia – bem como as características do biogás gerado ao final deste processo – está intimamente ligada às condições ambientais e operacionais dos reatores nos quais o processo se dá. Segundo a revisão bibliográfica realizada por GUERI, DE SOUZA & KUCZMAN (2018), cujo

objeto são os parâmetros operacionais do processo de digestão anaeróbia de resíduos alimentares, pode-se dizer que a qualidade do biogás produzido está associada a fatores como composição do substrato, tamanho da partícula, carga orgânica, pH, alcalinidade, umidade, balanceamento de macro e micronutrientes, temperatura, tempo de retenção hidráulica e frequência de agitação. A Tabela 1 traz alguns dos principais parâmetros envolvidos neste processo, segundo esta revisão:

Tabela 1: Principais parâmetros envolvidos no processo de digestão anaeróbia

Parâmetro	Valor ideal	Observações
Temperatura (°C)		
mesofílico	30 – 40	O limite superior da mesófila é a temperatura ideal para uma ótima produção de biogás
termofílico	40 – 70	
pH	6,3 – 7,9	Fora desses níveis os microrganismos metanogênicos não se desenvolvem
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	1000 a 5000	Neutraliza as variações de acidez do resíduo
Acidez Volátil (mg CH ₃ COOH/L)	500 a 2000	Concentrações mais altas inibirão o acetato e a produção de biogás
Acidez/Alcalinidade (AV/AT)	0,1 a 0,5	Representa estabilidade para processos anaeróbios, valores superiores representam acúmulo de ácidos nos reatores
C/N	20 a 30	Relação mais elevadas levam ao consumo de N pelas metanogênicas, reduzindo a produção de metano
Carga orgânica (kgSV.m ³ .r ⁻¹ .d ⁻¹)		
mesofílico	0,4 a 6,4	Os microrganismos se inibem se a carga orgânica for muito elevada
termofílico	1,0 a 7,5	
TRH (dias)	9 a 95	Varia em função do substrato, temperatura e o tipo do sistema de digestão

Fonte: adaptado de GUERI, DE SOUZA & KUCZMAN, 2018.

As vantagens da digestão anaeróbia abarcam sua capacidade de acomodar uma gama muito maior de substratos – mesmo aqueles com altos teores de umidade e impurezas – quando comparado com muitas outras tecnologias de bioenergia, e sua relativa versatilidade, já que o processo pode ser conduzido tanto em digestores de grande quanto de pequena escala, e em todas as localizações geográficas (XU et al., 2018).

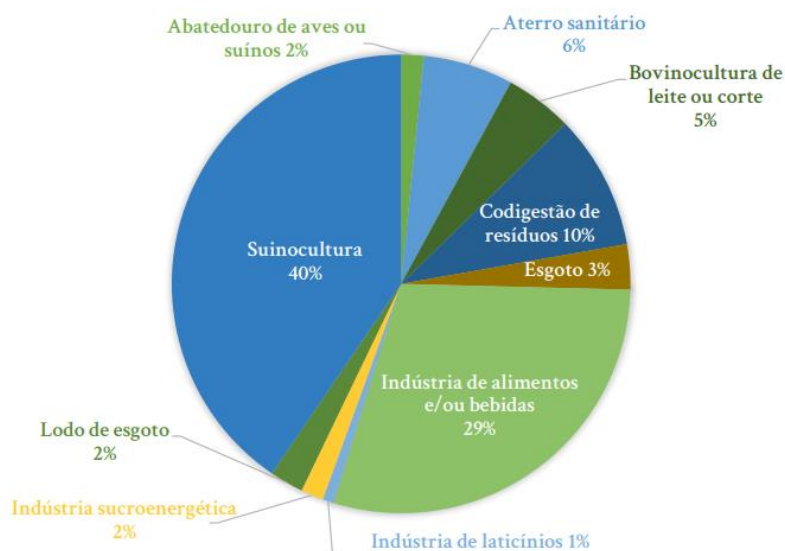
O estudo de GUERI, DE SOUZA & KUCZMAN (2018) aponta, ainda, para as vantagens da co-digestão, tendo concluído que, “dentre os parâmetros pertinentes à digestão anaeróbia de resíduos alimentares, o teor de nutrientes é o mais significativo, o

qual pode ser corrigido com a adição de cosubstratos para que o processo ocorra de maneira mais estável”.

1.3.1. Co-digestão

Ainda no âmbito da digestão – no caso deste trabalho, anaeróbia – tem-se como uma opção a interessante co-digestão, tanto em termos do próprio processo de degradação anaeróbia (com aumento da produção de metano no processo) como também em termos econômicos (ao viabilizar o tratamento via sistema de digestão anaeróbia para resíduos orgânicos que, individualmente, não possuem quantidade suficiente para tal). A co-digestão nada mais é do que um processo de degradação simultânea de dois ou mais substratos – ou seja, duas ou mais substâncias a serem digeridas (ALVES, 2015 apud BRAUN & WELLINGER, 2002 e MISI & FORSTER, 2001). Como mostra a Figura 3 a co-digestão de resíduos já representa 10% dos substratos utilizados na biodigestão anaeróbia visando a produção de biogás:

Figura 3: Distribuição e variedade de substratos utilizados na biodigestão anaeróbia



Fonte: KUNZ et al., 2022.

Sobre o uso de resíduos alimentares para a co-digestão com outros substratos, estudos têm mostrado resultados bastante interessantes. GAO et al. (2021) fizeram uso junto à água negra, proveniente de vasos sanitários, enquanto THOMPSON et al. (2021)

utilizaram-se de algas *Sargassum* pelágicas caribenhas. Já se observa também resultados promissores na co-digestão deste tipo de resíduo com glicerol bruto – como aumento na produtividade de hidrogênio, redução do tempo de aclimação dos microrganismos presentes no inóculo e melhoria na geração de ácidos graxos voláteis (SILVA et al., 2017).

Apesar de ser um substrato interessante para digestão anaeróbia – devido ao potencial de fornecer carbono e energia aos microrganismos digestores – o glicerol bruto não possui um teor interessante de nitrogênio, além de apresentar uma alta carga de matéria orgânica. Essas características podem desfavorecer a digestão anaeróbia, dificultar a difusão, ocasionar o acúmulo de inibidores e diminuir o acesso dos microrganismos aos substratos. Com a co-digestão, utilizando resíduos orgânicos como co-substrato, é possível reduzir a sobrecarga orgânica observada na monodigestão do glicerol, juntamente com o alcance de concentrações equilibradas de nutrientes e de alcalinidade suficiente (RODRIGUES, 2021).

Os resultados obtidos por RODRIGUES (2021) em seu trabalho acerca da co-digestão anaeróbia do glicerol bruto com vinhaça citrícola reforçam as vantagens da utilização de co-substratos neste processo. Dentre os resultados obtidos, destaca-se o observado no segundo estágio (metanogênese) dos reatores anaeróbios em batelada em escala de laboratório para biosistemas integrados: as gerações elevadas de CH_4 (229,08; 318,65; 275,87; 355,45 e 287,67 mmol $\text{CH}_4 \text{ L}^{-1}$ para ensaios com ambos os substratos) em comparação com a geração reduzida dos controles (40,58; 35,89; 33,71 e 36,97 mmol $\text{CH}_4 \text{ L}^{-1}$ para ensaios com glicerol bruto como única fonte de carbono), reforçam o benefício da co-digestão.

1.4. Reatores Biológicos / Batelada

Existem três tipos principais de reatores ideais, sendo eles frequentemente utilizados para estudar e dimensionar, por aproximação, os reatores reais. São eles: reatores batelada, de escoamento pistonado (PFR) e de escoamento com mistura perfeita (CSTR). O reator batelada caracteriza-se pela sua operação descontínua, sendo um tanque que contém os reagentes (previamente inseridos, apenas no início da operação) enquanto eles reagem pelo tempo determinado em que são retidos neste recipiente (LEVENSPIEL, 2017).

Em virtude da elevada fração de orgânicos presente nos resíduos em questão, tratamentos – e, conseqüentemente, reatores – biológicos são extremamente aconselháveis. A decomposição anaeróbia da matéria orgânica, feita de forma controlada, possui diversas vantagens, tanto econômicas quanto ambientais. Este tipo de tratamento apresenta potencial de redução de volume, estabilização, recuperação de energia e obtenção de produtos químicos de alto interesse, como biogás, hidrogênio, ácidos graxos voláteis e álcoois (FERREIRA, 2015 & GONG et al., 2021).

Em seu estudo sobre a tratabilidade dos lixiviados do aterro sanitário de São Carlos/SP fazendo uso de reatores biológicos operados em bateladas sequenciais, CONTRERA (2008) obteve resultados interessantes para o reator anaeróbio (ASBBR) com biomassa imobilizada em espuma de poliuretano, observando, após a fase de adaptação do reator, eficiências superiores a 70% em termos de remoção de DQO (utilizando-se lixiviado sem diluição), com DQO afluente da ordem de 11.000 mg.L⁻¹, relação Ácidos Voláteis Totais / Demanda Química de Oxigênio aproximadamente igual a 0,6 e tempo de reação igual a 7 dias.

Segundo KUNZ et al. (2022), o ponto central de um sistema de tratamento anaeróbio é o modelo do biodigestor utilizado. No presente trabalho, utilizou-se um reator biológico anaeróbio com impelidor operado em bateladas sequenciais. Vale destacar que a presença do impelidor melhora o contato entre a matéria orgânica e os microrganismos, ao manter o lodo em suspensão.

1.5. Análises Físico-Químicas

1.5.1. pH, Alcalinidade e Ácidos Voláteis

Conhecer e controlar o pH do meio é de grande importância, já que cada grupo de microrganismo tem um valor diferente de pH ótimo. Junto a isso, os ácidos voláteis produzidos durante a biodigestão tendem a reduzir o pH do meio reacional. O destaque deste parâmetro está no fato de a maioria dos problemas na digestão anaeróbia poder ser atribuída ao acúmulo de ácidos voláteis e, conseqüentemente, a queda do pH. A alcalinidade, por fim, pode ser entendida como uma medida da capacidade de tamponamento de um sistema. Em meios anaeróbios, como é o caso, costuma ser

atribuída ao equilíbrio entre a dissolução do CO₂ e a formação de ácido carbônico (KUNZ et al., 2022).

Para medição do pH, bem como realização das análises de alcalinidade (total e parcial) e de ácidos voláteis – segundo metodologia proposta por DILLALO & ALBERTSON (1969) e RIPLEY et al. (1986) respectivamente – toma-se 50 mL como volume de amostra a ser analisado. Com tal volume em mãos, mede-se, fazendo uso de pHmêtro devidamente calibrado, o pH da amostra. Em seguida, esta amostra é titulada, sob agitação magnética, com solução de H₂SO₄ 0,05 M até atingir o pH de 5,75; este volume de titulante deve ser anotado e é nomeado “V1”. Continua-se a titulação até que a amostra apresente pH igual a 4,3; uma vez mais, o volume de titulante é anotado, sendo agora nomeado “V2”. Por fim, com o próprio titulante, abaixa-se o pH até 3,0.

São adicionadas, então, pérolas de vidro, e a amostra é aquecida a 200 °C por 3 minutos após a fervura. Depois de resfriada, corrige-se o pH com NaOH 0,05 M até o valor de 4,0 e titula-se com esta mesma solução até pH 7,0. O volume gasto nesta titulação – de levar o pH de 4,0 a 7,0 – deve ser anotado e é nomeado “V”.

Para os cálculos de alcalinidade parcial (AP), alcalinidade total (AT) e ácidos voláteis (AV), são utilizadas as equações 1, 2 e 3, respectivamente:

$$AP = \frac{V_1 * M * 100000}{V_a} \left[\frac{mg \text{ } CaCO_3}{L} \right] \quad (1)$$

$$AT = \frac{V_2 * M * 100000}{V_a} \left[\frac{mg \text{ } CaCO_3}{L} \right] \quad (2)$$

$$AV = \frac{V * N * 60000}{V_a} \left[\frac{mg \text{ } HAc}{L} \right] \quad (3)$$

Ou, caso AV > 216 mg/L, adotar a equação 4:

$$AV = \frac{V * N * 60000}{V_a} * 1,5 \left[\frac{mg \text{ } HAc}{L} \right] \quad (4)$$

Onde

V_a = volume da amostra

M = molaridade do ácido

N = normalidade da base

1.5.2. DQO

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) permite mensurar, indiretamente, os equivalentes redutores – ou seja, os elementos a serem reduzidos – presentes em uma amostra. Sendo o agente oxidante desta análise o dicromato de potássio, contribuem para a DQO as substâncias, orgânicas ou inorgânicas, passíveis de oxidação pelo $K_2Cr_2O_7$ em meio ácido. Em se tratando de esgotos tipicamente sanitários – como é o caso de uma das fases do presente trabalho – a fração orgânica, costuma ser mais expressiva que a fração inorgânica reduzida, tornando esta análise adequada para quantificar diretamente a matéria orgânica oxidável presente (AQUINO, SILVA & CHERNICHARO, 2006).

Para a execução desta análise – segundo a American Public Health Association (APHA, 2005) – faz-se necessário o preparo de duas soluções: uma de sulfato de prata em ácido sulfúrico concentrado e a outra uma solução aquosa de dicromato de potássio e sulfato de mercúrio acidificada com ácido sulfúrico. A primeira pode ser obtida pela transferência de 10,42 g de Ag_2SO_4 , triturado com bastão de vidro, para 1 L de H_2SO_4 concentrado em frasco âmbar; fecha-se hermeticamente e aguarda-se 48 h de repouso, no escuro, para que haja a dissolução. Já a segunda é preparada da seguinte maneira: primeiramente, seca-se aproximadamente 10 g de dicromato em estufa a $103^\circ C$ por 24h e, em seguida, resfria-se tal quantidade em dessecador; pesa-se 6,24 g deste $K_2Cr_2O_7$ seco, bem como 16,65 g de $HgSO_4$. Em um erlenmeyer de 250 mL, adiciona-se aproximadamente 100 mL de água e posteriormente, sob banho de gelo e com muito cuidado, 83,5 mL de H_2SO_4 P. A. concentrado. Em seguida, é acrescentado ao erlenmeyer – sob agitação magnética – o dicromato previamente pesado. De igual forma, adiciona-se o sulfato de prata pesado anteriormente. Por fim, transfere-se o conteúdo do erlenmeyer para um balão volumétrico de 500 mL, agita-se até dissolver completamente os sais e, quando a solução estiver completamente fria, completa-se o volume do balão – até os 500 mL – com água destilada. Esta solução deve ser armazenada no escuro, em frasco âmbar ou em frasco envolto por papel alumínio.

Adiciona-se então, em tubos de borossilicato com tampas rosqueáveis, 1,25 mL de amostra concentrada ou diluída, a depender da necessidade (já que a diluição da amostra se faz necessária quando espera-se uma DQO superior a 800 mg/L), ou de água destilada (no caso do branco). São acrescentados, em seguida, 0,75 mL da solução de dicromato de potássio e, vagarosamente, 1,75 mL da solução de sulfato de prata em ácido sulfúrico concentrado. Fecha-se os tubos hermeticamente e agita-se, por inversão. Os

tubos são então levados ao digestor – previamente aquecido à 150°C – por 120 minutos. Após o resfriamento, realiza-se a leitura das soluções de cada tubo em espectrofotômetro com comprimento de onda fixado em 620 nm.

Para se obter os valores de DQO, faz-se necessário a construção de uma curva de calibração, já que a DQO de 1,00 mg do padrão primário biftalato de potássio (KHP) é conhecida, sendo igual a 1,176 mg. Dessa forma, seca-se, em placa de Petri semiaberta, aproximadamente 100 mg de KHP em estufa a 120°C até massa constante – ou seja, cerca de 24h – e aguarda-se o resfriamento em dessecador. Prepara-se então a solução mãe do padrão primário, dissolvendo cerca de 0,085 g de biftalato em água destilada e transferindo quantitativamente, em seguida, para um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água destilada. Vale ressaltar a importância de anotar o valor exato da massa de KHP que foi dissolvida, para posterior cálculo da DQO real. Com a solução mãe, preparam-se as amostras de padrão primário a serem utilizadas para o levantamento da curva de calibração, com concentrações aproximadas que variam de 50 a 800 mgDQO/L.

Com as soluções de biftalato em diferentes concentrações preparadas, segue-se o mesmo procedimento descrito anteriormente, sendo estas as soluções a reagirem com as soluções de dicromato e de sulfato de prata. Com os valores de absorbância obtidos, constrói-se, por fim, a curva de absorbância das soluções do padrão versus os seus respectivos valores de DQO em mg/L.

1.5.3. Carboidratos

Os carboidratos – chamados também de açúcares ou glicídios – são compostos extremamente abundantes na natureza, amplamente conhecidos por suas funções estruturais e energética, e, não por acaso, muito presentes na alimentação humana (POMIN & MOURÃO, 2006).

O método utilizado no presente trabalho para a quantificação destes compostos, proposto por DUBOIS (1956), é apropriado para amostras incolores e para a leitura de até 200 mg açúcar/L (devendo-se, para níveis superiores a este, diluir a amostra), e necessita, para a sua execução de ácido sulfúrico P. A. e uma solução de fenol 5%, preparada pela dissolução de 50 g de fenol em 1 L de água destilada e que deve ser armazenada em geladeira e em frasco escuro.

A análise de cada amostra, previamente coletada, filtrada, pipetada, diluída (se necessário) e homogeneizada, é feita em triplicata. Coloca-se 0,5 ml de amostra em tubo de ensaio com rosca, adiciona-se 0,5 ml de solução de fenol (5%) e 2,5 mL de H_2SO_4 (P.A.). Após misturar levemente, aguarda-se reação por 10 minutos e, em seguida, os frascos são submersos em banho maria (25°C) por 15 minutos. Por fim, realiza-se a leitura em espectrofotômetro a 490 nm. Para o branco, necessário à leitura no espectrofotômetro, o volume de amostra é substituído por água destilada.

A fim de viabilizar a quantificação de açúcares nas amostras, é construída uma curva de calibração. São feitas soluções de glicose de 10, 20, 50, 70, 100, 150, 180 e 200 mg açúcar/L, a serem submetidas ao procedimento descrito acima. Com as informações de absorbância, obtidas a partir das leituras em espectrofotômetro, é possível gerar a curva de absorbância por concentração.

1.5.4. Glicerol

A análise, com metodologia proposta por BONDIOLI e BELLA (2005), visa quantificar esta substância no afluente e efluente dos ciclos em que foi adicionada, a fim de observar sua remoção. Para tal, são necessários os seguintes reagentes: ácido acético; acetato de amônio; acetilacetona; periodato de sódio; etanol 95%; água destilada e glicerina para análise (para a curva de calibração). São preparadas, então, duas soluções estoque, estáveis ao longo do tempo e que, misturadas em volumes iguais, resultam em uma solução tampão de pH 5: a solução estoque de ácido acético 1,6 mol/L – preparada com 9,6 g de ácido acético/100mL – e a solução estoque de acetato de amônio 4,0 mol/L – preparada com 30,8 g de acetato de amônio/100mL. São necessárias também soluções menos estáveis, e que devem, portanto, ser preparadas no mesmo dia em que serão utilizadas. São elas: a solução de acetilacetona 0,2 mol/L (que consiste em 200 μL (195 mg) de acetilacetona, 5 mL da solução estoque de ácido acético e 5 mL da solução estoque de acetato de amônio) e a solução de periodato de sódio 10 mmol/L (composta por 21 mg de meta periodato de sódio, 5 mL da solução estoque de ácido acético, acrescidos de, após a completa dissolução do periodato 5 mL da solução estoque de acetato de amônio). Utiliza-se ainda um solvente de trabalho (que consiste em água destilada e etanol 95%, misturados em volumes iguais), bem soluções de estabilidade intermediária – estáveis por algumas semanas – sendo elas a solução estoque do glicerol de referência (que contém aproximadamente 3 mg de glicerol/mL, preparada com 150 mg de glicerol e solvente de

trabalho até atingir o volume de 50 mL) e a solução de trabalho do glicerol de referência (com aproximadamente 0,03 mg de glicerol/mL, feita com 1 mL da solução estoque do glicerol de referência e solvente de trabalho até completar o volume de 100 mL).

Inicia-se, assim, a construção da curva de calibração para esta análise, adicionando em intervalos de 0,25 mL solução de trabalho de glicerol de referência a 9 tubos de 10 mL cada, tendo o tubo número 1 nenhuma adição dessa solução de trabalho e o tubo 9 apresentando 2,00 mL de tal solução. Adiciona-se solvente de trabalho a cada tubo, até que todos atinjam o volume de 2mL, e 1,2 mL de solução de periodato de sódio. Após agitar os tubos por 30 segundos, são adicionados 1,2 mL de solução de acetilacetona. Os tubos são então levados a um banho termostato a 70°C por 1 minuto, agitando manualmente. Ao final deste período, os tubos devem ser imediatamente resfriados pela imersão em um recipiente água de torneira, onde a água deve ser periodicamente trocada para manter uma temperatura constante próxima de 20-25°C. É feita, por fim, a leitura no espectrofotômetro ($\lambda = 410 \text{ nm}$), e construída a curva de valor correspondente à (mg glicerol/L) por absorbância com os resultados obtidos.

Para as amostras, o procedimento se dá pela adição, em um tubo de 10 mL, de 0,5 mL da amostra, 1,5 mL de solvente de trabalho e 1,2 mL de solução de periodato de sódio. Agita-se o tubo por 30 segundos e, em seguida, 1,2 mL de solução de acetilacetona. O branco – necessário para uma leitura correta no espectrofotômetro – é preparado de maneira similar: como, neste caso, não há amostra a ser adicionada, utiliza-se 2 mL de solvente de trabalho junto aos demais reagentes. Assim como no procedimento para a curva de calibração, os tubos devem ser submetidos a um banho termostato a 70°C por 1 minuto, sob agitação manual e, em seguida, resfriados pela imersão em um recipiente água de torneira, à temperatura constante de aproximadamente 20-25°C. Com a leitura no espectrofotômetro ($\lambda = 410 \text{ nm}$), obtém-se o valor de absorbância para cada amostra, que, com a curva de calibração, pode ser convertido em valor correspondente à mg de glicerol por L.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação de glicerol bruto em co-digestão com resíduos alimentares em reator biológico anaeróbio operado em bateladas sequenciais.

Os objetivos específicos desse trabalho foram:

- ✓ Operar reator biológico em batelada alimentado com substrato sintético simulando esgoto sanitário;
- ✓ Monitorar a atividade da microbiota a partir da quantificação de matéria orgânica, de carboidratos e de glicerol removidos sob diferentes condições operacionais;
- ✓ Avaliar a degradação da matéria orgânica pelo processo biológico anaeróbio
- ✓ Avaliar a eficiência do reator na remoção de glicerol.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Inóculo

O inóculo empregado no reator utilizado foi um lodo granular anaeróbio, proveniente de reator em escala de bancada empregado em pesquisa previamente realizada sobre co-digestão entre glicerol e vinhaça citrícola (RODRIGUES, 2021).

3.1.1. Análise de sólidos

Este lodo foi submetido a análises de sólidos – em duplicata – no início da operação do reator e ao seu final, a fim de quantificar os sólidos totais, fixos e voláteis nestes dois momentos. As análises foram feitas seguindo a metodologia proposta pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP, 1999). Vale destacar que os valores de Sólidos Totais (ST), Sólidos Fixos (SF) e Sólidos Voláteis (SV) são obtidos a partir das equações 5, 6 e 7. respectivamente:

$$ST = \frac{P2-P1}{V0} \left[\frac{mg}{mL} \right] \quad (5)$$

$$SF = \frac{P3-P1}{V0} \left[\frac{mg}{mL} \right] \quad (6)$$

$$SV = ST - SF \left[\frac{mg}{mL} \right] \quad (7)$$

Onde P1 é o peso do cadinho vazio, P2 é o peso do cadinho + lodo após a estufa, P3 é o do cadinho + lodo após a mufla e, por fim, V0 é o volume da amostra de lodo.

3.2. Substratos

3.2.1. Substrato sintético

O substrato sintético simulando esgoto sanitário, utilizado na primeira fase de operação do reator, foi composto por 1,750 g de extrato de leveduras, 0,280 g de sacarose, 1,4 g de bicarbonato de sódio e 5 mL/L de uma solução de sais (50 g/L NaCl, 1,4 g/L $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e 0,9 g/L $CaCl_2 \cdot 2H_2O$), diluídos em água.

3.2.2. Resíduo alimentar

O resíduo alimentar processado, utilizado de forma diluída em quatro das cinco fases de operação do reator, foi proveniente de pesquisa prévia sobre co-digestão. Estes resíduos foram coletados em restaurantes no município de Araraquara - SP, e continham, dentre tantos alimentos, carnes, grãos, legumes, frutas, verduras, massas, pães e afins. Foram feitas a classificação e separação dos resíduos coletados, agrupando em três classes diferentes: verduras, legumes e frutas (57,4 %), grãos e carboidratos (16,3 %), e proteínas (26,3 %). Após a classificação os resíduos foram triturados, homogeneizados, e armazenados em freezer (BRAGA,2022).

3.2.3. Glicerol bruto

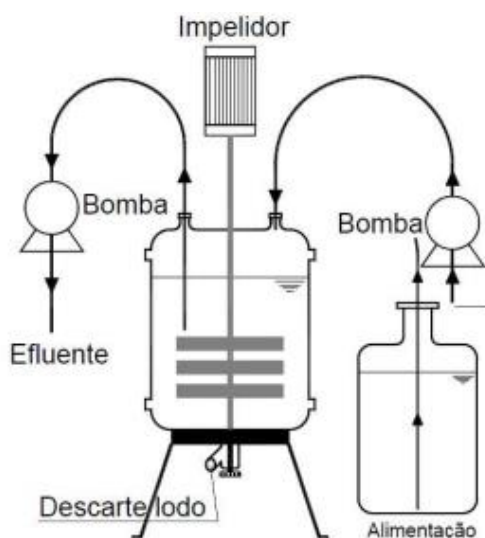
O glicerol bruto, empregado nas fases IV e V deste estudo, foi cedido pela Usina Piloto de Produção de Biodiesel instalada no Instituto de Biotecnologia da Universidade de Araraquara (UNIARA), na cidade de Araraquara, localizada no interior do estado de São Paulo – Brasil. Nesta usina, o biodiesel produzido tem óleo de fritura como matéria-prima, sendo este coletado pela Cooperativa ACACIA (Associação dos Catadores da cidade de Araraquara) em residências, escolas públicas e estabelecimentos comerciais da cidade. O glicerol bruto utilizado apresenta pH 10,00; teor de glicerol livre de 10,41 %; 15,84 % de metanol; 23,38 % de sabão; 22,75 % de umidade e materiais voláteis; 3,04 %

de cinzas; 5,84 % de água, e 34,57 % de MONG (Matéria Orgânica Não Glicerol) (RODRIGUES, 2021).

3.3. Reator

Foi utilizado, no presente trabalho, um reator cujo volume útil é de 5 litros, construído em vidro borossilicato e montado conforme o esquema apresentado na Figura 4. Deste volume útil, 2 L correspondem ao inóculo utilizado, enquanto os 3 L restantes correspondem ao volume da alimentação de cada ciclo operacional. Adotou-se uma operação em bateladas sequenciais, totalizando a análise de 31 ciclos. Os primeiros 18 ciclos tiveram duração de 48 h; do 19º ciclo em diante, passaram a ser de 72 h.

Figura 4: Esquema do reator operado.



Fonte: Duarte et al., 2015.

Para a alimentação do reator, utilizou-se, primeiramente o substrato sintético, simulando esgoto sanitário. Posteriormente, após a adaptação da biomassa, adotou-se uma alimentação com resíduo alimentar processado e diluído (BRAGA, 2022). Neste cenário, foi utilizado primeiramente 250 mL do resíduo em 3L de água e feita a correção do pH para 7,0 com NaOH. Em seguida, optou-se pela redução para 25 mL do resíduo alimentar no meio líquido. Por fim, após a alimentação feita exclusivamente com resíduo alimentar, foi adicionado o glicerol bruto ao meio, inicialmente 1% (ou seja, 30 mL) e

posteriormente 0,5% (15 mL). A Tabela 2 discrimina a quantidade de ciclos operados em cada um dos regimes de alimentação:

Tabela 2: Regimes de alimentação e suas respectivas durações.

Fase	Alimentação	Ciclos
I	Substrato sintético	1 a 12
II	Resíduo alimentar – 250 mL	13 a 15
III	Resíduo alimentar – 25 mL	16 a 23
IV	Resíduo alimentar (25 mL) + Glicerol bruto (1%)	24 a 27
V	Resíduo alimentar (25 mL) + Glicerol bruto (0,5%)	28 a 31

Fonte: A autora, 2022.

3.4. Análises Físico-Químicas

3.4.1. pH, Alcalinidade e Ácidos Voláteis

Foram realizadas medições de pH, fazendo uso de pHmêtro, bem como análises de ácidos voláteis totais e de alcalinidade, pelo método titulométrico proposto por RIPLEY et al. (1986) e DILLALO & ALBERTSON (1969) respectivamente.

3.4.2. DQO

As amostras de afluente e efluente de cada ciclo foram submetidas a este método colorimétrico – mais especificamente, espectrofotométrico – em duplicatas, segundo a metodologia proposta por APHA (2005).

3.4.3. Carboidratos

A fim de quantificar essas macromoléculas nos afluentes e efluentes dos ciclos envolvendo o uso de resíduos alimentares, foram feitas análises espectrofotométricas – em triplicata – segundo a metodologia proposta por DUBOIS (1956).

3.4.4. Glicerol

Para as análises de glicerol foi utilizado o método espectrofotométrico proposto por BONDOLI e BELLA (2005), em duplicata.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise de Sólidos

Os resultados das análises de sólidos, realizadas ao início e ao final do período de operações do reator, estão apresentados a seguir, nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3: Pesos (P1, P2 e P3) e Volume (V0) das amostras para análise – inicial e final – de sólidos voláteis

	Análise inicial		Análise final	
	Cadinho I	Cadinho II	Cadinho I	Cadinho II
P1 (g)	90,7786	96,4669	96,4625	110,5437
P2 (g)	91,1839	96,7868	97,6405	111,9688
P3 (g)	90,8627	96,5373	96,5635	110,6684
V0 (mL)	50	50	50	50

Fonte: A autora, 2022

Tabela 4: Resultados de Sólidos Totais (ST), Sólidos Fixos (SF) e Sólidos Voláteis (SV) das amostras para análise – inicial e final – de sólidos voláteis

	Análise inicial	Análise final
	Média	Média
ST (mg/mL)	7,252	26,031
SF (mg/mL)	1,545	2,257
SV (mg/mL)	5,707	23,774

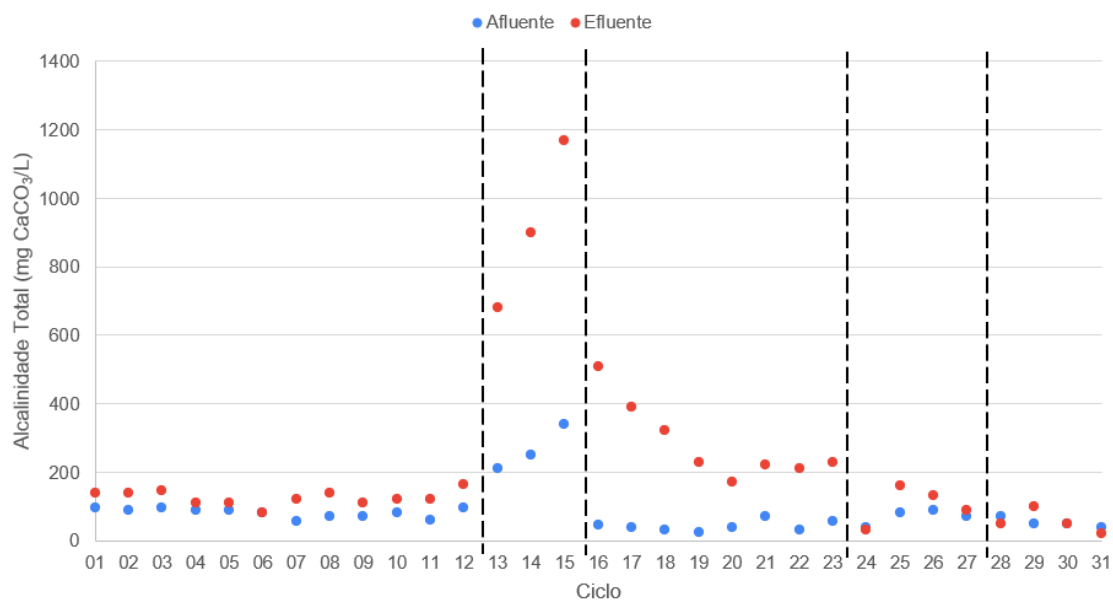
Fonte: A autora, 2022

Comparando os valores médios apresentados na Tabela 4 é possível notar aumento na concentração de sólidos, principalmente sólidos voláteis, o que indica um aumento na quantidade de microrganismos presentes no reator durante todas as fases de operação.

4.2. pH, Alcalinidade e Ácidos Voláteis

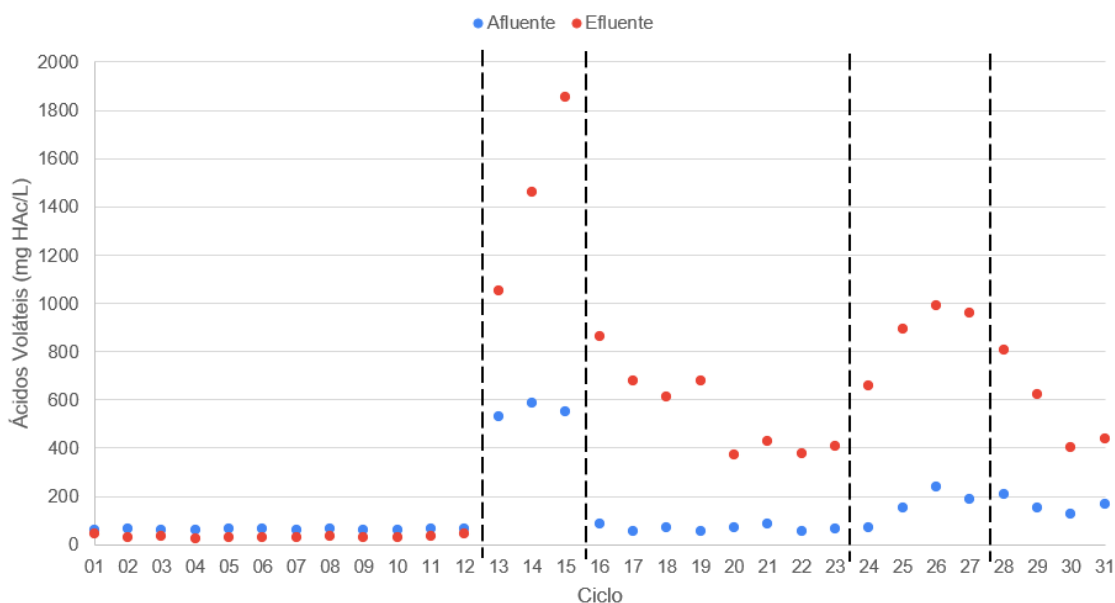
A seguir, estão apresentados os resultados de alcalinidade total e ácidos voláteis para entrada e saída de cada ciclo, nos gráficos das Figuras 5 e 6. Vale ressaltar que as linhas tracejadas indicam as mudanças das fases de operação do reator (Tabela 2).

Figura 5: Valores de Alcalinidade Total (mg CaCO₃/L) afluente e efluente



Fonte: A autora, 2022.

Figura 6: Valores de Ácidos Voláteis (mg HAc/L) afluente e efluente

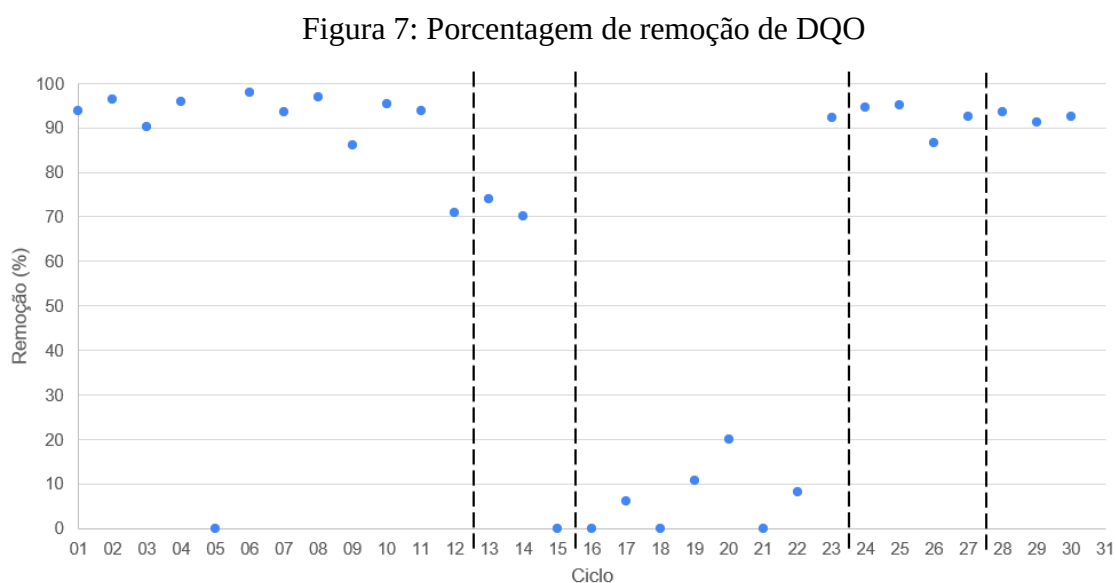


Fonte: A autora, 2022.

É possível observar que o reator ficou mais ácido após o início da operação com resíduo alimentar, principalmente em seu afluente. Quanto à alcalinidade, o reator apresentou uma melhor estabilização entre afluente e efluente após o início da co-digestão com glicerol (fase IV).

4.3. DQO

A Figura 7 apresenta os resultados para a análise de Demanda Química de Oxigênio.



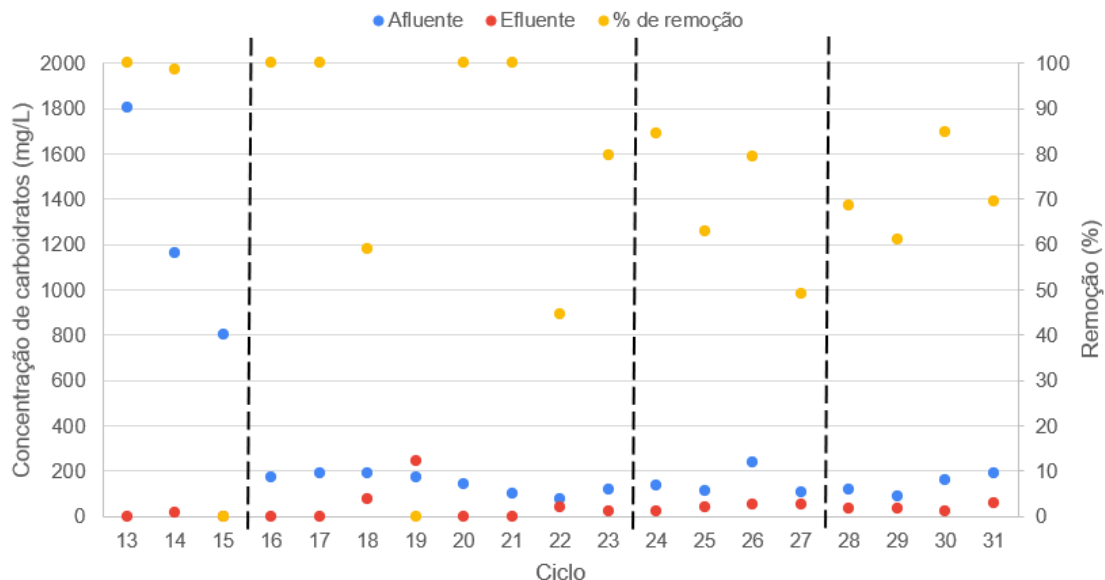
Fonte: A autora, 2022.

O resíduo alimentar possui DQO elevada e a co-digestão com glicerol aumentou ainda mais o valor da DQO afluente do processo (dados apresentados no APÊNDICE A – Tabela A.3). Entretanto, pode-se observar que a co-digestão foi favorável à remoção da matéria orgânica de um modo geral, que teve sua porcentagem de remoção diminuída no período de operação somente com resíduo alimentar (fases II e III) e voltou a apresentar valores mais elevados nas etapas de co-digestão (fases IV e V).

4.4. Carboidratos

Os resultados referentes à análise de carboidratos estão apresentados na Figura 8:

Figura 8: Valores de carboidratos (mg/L) afluyente e efluente



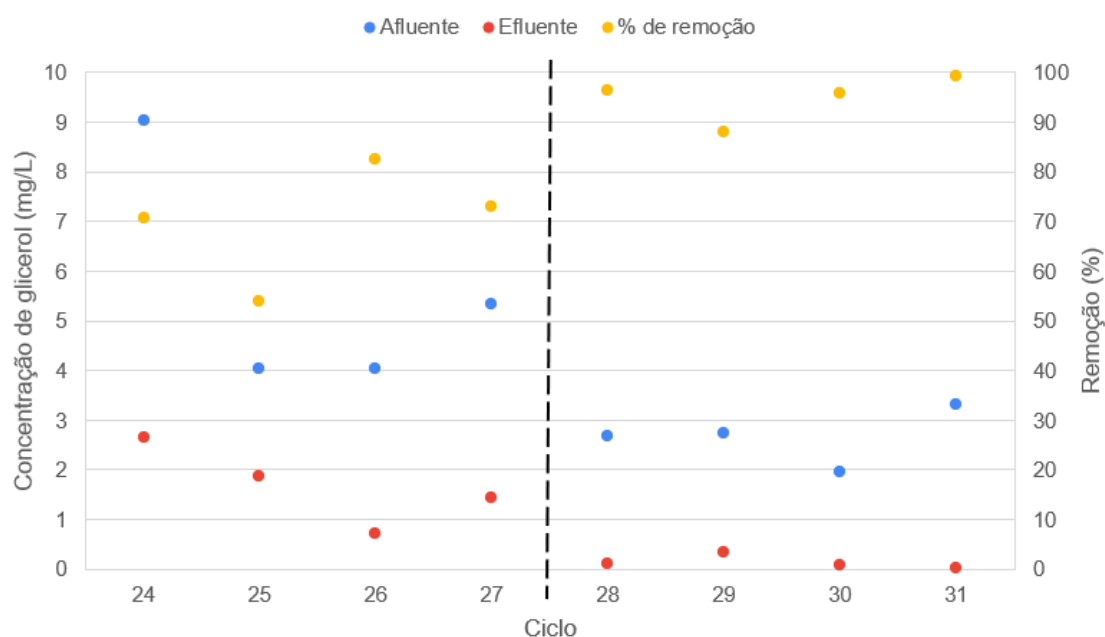
Fonte: A autora, 2022.

As análises de carboidratos nas amostras de afluyente e efluente do reator a cada ciclo, a partir da alimentação com resíduo alimentar (fases II, III, IV e V), mostram que houve consumo/remoção desse componente durante todas as etapas analisadas. Nota-se que a presença de glicerol afetou a eficiência de remoção de carboidratos, que apresentaram valores de porcentagem de remoção entre 50 e 85% aproximadamente enquanto na ausência de glicerol, alguns ciclos apresentaram 100% de eficiência de remoção.

4.5. Glicerol

A seguir encontram-se os resultados para a análise de glicerol.

Figura 9: Valores de glicerol (mg/L) afluente e efluente



Fonte: A autora, 2022.

Assim como os carboidratos, o reator também se mostrou apto a remover o glicerol presente no meio para ambas as concentrações de glicerol estudadas. Observa-se, entretanto, que a porcentagem de remoção foi relativamente baixa na fase IV (com níveis entre 50% e 85%, aproximadamente). Temendo a sobrecarga dos microrganismos e que o reator viesse à falência, adotou-se, na fase V, uma menor quantidade de glicerol na alimentação. Assim, na fase V, com menor quantidade de glicerol em relação à fase IV, os valores de porcentagem de remoção ficaram acima de 80% com o último ciclo próximo a 100%, indicando a capacidade dos microrganismos de degradarem esse resíduo quando em co-digestão com resíduo alimentar.

5. CONCLUSÃO

Tendo em vista os resultados apresentados, pode-se concluir que a co-digestão anaeróbia entre glicerol bruto e resíduos alimentares é um método adequado para tratamento destes resíduos, com destaque para os cenários com concentrações mais brandas tanto de resíduo alimentar quanto de glicerol, uma vez que na etapa V foram encontrados valores superiores a 90% para remoção de DQO, entre 60 e 85%,

aproximadamente, para remoção de carboidratos e próximos a 100% para remoção de glicerol. Vale ressaltar a importância de verificar e ajustar as quantidades dos substratos adicionadas ao sistema – principalmente a de resíduo alimentar – a fim de evitar a sobrecarga do reator, especialmente em termos de Demanda Química de Oxigênio.

6. REFERÊNCIAS

ADAMES, L. V. **Co-digestão de glicerol bruto e esgoto sanitário visando produção de biogás em reatores anaeróbios horizontais de leito fixo**. 2022. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2022.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Biodiesel**. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel#:~:text=O%20biodiesel%20%C3%A9%20um%20combust%C3%ADvel,o%20%C3%A9ster%20e%20a%20glicerina>.

ALVES, J. F. M. **Valorização de resíduos por co-digestão anaeróbia**. Instituto Politécnico de Viana do Castelo – Escola Superior de Gestão, 2015.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21st ed. Washington, DC: APHA: AWWA: WEF, 2005.

AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO, C. A. L. **Considerações práticas sobre o teste de Demanda Química de Oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 11 n. 4, p. 295-304, 2006.

BONDIOLI, P.; BELLA, D. L. **An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol biodiesel**. European Journal of Lipid Science and Technology, v. 107 n. 3, p. 153-157, 2005.

BRAGA, A. I. **Avaliação da produção de biogás em reatores anaeróbios alimentados com resíduos alimentares e glicerol bruto**. Red de Biodigestores para Latinoamérica y el Caribe - RedBioLAC, ed. 6, n. 1, pg 28 – 33, 2022.

CHERNICHARO, C. A. C. **Reatores Anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG. 246 ´. 1997.

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Norma Técnica Interna SABESP NTS 013. Sólidos, Método de Ensaio**. 1999. Disponível em: <https://www3.sabesp.com.br/normastecnicas/nts/nts013.pdf>

CONTRERA, R. N. **Tratamento de lixiviados de aterros sanitários em sistema de reatores anaeróbio e aeróbio operados em batelada sequencial**. 2008. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

DILLALO, R.; ALBERYSON, O. E. **Volatile acids by direct trititation**. Journal WPFC, v. 33, p.356-365, 1969.

DUARTE, I.C.S, OLIVEIRA, L.L., OKADA, D.Y., PRADO, P.F., VARESCHE, M.B.A. **Evaluation of the Microbial Diversity in Sequencing Batch Reactor Treating Linear Alkylbenzene Sulfonate under Denitrifying and Mesophilic Conditions Using Swine Sludge as Inoculum**. Brazilian Archives of Biology and Technology, 2015.

DUBOIS, M. et al. **Colorimetric method for determination of sugars and related substances**. Analytical Chemistry, v. 28, p. 350–356, 1956.

FERREIRA, B. O. **Avaliação de um sistema de metanização de resíduos alimentares com vistas ao aproveitamento energético do biogás**. 2015. Tese (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

GAO, M.; GUO, B.; LI, L.; LIU, Y. **Role of syntrophic acetate oxidation and hydrogenotrophic methanogenesis in co-digestion of blackwater with food waste**. Journal of Cleaner Production, v. 283, 2021.

GERIS, R.; DOS SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. **Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica**. Química Nova, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

GUERI, M. V. D.; DE SOUZA, S. N. M.; KUCZMAN, O. **Parâmetros operacionais do processo de digestão anaeróbia de resíduos alimentares: uma revisão**. BIOFIX Scientific Journal, v. 3, n. 1, p. 17-25, 2018.

GUERI, M. V. D.; DE SOUZA, S. N. M.; KUCZMAN, O.; SCHIRMER, W. N.; BURATTO, W. G.; RIBEIRO, C. B.; BESINELLA, G. B. **Digestão anaeróbia de resíduos alimentares utilizando ensaios BMP**. BIOFIX Scientific Journal, v. 3, n. 1, p. 08-16, 2018.

GONÇALVES, I. R. **Estudo da produção de biogás a partir de resíduos alimentares**. 2013. Tese (Mestrado em Sistemas de Energias Renováveis) – Escola Superior de Gestão, Instituto Politécnico de Viana do Castelo, Viana do Castelo, 2013.

GONG, X.; WU, M.; JIANG, Y.; WANG, H. **Effects of different temperatures and pH values on volatile fatty acids production during codigestion of food waste and thermal-hydrolysed sewage sludge and subsequent volatile fatty acids for polyhydroxyalkanoates production**. *Bioresource Technology*, v. 333, 2021.

HUTŇAN M.; KOLESÁROVÁ, N.; BODÍK, I.; CZÖLDEROVÁ M. **Long-term monodigestion of crude glycerol in a UASB reactor**. *Bioresource Technology*, v. 130, p. 88-96, 2013.

KUNZ, A.; PIGOSSO, A.; DO AMARAL, A. C.; WUADEN, C. R.; BARROS, E. C.; ANTES, F. G.; BORTOLI, M.; DA SILVA, M. L. B.; DE PRÁ, M. C.; MEZZARI, M. P.; STEINMETZ, R. L. R.; NICOLOSO, R. S. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Concórdia – SC. Sociedade Brasileira dos Especialistas em Resíduos das Produções Agropecuária e Agroindustrial (SBERA) e Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) Suínos e Aves, 211 p., 2022.

LEITE, N. P. **Digestão anaeróbia de resíduos de alimentos em distintas cargas orgânicas**. 2020. Tese (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. Editora Edgar Blucher Ltda, 3ª edição, 2017.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **CNPE adota período de transição para alterar o percentual da mistura de biodiesel no óleo diesel**. Brasília, 21 nov. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/cnpe-adota-periodo-de-transicao-para-alterar-o-percentual-da-mistura-de-biodiesel-no-oleo-diesel>

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel**. *Química Nova*, v. 32, n°3, 2009.

POMIN, V. H.; MOURÃO, P. A. S. **Carboidratos: de adoçantes a medicamentos**. *Ciência Hoje*, v. 39 n. 233, p. 24 – 31, 2006.

PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O AMBIENTE - PNUMA. **Food Waste Index Report 2021 (Relatório do Índice de Desperdício Alimentar 2021)**. Nairobi, 2021. Disponível em: <https://www.unep.org/resources/report/unep-food-waste-index-report-2021>

RIPLEY, L.E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE L.C. **Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes**. Journal WPFC, v. 58, p. 106-111, 1986.

RODRIGUES, C.V. **Codigestão anaeróbia do glicerol bruto em resíduos orgânicos agroindustriais visando à geração de biogás**. 2021. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2021.

SILVA, F. M. S.; OLIVEIRA, L. B.; MAHLER, C. F.; BASSIN, J. P. **Hydrogen production through anaerobic co-digestion of food waste and crude glycerol at mesophilic conditions**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, ed 36, 2017.

SIMÕES, A. N. **Processamento do glicerol bruto em reatores anaeróbios de leito fluidificado, acidogênico e metanogênico, em temperatura mesofílica**. 2017. Tese (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

THOMPSON, T. M.; YOUNG, B. R.; BAROUTIAN, S. **Enhancing biogas production from caribbean pelagic *Sargassum* utilising hydrothermal pretreatment and anaerobic co-digestion with food waste**. Chemosphere, v. 275, 2021.

VIANA, E.; SCHULZ, H. E.; ALBUQUERQUE, R.; NORONHA, A. B. **Resíduos alimentares do lixo domiciliar: Estudo do uso na alimentação de frangos de corte**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.10, n.1, p.203–211, 2006.

XU, F.; LI, Y.; GE, X.; YANG, L.; LI, Y. **Anaerobic digestion of food waste – Challenges and opportunities**. Bioresource Technology, v. 247, p.1047-1058, 2018.

APÊNDICE A

Tabela A.1: Dados de pH inicial, temperatura inicial, V1, V2 e V

N° do ciclo	Entrada					Saída				
	pH inicial	T inicial (°C)	V1 (mL)	V2 (mL)	V (mL)	pH inicial	T inicial (°C)	V1 (mL)	V2 (mL)	V (mL)
01	7,44	26,8	2,2	0,95	1	6,9	25,6	3,75	1,4	0,7
02	7,47	26,1	2,3	0,9	1,1	6,82	26,7	3,8	1,4	0,5
03	7,37	24,4	2,25	0,95	1	6,75	25,1	3,6	1,45	0,6
04	7,38	24,1	2,1	0,9	1	6,88	25,7	3,7	1,1	0,4
05	7,22	24,7	2,15	0,9	1,1	6,76	27,6	3,95	1,1	0,5
06	7,7	27,9	2,15	0,8	1,1	7,1	23,9	3,9	0,8	0,5
07	7,55	25,3	2,45	0,55	1,03	6,75	24,5	3,6	1,2	0,5
08	7,73	27,8	2,4	0,7	1,1	6,98	27,9	3,5	1,4	0,55
09	7,57	26,8	2,2	0,7	1	6,78	24,8	3,7	1,1	0,45
10	7,72	26,2	2,12	0,8	1	6,75	24,8	3,8	1,2	0,45
11	7,57	23,5	2,45	0,6	1,1	6,73	24,3	3,75	1,2	0,6
12	7,35	23,5	2,1	0,95	1,05	6,57	25,3	3,15	1,65	0,7
13	6,92	23,7	1	2,1	8,8	5,84	23,6	1,1	6,8	17,5
14	7,25	22,3	2,2	2,5	9,8	5,48	22,8	-	9	24,3
15	7,1	22	1,6	3,4	9,2	5,54	25	-	11,7	30,9
16	7,15	26,7	0,7	0,45	1,4	5,23	23,5	-	5,1	14,4
17	7,02	22,7	0,4	0,4	0,95	5,3	22,7	-	3,9	11,3
18	7,24	21,7	1,1	0,3	1,2	5,29	23,2	-	3,2	10,2
19	6,68	23	0,4	0,25	0,9	5,05	19,4	-	2,3	11,3
20	7	17,3	0,4	0,4	1,2	5,06	19,8	-	1,7	6,2
21	6,75	18,3	0,3	0,7	1,4	5,15	22,1	-	2,2	7,1
22	6,58	21,7	0,3	0,3	0,9	5,38	28,9	-	2,1	6,3
23	7,39	21,5	1,05	0,55	1,1	5,37	24	-	2,3	6,8
24	6,32	20,08	0,2	0,4	1,2	4,34	22	-	0,3	11
25	9,42	22	3,2	0,8	2,5	4,53	21,8	-	1,6	14,9
26	9,1	20,4	3,7	0,9	4	4,51	24,6	-	1,3	16,5
27	9,39	22,8	3,4	0,7	3,1	4,49	23,5	-	0,9	16
28	8,6	18	1,8	0,7	3,5	4,36	22,5	-	0,5	13,4
29	8,41	21,6	1,6	0,5	2,5	4,56	25	-	1	10,4
30	7,69	22,5	1,1	0,5	2,1	4,42	25	-	0,5	6,7
31	7,11	21	0,9	0,4	2,8	4,36	22,5	-	0,2	7,3

Fonte: A autora, 2022

Tabela A.2: Resultados de alcalinidade parcial, alcalinidade total e ácidos voláteis

Nº do ciclo	Entrada			Saída		
	AP (mg CaCO3/L)	AT (mg CaCO3/L)	AV (mg HAc/L)	AP (mg CaCO3/L)	AT (mg CaCO3/L)	AV (mg HAc/L)
01	220	95	60	375	140	42
02	230	90	66	380	140	30
03	225	95	60	360	145	36
04	210	90	60	370	110	24
05	215	90	66	395	110	30
06	215	80	66	390	80	30
07	245	55	61,8	360	120	30
08	240	70	66	350	140	33
09	220	70	60	370	110	27
10	212	80	60	380	120	27
11	245	60	66	375	120	36
12	210	95	63	315	165	42
13	100	210	528	110	680	1050
14	220	250	588	-	900	1458
15	160	340	552	-	1170	1854
16	70	45	84	-	510	864
17	40	40	57	-	390	678
18	110	30	72	-	320	612
19	40	25	54	-	230	678
20	40	40	72	-	170	372
21	30	70	84	-	220	426
22	30	30	54	-	210	378
23	105	55	66	-	230	408
24	20	40	72	-	30	660
25	320	80	150	-	160	894
26	370	90	240	-	130	990
27	340	70	186	-	90	960
28	180	70	210	-	50	804
29	160	50	150	-	100	624
30	110	50	126	-	50	402
31	90	40	168	-	20	438

Fonte: A autora, 2022.

Tabela A.3: Valores de DQO e porcentagem de remoção

Nº do ciclo	Entrada		Saída		Porcentagem de Remoção DQO
	DQO	Média DQO	DQO	Média DQO	
01	687,77 684,50	686,13	32,25 38,81	35,53	94,82%
02	389,51 399,34	394,43	25,70 22,42	24,06	93,90%
03	632,05 671,39	651,72	28,98 19,14	24,06	96,31%
04	435,40 527,17	481,28	42,09 51,92	47,00	90,23%
05	700,88 720,55	710,72	28,98 28,98	28,98	95,92%
06	445,23 435,40	440,31	- -	-	-
07	422,29 428,84	425,57	6,03 12,59	9,31	97,81%
08	428,84 854,93	641,89	45,36 38,81	42,09	93,44%
09	655,00 651,72	653,36	25,70 15,87	20,78	96,82%
10	294,46 304,29	299,38	51,92 32,25	42,09	85,94%
11	569,78 559,95	564,86	28,98 22,42	25,70	95,45%
12	687,77 674,66	681,22	48,64 35,53	42,09	93,82%
13	4124,55 3403,48	3764,01	1094,20 1104,03	1099,11	70,80%
14	6122,03 3939,15	5030,59	1326,91 1300,68	1313,80	73,88%
15	3731,24 3534,58	3632,91	1104,03 1058,14	1081,09	70,24%
16	1045,03 1071,25	1058,14	1126,97 1031,92	1079,45	-2,01%
17	1031,92 1130,25	1081,09	1195,80 1244,97	1220,38	-12,89%
18	1264,63 1176,14	1220,38	1117,14 1172,86	1145,00	6,18%
19	727,10 763,16	745,13	1349,85 1320,35	1335,10	-79,18%
20	1458,01 1366,24	1412,12	1218,74 1300,68	1259,71	10,79%
21	1248,24 1199,08	1223,66	1038,48 920,48	979,48	19,95%
22	323,96 333,79	328,88	881,15 884,43	882,79	-168,43%
23	986,04 992,59	989,31	904,10 913,93	909,01	8,12%
24	13362,16	13526,04	1089,49	1055,08	92,20%

	13689,92		1020,66		
25	22604,99 22277,23	22441,11	1240,26 1191,10	1215,68	94,58%
26	26013,69 26210,35	26112,02	1282,87 1240,26	1261,57	95,17%
27	10150,11 9953,45	10051,78	1387,75 1315,65	1351,70	86,55%
28	10614,20 11073,06	10843,63	797,79 807,62	802,70	92,60%
29	8614,86 9499,81	9057,34	620,13 574,24	597,19	93,41%
30	6320,54 6615,53	6468,03	578,19 568,35	573,27	91,14%
31	6746,63 6910,51	6828,57	578,19 437,25	507,72	92,56%

Fonte: A autora, 2022

Tabela A.4: Valores de carboidratos

Nº do ciclo	Carboidratos (mg/L)	
	Entrada	Saída
13	1806,404	-
14	1162,959	15,097
15	800,075	-
16	170,243	-
17	187,659	-
18	188,783	77,360
19	173,989	244,213
20	141,779	-
21	99,082	-
22	75,861	42,030
23	120,431	24,536
24	136,034	21,165
25	113,749	42,288
26	240,757	49,404
27	107,607	54,760
28	116,146	36,483
29	89,330	34,835
30	160,378	24,386
31	190,978	58,206

Fonte: A autora, 2022.

Tabela A.5: Valores de glicerol

Nº do ciclo	Glicerol (mg/L)		% de remoção
	Entrada	Saída	
24	9,037	2,655	0,706
25	4,042	1,862	0,539
26	4,034	0,702	0,826
27	5,322	1,445	0,728
28	2,689	0,097	0,964
29	2,728	0,329	0,879
30	1,952	0,083	0,958
31	3,319	0,024	0,993

Fonte: A autora, 2022.