



Universidade Estadual Paulista “Júlio De Mesquita Filho”

INSTITUTO DE QUÍMICA – ARARAQUARA

ENGENHARIA QUÍMICA



ARTHUR IVERS BRAGA

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS EM REATORES ANAERÓBIOS
ALIMENTADOS COM RESÍDUOS ALIMENTARES E GLICEROL BRUTO**

Araraquara, SP

2022

ARTHUR IVERS BRAGA

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS EM REATORES ANAERÓBIOS
ALIMENTADOS COM RESÍDUOS ALIMENTARES E GLICEROL BRUTO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Química da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
como requisito parcial para a obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Lorena Oliveira Pires

Araraquara, SP

2022

ARTHUR IVERS BRAGA

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS EM REATORES ANAERÓBIOS
ALIMENTADOS COM RESÍDUOS ALIMENTARES E GLICEROL BRUTO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Química da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
como requisito parcial para a obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em: 04/08/2022

BANCA EXAMINADORA

Lorena Oliveira Pires

Profa. Dra. Lorena Oliveira Pires

Instituto de Química – UNESP, Araraquara.

Fernanda Zanolli Freitas

Profa. Dra. Fernanda Zanolli Freitas

Instituto de Química – UNESP, Araraquara.

Caroline Varella Rodrigues

Dra. Caroline Varella Rodrigues

Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) - Universidade de São Paulo (USP)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho, bem como todas as conquistas e frutos resultantes, a Deus, pela minha vida.

À toda a minha família, especialmente aos meus pais, pela condição, incentivo, conselhos e suporte imensuráveis.

À minha professora orientadora, Lorena Oliveira Pires, pela enorme atenção, paciência, amizade, confiança, pelos ensinamentos, apoio e assistência ao longo de todo o convívio e coordenação das atividades.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade e pela minha vida.

Agradeço imensamente a minha família, pelo apoio incondicional, pelo amor, incentivo em momentos difíceis, companheirismo e por me proporcionar esta condição e oportunidade, contribuindo para que todas essas conquistas e realizações ocorressem da melhor e mais bem feita maneira possível, pois sem eles, nada teria sido praticável.

A todos os professores do Instituto de Química da UNESP de Araraquara com que tive a oportunidade de cursar as disciplinas ao longo da minha graduação, contribuindo para o meu desenvolvimento e aprendizado.

Agradeço, em especial, a minha orientadora e professora Dra. Lorena Oliveira Pires pelo grande apoio, atenção e confiança depositada em mim, junto com um excelente convívio cheio de aprendizados ao longo da minha graduação e iniciação científica. Agradeço pela sua paciência, conversas descontraídas e orientação impecável, comunicação, atenção e tempo dedicado a todos os assuntos relacionados a esse projeto, realizado em meio a Pandemia do COVID-19. Agradeço ao professor Dr. Arnaldo Sarti por fornecer o espaço para a realização da análise de sólidos durante o cronograma da pesquisa, bem como a doutoranda Brenda Clara, por me auxiliar e ensinar os procedimentos dessa análise. Agradeço a Dra. Caroline Varella Rodrigues, por me ajudar e ensinar a realizar as análises necessárias, dedicando seu tempo, sempre com muita atenção e empenho em ajudar. Agradeço o servidor Rogério, pela paciência e suporte na rotina.

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela concessão da bolsa de iniciação científica durante a realização deste projeto (Processo: 2020/04360-5), e também ao Instituto de Química da UNESP.

E por fim, mas não menos importante, agradeço a todos os meus amigos de classe, que consegui construir uma relação e amizade sólida e duradoura, sendo muito importantes durante todo esse período.

RESUMO

O crescente olhar global dirigido para fatores ambientais levanta questões, envolvendo a poluição descontrolada e a busca por energias renováveis, devido aos impactos naturais provocados. Com isso, os combustíveis renováveis ganharam visibilidade e demanda. Um exemplo é o biodiesel, produzido em larga escala, pela transesterificação, que, sendo geradas elevadas concentrações de glicerol, tornando-se este último um problema ambiental e econômico devido ao seu excedente, mesmo que ainda usado em alguns setores industriais. Junto a isso, outra questão ambiental são os resíduos sólidos, como orgânicos alimentares, mal reaproveitados, gerados diariamente, que podem poluir mananciais e trazer vetores de doenças. Sendo assim, uma boa e viável alternativa para enfrentar estes problemas é a digestão anaeróbia, com microrganismos adaptados, na ausência de oxigênio, que degradam a matéria orgânica, produzindo compostos de interesse, como metano (biogás) e outros elementos. Foram feitos ensaios de co-digestão anaeróbia utilizando glicerol bruto e resíduos alimentares, para avaliar a produção de biogás. O glicerol bruto foi oriundo de uma usina piloto de produção de biodiesel, e os resíduos alimentares foram coletados em restaurantes próximos à Universidade. Posteriormente, procedeu-se com os ensaios em reatores anaeróbios operados em batelada utilizando três proporções de glicerol bruto: 0 %, 3 % e 6 % em volume. Análises da fase líquida dos reatores foram efetuadas no início e ao final dos ensaios, para avaliação da remoção de carboidratos, matéria orgânica e glicerol, além do monitoramento periódico da produção de biogás. No ensaio com ausência de glicerol foi obtida a melhor remoção de matéria orgânica, 81,12 %, e carboidratos (93,30 %). O ensaio com 3 % de glicerol foi o melhor quanto ao volume de biogás produzido, atingindo valores de 336,60 mL, além de possuir a segunda melhor remoção de matéria orgânica, juntamente com a maior remoção do glicerol, com 99,68 %. Já o ensaio de 6 % de glicerol obteve o menor e pior desempenho com máximo de 15,40 ml de biogás produzido, e a segunda maior remoção de glicerol. Em vista dos resultados observados, constatou-se que quando se adicionou 3 % de glicerol em co-digestão com resíduo alimentar, houve aumento na produção de biogás (quando comparado ao ensaio com 0 % de glicerol) e praticamente todo o glicerol foi removido. Entretanto, um aumento para 6 % de glicerol co-digerido com resíduo alimentar não demonstrou bons resultados tanto de produção de biogás quanto de remoção de glicerol ou DQO.

Palavras-chave: Co-digestão. Digestão anaeróbia. Metano. Reator batelada.

ABSTRACT

The growing global gaze directed at environmental factors raises questions, involving uncontrolled pollution and the search for renewable energies, due to the natural impacts caused. As a result, renewable fuels gained visibility and demand. An example is biodiesel, produced on a large scale by transesterification, which generates high concentrations of glycerol, making the latter an environmental and economic problem due to its surplus, even though it is still used in some industrial sectors. Along with this, another environmental issue is solid waste, such as food organics, poorly reused, generated daily, which can pollute water sources and bring disease vectors. Therefore, a good and viable alternative to face these problems is anaerobic digestion, with adapted microorganisms, in the absence of oxygen, which degrade organic matter, producing compounds of interest, such as methane (biogas) and other elements. Anaerobic co-digestion assays were performed using crude glycerol and food residues to evaluate biogas production. The crude glycerol came from a pilot plant for the production of biodiesel, and the food waste was collected in restaurants close to the University. Subsequently, tests were carried out in anaerobic batch reactors using three proportions of crude glycerol: 0%, 3% and 6% by volume. Analyzes of the liquid phase of the reactors were carried out at the beginning and at the end of the tests, to evaluate the removal of carbohydrates, organic matter and glycerol, in addition to the periodic monitoring of biogas production. In the test without glycerol, the best removal of organic matter was obtained, 81.12%, and carbohydrates (93.30%). The test with 3% glycerol was the best in terms of the volume of biogas produced, reaching values of 336.60 mL, in addition to having the second best removal of organic matter, together with the highest removal of glycerol, with 99.68%. The 6% glycerol assay had the lowest and worst performance with a maximum of 15.40 ml of biogas produced, and the second highest glycerol removal. In view of the observed results, it was found that when 3% glycerol was added in co-digestion with food waste, there was an increase in biogas production (when compared to the test with 0% glycerol) and practically all the glycerol was removed. However, an increase to 6% of glycerol co-digested with food residue did not show good results either in biogas production or in glycerol or COD removal.

Keywords: Anaerobic digestion. Batch reactor. Co-digestion. Methane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do glicerol.	15
Figura 2: Reação de transesterificação.	15
Figura 3: Processos de utilização de recursos e resíduos da digestão anaeróbia.	18
Figura 4: Esquema resumido de digestão anaeróbia de materiais orgânicos.	20
Figura 5: Resíduos alimentares coletados e fornecidos.	23
Figura 6: Pesagem dos resíduos alimentares já separados.	24
Figura 7: Resíduos Alimentares separados e pesados.	24
Figura 8: Resíduos Alimentares sendo triturados.	24
Figura 9: Mistura triturada homogênea dos resíduos em potes.	25
Figura 10: Cápsulas utilizadas para a análise das amostras.	27
Figura 11: Cápsulas identificadas com as amostras de resíduo alimentar (esquerda) e do lodo não adotado (direita) antes da estufa.	27
Figura 12: Amostras após 24 h no interior da estufa de secagem.	27
Figura 13: Amostras de lodo (esquerda) e resíduo alimentar (direita) após 24 horas na estufa de secagem e resfriamento.	28
Figura 14: Lodo granular de reator previamente usado na co-digestão da vinhaça citrícola e glicerol bruto utilizado nos experimentos, após secagem na estufa.	28
Figura 15: Esquema de montagem dos ensaios para medida da produção de biogás. ...	32
Figura 16: Configuração de montagem dos ensaios.	33
Figura 17: Proporção mássica das classes de resíduos alimentares triturados.	35
Figura 18: Valores de DQO médios no início e no final dos ensaios.	38
Figura 19: Porcentagem de remoção DQO ensaios.	38
Figura 20: Dados de alcalinidade total (AT) para os ensaios realizados.	40
Figura 21: Dados de ácidos voláteis (AV) para os ensaios realizados.	41
Figura 22: Curva de calibração para a análise de carboidratos totais.	42
Figura 23: Valores de concentrações de carboidratos para todos os ensaios.	43
Figura 24: Porcentagem de remoção carboidratos dos ensaios.	43
Figura 25: Curva de calibração para a análise de glicerol.	44
Figura 26: Concentrações de glicerol do meio.	45
Figura 27: Remoção de glicerol do meio para os ensaios.	45
Figura 28: Perfil de produção de biogás para o ensaio de 0 % de glicerol bruto, para os reatores em batelada A e B.	46

Figura 29: Perfil de produção de biogás para o ensaio de 3 % de glicerol bruto, para os reatores em batelada A e B.....	47
Figura 30: Perfil de produção de biogás para o ensaio de 6 % de glicerol bruto, para os reatores em batelada A e B.....	48
Figura 31: Perfil comparativo da produção de biogás de todos os ensaios para os reatores A e B.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Análises realizadas para avaliação dos parâmetros dos ensaios.....	32
Tabela 2: Massas das amostras e volumes introduzidos.	35
Tabela 3: Valores dos sólidos totais, fixos e voláteis para os lodos antes dos ensaios e os resíduos alimentares.	36
Tabela 4: Valores dos sólidos totais, fixos e voláteis para o lodo granular após os ensaios realizados.	36
Tabela 5: Dados dos teores de sólidos dos inóculos.....	36
Tabela 6: Valores de DQO de cada amostra em duplicata dos experimentos com 0 %, 3 % e 6 % de glicerol bruto no substrato.....	37
Tabela 7: Valores médios de DQO no início e fim dos ensaios de cada amostra em duplicata e porcentagem de remoção.....	39
Tabela 8: Dados da análise de alcalinidade parcial, total e ácidos voláteis para os ensaios realizados.	40
Tabela 9: Valores de concentrações de carboidratos totais no meio reacional.	42
Tabela 10: Concentrações de glicerol e porcentagem de remoção do meio.....	44
Tabela 11: Valores de gás metano produzido nos três ensaios realizados, para ambos os reatores em duplicata.	50
Tabela 12: Valores de pH dos ensaios.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
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
AT	Alcalinidade Total
AV	Ácidos Voláteis
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
IBIOTEC	Instituto de Biotecnologia da Uniara
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LAS	Linear Alkylbenzene Sulfonate
MONG	Matéria Orgânica Não Glicerol
P1	Primeira Pesagem Análise de Sólidos
P2	Segunda Pesagem Análise de Sólidos
P3	Terceira Pesagem Análise de Sólidos
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SF	Sólidos Fixos
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UNIARA	Universidade de Araraquara
V1	Volume 1 de Ácido Sulfúrico
V2	Volume 2 de Ácido Sulfúrico
Va	Volume Inicial de Amostra

SUMÁRIO

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
1.1 Glicerol	14
1.2 Resíduos Alimentares	16
1.3 Digestão Anaeróbia	18
1.4 Processos de co-digestão	20
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivo geral	22
2.2. Objetivos Específicos	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1. Resíduos alimentares	23
3.2. Glicerol	25
3.3. Inóculo	25
3.4. Análise de Sólidos	26
3.5. Análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO)	29
3.6. Análise de alcalinidade	29
3.7. Análise de Ácidos voláteis	30
3.8. Análise de Glicerol	30
3.9. Análise de Carboidratos	31
3.10. Quantificação de biogás	32
3.11. Alimentação do reator e preparo dos experimentos	32
3.11.1. Ensaio na ausência de glicerol bruto no substrato	33
3.11.2. Ensaio na presença de 3 % de glicerol bruto no substrato	34
3.11.3. Ensaio na presença de 6 % de glicerol bruto no substrato	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1. Caracterização dos resíduos e inóculos	35
4.1.1. Resíduos Alimentares	35

4.1.2.	Análise de Sólidos	35
4.1.3.	DQO	37
4.1.4.	Carboidratos	37
4.2.	Determinação da DQO dos digestores anaeróbios	37
4.3.	Análise de Alcalinidade e Ácidos Voláteis	39
4.4.	Análise de Carboidratos	41
4.4.1.	Curva de calibração	41
4.4.2.	Dados das amostras	42
4.5.	Análise de Glicerol	44
4.5.1	Curva de Calibração	44
4.5.2	Dados das amostras	44
4.6	Produção de Biogás	46
4.6.1	Ensaio com 0 % de glicerol bruto no substrato	46
4.6.2	Ensaio com 3 % de glicerol bruto no substrato	46
4.6.3	Ensaio com 6 % de glicerol bruto no substrato	47
4.6.4	Comparativo da Produção de Biogás entre os Experimentos	48
4.7.	Análise de pH	50
5.	CONCLUSÕES	52
6.	REFERÊNCIAS	53

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

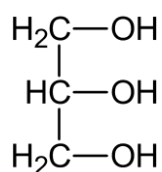
1.1 Glicerol

Cada vez mais a preocupação com questões ambientais tem ganhado relevância na atualidade, seja ela de maior ou menor grau. Independentemente de sua natureza e foco, a conscientização individual e coletiva relacionada a impactos ambientais como um todo é sem dúvida crescente, especialmente em meio ao crescimento populacional, tecnológico e novas buscas por fontes de recursos renováveis e processos de mínimo dano à biodiversidade e recursos naturais. Há décadas a população moderna e globalizada é extremamente dependente de recursos energéticos e de combustíveis, em sua maioria fósseis, como gasolina, querosene e diesel, que apresentam um alto teor e capacidade poluente. Isso acarreta inúmeras consequências ao meio ambiente e às pessoas, somado ao seu uso desenfreado.

Sendo assim, o desejo e a conscientização para minimizar os danos ambientais atrelado a grande quantia de poluentes despejados pelo uso de recursos fósseis fez com que novas alternativas de combustíveis “verdes” de caráter renovável surgissem. Um exemplo deles é o biodiesel, combustível obtido por meio de um processo que promove a transesterificação de óleos vegetais ou gordura, geralmente em meio básico, juntamente com um álcool primário, mais comumente metanol ou etanol. Nesta reação, triglicerídeos constituintes do óleo ou gordura reagem com o álcool, gerando como produtos um éster de ácido graxo (biodiesel) e o glicerol como subproduto. O glicerol ou glicerina faz parte da função orgânica álcool (tri-álcool), e recebe o nome IUPAC de 1,2,3 propanotriol (ANP, 2016; BARROS, 2020; PEITER et al., 2016).

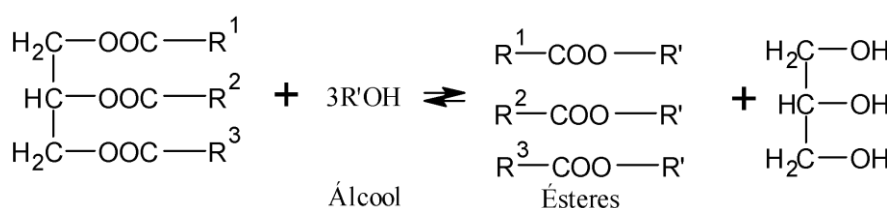
A molécula de glicerol contém em sua estrutura três hidroxilas ligadas cada uma a três carbonos saturados, com fórmula molecular $C_3H_8O_3$. Tem consistência líquida viscosa, incolor, higroscópica e é solúvel em água e álcool devido às suas hidroxilas. A estrutura molecular do glicerol está presente na Figura 1. Já o esquema da reação de transesterificação, que dá origem ao biodiesel e ao glicerol, como co-produto do processo está esquematizado na Figura 2 (BARROS; JARDINE, 2020; BEATRIZ; ARAUJO; LIMA, 2011).

Figura 1: Estrutura molecular do glicerol.



Fonte: Adaptado de Solomons, 2002, p. 368.

Figura 2: Reação de transesterificação.



Fonte: Adaptado de Solomons, 2002, p. 368.

Este subproduto, de acordo com Nghiem et al. (2014), representa cerca de 10 % do volume de biodiesel produzido, e segundo Peiter et al. (2016), no Brasil, foram gerados aproximadamente 350 mil toneladas de glicerol bruto no ano de 2013, sendo que internamente no país, somente 40 mil toneladas desta substância são consumidas a cada ano.

Devido ao crescimento da reputação e do uso dos combustíveis renováveis, o biodiesel acabou protagonizando um aumento de sua produção no planeta, inclusive no Brasil, pela sua diversidade em espécies oleaginosas como matéria prima. O acréscimo de uma quantia do biodiesel ao diesel tradicional proveniente do petróleo e altamente poluente representa a intenção de estímulo ambiental e econômico. No Brasil, o biodiesel começou a ser incorporado ao diesel comum em uma fase experimental em 2004, e no ano seguinte foi legalmente inserido na matriz energética nacional. Entretanto, somente em 2008 tornou-se obrigatória a presença de 2 % de biodiesel a mistura, em todo o país. Posteriormente, o teor percentual desta mistura foi crescendo gradativamente com o passar do tempo, sendo que, em março de 2019 o percentual mínimo era de 11 %. Já no mesmo mês de 2020, o diesel passou a conter mínimo de 12 % de biodiesel, e com acréscimos de 1 % anualmente, até o valor de 15 % em 2023 (G1, 2020). Esse amadurecimento de políticas e atitudes cada vez mais sustentáveis põe em andamento o aperfeiçoamento e melhoria deste combustível, e coloca o Brasil e sua reputação em destaque frente ao mercado e a produção de biodiesel, já existente devido a produção de

etanol, além de estimular a economia e colocar o país alinhado à planejamentos globais de redução de emissão de poluentes e gases de efeito estufa (CO₂). Isso diminui também a dependência brasileira na importação do diesel (ANP, 2016; G1, 2020).

No entanto, este crescimento de produção e o progressivo aumento no uso do biodiesel no Brasil e no mundo acarreta alguns problemas, como aumentar a oferta e disponibilidade de glicerol no mercado. Na produção, a quantia de glicerol gerada corresponde a aproximadamente 10 % do volume do biodiesel formado (BARROS, 2020). Este fato faz com que o preço do glicerol diminua, e acaba por saturar o comércio.

O glicerol é uma substância é amplamente utilizada no setor farmacêutico, em cosméticos e na indústria alimentícia, como matéria prima e reagentes para diversos produtos de valor agregado. Porém, a sua purificação e refino em diversos graus, para ser comercializado, despende um custo relativamente elevado, sendo dificilmente viável para pequenos e médios produtores de biodiesel realizarem esta etapa. No Brasil, a geração de glicerol em 2018 foi de 440,6 mil m³, sendo um aumento de 17,6 % em relação a 2016. Devido a isso, outras alternativas são buscadas para minimizar esse acúmulo. (ANP, 2019; PEITER et al., 2016).

Cada vez mais, diversos estudos e pesquisas científicas são realizadas tendo o glicerol como protagonista, procurando opções viáveis para este problema, e que também podem gerar outras matérias primas para diversos fins, tendo, portanto, a vantagem de reaproveitamento e a degradação do glicerol bruto e em determinados casos a síntese e obtenção de outras substâncias de valor. Alternativas como essa não só são benéficas para o meio científico, mas também para o meio ambiente, evitando o despejo deste produto em locais inadequados, prejudicando mananciais, lagos e o solo (PEITER et al., 2016). Uma dessas alternativas envolve estudar a digestão anaeróbia do glicerol residual do processo de produção do biodiesel visando sua degradação e consequente produção de biogás.

1.2 Resíduos Alimentares

Por se tratar de resíduo de difícil degradação biológica com valores médios da Demanda Química de Oxigênio (DQO) de 1260 g/L (VIANA, 2011), pesquisas também vêm sendo realizadas para estudar o potencial da mistura de glicerol com resíduos alimentares. Estes resíduos nada mais são do que sólidos ou semissólidos resultados de atividades diversas, como industrial e doméstica (ABNT, 2004). Particularmente,

elementos orgânicos provenientes do preparo e descarte na alimentação humana em residências e restaurantes, como carnes, cascas de legumes, verduras e grãos são vastamente disponíveis em lixos domésticos, e são constituídos de moléculas de proteína, amido e outros açúcares, lipídeos e demais compostos e nutrientes (ROSSOL et al., 2012; SPINELLI; CALE, 2009).

Estes descartes de alimentos ocorrem rotineiramente, em todas as casas, restaurantes e locais que produzem qualquer tipo de refeição. Isso faz com que o descarte de resíduos sólidos seja um dos principais desafios sociais urbanos e de saúde pública. Graças a isso, a quantia de resíduos gerados é imensa, gerando típicos problemas e impactos ambientais, tais como criação de animais vetores de inúmeras doenças, como baratas, ratos e aves, mau cheiro gerado pela decomposição da matéria orgânica, contaminação de águas subterrâneas, rios e lagos pelo chorume produzido quando estocado em lixões a céu aberto e a emissão de gases nocivos. Além do mais, o custo para municípios e toda a cadeia de processos que há por trás da coleta e limpeza desses resíduos também são uma problemática enfrentada, com gastos de recursos e poluição. Então, a junção do glicerol com resíduos alimentares tem a vantagem de reduzir a quantidade de lixo orgânico em aterros e de aproveitar para outros fins, como a co-digestão (GUERI, et al., 2018; LAFUENTE JUNIOR, 2012).

Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), no Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil de 2020, no país, cada pessoa gera 170 kg de resíduos orgânicos ao ano, e a fração orgânica é a principal componente dos resíduos sólidos urbanos do Brasil, com 45,3 %, traduzidos em 36 milhões de toneladas de resíduos alimentares, que ainda servem como fonte de gases estufa (ABRELPE, 2020).

Muitas pesquisas são feitas utilizando a co-digestão de glicerol com outros resíduos em reatores anaeróbios operados em batelada ou em processos contínuos. Estes reatores são ambientes isolados onde ocorre a degradação e transformação da matéria orgânica. Geralmente possuem uma entrada para a matéria orgânica, uma válvula para a retirada do lodo de fundo, e o espaço onde ocorre o processo. Um exemplo de resíduo utilizado na co-digestão com o glicerol é o esgoto sanitário, com biomassa bacteriana apropriada, que também é um grande problema socioambiental. Estudos como esses têm a intenção de reduzir a carga de matéria orgânica do esgoto (quantificada em Demanda Química de Oxigênio – DQO) e a quantidade de sólidos suspensos, contornando a

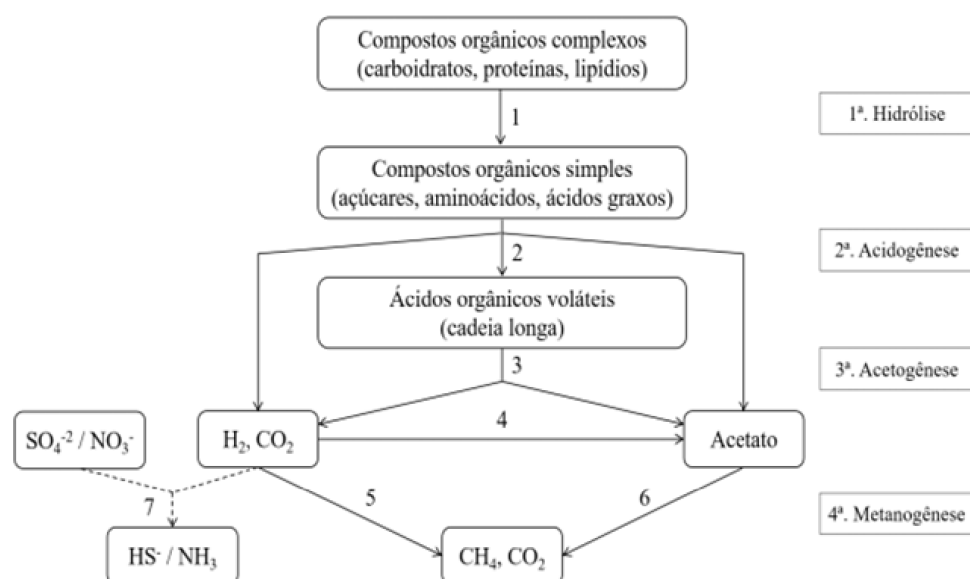
A Figura 03 mostra alguns exemplos e variedades desse campo de estudo, que transforma e reaproveita resíduos de inúmeras fontes, transformando-os em componentes de valor novamente, como combustíveis (metano e hidrogênio), fertilizantes, compostos com enxofre, e até efluentes tratados que são utilizados na agricultura (irrigação). Ainda pela Figura 3, são trazidos vários exemplos e origens de resíduos, bem como diferentes rotas e produtos que podem ser produzidos, em diferentes meios do setor produtivo, levando esses compostos novamente como fontes de matéria prima.

A digestão anaeróbia ocorre na presença de microrganismos adaptados a realizar este processo fermentativo, transformando a matéria orgânica utilizando vias metabólicas já bastante estudadas, que ocorrem ordenadamente para a produção de biogás. Basicamente, este processo pode ser dividido em quatro etapas, sendo elas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.

A primeira consiste na hidrólise dos compostos orgânicos em constituintes menores, podendo então serem usados pelos microrganismos. Na segunda etapa os organismos fermentativos modificam estas frações menores em substâncias intermediárias, como ácido láctico, acético e álcoois. Posteriormente, na terceira etapa, moléculas orgânicas sofrem oxidação, podendo obter gases como hidrogênio e carbônico, por meio das bactérias acetogênicas. Por último, temos a metanogênese, produção de metano, executada por arqueias metanogênicas. Um fluxograma exemplificando o esquema básico do processo de digestão anaeróbia está apresentado na Figura 4. Em relação à via metabólica, esta pode ser passiva de inibição de alguma etapa, pela síntese de algum material nocivo aos organismos ou por alterações de fatores como pH, temperatura, nutrientes e concentração, dentre outras variáveis, sendo impostas as condições mais próximas do ideal. Com relação à digestão anaeróbia do glicerol, o processo pode ocorrer por via redutora ou oxidativa (SIMÕES, 2017; VIANA, 2011).

Caso o objetivo seja a produção de metano no reator anaeróbio, devem estar presentes os microrganismos produtores de acetato, formiato, hidrogênio e gás carbônico, pois pela via metabólica do processo, estes compostos podem ser convertidos diretamente em metano na atuação das arqueias metanogênicas mencionadas (SIMÕES, 2017). Outro fator importante é a temperatura do processo, pois este pode acontecer em três classificações: mesofílica (20°C a 45°C, ambiente), termofílica (aproximadamente em torno de 40°C a 85°C) ou então hipertermofílica (temperaturas superiores, em média de 85 °C a 110 °C), sendo a escolha entre elas dependente da cultura bacteriana (SIMÕES, 2017).

Figura 4: Esquema resumido de digestão anaeróbia de materiais orgânicos.



Fonte: Simões, 2017.

1.4 Processos de co-digestão

O glicerol é uma substância com boa viabilidade e interesse quando se trata de co-digestão anaeróbia para seu tratamento e consequente remoção, devido ao seu volume gerado durante a produção do biodiesel, além de suas propriedades químicas por exemplo, que fazem com que esta substância possua grande potencial para atuar como substrato na co-digestão anaeróbia. Diversos trabalhos de pesquisa de co-digestão anaeróbia visando a produção de biogás apresentam como foco e substância principal o glicerol, com a finalidade de proporcionar um destino correto, obtendo ainda outros compostos de interesse além do biogás.

Um trabalho de digestão anaeróbia realizado por Larsen (2009) teve como objetivo estudar a introdução de glicerol bruto em efluente de fecularia, utilizando um reator semi-contínuo de 8,77 L de volume útil a 26 °C. O reator foi alimentado com manipueira e glicerol, variando-se a carga orgânica de 3,05, 9,32, 14,83 e 13,59 g DQO L⁻¹ d⁻¹, e acréscimos de glicerol iguais a 0 %, 2 %, 3 % e novamente 2 % (v/v), para cada carga orgânica, nesta ordem. Foi observado que a produção de biogás foi elevada pela adição de 2 % (v/v) de glicerina. O ensaio de 2 % de glicerol e carga orgânica igual a 9,32 g DQO L⁻¹ d⁻¹ obteve a maior produção média de biogás por volume do reator,

de 1,979 L biogás $L^{-1} d^{-1}$ (48,31 % de metano), e a maior porcentagem de remoção de matéria orgânica, 98,69 %.

Já com relação à produção média de biogás por g de DQO, o ensaio sem a adição de glicerol teve melhor resultado, de 0,397 L e 96,41 % de remoção de matéria orgânica. Entretanto, para 14,83 g DQO $L^{-1} d^{-1}$ e 3 % de glicerol houve redução do biogás, com 1,305 L biogás $L^{-1} d^{-1}$, (29,21 % de metano) e 98,59 % de remoção de matéria orgânica, e no último ensaio, com 2 % de glicerol, 0,861 L biogás $L^{-1} d^{-1}$ e 91,54 % de remoção da matéria orgânica do meio.

Segundo Aguilar-Aguilar et. al. (2017), em uma pesquisa de co-digestão anaeróbia de glicerol bruto e dejetos suínos, buscando produzir biogás, proporcionou de forma positiva a geração do biogás, utilizando lodo de uma estação e tratamento de esgoto como inóculo em reator descontínuo de 50 mL a 30°C, monitorando o biogás uma vez ao dia por 40 dias. Concentrações de glicerol foram variadas no intervalo de 4 a 10 g. L^{-1} e dejetos suínos de 5 a 15 g. L^{-1} . Os reatores foram inoculados com 3 mL de lodo e diferentes proporções de glicerol bruto e dejetos suíno, e 2,0 mL de uma solução nutritiva presente no trabalho de Aquino et al. (2007), ajustando o volume do meio até 25,00 mL com água destilada.

A melhor proporção dos dois substratos no que diz respeito a geração e biogás foi de 4 g. L^{-1} de glicerol bruto com 5 g. L^{-1} de dejetos suínos, que produziram 93.45 mL de biogás e rendimento de 521,5 mL de biogás/g DQO, com remoção de matéria orgânica de 32,74 %, mostrando que a remoção da matéria orgânica foi maior nos ensaios em que obtiveram maior volume de biogás.

Ensaio feitos por Razaviarani et al. (2013), no Canadá, mostraram que um acréscimo de 1,1 % (v/v) de glicerol da produção de biodiesel co-digerido com o lodo de esgoto utilizado elevou a taxa de produção de biogás em 65 % em relação ao controle, melhorando também a remoção da demanda química de oxigênio em 82 %.

Assim, a presente proposta se faz inédita do ponto de vista dos substratos utilizados, bem como a configuração do reator conforme observado em trabalhos prévios.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo principal do presente projeto foi quantificar a produção de biogás durante a digestão anaeróbia de resíduos alimentares co-digeridos com glicerol bruto, coproduto do processo de produção do biodiesel.

2.2. Objetivos Específicos

Para se alcançar o objetivo geral, pode-se elencar alguns objetivos específicos a serem alcançados durante a pesquisa, tais como:

- ✓ Operar reatores em diferentes condições de alimentação quanto à proporção dos resíduos estudados;

- ✓ Quantificar a remoção de matéria orgânica nos reatores biológicos alimentados com resíduos alimentares e glicerol como substratos;

- ✓ Quantificar a remoção de glicerol nos reatores biológicos nas diversas condições estudadas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Resíduos alimentares

Os resíduos alimentares são parte fundamental do projeto de pesquisa, pois foram uma das matérias primas, que, juntamente com o glicerol bruto oriundo da produção do biodiesel, foi degradado, buscando a produção de biogás. Estes resíduos foram coletados em diferentes restaurantes presentes na cidade de Araraquara-SP.

Buscou-se coletar, em todos os estabelecimentos que foram solícitos, a maior variedade de tipos de resíduos alimentares possível. Essa variedade englobou carnes diversas, diferentes grãos, legumes, frutas, verduras, massas, pães, etc. Todos esses resíduos foram coletados com luvas, diretamente do prato, após estes serem enviados para a cozinha, ou então previamente separados pelos proprietários, como solicitado, sendo armazenados em sacos plásticos.

Após a coleta de aproximadamente 7,5 kg totais, esses resíduos foram levados para o laboratório, para serem separados, classificados e triturados em um liquidificador doméstico, tornando-se uma mistura homogênea. A classificação e separação feita foi em três classes diferentes, sendo elas: uma classe englobando verduras, legumes e frutas, outra de grãos e carboidratos, e por último proteínas. Então, os resíduos, de início foram separados em diferentes frascos, pesados em uma balança adequada no laboratório e triturados separadamente segundo a proporção. Alguns registros de todo o processo de preparo desses resíduos e dos próprios resíduos utilizados estão presentes nas Figura 5, Figura 6, Figura 7, e Figura 8. Os resíduos alimentares, seguindo aproximadamente a proporção da referência utilizada (SILVA et al., 2017), foram pesados, e estipulou-se uma massa total de 5 kg, e com isso, buscou-se atingir as proporções de cada uma das três classes de alimentos, de acordo com as massas de cada uma.

Figura 5: Resíduos alimentares coletados e fornecidos.



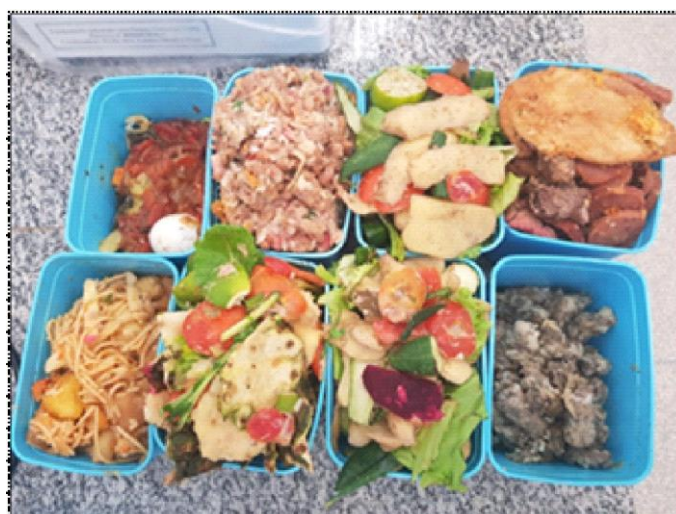
Fonte: Autor, 2020.

Figura 6: Pesagem dos resíduos alimentares já separados.



Fonte: Autor, 2020.

Figura 7: Resíduos Alimentares separados e pesados.



Fonte: Autor, 2020.

Figura 8: Resíduos Alimentares sendo triturados.



Fonte: Autor, 2020.

Após os resíduos alimentares serem devidamente triturados com a adição de um pouco de água às amostras, para permitir uma trituração adequada, o produto final foi colocado em um balde limpo, para ser misturado e homogeneizado manualmente com uma espátula. Em seguida, a mistura homogênea foi posta em potes de sorvete para armazenamento em freezer, buscando-se evitar a degradação que ocorreria em temperatura ambiente, garantindo que a composição se mantivesse invariável ao longo do tempo. A mistura homogênea nos potes plásticos está representada na Figura 9.

Figura 9: Mistura triturada homogênea dos resíduos em potes.



Fonte: Autor, 2020.

3.2. Glicerol

Glicerol bruto, residual do processo de produção de biodiesel, foi cedido pela Usina Piloto de Produção de Biodiesel instalada no Instituto de Biotecnologia da UNIARA na cidade de Araraquara – SP. O biodiesel produzido na usina tem como matéria-prima o óleo de fritura coletado pela Cooperativa ACACIA (Associação dos Catadores da cidade de Araraquara) em residências, escolas públicas e estabelecimentos comerciais da cidade. O glicerol bruto apresenta as seguintes características: 10,41 % de teor de glicerol livre, 23,38 % de sabão, 15,84 % de metanol, 22,75 % de umidade e materiais voláteis, 5,84 % de água, 3,04 % de cinzas e 34,57 % de Matéria Orgânica Não Glicerol (MONG), além do pH 10,00 (RODRIGUES et al., 2016).

3.3. Inóculo

Dois inóculos diferentes foram considerados para a realização dos ensaios. O primeiro deles foi lodo proveniente de digestor anaeróbio tratando glicerol residual do processo de produção de biodiesel localizado no Instituto de Biotecnologia (IBIOTEC) da Uniara (Universidade de Araraquara). Entretanto, pela disponibilidade de mais uma opção de inóculo, e após avaliar seu potencial de produção de biogás e sua atividade, optou-se por um lodo granular de reator previamente usado na co-digestão da vinhaça

citrícola e glicerol bruto como inóculo. Esta decisão foi tomada após observar as características de ambos os inóculos, como as capacidades de produção de biogás durante suas reativações, bem como os resultados das análises de sólidos.

Os inóculos foram submetidos à determinação da quantidade de sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV) e fixos (STF) de acordo com metodologia descrita em SABESP (1999).

3.4. Análise de Sólidos

As análises de sólidos foram feitas com o intuito de avaliar os parâmetros do resíduo alimentar preparado, bem como dos lodos, para a co-digestão anaeróbia. Para o lodo granular, os valores de sólidos, especialmente os voláteis podem ser um indicativo da quantidade de microrganismos presentes, sendo possível observar uma diminuição ou um aumento nos sólidos do lodo usado, afim de verificar se o processo e os resíduos elencados da co-digestão foram benéficos e propícios para a multiplicação e elevação da biomassa presente.

O ensaio de quantificação de sólidos foi submetido para as amostras dos dois inóculos avaliados, bem como para a mistura de resíduos alimentares previamente preparada. Esta análise foi realizada em duplicata para todas as amostras, e buscou quantificar sólidos totais, fixos e também voláteis (SABESP, 1999).

Com isso, lavou-se duas cápsulas para o lodo e duas para o resíduo alimentar, sendo previamente identificadas a lápis, mostradas na Figura 10.

Depois de serem secas, foram calcinadas em forno-mufla a uma temperatura de 550 °C durante 30 minutos. Após a calcinação, aguardou-se as quatro cápsulas esfriarem até a temperatura ambiente para serem pesadas em uma balança analítica.

Após a pesagem das cápsulas (P1), retirou-se volumes do lodo e do resíduo alimentar, com provetas, para serem transferidos as respectivas cápsulas. O volume medido das alíquotas foi de 50 mL para ambas as amostras. As provetas foram lavadas com água destilada para total remoção dos conteúdos do lodo e do resíduo alimentar. Com as quatro cápsulas já contendo as amostras em duplicata do lodo de esgoto e o resíduo alimentar homogêneo, presentes na Figura 11, prosseguiu-se com uma evaporação dos componentes voláteis da mistura, colocando-as em estufa a 105 °C ao longo de 24 horas. Após a estufa e resfriamento, pesou-se novamente as quatro cápsulas na balança analítica (P2).

Figura 10: Cápsulas utilizadas para a análise das amostras.



Fonte: Autor, 2020.

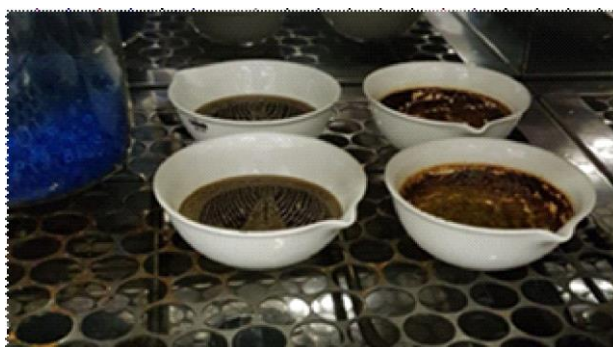
Figura 11: Cápsulas identificadas com as amostras de resíduo alimentar (esquerda) e do lodo não adotado (direita) antes da estufa.



Fonte: Autor, 2020.

As amostras após a secagem na estufa são mostradas na Figura 12 e Figura 13. É possível visualizar os resíduos sólidos resultantes da secagem, para o resíduo alimentar e para o lodo proveniente de digestor anaeróbio tratando glicerol residual do processo de produção de biodiesel (não utilizado).

Figura 12: Amostras após 24 h no interior da estufa de secagem.



Fonte: Autores, 2020.

Figura 13: Amostras de lodo (esquerda) e resíduo alimentar (direita) após 24 horas na estufa de secagem e resfriamento.



Fonte: Autores, 2020.

Finalmente, após a retirada da estufa seguiu-se para uma segunda calcinação, no forno-mufla a 550 °C durante trinta minutos, das cápsulas com os resíduos após a secagem. Novamente, após o resfriamento das mesmas, realizou-se a pesagem (P3).

Foram realizadas análises de sólidos também para o lodo efetivamente empregado nos experimentos (Figura 14), para efeito de comparação com o lodo descrito anteriormente e apresentado na Figura 11 e Figura 13. Além disso, procedeu-se com uma análise de sólidos no lodo também ao final de todos os experimentos, para verificar as alterações nas características dos seus teores de sólidos. Uma foto do lodo granular de reator previamente usado na co-digestão da vinhaça citrícola e glicerol bruto, empregado efetivamente nos ensaios, após secagem na estufa durante sua análise é mostrada na Figura 14.

Figura 14: Lodo granular de reator previamente usado na co-digestão da vinhaça citrícola e glicerol bruto utilizado nos experimentos, após secagem na estufa.



Fonte: Autor, 2021.

As expressões para o cálculo dos valores de ST, SF e SV estão mostradas nas Equações 01, 02 e 03 respectivamente.

$$ST = \frac{P_2 - P_1 [g]}{\text{Volume amostra [mL]}} \quad (\text{Eq.01})$$

$$SF = \frac{P_3 - P_1 [g]}{\text{Volume amostra [mL]}} \quad (\text{Eq.02})$$

$$SV = ST - SF \quad (\text{Eq.03})$$

Sendo, para as equações 01, 02 e 03 anteriormente apresentadas: ST: Sólidos totais; SF: Sólidos fixos; SV: Sólidos voláteis.

3.5. Análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Em suma, a DQO é quantidade de oxigênio necessária para a oxidação da matéria orgânica através de um agente químico, de forma que quanto maior o parâmetro, mais composto orgânicos estarão presentes. Com isso, este indicador é primordial quando o assunto é tratamento de efluentes, digestão anaeróbia, legislações ambientais e descartes de materiais em corpos d'água.

Como análises de caracterização, realizou-se análises de DQO para mistura de resíduo alimentar e para o glicerol bruto.

A determinação da DQO foi realizada utilizando-se a metodologia proposta por APHA (2005), um procedimento indireto de quantificação da matéria orgânica que está presente no meio reacional. Todas as amostras foram feitas em duplicata.

Quanto aos ensaios nos reatores anaeróbios, análises de DQO foram realizadas para amostras de afluente e efluente dos reatores. As análises de DQO foram feitas para a fase líquida no início e fim para os dois reatores da duplicata. As fases líquidas dos reatores em duplicata no final dos ensaios foram submetidas a uma filtração para o procedimento da análise de DQO.

3.6. Análise de alcalinidade

Alcalinidade é a medida total das substâncias presentes na água, e capazes de neutralizar ácidos. Em outras palavras, é a quantidade de substâncias presentes na água e que atuam como meio tamponante. Se em um meio sem alcalinidade for adicionada uma pequena quantidade de um ácido fraco seu pH mudará instantânea e bruscamente. Já em um meio com certa alcalinidade, esta mesma adição não irá elevar seu pH, porque os íons

presentes irão neutralizar o ácido. Seu resultado é expresso na forma de mg de CaCO_3/L (miligramas de carbonato de cálcio por litro).

A análise da determinação das alcalinidades total e parcial foram executadas pela metodologia descrita por Dillalo and Albertson (1961), com modificações propostas por Ripley et al. (1986). A análise foi executada em amostras de afluente e efluente dos reatores.

A análise de alcalinidade foi realizada para todos os ensaios, tanto no afluente quanto no efluente dos reatores. Para isso, foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. As amostras de efluente foram filtradas antes de serem submetidas a análise.

Para o cálculo da alcalinidade parcial (AP) e total (AT), foram utilizadas respectivamente as Equações 04 e 05, sendo “ V_a ” o volume inicial de amostra.

$$AP \left[\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right] = \frac{V1 \cdot M_{\text{ácido}} \cdot 100000}{V_a} \quad (\text{Eq.04})$$

$$AT \left[\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \right] = \frac{V2 \cdot M_{\text{ácido}} \cdot 100000}{V_a} \quad (\text{Eq.05})$$

3.7. Análise de Ácidos voláteis

A determinação dos ácidos voláteis foi feita com a metodologia descrita por Dillalo & Albertson (1961). A análise foi executada em amostras de afluente e efluente dos reatores.

As amostras de ácidos voláteis (AV) também foram submetidas a uma filtração antes da análise. Foi utilizada uma solução $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH. Para o cálculo dos ácidos voláteis, utilizou-se a Equação 06, sendo “ V_a ” o volume inicial de amostra.

$$AV \left[\frac{\text{mg HAc}}{\text{L}} \right] = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot 60000}{V_a} \quad (\text{Eq.06})$$

3.8. Análise de Glicerol

Para a quantificação do glicerol, foi construída uma curva de calibração com glicerina pura.

A determinação da concentração de glicerol no substrato utilizado foi encontrada via método físico-químico, para amostras de afluente e efluente dos reatores anaeróbios. A determinação da quantia de glicerol foi feita por espectrofotometria, pela oxidação do glicerol livre usando metaperiodato de sódio, formando o formaldeído. Para sua

quantificação, ocorre uma outra reação, agora com acetilcetona, em presença de acetato de amônio, o que produz 3,5-diacetil 1,4-dihidrolutidina, (reação de Hantzsch). De acordo com o método, foram utilizados 0,5 mL de amostra já diluída, colocada em tubo de 10 mL com 1,5 mL de solução de etanol (feito com água destilada e etanol 95 %, misturados em mesma proporção em volume) e 1,2 mL de solução de periodato de sódio (21 mg de metaperiodato de sódio com 5 mL de solução de ácido acético 1,6 mol.L⁻¹ e 5 mL de solução de acetato de amônio 4,0 mol.L⁻¹). O tubo foi agitado durante 30 segundos seguidos e adicionado 1,2 mL de solução de acetilcetona (200 µL de acetilcetona, mais 5 mL de solução de ácido acético 1,6 mol.L⁻¹ e 5 mL de solução de acetato de amônio 4,0 mol.L⁻¹). O tubo foi deixado em banho de água a 70 °C durante 1 minuto e agitado de forma manual durante este período. Logo após, o tubo foi resfriado em um banho de água a 25 °C. Por fim, efetuou-se a leitura no espectrofotômetro, com comprimento de onda de 410 nm (BONDIOLI; BELLA, 2005, apud RODRIGUES et al., 2016).

A análise da concentração de glicerol no meio dos reatores anaeróbios foi executada somente para os dois últimos experimentos, ou seja, para os que tiveram presente o glicerol, sendo eles o ensaio de 3 % de glicerol bruto e o com 6 % de glicerol no substrato.

3.9. Análise de Carboidratos

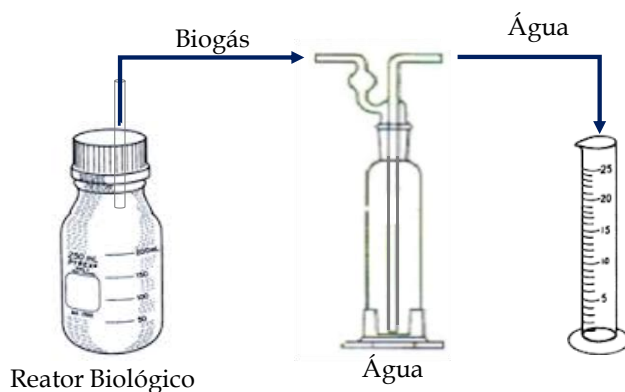
A quantificação de carboidratos totais foi realizada segundo Dubois et al., (1956), pelo método espectrofotométrico, no qual foi adicionado 0,5 mL de solução fenol (5 %) e 2,5 mL de H₂SO₄ a 0,5 mL de amostra já diluída. Após dez minutos para o tempo de reação, os frascos foram colocados em banho-maria por 15 minutos aproximadamente, e procedeu-se com a leitura no espectrofotômetro a 490 nm.

Para construção da curva de calibração, foi preparada uma solução de fenol (5 %), pesando-se 25,0097 g de fenol cristal, e solubilizando esta massa de fenol com água destilada para fazer uma solução de 500 mL em balão volumétrico. Também foram preparadas 8 soluções de glicose mais um branco, em diferentes concentrações, sendo elas de 10, 20, 50, 70, 100, 150, 180 e 200 mg.L⁻¹. Os pontos da curva de calibração foram feitos em triplicata, para o cálculo de uma absorbância média, para cada uma das concentrações de glicose.

3.10. Quantificação de biogás

O biogás produzido durante os ensaios de co-digestão foi medido por deslocamento de volume de água, em frascos lavadores acoplados no topo de cada frasco reator (AQUINO et al., 2007). Isso pode ser visto segundo esquema da Figura 15.

Figura 15: Esquema de montagem dos ensaios para medida da produção de biogás.



Fonte: Adaptado de Aquino et al., 2007.

A Tabela 01 resume as análises e as metodologias executadas em amostras dos ensaios.

Tabela 1: Análises realizadas para avaliação dos parâmetros dos ensaios.

Análise	Método	Referência
Sólidos	Totais, fixos, voláteis	SABESP (1999)
pH	Potenciométrico	APHA (2005)
DQO	Espectrofotométrico	APHA (2005)
Carboidratos	Espectrofotométrico	Dubois et al., (1956)
Glicerol	Espectrofotométrico	BONDIOLI; BELLA, (2005)
Ácidos voláteis totais	Titulométrico	Dillalo & Albertson (1961)
Alcalinidade	Titulométrico	Ripley et al. (1986)

Fonte: Autor, 2022.

3.11. Alimentação do reator e preparo dos experimentos

Os ensaios foram realizados em reatores anaeróbios (500 ml) em batelada e duplicata. O lodo escolhido como inóculo foi lodo granular de reator previamente usado na co-digestão da vinhaça citrícola e glicerol bruto. Realizaram-se três ensaios com diferentes proporções e teores de glicerol, co-digerido com resíduo alimentar. As proporções feitas foram de 0 % (primeiro ensaio, na ausência de glicerol), 3 % (segundo

ensaio, com 3 % de glicerol bruto no substrato) e com 6 % (terceiro ensaio, contendo 6 % de glicerol bruto) de glicerol bruto em volume no substrato. Em todos os ensaios, preencheu-se os reatores com 150 mL do lodo (inóculo) com mais 150 mL de substrato preparado de acordo com o experimento. Com isso, foram mantidos 200 mL de headspace nos frascos reatores.

O pH da mistura do substrato preparado foi ajustado para 7,0 antes da mistura com o inóculo, a fim de favorecer a atividade metanogênica, utilizando solução de NaOH ou então H_2SO_4 0,05 mol.L⁻¹. Os reatores foram submetidos a uma atmosfera de gás nitrogênio, com o propósito de proporcionar um ambiente anaeróbio. Além disso, os reatores foram imersos em um banho de água a temperatura constante de 37 °C. O monitoramento da produção de biogás por deslocamento de volume foi feito a cada 30 minutos, e acompanhado até o término da produção de biogás.

Uma foto real da montagem dos experimentos realizados é apresentada na Figura 16, onde são mostrados os reatores em duplicata, o banho térmico, os frascos lavadores e as provetas coletoras

Figura 16: Configuração de montagem dos ensaios.



Fonte: Autor, 2021.

3.11.1. Ensaio na ausência de glicerol bruto no substrato

O primeiro ensaio realizado foi o que utilizou somente o resíduo alimentar como substrato, com ausência de glicerol bruto. Para o preparo do substrato, foi feita uma diluição de aproximadamente 12 vezes do resíduo alimentar. Seguido destas diluições sucessivas, ajustou-se o pH desta solução do resíduo alimentar até o valor de 7,00, usando-se uma solução de NaOH 0,05 mol.L⁻¹.

3.11.2. Ensaio na presença de 3 % de glicerol bruto no substrato

Para o segundo ensaio, alimentou-se os reatores com substrato contendo 3 % de glicerol bruto em volume. Para isso, a diluição do resíduo alimentar foi feita e preparada de modo idêntico ao experimento com 0 % de glicerol bruto, diluindo o resíduo alimentar cerca de 12 vezes. Após as diluições, ajustou-se o pH desta solução do resíduo alimentar até o valor de 7,00, usando-se uma solução de ácido sulfúrico 0,05 mol.L⁻¹.

3.11.3. Ensaio na presença de 6 % de glicerol bruto no substrato

Para o terceiro ensaio, alimentou-se os reatores com substrato contendo 6 % de glicerol bruto em volume. Como anteriormente, a diluição do resíduo alimentar foi feita e preparada de modo idêntico ao experimento com 0 % de glicerol bruto, diluindo o resíduo alimentar cerca de 12 vezes. Após as diluições e preparo, ajustou-se o pH desta solução do resíduo alimentar até o valor de 7,00, usando-se uma solução de ácido sulfúrico 0,05 mol.L⁻¹.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos resíduos e inóculos

4.1.1. Resíduos Alimentares

A massa total, a massa de cada uma das classes de alimentos e também as suas porcentagens mássicas, (em relação aos 5 kg totais) na mistura são apresentadas na Tabela 2.

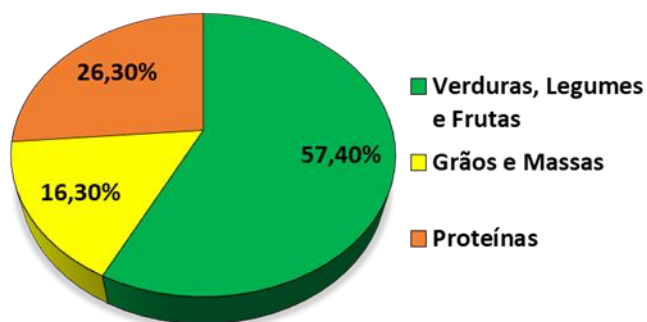
Tabela 2: Massas das amostras e volumes introduzidos.

Classe	Massa (g)	Porcentagem mássica (%)
Verduras, Legumes e Frutas	2870	57,4
Grãos e Massas	815	16,3
Proteínas	1315	26,3
Total	5000	100

Fonte: Autor, 2021.

Por meio da Figura 17, pode-se verificar a proporção mássica presente na Tabela 02 dos resíduos classificados que constituem o resíduo alimentar empregado.

Figura 17: Proporção mássica das classes de resíduos alimentares triturados.



Fonte: Autor, 2022.

4.1.2. Análise de Sólidos

Segundo o método proposto, pode-se encontrar os valores de ST, SF e SV para os inóculos e resíduo alimentar, que estão presentes na Tabela 3.

Tabela 3: Valores dos sólidos totais, fixos e voláteis para os lodos antes dos ensaios e os resíduos alimentares.

Sólidos	Lodo digestão glicerol	Lodo vinhaça citrícola	Resíduo Alimentar
ST (mg/mL)	8,219	55,681	159,200
SF (mg/mL)	4,199	7,789	11,905
SV (mg/mL)	4,020	47,892	147,300

Fonte: Autor, 2021.

Portanto, a partir dos resultados da análise de sólidos foi possível realizar a escolha do lodo granular de reator previamente usado na co-digestão da vinhaça citrícola e glicerol como inóculo para operação dos reatores.

O mesmo foi feito ao final para o lodo granular utilizado, no fim dos três ensaios de co-digestão anaeróbios. Pelas Equações 01, 02 e 03, novamente pode-se encontrar os valores das diferentes classificações de sólidos (ST, SF e SV), trazidos na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4: Valores dos sólidos totais, fixos e voláteis para o lodo granular após os ensaios realizados.

Sólidos	Lodo granular utilizado após ensaios
ST (mg/mL)	66,730
SF (mg/mL)	6,341
SV (mg/mL)	60,389

Fonte: Autor, 2021.

A Tabela 5 a seguir organiza e compara os valores dos dados do lodo analisado, mas que não foi empregado de fato, bem como os dados dos sólidos de antes e depois do lodo granular utilizado.

Tabela 5: Dados dos teores de sólidos dos inóculos.

Classificação de Sólido	Lodo não utilizado	Lodo granular utilizado (início)	Lodo granular utilizado (final)
ST (mg/mL)	8,219	55,681	66,730
SF (mg/mL)	4,199	7,789	6,341
SV (mg/mL)	4,020	47,892	60,389

Fonte: Autor, 2021.

É possível ver, por meio da Tabela 5, a grande diferença entre os sólidos do lodo não utilizado e o lodo granular efetivamente usado nos ensaios de co-digestão, o que dá indícios de um potencial de geração de biogás e quantidade de microrganismos em abundância, quando comparados com o lodo não utilizado. Pode-se estabelecer uma

comparação válida quanto aos valores dos sólidos encontrados para o lodo granular que foi utilizado, entre seu estado inicial e final dos ensaios. O lodo granular apresentou aumento nos teores de sólidos totais e voláteis, possivelmente gerados da consequência dos ensaios anaeróbios realizados com os substratos, favorecendo o crescimento da massa dos microrganismos ali presentes e também de material particulado. Com isso, tudo indica que os microrganismos se beneficiaram dos resíduos alimentares e do glicerol bruto adicionados.

4.1.3. DQO

O valor da DQO, em g/L, do resíduo alimentar foi igual a 188,20 (g/L) e do glicerol bruto igual a 607,04(g/L).

4.1.4. Carboidratos

Quanto à caracterização de carboidratos no resíduo alimentar, este apresentou um teor de carboidratos totais igual a 61,830 g/L.

4.2. Determinação da DQO dos digestores anaeróbios

As análises de DQO foram realizadas no início e no fim dos três experimentos. A análise foi feita em duplicata para cada reator, em todos os ensaios. Na Tabela 6 estão os valores de DQO para cada tubo de amostra, dos experimentos 01, 02 e 03, respectivamente, com 0 %, 3 % e 6 % de glicerol bruto.

Tabela 6: Valores de DQO de cada amostra em duplicata dos experimentos com 0 %, 3 % e 6 % de glicerol bruto no substrato.

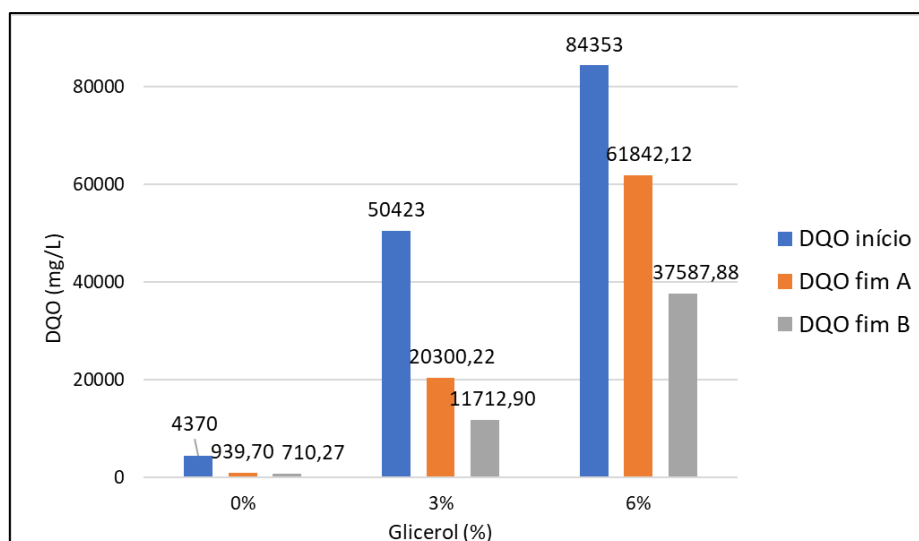
	DQO 0 % glicerol (mg/L)	DQO 3 % glicerol (mg/L)	DQO 6 % glicerol (mg/L)
Final A	948	20431	45782
	932	20169	77902
Final B	686	11910	37916
	735	11516	37260
Início	4452	49440	92875
	4288	51406	75831

Fonte: Autor, 2021.

Observando a Tabela 6 é visto que o valor da DQO aumentou conforme a adição de glicerol no meio. Calculou-se também a porcentagem de remoção de matéria orgânica

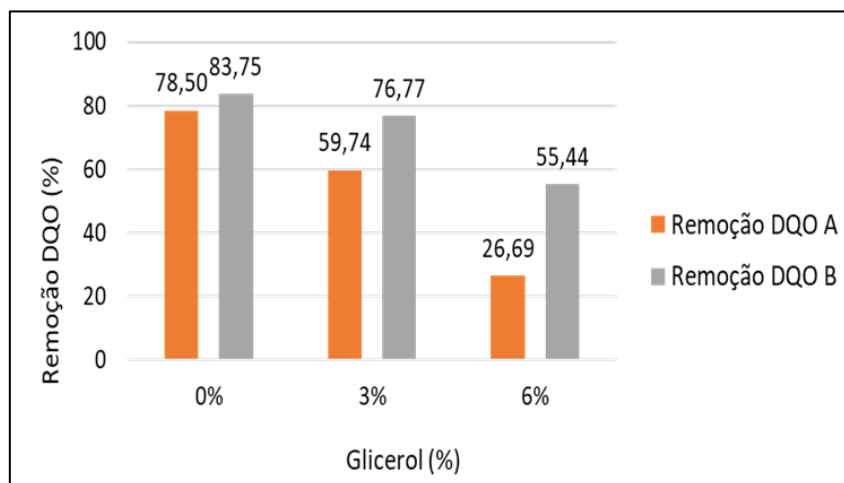
do meio. Os valores médios de DQO do início e final dos ensaios para as duplicatas A e B da Tabela 6, e as porcentagens de remoção da matéria orgânica para cada ensaio estão apresentados na Figura 18 e Figura 19 respectivamente. Os valores numéricos médios de DQO do início (A e B) e fim, bem como a eficiência de remoção para os ensaios estão dispostos na Tabela 7.

Figura 18: Valores de DQO médios no início e no final dos ensaios.



Fonte: Autor, 2022.

Figura 19: Porcentagem de remoção DQO ensaios.



Fonte: Autor, 2022.

Tabela 7: Valores médios de DQO no início e fim dos ensaios de cada amostra em duplicata e porcentagem de remoção.

Teor de Glicerol	DQO início (mg/L)	DQO fim (mg/L)	Remoção DQO média
0 %	4370	825	81,12 %
3 %	50423	16007	68,25 %
6 %	84353	49715	41,06 %

Fonte: Autor, 2021.

De acordo com a Tabela 7 e a Figura 19, o ensaio que obteve a melhor taxa de remoção da matéria orgânica no meio foi o com ausência de glicerol. O experimento com 3 % de glicerol bruto, ficou em segundo, provavelmente devido a elevação da carga orgânica causada pelo glicerol bruto, além de um aumento da osmolaridade que pode ter afetado o metabolismo dos microrganismos, mas ainda com uma remoção interessante. O experimento com 6 % de glicerol, segundo a Tabela 7 e a Figura 19 foi o que teve o pior desempenho na remoção da matéria orgânica, muito provavelmente causado pela alta quantia de glicerol bruto no substrato.

Shimura (2018) obteve uma remoção de matéria orgânica média de 50,50 % nos ensaios com Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) e lodo empregado no tratamento de dejetos de avicultura.

4.3. Análise de Alcalinidade e Ácidos Voláteis

Os resultados das análises de alcalinidade Parcial (AP) e Alcalinidade Total (AT), bem como os resultados das análises de ácidos voláteis (AV) para o início e fim dos ensaios realizados estão presentes na são apresentados na Tabela 8.

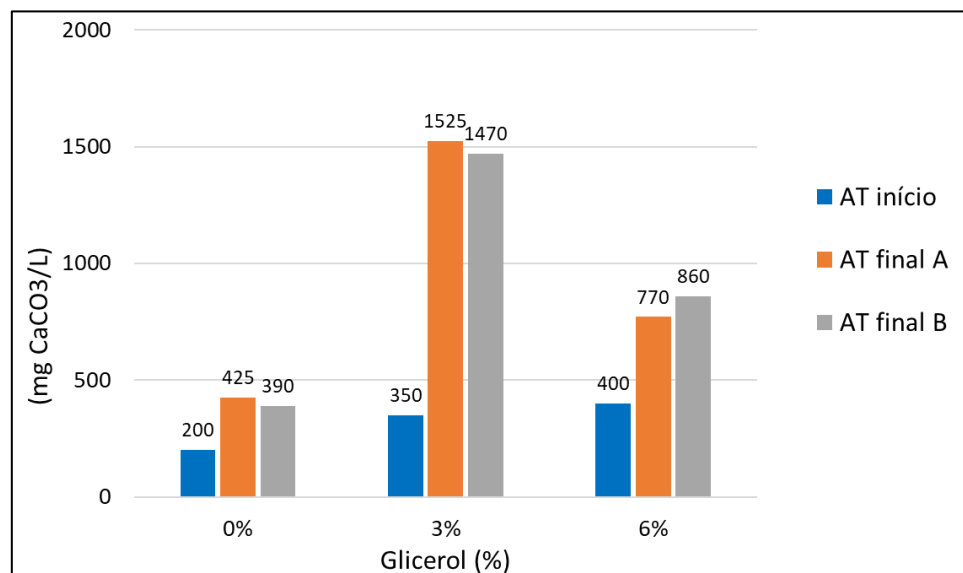
Tabela 8: Dados da análise de alcalinidade parcial, total e ácidos voláteis para os ensaios realizados.

Ensaio	Estágio Reator	AP (mg CaCO ₃ /L)	AT (mg CaCO ₃ /L)	AV (mg Hac/L)
0 % Glicerol	Início	100	200	474
	Final A	1675	425	248
	Final B	1700	390	384
3 % Glicerol	Início	270	350	894
	Final A	-	1525	3510
	Final B	-	1470	2958
6 % Glicerol	Início	425	400	1110
	Final A	-	770	1704
	Final B	-	860	2124

Fonte: Autor, 2021.

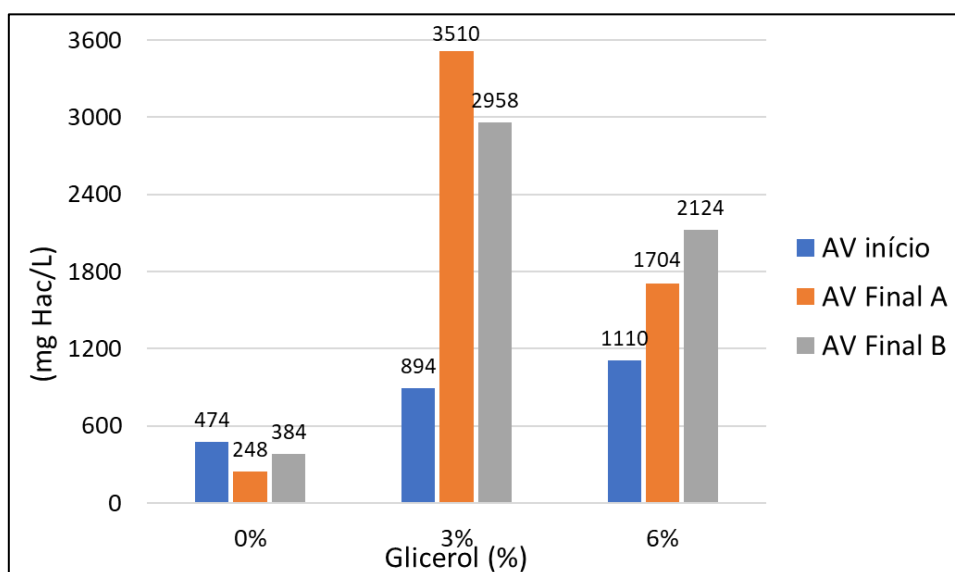
Os dados de alcalinidade total apresentados na Tabela 8 são mostrados na forma de gráfico, pela Figura 20, e de ácidos voláteis pela Figura 21.

Figura 20: Dados de alcalinidade total (AT) para os ensaios realizados.



Fonte: Autor, 2022.

Figura 21: Dados de ácidos voláteis (AV) para os ensaios realizados.



Fonte: Autor, 2022.

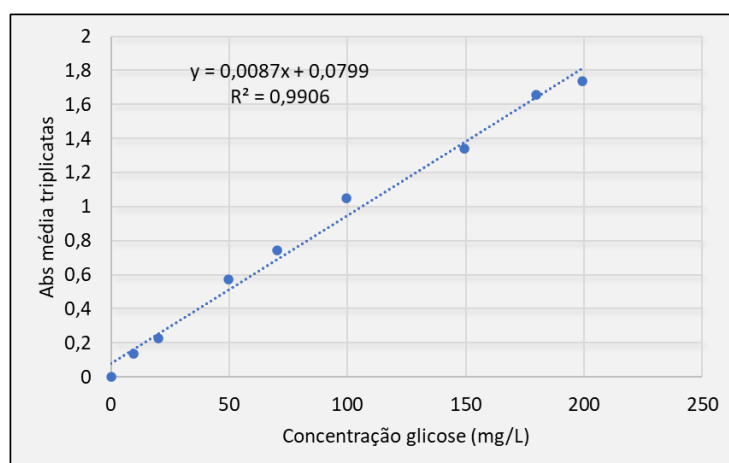
Segundo a Tabela 8, visualiza-se que os valores de alcalinidade parcial (AP) aumentaram, e ainda pela Tabela 8, pela Figura 20 e Figura 21, a alcalinidade total (AT) também aumentou, comparando-se os inícios com seus respectivos finais, para todos os ensaios. Quanto aos ácidos voláteis (AV), pela Figura 21, somente no experimento sem adição de glicerol houve decréscimo desse parâmetro, tendo para os outros ensaios com glicerol um aumento nos valores de AV.

4.4. Análise de Carboidratos

4.4.1. Curva de calibração

A curva de calibração para determinar a concentração de carboidratos totais na amostra foi realizada conforme descrito na metodologia e encontra-se na Figura 22.

Figura 22: Curva de calibração para a análise de carboidratos totais.



Fonte: Autor, 2021.

4.4.2. Dados das amostras

Então, com isso, foi possível encontrar os valores das concentrações de carboidratos totais para cada amostra analisada, além das suas porcentagens de remoção do meio, com base nos valores iniciais, para cada um dos reatores dos diferentes ensaios, presentes na Tabela 9.

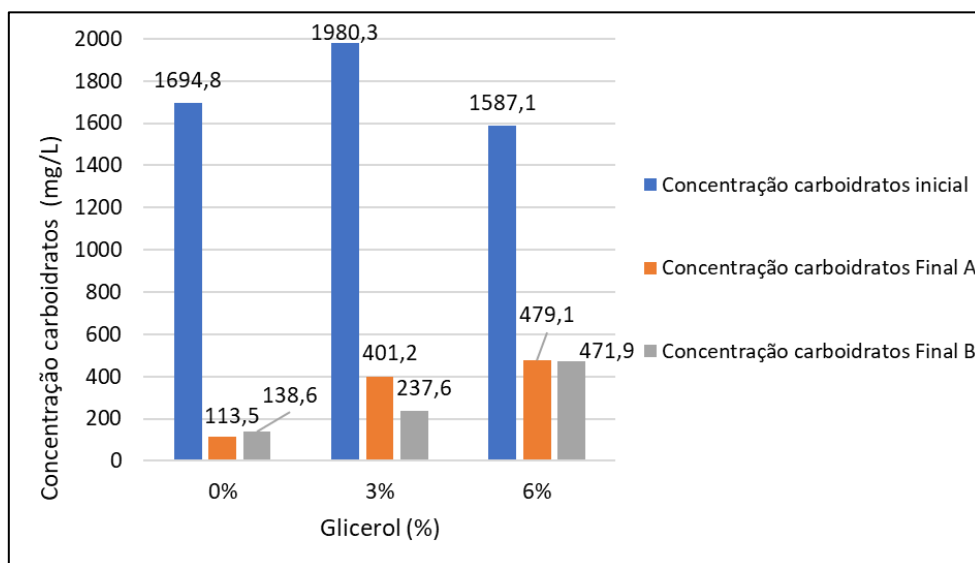
Tabela 9: Valores de concentrações de carboidratos totais no meio reacional.

Ensaio	Concentração carboidratos (mg/L)	Porcentagem de remoção carboidratos no ensaio
0 % início	1694,8	-
0 % final A	113,5	93,30 %
0 % final B	138,6	91,82 %
3 % início	1980,3	-
3 % final A	401,2	79,74 %
3 % final B	237,6	88,00 %
6 % início	1587,1	-
6 % final A	479,1	69,81 %
6 % final B	471,9	70,27 %

Fonte: Autor, 2021.

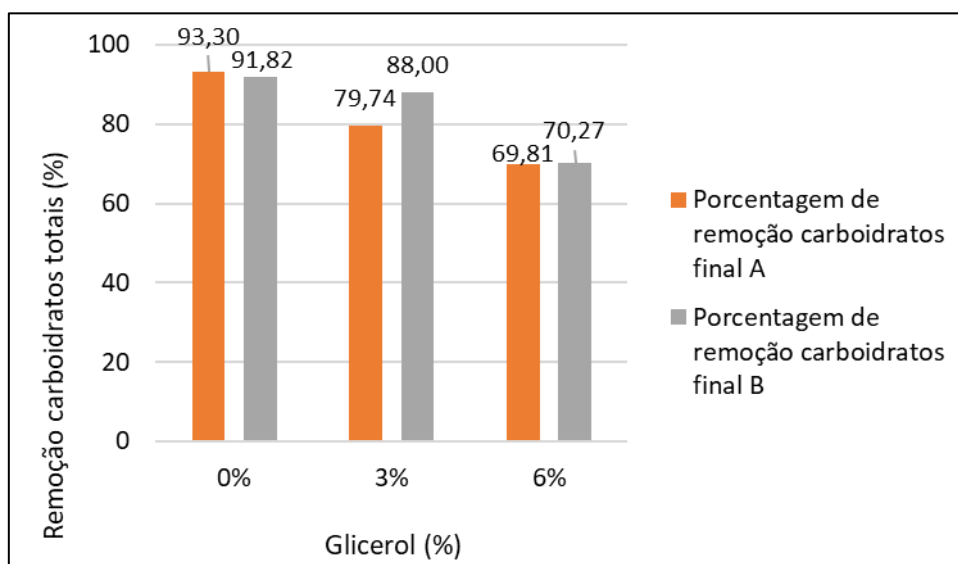
A Figura 23 mostra os resultados da Tabela 9, de concentração de carboidratos totais no meio reacional no início e fim dos ensaios, e a Figura 24 traz as porcentagens de remoção dos carboidratos para cada um dos ensaios.

Figura 23: Valores de concentrações de carboidratos para todos os ensaios.



Fonte: Autor, 2022.

Figura 24: Porcentagem de remoção carboidratos dos ensaios.



Fonte: Autor, 2022.

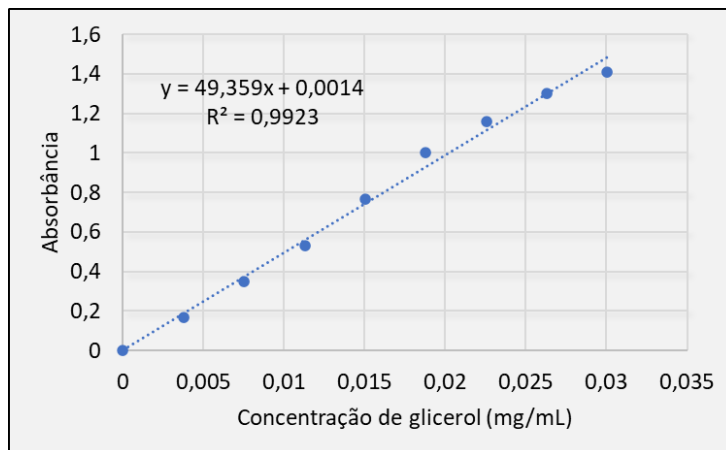
Com base nos dados apresentados pela Tabela 9, Figura 23 e Figura 24, podemos observar que, como o esperado, houve consumo, e consequente remoção dos carboidratos do meio, gerados pela atividade microbiológica. houve consumo, e consequentemente redução dos valores de concentração de carboidratos no substrato, gerados pela atividade microbiológica, destinadas à produção de biogás. Isso ocorreu para todos os três ensaios, decrescendo com a progressão dos experimentos.

4.5. Análise de Glicerol

4.5.1 Curva de Calibração

Seguindo-se os procedimentos descritos, a curva de calibração para determinar a concentração de glicerol na amostra foi construída e encontra-se na Figura 25.

Figura 25: Curva de calibração para a análise de glicerol.



Fonte: Autor, 2021.

4.5.2 Dados das amostras

Foi possível determinar os valores das concentrações de glicerol para as amostras dos ensaios de 3 % e 6 %, para os reatores A e B em duplicata para as réplicas biológicas analisadas. As amostras foram processadas em triplicata experimental, com exceção das amostras do final do ensaio de 3 % de glicerol bruto, do reator A e B, que foram feitas em duplicata. Os dados das concentrações de glicerol calculadas a partir da curva de calibração da Figura 25, bem como as porcentagens de remoção de glicerol do meio reacional, com base nos valores iniciais respectivos, estão presentes na Tabela 10.

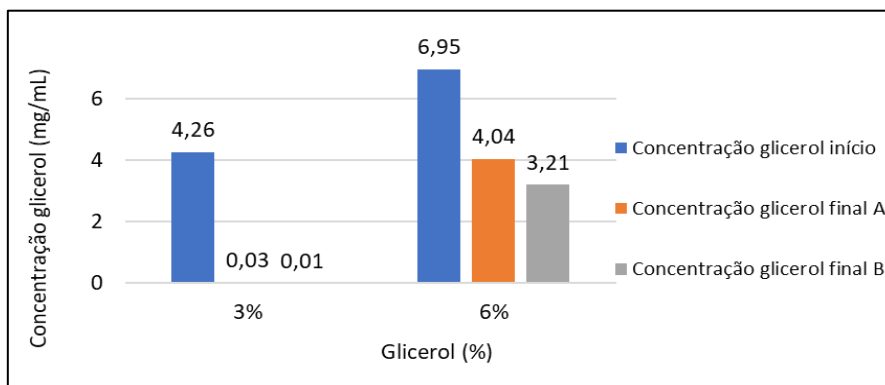
Tabela 10: Concentrações de glicerol e porcentagem de remoção do meio.

Ensaio Reator	Concentração glicerol (mg/mL)	Porcentagem de remoção glicerol no ensaio
3 % início	4,26	-
3 % final A	0,03	99,33 %
3 % final B	0,01	99,68 %
6 % início	6,95	-
6 % final A	4,04	41,97 %
6 % final B	3,21	53,90 %

Fonte: Autor, 2021.

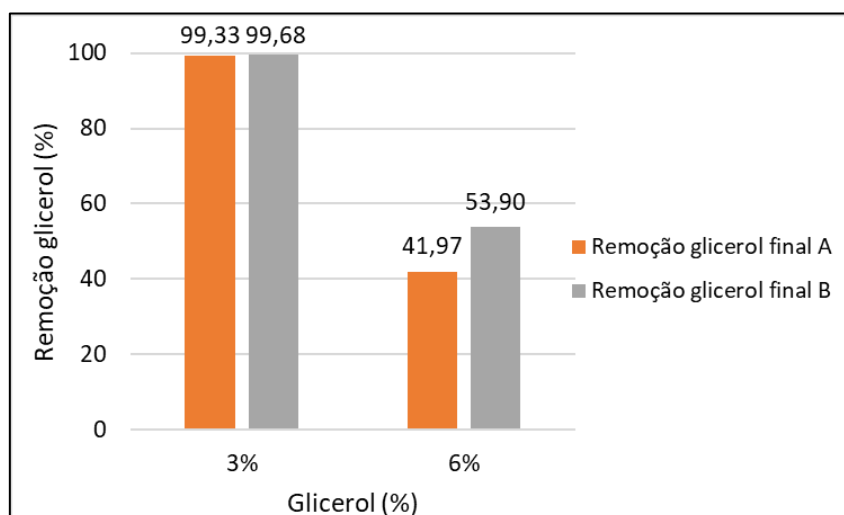
A Figura 26 e a Figura 27 mostram respectivamente os valores de concentração de glicerol da Tabela 10, e as porcentagens de remoção do glicerol para os ensaios de 3 % e 6 %, de forma gráfica.

Figura 26: Concentrações de glicerol do meio.



Fonte: Autor, 2022.

Figura 27: Remoção de glicerol do meio para os ensaios.



Fonte: Autor, 2022.

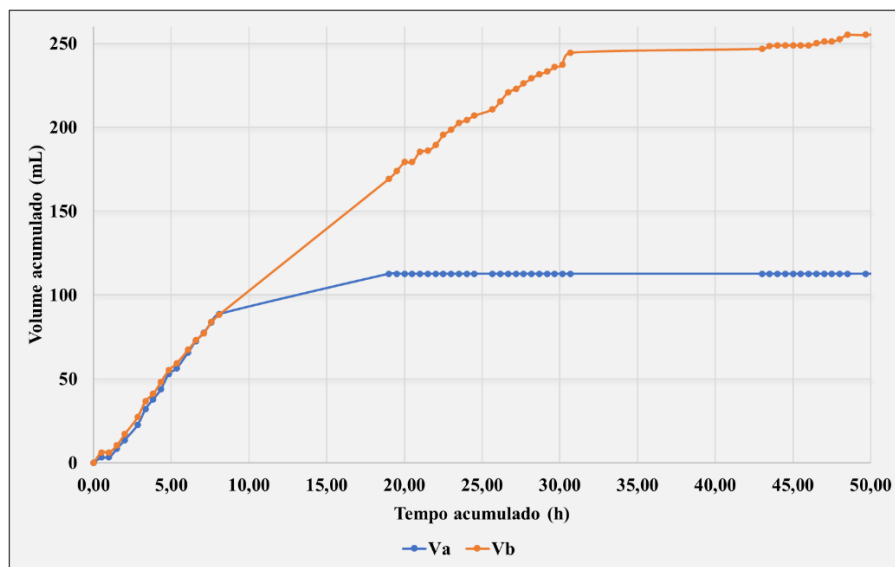
Pode-se verificar, segundo a Tabela 10 e a Figura 26 a concentração de glicerol no meio, para ambos os reatores (A e B). Pode-se ver pela Figura 26 e Figura 27 a grande diferença entre o valor da concentração inicial de glicerol no ensaio de 3 %, e consequentemente a elevada remoção do glicerol neste ensaio. Ao mesmo tempo, o ensaio de 6 % obteve uma remoção menor da concentração de glicerol no meio de acordo com a Figura 27, possivelmente atrelado ao menor desempenho deste ensaio. E também, como esperado, as concentrações reais de glicerol nos inícios dos ensaios foram maiores que as dos finais.

4.6 Produção de Biogás

4.6.1 Ensaio com 0 % de glicerol bruto no substrato

O gráfico de acompanhamento da produção de biogás para o ensaio utilizando somente resíduo alimentar como substrato dos reatores anaeróbios batelada em duplicata, nomeados reatores “A” e “B” é mostrado na Figura 28.

Figura 28: Perfil de produção de biogás para o ensaio de 0 % de glicerol bruto, para os reatores em batelada A e B.



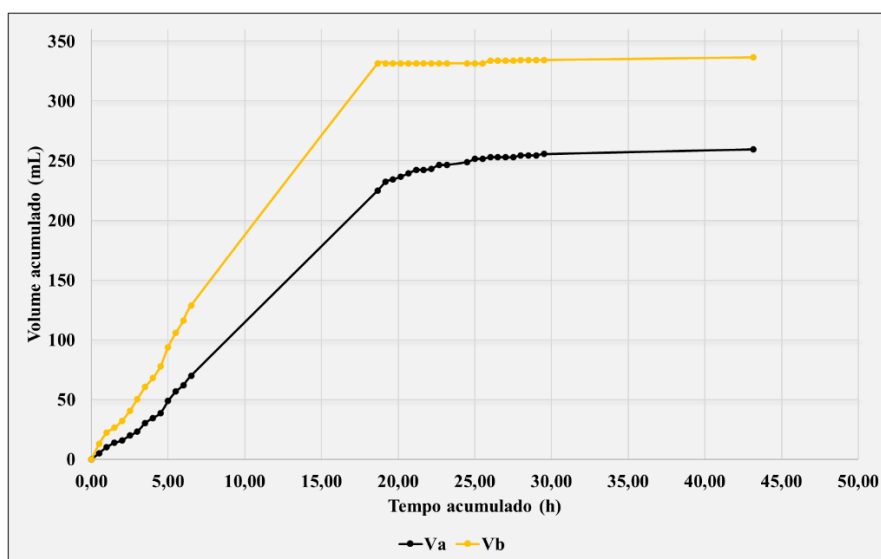
Fonte: Autor, 2021.

Foram produzidos, para os reatores A e B, 112,60 mL e 256,30 mL de biogás, respectivamente.

4.6.2 Ensaio com 3 % de glicerol bruto no substrato

O perfil de produção de biogás, para o ensaio com 3 % de glicerol bruto no substrato, dos reatores anaeróbios batelada em duplicata, “A” e “B” é mostrado na Figura 29.

Figura 29: Perfil de produção de biogás para o ensaio de 3 % de glicerol bruto, para os reatores em batelada A e B.



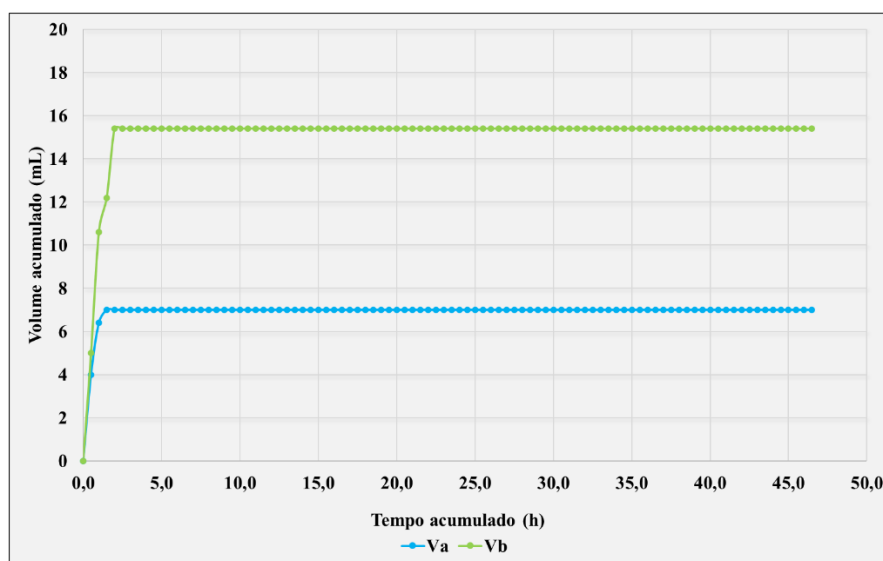
Fonte: Autor, 2021.

Foram produzidos, para os reatores A e B, 259,60 mL e 336,60 mL de biogás, respectivamente.

4.6.3 Ensaio com 6 % de glicerol bruto no substrato

O perfil de produção de biogás, para o ensaio com 6 % de glicerol bruto no substrato, dos reatores batelada em duplicata, “A” e “B” é apresentado na Figura 30 a seguir.

Figura 30: Perfil de produção de biogás para o ensaio de 6 % de glicerol bruto, para os reatores em batelada A e B.



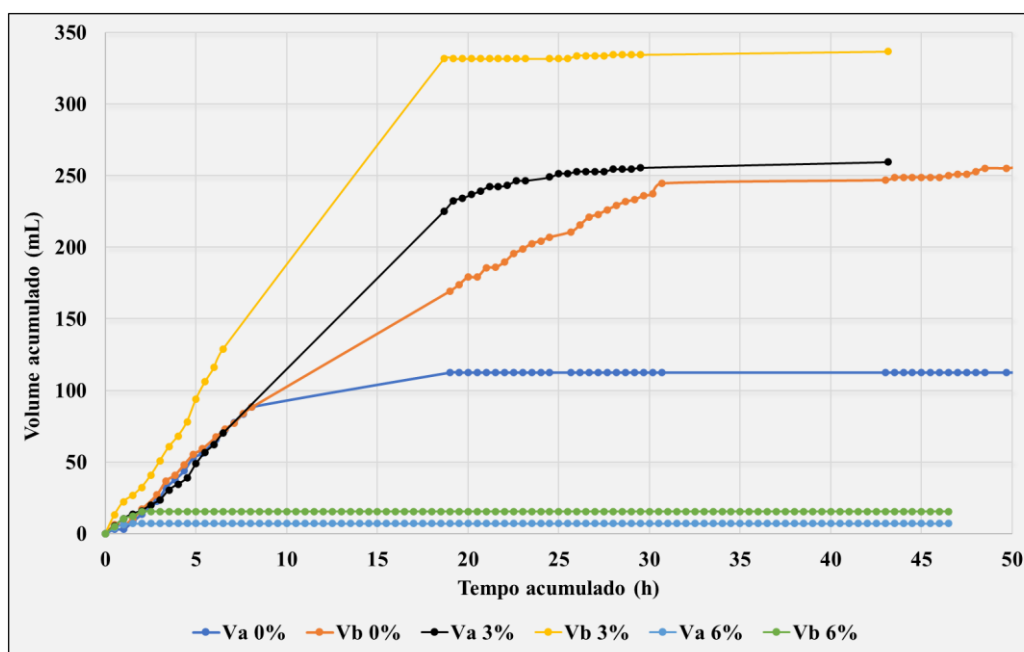
Fonte: Autor, 2021.

Foram produzidos, para os reatores A e B, respectivamente 7,00 mL e 15,40 mL de biogás.

4.6.4 Comparativo da Produção de Biogás entre os Experimentos

Um perfil de produção comparativo entre os experimentos de 0 %, 3 % e 6 % de glicerol bruto no substrato é apresentado na Figura 31.

Figura 31: Perfil comparativo da produção de biogás de todos os ensaios para os reatores A e B.



Fonte: Autor, 2021.

Como é possível observar pela Figura 31, o segundo experimento (3 % de glicerol) foi o que teve a maior produção de biogás dentre os três, para os dois reatores da duplicata. Então pode-se afirmar, como esperado, que a adição desta quantidade de glicerol no substrato para a co-digestão favoreceu a produção de biogás. Em seguida, com uma produção intermediária vem o experimento com ausência de glicerol bruto (0 % glicerol bruto), e, em seguida, o experimento com 6 % de glicerol em volume foi o que teve o menor índice de produção, provavelmente causada por inibição pelo substrato ou até mesmo morte de microrganismos, pela alta carga orgânica oferecida, juntamente pela composição do glicerol bruto utilizado, que contém, além do próprio glicerol, quantidades de metanol, sabão e cinzas por exemplo, que podem vir ser um fator negativo para os microrganismos presentes.

A composição do biogás pode variar segundo as condições empregadas no reator. Segundo Chernicharo (2007), as concentrações triviais de metano presentes no biogás variam entre 70 a 80 %. Ainda de acordo com Chernicharo (2007), o metano produzido na digestão anaeróbia é facilmente desprendido da fase líquida devido à sua baixa solubilidade em água, levando a um alto grau de degradação dos resíduos líquidos. Contudo, o dióxido de carbono é muito mais solúvel em água do que o metano e sai do reator parcialmente como gás e parcialmente dissolvido no efluente líquido. Para a estimativa de quanto do biogás produzido nos três ensaios realizados era metano, utilizou-

se o valor de 80 % de metano. Considerando este valor de 80 % de metano no biogás, os volumes de metano para cada uma das duplicatas dos ensaios com 0 %, 3 % e 6 % são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Valores de gás metano produzido nos três ensaios realizados, para ambos os reatores em duplicata.

Teor glicerol bruto	Volume de metano (mL) Reator A	Volume de metano (mL) Reator B
0 %	90,08	205,04
3 %	207,68	269,28
6 %	5,60	12,32

Fonte: Autor, 2021.

Ensaio de produção de biogás realizado por Citelli (2017), no qual buscou-se avaliar a atividade metanogênica específica de biomassa envolvida na degradação de glicerol utilizado como substrato em reatores anaeróbios em batelada, foram obtidos resultados, com glicerol 10 g/L como substrato, 92,8 mL e 399,6 mL de metano produzido, sendo respectivamente esses valores usando como inóculo lodo da Estação de Tratamento de Esgoto – ETE Monjolinho e lodo da Avícola Dacar da cidade de Tietê-SP. Esses valores encontram-se relativamente de acordo, e alguns ensaios com certa proximidade de volume de metano, com os valores presentes na Tabela 11. Valores maiores de metano produzido são oriundos da diferença do potencial metanogênico do lodo utilizado como inóculo, além de possíveis diferenças nas condições do reator.

Shimura (2018) obteve produção de metano utilizando lodo proveniente de reator UASB empregado no tratamento de dejetos de avicultura, e soluções de Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) como substrato, de modo a ter concentrações de LAS de 2,00 g/L e 5,06 g/L no meio reacional para duplicata, conseguindo volumes de metano iguais a 148,75 mL e 32 mL respectivamente. Estes valores são menores quando comparados com os obtidos na Tabela 11, comparando volumes especificamente de metano.

4.7. Análise de pH

A determinação do pH do meio foi feita por método potenciométrico, e foi determinada, como os outros parâmetros apresentados, no início e no final dos ensaios realizados. Os valores de pH determinados estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Valores de pH dos ensaios.

Amostra	pH início ensaio	pH final ensaio A	pH final ensaio B
Resíduo alimentar diluído + 0% glicerol bruto	4,6	7,94	7,9
Resíduo alimentar diluído + 3% glicerol bruto	8,01	5,32	5,48
Resíduo alimentar diluído + 6% glicerol bruto	8,92	5,31	5,17

Fonte: Autor, 2022.

Os valores da coluna da Tabela 12 que apresenta o pH de início dos ensaios são valores do respectivo substrato preparado, antes do ajuste para o pH igual a 7,00 com NaOH ou então H_2SO_4 0,05 mol.L⁻¹. Com isso, pode-se verificar na Tabela 12 que a adição de glicerol bruto no resíduo alimentar diluído elevou o pH do meio, e o resíduo alimentar diluído, utilizado no ensaio com ausência de glicerol apresentou um pH de 4,6.

Ainda de acordo com os valores mostrados na Tabela 12, o pH se elevou de 7,00 (inicial) até valores de 7,94 e 7,9 para as duplicatas no ensaio sem glicerol, e ao mesmo tempo, os valores de pH finais para os dois experimentos contendo glicerol bruto no meio caíram, estabelecendo um meio ácido ao final da digestão, decrescendo de 7,00 até os valores de pH finais para os ensaios em duplicata, ficando próximos entre si.

5. CONCLUSÕES

A pesquisa realizada mostrou que foi possível promover a produção de biogás em reatores anaeróbios alimentados com resíduo alimentar e glicerol bruto oriundo da produção de biodiesel. O ensaio com 3 % de glicerol foi o mais eficiente quanto a produção de biogás, gerando 336,60 mL. A remoção de matéria orgânica foi medida pela DQO, que foi mais bem sucedida no experimento sem glicerol, com 81,12 % de remoção, seguida pelo ensaio com 3 % de glicerol, removendo 68,25 % da matéria orgânica, e depois 41,06 % com 6 % de glicerol. Já com relação à remoção do glicerol do meio, o ensaio mais eficaz foi o de 3 %, com remoção de 99,68 %, seguido do ensaio de 6 %, com remoção de 53,90 % de glicerol, mesmo produzindo pouco volume de biogás (15,40 mL).

Portanto, foi possível obter como resultado a biodegradação de compostos recalcitrantes (resíduos alimentares e glicerol bruto) por meio de sua co-digestão em lodo biológico anaeróbio com consequente produção de biogás. Também pôde-se estabelecer aspectos tecnológicos e operacionais da unidade anaeróbia no tratamento de resíduos sólidos e glicerol bruto, além de mostrar também que o lodo granular escolhido foi eficiente em seu papel na co-digestão anaeróbia.

6. REFERÊNCIAS

ABRELPE, Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (2020). *Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil*.

ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**: 2019. Rio de Janeiro: ANP, 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuario-estatistico/2019/2019-anuario-versao-impressao.pdf>. Acesso em: 05 mar. 2020.

ANP. **Biodiesel**. Rio de Janeiro: ANP, 2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 04 mar. 2020.

AGUILAR-AGUILAR, F. A. et al. **Study of Anaerobic Co-digestion of Crude Glycerol and Swine Manure for the Production of Biogas**. *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 6, p. 2383–2403, 2017.

APHA/AWWA/WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21st ed. Washington, DC, USA, 2005.

AQUINO, S. F. et al. **Metodologias para a Determinação da Atividade Metanogênica Específica (AME) em Lodos Anaeróbios**. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 12, n. 2, p. 192–201, 2007.

ABNT. NBR 10004: **resíduos sólidos: classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

BARROS, T. D. **Glicerol**. Brasília: Agência Embrapa de Informação Tecnológica, 2020. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj1mqgo602wyiv802hvm3j818huet.html>. Acesso em: 05 mar. 2020.

BARROS, T. D.; JARDINE, J. G. **Transesterificação**. Brasília: Agência Embrapa de Informação Tecnológica, 2020. Disponível em:

<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html>. Acesso em: 05 mar. 2020.

BEATRIZ, A.; ARAUJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. de. **Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas**. Química Nova, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.

CHERNICHARO, C. A. L. **Anaerobic reactors**. London: IWA, 2007.

CITELLI, I, R. **Avaliação da geração de metano por biomassa anaeróbia utilizando glicerol e melão de soja como substrato**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química), Instituto de Química, UNESP, Araraquara, 2017.

DILLALO R., ALBERTSON O. E. **Volatile Acids by Direct Titulation**. Journal WPCF; v. 33, p. 356-365, 1961.

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

G1. **Óleo diesel passa a conter mínimo de 12 % de biodiesel**. [Rio de Janeiro]: Globo Comunicação e Participações, 2020. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/noticia/2020/03/02/oleo-diesel-passa-a-conter-minimo-de-12percent-de-biodiesel.ghtml>. Acesso em: 05 mar. 2020.

GUERI, M. V. D. et al. **Digestão anaeróbia de resíduos alimentares utilizando ensaios BMP**. BIOFIX Scientific Journal, v. 3, n. 1, p. 08-16, 2018.

LAFUENTE JUNIOR, A. N. A. **Resíduos sólidos em restaurante comercial: um estudo de caso na cidade de Santos/SP**. Revista de Tecnologia Aplicada, v. 6, n. 2, p. 44-61, 2012.

LARSEN, A. C. **Co-digestão anaeróbia de glicerina bruta e efluente de fecularia**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2009.

MARCHI, M. E. V.; BRESSIANI, P. do A.; BARBOSA, P. M. **Digestão anaeróbia de resíduos orgânicos para cozinha industrial dos restaurantes Latife**. 2014. Trabalho de formatura (Curso de Engenharia Ambiental) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

NGHIEM, L. D et. al. **Co-digestion of sewage sludge and crude glycerol for on-demand biogas production**, 2014. International Biodeterioration & Biodegradation.

PEITER, G. C. et al. **Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel**. Revista Brasileira de Energias Renováveis, v. 5, n. 4, p. 519-537, 2016.

RAZAVIARANI, V. et al. **Pilot scale anaerobic codigestion of municipal wastewater sludge with biodiesel waste glycerin**. Bioresource Technology, 2013. 133: 206-212.

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

RODRIGUES, C. V. et al. **Crude glycerol by transesterification process from used cooking oils: Characterization and potentialities on hydrogen bioproduction**, 2016.

ROSSOL, C. D. et al. **Caracterização, classificação e destinação de resíduos da agricultura**. Revista Scientia Agraria Paranaensis, v. 11, p. 33-43, 2012.

SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Norma Técnica Interna SABESP NTS 013 **SÓLIDOS Método de Ensaio**. São Paulo Junho - 1999 Revisão 1. 12 p.

SARTI, A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. **Tratamento de esgoto sanitário utilizando reatores anaeróbios operados em bateladas sequenciais**. In: SEMINÁRIO DO PROJETO TEMÁTICO: desenvolvimento, análise, aprimoramento e otimização de reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias, 2005, São Carlos. Anais. São Carlos: EESC-USP, 2005.

- SHIMURA, L. G. **Avaliação da geração de metano por biomassa anaeróbia utilizando surfactante como substrato**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química), Instituto de Química, UNESP, Araraquara, 2018.
- SILVA, F.M.S. et al. **Hydrogen production through anaerobic co-digestion of food waste and crude glycerol at mesophilic conditions**. International Journal of Hydrogen Energy. UFRJ. Vol. 42, 2017.
- SIMÕES, A. N. **Processamento do glicerol bruto em reatores anaeróbios de leito fluidificado, acidogênico e metanogênico, em temperatura mesofílica**. 2017. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. v. 2.
- SPINELLI, M. G. N.; CALE, L. R. Avaliação de resíduos sólidos em uma unidade de alimentação e nutrição. **Revista Simbio-Logias**, v. 2, n. 1, p. 21-30, 2009.
- VIANA, M. B. **Produção de biogás a partir de glicerol oriundo de biodiesel**. 2011. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- ZAIAT, M. **Desenvolvimento e análise de biorreatores anaeróbios contendo células imobilizadas para tratamento de águas residuárias: reator anaeróbio horizontal de leito fixo; reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais**. 2003. Tese (Livre Docência em Tratamento de Águas Residuárias) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.