



Tratamento biológico (anaeróbio e aeróbio) de glicerol bruto proveniente de planta de produção de biodiesel a partir de óleo residual de frituras

Biological treatment of crude glycerol in anaerobic and aerobic systems from a plant producing biodiesel from waste frying oil

Marcos J. Avancini¹, Lucas M. Cordeiro¹, Mateus P. Silva¹, Bruna S. Mello², Brenda Clara G. Rodrigues³, Arnaldo Sarti^{4,*}

¹Aluno de Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Instituto de Química, Araraquara, SP, Brasil

²Doutoranda de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Instituto de Química, Araraquara, SP, Brasil

³Doutoranda de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Instituto de Química, Araraquara, SP, Brasil

⁴Professor dos Programas de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Instituto de Química, Araraquara, SP, Brasil

*Autor para correspondência, E-mail: arnaldo.sarti@unesp.br

Received: 21 June 2024 | Accepted: 17 December 2024 | Published online: 26 December 2024

Resumo: Neste trabalho foi avaliado o potencial do tratamento biológico do glicerol bruto partir da digestão anaeróbia de reator do tipo UASB (13,3 L) seguido de câmara aeróbia (6 L) para o pós-tratamento. O período operacional foi dividido em três fases para a carga orgânica volumétrica (COV) entre 0,52 até 2,02 kgDQO m⁻³ d⁻¹, para o tempo de detenção hidráulica (TDH) de 24h (UASB). Nas fases 1 e 2 avaliou-se o desempenho do reator UASB, nas quais foram obtidos valores médios de eficiência de remoção de matéria orgânica de 64% (fase 1) e 81% (fase 2), para valores de demanda química de oxigênio (DQO) do efluente entre 189±57 mg L⁻¹ (fase 1) e 211±110 mg L⁻¹ (fase 2). Na fase 3, com o pós-tratamento foram obtidos valores de eficiência de remoção de matéria orgânica igual a 79,7% (reator UASB) e 92,6% para o sistema completo (UASB + câmara aeróbia). Nessa fase, os valores médios de DQO efluente foram de 457±108 mg L⁻¹ (sistema anaeróbio) e 155±51 mg L⁻¹ (sistema completo). Em termos de remoção específica de glicerol foram obtidos valores médios de 99,0% (fase 3). Nas fases 2 e 3 foi adicionado bicarbonato de sódio (NaHCO₃) como fonte externa de alcalinidade, sendo usada a concentração de 0,5 gNaHCO₃.L⁻¹ para a fase 2 e entre 0,5 a 1,0 gNaHCO₃.L⁻¹ para a fase 3. Desta forma durante todo o período operacional não foi observado acúmulo excessivo de ácidos voláteis gerados no processo de digestão anaeróbia. Dessa forma, o sistema completo demonstrou ser efetivo no tratamento do resíduo do processo de produção de biodiesel, a partir de óleo residual de frituras. Esta alternativa seria interessante para aplicação em maior escala como fonte de produção de biogás, bem como o tratamento específico visando uma destinação adequada para o subproduto em estudo (glicerol).

Palavras-chave: transesterificação; biogás; pós-tratamento; reator UASB; processo combinado anaeróbio e aeróbio.

Abstract: This study assessed the potential for the biological treatment of crude glycerol using anaerobic digestion in a UASB reactor (13.3 L) followed by an aerobic chamber (6 L) for post-treatment. The operating period was divided into three phases for the organic load rate (OLR) between 0.52 and 2.02 kgCOD m⁻³ d⁻¹, with the hydraulic retention time (HRT) maintained at 24 h (UASB). The performance of the UASB reactor was assessed in phases 1 and 2, in which average organic matter removal efficiencies of 64% (phase 1) and 81% (phase 2) were obtained for effluent chemical oxygen demand (COD) values between 189±57 mg L⁻¹ (phase 1) and 211±110 mg L⁻¹ (phase 2). In phase 3, with post-treatment, organic matter removal efficiency values of 79.7% (UASB reactor) and 92.6% for the complete system (UASB + aerobic chamber) were obtained. During this phase, the average effluent COD values were 457±108 mg L⁻¹ (anaerobic system) and 155±51 mg L⁻¹ (complete system). Average values of 99.0 per cent were

obtained in terms of specific glycerol removal. In phases 2 and 3, sodium bicarbonate (NaHCO_3) was added as an external source of alkalinity, using a concentration of $0.5 \text{ gNaHCO}_3 \text{ L}^{-1}$ for phase 2 and between 0.5 and $1.0 \text{ gNaHCO}_3 \text{ L}^{-1}$ for phase 3. In this way, no excessive accumulation of total volatile acids generated in the anaerobic digestion process was observed throughout the operating period. The complete system proved to be effective in treating the residue from the process of producing biodiesel from waste frying oil. This alternative would be interesting for application on a larger scale as a source of biogas production, in addition to specific treatment aimed at the proper disposal of the by-product under study.

Keywords: transesterification; biogas; post-treatment; UASB reactor; anaerobic and aerobic process.

1 Introdução

O Brasil, um expoente na agricultura, recorreu à biomassa, um composto orgânico de origem animal ou vegetal, cuja decomposição da matéria orgânica por microrganismos e reações bioquímicas originam os biocombustíveis, ou seja, obtém-se uma fonte renovável e limpa de energia, pois o saldo de carbono emitido para atmosfera é zero, uma vez que o carbono eliminado na combustão do biocombustível é absorvido pela cadeia alimentar do ambiente (CBIE, 2020).

Atualmente, as principais fontes de biomassa para produção de biocombustíveis no Brasil são a cana de açúcar, óleos vegetais (soja, dendê, mamona) e gordura animal, sendo que a primeira origina o etanol e os óleos e as gorduras são matérias primas para o biodiesel, o qual foi instituído na matriz energética brasileira, em 2004, pelo Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Porém, em 2008, a produção deste biocombustível alavancou um crescimento contínuo com a obrigatoriedade por lei de adicionar uma porcentagem específica de biodiesel ao diesel comercial, sendo que, em 2019, o mínimo de biodiesel presente no diesel era 11%.

No ano de 2021 foram gerados no Brasil cerca de 600.000 m^3 de glicerina (ANP, 2024). Esse subproduto tem sido um passivo ambiental pela dificuldade de disposição devida a sua elevada carga orgânica, levando ao desenvolvimento de metodologias para transformações químicas e biológicas, a fim de convertê-lo em produtos com maior valor agregado como a produção de 1,3-propanodiol (produto usado como monômero para síntese de vários poliésteres) por fermentação, utilizando glicerina proveniente das indústrias de éster e etanol (Barbirato et al., 1988), hidrogenólise de baixa pressão do glicerol para obtenção de propilenoglicol (Dasari et al., 2005) e produção de hidrogênio e etanol (Ito et al., 2005).

O biodiesel é produzido a partir da transesterificação alcalina dos triglicerídeos presentes em óleos vegetais e gordura animal com alcoóis primários, metanol ou etanol, gerando o éster, que após ser purificado, é comercializado como biocombustível, e a glicerina, também conhecida como glicerol, um subproduto que carrega impurezas do processo produtivo, como o catalisador básico, os ácidos graxos das matérias-primas e o álcool, que é o reagente em excesso, sendo o glicerol, portanto, um resíduo altamente tóxico e recalcitrante (Nuchdang e Phalakornkule, 2012).

De acordo com Mota et al. (2009), cerca de 10% da massa de biodiesel produzido é gerado glicerol como resíduo líquido, de modo que o aumento na produção do biocombustível para atender a legislação nacional leva também a grande quantidade do excedente sem uso específico e de composição variada e complexa. Esse excesso de impurezas no glicerol torna sua aplicação industrial (farmacológica, alimentícia e cosmética) inviável, pois o processo de purificação necessário para tal é dispendioso e o produto de valor agregado não gera o retorno financeiro satisfatório (Pagliaro; Rossi, 2008).

Outra destinação viável para lidar com a abundante oferta de glicerol é a digestão anaeróbia. O aproveitamento de glicerol como substrato em reatores anaeróbios se apresentou atrativa em aplicações efetivas no Brasil. Segundo Viana (2011), pelo uso de glicerol residual proveniente de uma usina de biodiesel pertencente a Petrobrás S.A. (mistura de óleos de algodão e soja) em reator anaeróbio do tipo fluxo ascendente (UASB) operado com uma carga orgânica volumétrica (COV) de $10 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. Os resultados mostraram a remoção de 97,5% da matéria orgânica. Já no trabalho de Garcia (2019), por meio de co-digestão anaeróbia de glicerol residual da Biobrotas Oleoquímica (Brotas-SP) com esgoto sanitário e utilizando dois reatores metanogênicos, em condições operacionais de COV de $2,09 \text{ kgDQO m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, atingiu-se a estabilidade do processo biológico, assim como a remoção média de 77% da carga orgânica presente.

No Brasil, tecnologias de reatores anaeróbios de alta taxa aplicada ao tratamento de vários resíduos industriais e esgoto doméstico, principalmente os reatores de manta de lodo (reatores UASB), são bastante consolidadas. Diversas características favoráveis juntamente com condições ambientais, como

clima quente, têm contribuído para a posição de destaque tomada por esse tipo de tratamento no território nacional (Chernicharo et al., 2001).

Os reatores anaeróbios possuem vantagens no tratamento de águas residuárias, dentre elas destacam-se a aplicação de alta carga orgânica, baixo consumo de energia e produção de biogás com alto potencial energético. Porém, o efluente proveniente do processo de tratamento anaeróbio pode apresentar valores especificamente de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e a remoção mínima de 60% (DBO) do sistema, e que neste caso não atenderia a legislação vigente (CONAMA resolução nº 430, 2011). Diante disso, o emprego de um processo de pós-tratamento aeróbio para o polimento de efluente de reator anaeróbio, representa uma importante alternativa para redução gradativa da matéria orgânica residual e de sólidos suspensos (Metcalf e Eddy, 2016). Dessa forma, a combinação do tratamento biológico (anaeróbio-aeróbio) pode permitir a adequação do efluente para estar em consonância com as exigências legais básicas supracitadas

Neste contexto verifica-se a dificuldade na destinação do glicerol residual da produção de biodiesel, tanto devido ao processo dispendioso na purificação para uso industrial quanto ao poder recalcitrante na sua composição. Uma opção para agregar valor ao glicerol seria a digestão anaeróbia em reatores biológicos para produção de biogás, sendo fonte de energia pela sua queima. Diante das considerações apresentadas, o trabalho estudou o glicerol bruto residual como substrato para um reator UASB seguido de um pós-tratamento aeróbio, visando principalmente à remoção de matéria orgânica e produção de biogás, sendo este subproduto da transesterificação proveniente de planta piloto de produção de biodiesel a partir de óleo residual de frituras.

2 Metodologia

A avaliação do tratamento biológico foi realizada pelo monitoramento por 140 dias de operação do reator UASB em escala de bancada (volume total = 13,3 L) confeccionado em PVC (tubo $\varnothing=100$ mm), sendo que a partir de 67º dia de operação foi adicionado à unidade de tratamento anaeróbia a câmara aeróbia (volume total = 6 L) construída em polietileno e com formato cilíndrico com fundo cônico, sendo essa característica essencial para facilitar a sedimentação de sólidos, ou seja, a montagem completa representa um sistema combinado anaeróbio-aeróbio ou sistema completo.

O inóculo anaeróbio (lodo) utilizado (3 L) foi proveniente de reator UASB da estação de tratamento de esgoto (ETE) da cidade de Matão/SP. Já a câmara aeróbia não foi inoculada, sendo a mesma aerada para conduzir o processo de digestão aeróbia do substrato como pós-tratamento do reator UASB de maneira natural.

A única fonte de carbono utilizada como substrato foi o glicerol bruto fornecido pela Universidade de Araraquara (UNIARA-Campus Araraquara/SP), sendo este proveniente de planta piloto da Unidade Experimental de produção de biodiesel (Figura 1), a partir de óleos de cozinha residuais usados e coletados na cidade de Araraquara/SP. O substrato (glicerol) apresentou composição média conforme descrita na Tabela 1. Os reatores foram montados e instalados nas dependências do laboratório de pesquisas nº 4 do IPBEN (Instituto de Pesquisas em Bioenergia), integrado ao Instituto de Química da UNESP/ Campus – Araraquara/SP.



Figura 1. Planta piloto de produção de biodiesel a partir de óleos residuais (UNIARA).

Tabela 1. Composição média do glicerol bruto. Fonte: Rodrigues (2016).

Parâmetros	Resultados
DQO (g L ⁻¹)	1.961,33
pH	10,0
MONG (matéria orgânica não glicerol)	34,67
Glicerina livre (g L ⁻¹)	114,77
Umidade e materiais voláteis (%)	22,75
Teor de água (%)	5,84
Teor de cinzas (%)	3,00
Teor de sabão (%)	23,38
Teor de metanol (%)	15,99
Na (%)	7,02
K (%)	0,018

Todo o período operacional foi subdividido em 3 fases com diferentes e crescentes concentrações de substrato (glicerol) em termos de DQO na alimentação do sistema biológico de tratamento. Este substrato foi diluído em água de abastecimento público, em um reservatório de substrato (20 L), a fim de obter os valores as cargas orgânicas volumétricas (COV) de 0,52; 1,09 e 2,02 kgDQO m⁻³ d⁻¹ para cada fase de operação do sistema de tratamento.

Para as respectivas COVs aplicadas, os valores de concentração DQO projetadas foram de 500, 1.000 e 2.000 mg L⁻¹, onde as quantidades utilizadas de glicerol bruto foi de 0,25; 0,6 e 1,2 ml L⁻¹, respectivamente. Após ser diluído para cada concentração, para as fases 2 e 3 foi adicionado bicarbonato de sódio (NaHCO₃) como fonte externa de alcalinidade, sendo usado uma concentração de 0,5 gNaHCO₃ L⁻¹ para a fase 2 e entre 0,5 e 1,0 gNaHCO₃ L⁻¹ na fase 3. Como fonte de fosforo também foi introduzido 2 ml de detergente líquido comercial na alimentação. Vale ressaltar que as mudanças nas condições operacionais foram realizadas após o reator apresentar estabilidade perante as análises físico-químicas realizadas (estado estacionário – “*steady-state*”).

Para alimentação do reator UASB usou-se uma bomba dosadora (marca GRUNDFOS/modelo DDE 6-10B) e por gravidade seu efluente foi direcionado para a câmara aeróbia, onde um compressor de ar (marca Maxxi/modelo Pro-2000/vazão: 0 – 5 L min⁻¹) mantinha sob aeração contínua a unidade. A concentração de oxigênio dissolvido (OD) foi estabelecida entre 2,0 e 2,5 mg L⁻¹, sendo monitorada diariamente por um medidor de OD portátil (marca Lutron/modelo DO 5519).

Para o monitoramento do desempenho do sistema anaeróbio e aeróbio, foram coletadas amostras do afluente e efluente do reator UASB (anaeróbio), e amostras do efluente da câmara aeróbia. Foram realizadas análises de DQO total (DQO_T) e filtrada (DQO_F), Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), Alcalinidade a Bicarbonato (AB), Ácidos Voláteis Totais (AVT) e determinação de glicerol livre. As análises e suas frequências estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros físico-químicos analisados e frequência de análises.

Análises	Métodos de análise	Frequência	Referências
pH	4500 H+B	Três vezes/semana	APHA (2005)
DQO total/filtrada	5220-B	Três vezes/semana	APHA (2005)
SST	2540-B	Três vezes/semana	APHA (2005)
SSV	2540-D	Três vezes/semana	APHA (2005)
AB/AVT	Titulométrico	Três vezes/semana	Ripley et al. (1986) Dilallo et al. (1961)
Glicerol livre	Fotoenzimático	Semanalmente	Valdez et. al (2012)
Produção de biogás	Deslocamento de líquido	Diária	Neto et al. (2014)

A medição diária do volume de biogás produzido foi realizada por medidor de baixo custo confeccionado como um tubo de vidro em “U” e uma conexão entre os seus vasos (1 e 2) por uma válvula hidráulica em “J” (Figura 2). Este tubo foi preenchido com iodeto de potássio, nele ainda foram inseridos dois eletrodos de titânio (eletroválvulas) separados fisicamente e ligados a uma placa *Arduino*. A pressão do biogás originada no UASB em um dos lados do vaso (vaso 1) desencadeava o deslocamento da coluna

líquida no interior do tubo até entrar em contato com os eletrodos (vaso 2), onde este lado estava aberto para atmosfera. Neste momento, simultaneamente, ocorria a recirculação do líquido pela válvula hidráulica “J” e um volume fixo de biogás era liberado para a atmosfera, reestabelecendo o equilíbrio ao sistema, ou seja, níveis semelhantes de líquido nos vasos 1 e 2 do tubo em “U”. O ciclo completo foi estipulado para o deslocamento de 6 ml no tubo em “U”.

A partir do contato entre líquido e os eletrodos, a plataforma “*Arduino*” fazia o controle eletrônico registrando cada ciclo e o intervalo entre eles ininterruptamente, além de exibir os dados da quantidade de ciclos desde a última coleta de dados. Todo o armazenamento era feito por meio de um computador acoplado. O objetivo de medir era para atender a necessidade de mensurar o volume de biogás gerado no reator UASB na faixa de produção teórica aproximada de 120 – 500 ml d⁻¹. Essa faixa foi baseada nas concentrações de DQO mínima e máxima de trabalho para todo o experimento (500 e 2.000 mgL⁻¹) em função do cálculo teórico de produção de biogás para a concentração de 80% de metano no biogás, conforme proposto por Chernicharo (1997).

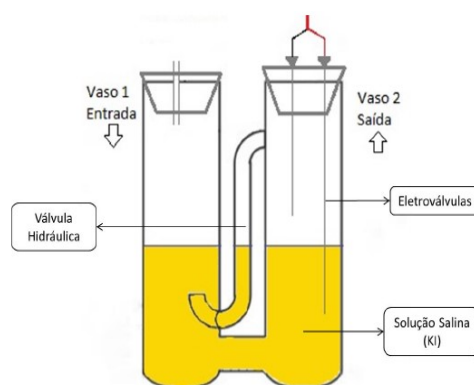


Figura 2. Esquema do medidor de biogás. Fonte: Rodrigues (2016).

3 Resultados e discussões

As três etapas totalizaram 140 dias de operação, onde incrementada a carga orgânica aplicada (COV) e estabelecendo o TDH de 24 h em todas as fases no reator UASB. Durante as fases 1 e 2 (73 dias) foi utilizado somente o reator UASB para a remoção de matéria orgânica. Já para a fase 3 (67 dias), foi adicionado à unidade de tratamento uma câmara aeróbia a partir do 46^o dia de operação (Tabela 3). A entrada dessa câmara proporcionou um aumento de TDH em 11h, perfazendo um total de 35 h para o sistema completo. Na Tabela 4 apresenta-se os valores médios e os desvios padrões das análises físico-químicas do monitoramento de desempenho reator UASB desde a fase 1 até a fase 3.

Tabela 3. Condições operacionais aplicadas (afluente) nas várias fases operacionais (valores médios).

Fases	Período (dias)	DQO _T (mg L ⁻¹)	DQO _F (mg L ⁻¹)	COV (kgDQO m ⁻³ d ⁻¹)
1	39	518±139	399±90	0,52±0,02
2	34	1094±254	913±247	1,09±0,08
3	67	2022±167	1603±145	2,02±0,11

Na fase 1 considerada como a partida do reator UASB (39 dias), a concentração média do substrato em termos de DQO_T e DQO_F foram de 518±139 mg L⁻¹ e de 399±90mg L⁻¹, respectivamente. Esse período tornou-se necessário para adaptação do lodo anaeróbio (inóculo) ao novo substrato (glicerol bruto), visto que este era proveniente de estação de tratamento de esgotos (ETE). Durante esta fase a concentração média de DQO no efluente foi de 189±57 mg L⁻¹ (DQO_T) e 141±38 mg L⁻¹ (DQO_F), mas as eficiências obtidas foram satisfatórias com valores médios de remoção de matéria orgânica de 61,0 % (DQO_T) e 71,4% (DQO_F).

Já na fase 2 (34 dias), o reator UASB foi submetido a COV de 1,09 kg.DQO m⁻³ d⁻¹ e razão NaHCO₃/DQO igual a 1. Nesse período foram obtidos os maiores valores de eficiência média de remoção para o sistema anaeróbio com 81% para DQO_T e 83% para DQO_F e no efluente a concentração média em termos de DQO de 211±110 mg L⁻¹ (DQO_T) e de 182±97mg L⁻¹ (DQO_F).

Tabela 4. Análises físico-químicas de monitoramento do reator UASB nas várias fases de operação (valores médios).

Variáveis Monitoradas		Fases de Operação		
		1	2	3
pH	A	6,88	7,61	7,84
	E	6,49	7,10	7,12
AB (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	A	15,8 ± 4,2	133,2 ± 38,4	151,0 ± 86,6
	E	17,0 ± 6,7	115,2 ± 37,7	117,6 ± 60,1
DQO _T (mg L ⁻¹)	E	189 ± 57	211 ± 110	457 ± 108
Remoção DQO _T (%)	-	64	81	77
DQO _F (mg L ⁻¹)	E	141 ± 38	182 ± 97	495 ± 107
Remoção DQO _F (%)	-	73	83	76
AB (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	A	15,8 ± 4,2	133,2 ± 38,4	151,0 ± 86,6
	E	17,0 ± 6,7	115,2 ± 37,7	117,6 ± 60,1
AVT (mgHac L ⁻¹)	A	16,0 ± 3,5	30,4 ± 7,9	70,5 ± 34,7
	E	27,1 ± 6,6	56,8 ± 32,7	123,4 ± 30,8
SSV (mg L ⁻¹)	A	18,2 ± 16,0	44,8 ± 17,4	100,0 ± 59
	E	17,4 ± 7,7	13,1 ± 4,7	21,9 ± 7,5
SST (mg L ⁻¹)	A	19,6 ± 17,4	46,8 ± 21,7	104,1 ± 38
	E	18,6 ± 7,5	14,3 ± 4,2	24,7 ± 7,9

*A - Afluente e E - Efluente.

Ao final na fase 3 (67 dias), a eficiência média de remoção (77%) permaneceu próxima ao valor da fase 2, mesmo com o incremento da COV aplicada ao reator UASB. Neste caso, os valores médios em termos de DQO_T e DQO_F foram de 77% e 76%, respectivamente. Os resultados de remoção de DQO no estudo comprovam a boa adaptação da biomassa ao glicerol bruto, bem como a simbiose entre os consórcios microbianos da digestão anaeróbia, mesmo diante do aumento da carga orgânica aplicada ao sistema. Entretanto, com a implementação do pós-tratamento (câmara aeróbia), a partir do 46º dia de operação dessa fase, o sistema completo contendo a câmara aeróbia, o valor de eficiência média de remoção atingiu 92,6% (DQO_T). No efluente final após a câmara, obteve-se a concentração média de 155±51 mg DQO L⁻¹ (DQO_T). Esse incremento de eficiência pode estar diretamente ligado a redução da concentração de AVT no efluente final, ou seja, a diminuição da concentração de matéria orgânica via oxidação em meio aeróbio.

Adicionalmente na fase 3 foram realizadas as análises de glicerol livre (a partir de 105º dia) no afluente e efluente do reator UASB. Nesse período de 35 dias, a média de concentração de DQO_T foi de 2084,98±141 mg L⁻¹ (afluente) e de 432,42±81 mg L⁻¹ (efluente), sendo o teor médio de glicerol livre de 32,38% no afluente e de 2,26% no efluente. Neste caso pode-se notar que o reator UASB apresentou ótimo desempenho na remoção específica do glicerol, visto o elevado valor médio de eficiência próximo de 99%. Portanto, a conversão do glicerol pela via biológica anaeróbia foi comprovada por estas análises.

Na Figura 3 está apresentada a variação temporal da concentração de DQO (total e filtrada) afluente e efluente, bem como as eficiências de remoção em termos de DQO (total e filtrada) nas várias fases de operação.

Segundo Speece (1983), a alcalinidade é um dos principais parâmetros relacionado ao tratamento anaeróbio de águas residuárias por estar diretamente ligado, tanto ao controle de pH, quanto a medida de capacidade de tamponar o meio líquido na presença de ácidos. Como fonte externa de alcalinidade foi adicionado bicarbonato de sódio na concentração de 0,5 gNaHCO₃ L⁻¹ para a fase 2 e de 0,5 a 1,0 gNaHCO₃ L⁻¹ para a fase 3.

Em termos de pH, os valores médios estiveram entre 6,88 e 7,84, enquanto o pH do efluente entre 6,49 e 7,12 nas várias fases de operação do reator UASB. Os valores médios de pH obtidos demonstram que a faixa de valores encontradas no presente trabalho permaneceram dentro do intervalo considerado ótimo para a atividade das arqueias metanogênicas (6,0 - 8,0), como citado por Chernicharo (2007). Vale ressaltar que o pH no efluente final do sistema completo na fase 3 teve valor médio de 8,01.

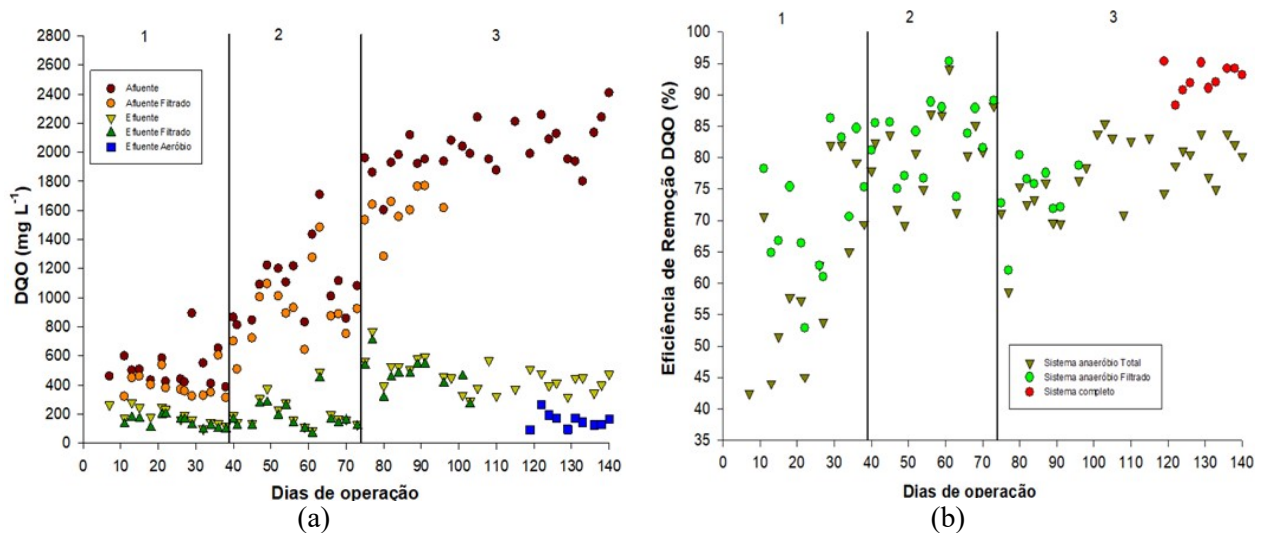


Figura 3. Variação temporal dos valores de DQO_T (afluente e efluente), DQO_F (afluente e efluente) nas várias fases de operação do sistema (anaeróbio) e de DQO_T (efluente aeróbio) do sistema completo (a) e respectivas eficiências de remoção (b).

Pelas análises de monitoramento da AB e AVT, na fase 1 foram obtidos valores médios para AB de $15,86 \pm 40 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (afluente) e $17,01 \pm 42 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (efluente) e para AVT $16,06 \pm 32 \text{ mgHac L}^{-1}$ (afluente) e $27,08 \pm 43 \text{ mgHac L}^{-1}$ (efluente), respectivamente. Nas fases 2 e 3 foi adicionado o NaHCO_3 como alcalinizante, com o objetivo de manter alcalinidade do meio reacional em função do aumento da carga orgânica aplicada de 1,09 para $2,02 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Nessa fase adicionou-se $0,5 \text{ gNaHCO}_3 \text{ L}^{-1}$ na alimentação do reator UASB, sendo que os valores médios de AB foram iguais a $133,23 \pm 38 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (afluente) e $115,23 \pm 22 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (efluente) e de AVT foram de $30,40 \pm 77 \text{ mgHac L}^{-1}$ (afluente) e $56,82 \pm 33 \text{ mgHac L}^{-1}$ (efluente). Neste caso notou-se que o reator se manteve estável frente ao aumento da COV aplicada, e não houve desbalanceamento entre as fases acidogênica e metanogênica pela baixa concentração de AVT no efluente.

Na fase 3, a adição de bicarbonato de sódio foi feita em duas etapas com diferentes concentrações. Na primeira, cuja duração foi de 23 dias de operação, o agente alcalinizante foi adicionado na concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$, tendo como valores médios de AB igual a $246,25 \pm 23 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (afluente) e $180,67 \pm 55 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (efluente) e em termos de AVT igual a $45,93 \pm 41 \text{ mgHac L}^{-1}$ (afluente) e $124,43 \pm 38 \text{ mgHac L}^{-1}$ (efluente). Após esse intervalo, para a segunda etapa a concentração foi reduzida para $0,5 \text{ gNaHCO}_3 \text{ L}^{-1}$ até o final dessa fase. Os valores médios de AB obtidos no período final foram de $89,23 \pm 45 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (afluente) e $77,62 \pm 25 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (efluente), com dados de AVT de $85,23 \pm 35 \text{ mgHac L}^{-1}$ (afluente) e $116,94 \pm 21 \text{ mgHac L}^{-1}$ (efluente). Esta redução na concentração de bicarbonato adicionado levou a diminuição dos valores de AB do afluente, porém, nota-se que o sistema foi capaz de manter a alcalinidade do meio reacional para ambas as etapas nas diferentes concentrações do alcalinizante. No caso, para os valores de AVT obtidos foi observado aumento na concentração nos primeiros 15 dias após a mudança da concentração. Posteriormente, o sistema anaeróbio se estabilizou e não houve aumento significativo de AVT no efluente.

A adição de uma câmara aeróbia a partir do 46^o dia de operação na fase 3 foi interessante e providencial, pois contribuiu a diminuição da concentração de ácidos no efluente final, ou seja, redução de matéria orgânica ainda presente. O sistema com pós-tratamento apresentou valores médios de AB e AVT para o efluente final de $140,43 \pm 8 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ e de $35,22 \pm 6 \text{ mgHac L}^{-1}$. Vale ressaltar que a diminuição da concentração de AVT devido o emprego da câmara aeróbia permitiu o aumento da eficiência de remoção de matéria orgânica no sistema completo (acima 90%) (Figura 3b). Na Figura 4 é apresentado o comportamento dos valores para AB e AVT (variação temporal) ao longo das várias fases operacionais.

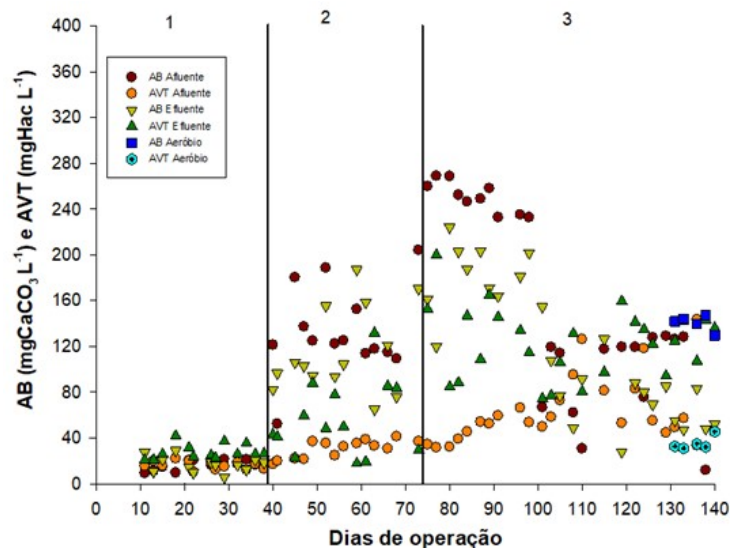


Figura 4. Variação temporal dos valores de AB (afluente e efluente) e AVT (afluente e efluente) nas várias fases de operação do sistema (anaeróbio) e de AB e AVT (efluente aeróbio) do sistema completo.

A partir do 11^o dia de operação (fase 1) iniciou-se o monitoramento da concentração de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) para o afluente e efluente do reator UASB para todas as fases (Figura 5). Os valores médios de SSV e SST para as 3 fases operacionais estão apresentados na Tabela 4.

As concentrações médias no efluente entre $18,60 \pm 80 \text{ mgSST L}^{-1}$ (fase 1) e $24,70 \pm 80 \text{ mgSST L}^{-1}$ (fase 3) e de $17,4 \pm 7,7 \text{ mgSSV L}^{-1}$ (fase 1) e $21,9 \pm 7,5 \text{ mgSSV L}^{-1}$ (fase 3) são extremamente baixas e desta forma demonstra a alta capacidade de retenção de biomassa do reator e reduzida perda de biomassa, mesmo com o aumento da concentração média de sólidos no afluente incrementada na fase 3 ($100,0 \pm 59 \text{ mgSSV L}^{-1}$ e $104,1 \pm 38 \text{ mgSST L}^{-1}$) e da COV aplicada, onde se poderia ter perda de biomassa em função de desbalanceamento da etapa acidogênica e metanogênica na digestão anaeróbia.

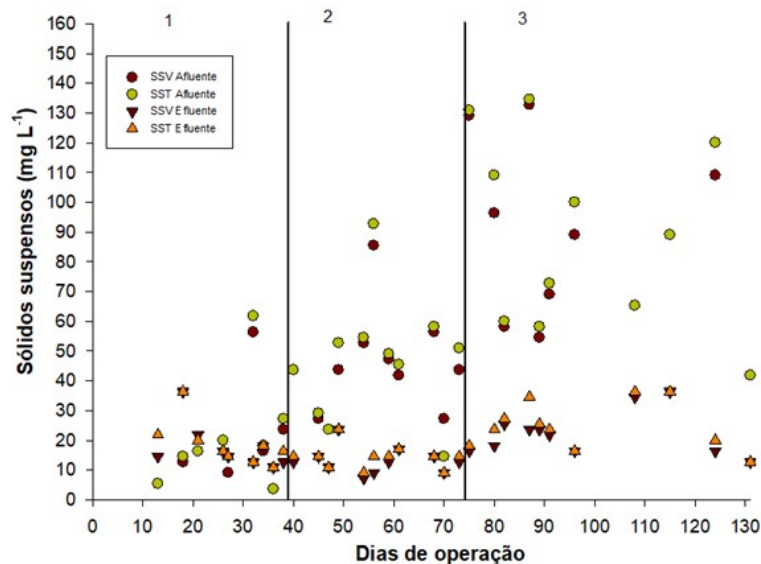


Figura 5. Variação temporal da concentração de SST e SSV no afluente e efluente do reator UASB.

O monitoramento da produção de biogás iniciou-se ao final da fase 2, quando o sistema de medição estava ajustado e calibrado. A Figura 6 apresenta a produção média diária de biogás e a COV aplicada na ao final da fase 2 e início da fase 3. Desta forma verificou-se que o incremento da COV de $1,09 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ para $2,02 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, no 75^o dia de operação, resultou em uma redução pontual na produção de biogás, porém o reator estabilizou a produção e houve um aumento contínuo na geração de biogás. No 94^o dia de operação atingiu-se a produção de $5,10 \text{ L d}^{-1}$. As demais análises físico-químicas corroboram para a efetividade em termos de remoção e conversão da matéria orgânica em biogás do sistema na fase 3.

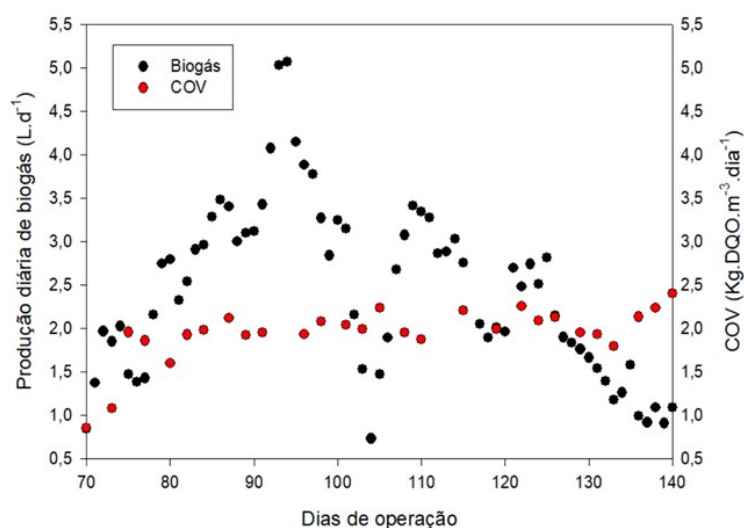


Figura 6. Variação temporal da produção diária de biogás em função da COV aplicada ao reator UASB.

Após o 98^o dia de operação, a produção de biogás reduziu-se e atingiu o valor mínimo de geração de biogás no 104^o dia com o valor de 0,73 L d⁻¹. Após este dia, o reator ampliou a geração de biogás, com valor médio de 3,1 L d⁻¹, todavia a produção decresceu até o fim do experimento, sendo obtido o valor de 1 L d⁻¹ de biogás produzido. Esta queda é acompanhada pela redução da remoção média de DQO_T de 84% para 77 %, bem como maior presença de AVT no efluente (123,4±30,8 mgHac L⁻¹). Este fato pode indicar a tendência de inibição do processo biológico anaeróbico para a COV aplicada ao reator (2,02 kgDQO m⁻³ d⁻¹), ou seja, limite máximo assimilável no tratamento biológico do glicerol bruto em sistema anaeróbico.

4 Conclusões

Nas três fases monitoradas, o reator anaeróbico (UASB) apresentou bom desempenho em termos de remoção de matéria orgânica, sendo efetivada para as cargas orgânicas aplicada (COV) entre 0,52 e 2,02 kgDQO m⁻³d⁻¹. As eficiências médias de remoção mantiveram-se entre 64 e 81% (DQO_T) e de 73 a 83% (DQO_F), sendo que a adição da câmara aeróbia durante a fase 3 promoveu a redução da concentração média de DQO_T no efluente do reator UASB (457±108 mgDQO L⁻¹) em relação a do efluente final do sistema completo (155±5 mgDQO L⁻¹), o que corresponde ao valor médio de remoção de 92,6%. Desta forma, o uso do sistema combinado anaeróbico e aeróbico pode contribuir para a melhora da qualidade do efluente final para este tipo de substrato e pode ser considerada uma alternativa viável e de reduzido consumo de energia. As análises de glicerol livre corroboram com a conversão biológica via anaeróbia do glicerol bruto, cuja eficiência média de remoção do meio líquido atingiram o valor de 99%.

Em relação ao TDH aplicado de 24h, o reator apresentou boa retenção de biomassa para todas as COVs aplicadas, com a concentração de sólidos suspensos no efluente entre 17,4±7,7 mgSSV L⁻¹ e 21,9±7,5 mgSSV L⁻¹. A adição de bicarbonato de sódio contribuiu para o aumento da alcalinidade, não sendo observado geração significativa de AB via processo anaeróbico. Os valores médios máximos de AB e AVT no efluente (fase 3) foram 117,6±60,1 mgCaCO₃L⁻¹ e 123,4±30,8 mgHac L⁻¹, respectivamente. Salienta-se que a adição de bicarbonato foi necessária na manutenção do tamponamento do sistema e que não houve acúmulo significativo de ácidos no meio líquido.

O sistema de medição de biogás de baixo custo, em pleno funcionamento, mostrou-se eficaz para a avaliação da produção diária na qual se atingiu o valor máximo de 5,10 L.d⁻¹ para a COV de 2,02 kgDQO m⁻³d⁻¹. Dessa forma, a digestão anaeróbia por meio do reator UASB apresentou-se como uma forma alternativa de tratamento viável para o glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel a partir de óleo de fritura residual. Adicionalmente a inclusão de uma câmara aeróbia subsequente, como forma de pós-tratamento, contribuiu efetivamente para o polimento do efluente após unidade anaeróbia.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP/Proc. nº 2015/15880-1) pelo apoio financeiro na execução da pesquisa.

Referências bibliográficas

- ANP (2024). Painel dinâmico produtores de biodiesel. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/paineis-dinamicos-da-anp/paineis-e-mapa-dinamicos-de-produtores-de-combustiveis-e-derivados/painel-dinamico-de-produtores-de-biodiesel>. [Acessado em: 24 maio 2024].
- APHA, AWWA, WPCF (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington: American Public Health Association.
- Barbirato, F., Himmi, E. H., Conte, T. e Bories, A. (1998). 1,3-propanediol production by fermentation: An interesting way to valorize glycerin from the ester and ethanol industries. *Industrial Crops and Products*, 7, pp. 281–289. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(97\)00059-9](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(97)00059-9)
- CBIE (2020). O que são biocombustíveis? Centro Brasileiro de Infraestrutura. Disponível em: <https://cbie.com.br/artigos/o-que-sao-biocombustiveis/>. [Acessado em: 28 outubro 2020].
- Chernicharo, C. A. D. L. (2001). Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. *Prosab*.
- Dasarim, M. A., Kiatsimkul, P. P., Sutterlin, W. R. e Suppes, G. J. (2005). Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General*, 281, pp. 225–231. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.033>
- Dillalo, R. e Albertson, O. E. (1961). Volatile acids by direct titration. *Water Pollution Control Federation*, 33(4), pp. 356–365.
- Garcia, C. D. C. B. (2019). Codigestão anaeróbia de glicerol residual com esgoto sanitário em reator híbrido visando ao aumento da produção de biogás. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Ito, T., Nakashimada, Y., Senba, K., Matsui, T. e Nishio, N. (2005). Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100, pp. 260–265. DOI: <https://doi.org/10.1263/jbb.100.260>
- Metcalf, L. e Eddy, H. P. (2016). Tratamento de efluentes e recuperação de recursos. McGraw-Hill.
- Mota, C. J. A. e Pestana, C. F. M. (2011). Co-produtos da produção de biodiesel. *Revista Virtual de Química*, 3(5), pp. 416–425. DOI: <https://rvq.s bq.org.br/pdf/v3n5a06>
- Neto, J. G., Santos, V. G., Andreguetto, L. G., Lange, G. H., Silva, J. D., Valle, J. A. B. e Pinheiro, I. G. (2014). Quantificação de biogás em reatores anaeróbios através do método de deslocamento de volume de água. *Revista de Estudos Ambientais*, 16, pp. 45–53. DOI: <https://ojsrevista.furb.br/ojs/index.php/rea/article/view/4389/2890>
- Nuchdang, S. e Phalakornkule, C. (2012). Anaerobic digestion of glycerol and co-digestion of glycerol and pig manure. *Journal of Environmental Management*, 101, pp. 164–172. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.01.031>
- Ripley, L. E., Boyle, W. C. e Converse, J. C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal WPCF*, 58, pp. 406–411.
- Speece, R. E. (1983). Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Environmental Science and Technology*, 17(9), pp. 416A–427A.
- Valdez, H. D. C., Amado, R. S., Souza, F. C., D’Elial, E. e Vieira, E. C. (2012). Determinação de glicerol livre e total em amostras de biodiesel por método enzimático com detecção colorimétrica. *Química Nova*, 35(3), pp. 601–607. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000300028>
- Viana, M. B. (2011). Produção de biogás a partir de glicerol oriundo de biodiesel. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Carlos.