

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
CÂMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE BIOMATERIAIS E BIOPROCESSOS
MESTRADO PROFISSIONAL

PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL DE ÓLEO E GORDURA RESIDUAL.

CAMILE MARIA PEDROSA DE OLIVEIRA EMIDIO

ORIENTADOR: Prof. Dr. Guilherme Peixoto

ARARAQUARA - SP

2021

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
CÂMPUS DE ARARAQUARA

PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL DE ÓLEO E GORDURA RESIDUAL.

CAMILE MARIA PEDROSA DE OLIVEIRA EMIDIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos (Mestrado Profissional), Área de Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, UNESP, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Guilherme Peixoto

ARARAQUARA - SP

2021

E372p

Emidio, Camile Maria Pedrosa de Oliveira.

Produção de biogás a partir de resíduos da produção de biodiesel de óleo e gordura residual / Camile Maria Pedrosa de Oliveira Emidio. – Araraquara: [S.n.], 2021.

89 f. : il.

Dissertação (Mestrado Profissional) – Universidade Estadual Paulista. “Júlio de Mesquita Filho”. Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos. Área de Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos.

Orientador: Guilherme Peixoto.

1. Biodiesel. 2. Resíduos Alimentares. 3. Glicerina. 4. Biogás. I. Peixoto, Guilherme, orient. II. Título.

Diretoria do Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação - Faculdade de Ciências Farmacêuticas
UNESP - Campus de Araraquara

CAPES: 33004030170P0

Esta ficha não pode ser modificada

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Produção de biogás a partir de resíduos da produção de biodiesel de óleo e gordura residual

AUTORA: CAMILE MARIA PEDROSA DE OLIVEIRA EMIDIO

ORIENTADOR: GUILHERME PEIXOTO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em ENGENHARIA DE BIOMATERIAIS E BIOPROCESSOS, área: Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. GUILHERME PEIXOTO (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Farmacêuticas - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. MARCELO ZAIAT (Participação Virtual)
Departamento de Hidráulica e Saneamento / Escola de Engenharia de São Carlos - USP

Prof. Dr. RONDINELLI DONIZETTI HERCULANO (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Farmacêuticas - UNESP - Araraquara

Araraquara, 21 de maio de 2021

Dedicatória

Dedico esse trabalho a minha família, em especial a minha irmã Natália, pelo constante apoio nesta longa fase.

A vocês, todo meu amor.

“Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida e viver com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito bela para ser insignificante.”

Charles Chaplin

Agradecimentos

Agradeço a todos que contribuíram no decorrer deste projeto, em especial:

A Deus, por me fornecer a vida.

Aos meus pais, Natanael e Zildene, por todo amor, apoio e cuidado que sempre tiveram comigo.

À minha irmã Natália, por ser minha melhor amiga e me apoiar durante essa jornada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Guilherme Peixoto, pela oportunidade e pela colaboração para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos pela amizade, companheirismo e disponibilidade para me auxiliar em vários momentos.

A CAPES: O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

Resumo

Os combustíveis fósseis causam grandes impactos ambientais além de serem obtidos a partir de recursos não renováveis. Os biocombustíveis são uma solução a essa problemática. Um biocombustível já desenvolvido é o biodiesel, que pode ser obtido a partir de óleo de gordura residual (OGR). No processo de produção de biodiesel de OGR, são gerados dois resíduos, os restos alimentares e a glicerina, ambos com baixo valor de mercado que demanda a realização de estudos sobre a destinação desses resíduos. Uma alternativa é a produção de biogás. O biogás é composto por 50 a 70% de metano. No presente trabalho foi proposta a utilização desses dois resíduos para a produção de biogás. Inicialmente foi realizada uma caracterização dos resíduos para que assim fosse possível a determinação das condições experimentais. Em seguida, com agitação constante de 100 rpm, temperatura de 40 °C e tempo de 25 dias foram realizados dois experimentos para avaliar se a adição da glicerina seria benéfica, e como resultado foi obtido um aumento de 28,44% na produção de metano. A fim de avaliar as variáveis: tempo, porcentagem de glicerina a ser inserida no meio e pH, foi realizado um planejamento experimental 2^3 com pontos centrais e axiais possibilitando a investigação para se obter o ponto ótimo de produção de metano e as variáveis que influenciam o processo. Utilizando o delineamento proposto, determinaram-se as variáveis estatisticamente significativas, sendo estas o tempo e a porcentagem de glicerina no meio, além da definição do ponto ótimo de produção de metano, que correspondeu a um tempo de 30,4 dias e porcentagem de glicerina no meio de 3,36%. Com as condições ótimas obteve-se uma produção de 172,02 mL com 66,38 % de CH_4 e redução da matéria orgânica (DQO) de 82,6%. Extrapolando para escala piloto com o volume total de 1000L, sendo 500L para *headspace* e utilizando as condições ótimas, a produção anual de metano seria de 8855,57L. A partir de uma análise econômica para a planta industrial pelos critérios Valor Presente Líquido (VPL), *PayBack* e Taxa Interna de Retorno (TIR), foi obtido respectivamente, os valores de R\$ 2.145.168,49, 3,79 anos e 19%, demonstrando ser favorável à produção de biogás utilizando os resíduos da fábrica de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel; Resíduos Alimentares; Glicerina; Biogás.

Abstract

The fossil fuels have several environmental impacts, in addition to being obtained from non-renewable resources. Thus, the use of biofuels becomes more interesting, with emphasis on biodiesel, which can be obtained from residual fat oil (OGR). In the OGR biodiesel production process, two residues are generated, food waste and glycerin, both with low market value, which requires studies on the destination of these residues, a profitable possibility is the production of biogas. Biogas, composed of 50 to 70% methane, is a biofuel with market value. In the present work it was proposed to use these two residues for the production of biogas. Initially, a characterization of the residues was carried out so that it was possible to determine the experimental conditions. Then, with constant agitation of 100 rpm, temperature of 40 ° C and retention time of 25 days, two experiments were carried out to prove that the addition of glycerin in the medium would be beneficial, and as a result we obtained an increase of 28.44% in methane production. In order to evaluate the variables: retention time, percentage of glycerin to be inserted in the medium and pH, an experimental plan 2³ was carried out with central and axial points, enabling the investigation to obtain the optimum point of methane production and the variables that influence the process. Using the proposed design, the statically significant variables were determined, these being the retention time and the percentage of glycerin in the medium, in addition to determining the optimum point of methane production that corresponds to a retention time of 30.4 days and percentage of glycerin in the middle of 3.36. With the optimum conditions, a production of 172.02 mL was obtained with 66.38% and a reduction in organic matter of 82.6%. Extrapolating to a pilot scale, the annual methane production would be 8855.57L. Based on an economic analysis for the industrial plant using the VPL, PayBack and TIR, it found the values of R\$ 2,145,168.49, 3.79 years and 19%, respectively, showing that biogas production using the waste from the biodiesel is a good choice.

Keywords: Biodiesel; Food waste; Glycerin; Biogas

Lista de Figuras

Figura 1: Formação do biodiesel por transesterificação.	18
Figura 2: Processo de transesterificação básica.	20
Figura 3: Causas para o descarte inadequado de óleo de cozinha em comunidades.	22
Figura 4: Reação de Formação de Glicerina	24
Figura 5: Fases Metabólicas	28
Figura 6- Pontos de um planejamento com 3 variáveis com pontos estrelas.	38
Figura 7: Amostra de óleo residual "in natura" da ADN Bio	45
Figura 8: Etapas de Separação do resíduo	46
Figura 9: Resíduo alimentar após as etapas de separação	46
Figura 10: Aspecto Visual da Glicerina	49
Figura 11: Produção de Metano(L) sem e com suplementação de 3% de Glicerina	53
Figura 12: Composição do Biogás sem suplementação de Glicerina	55
Figura 13: Composição do Biogás com suplementação de Glicerina	56
Figura 14: Composição do Biogás do experimento com tempo de 16,6 dias.	59
Figura 15: Composições do Biogás dos experimentos com tempo de reação de 20 dias.	60
Figura 16: Composições do Biogás dos experimentos com tempo de 25 dias.	62
Figura 17: Composições do Biogás dos experimentos com tempo de 30 dias.	64
Figura 18: Composição do Biogás do experimento com tempo de 33,4 dias.	65
Figura 19: Diagrama de Pareto do planejamento	67
Figura 20: Valores Preditos de produção de metano para cada variável.	68
Figura 21: Valores preditos x Valores Observados	70
Figura 22: Superfície resposta para maximização da produção de biogás.	71
Figura 23: Região Ótima de produção de Metano	72
Figura 24: Produção de metano no ponto ótimo	73
Figura 25: Composição do Biogás no ponto ótimo	74

Lista de Tabelas

Tabela 1: Parâmetros de processo considerados para os microorganismos metanogênicos.....	30
Tabela 2: Variáveis e níveis a serem investigados na etapa de realização dos experimentos.....	43
Tabela 3: Matriz de planejamento fatorial 2^3 com triplicatas no ponto central e experimentos axiais.....	43
Tabela 4: Composição de Sólidos Voláteis dos resíduos alimentares.....	48
Tabela 5: Matriz de experimentos e resultados da produção de metano.....	58
Tabela 6: Efeitos principais e suas interações na produção de metano.	66
Tabela 7: Análise da Variância para a produção de metano.	69
Tabela 8: Fluxo de Caixa Descontado e VPL.	78

Lista de Abreviaturas e Siglas

AGL	Ácidos graxos livres
AGV	Ácidos graxos voláteis
ANP	Agencia Nacional de Petróleo
CNPE	Conselho nacional de política energética
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
ETE	Estação de tratamento de esgotos
MONG	Matéria orgânica não-glicerídea
OGR	Óleo de Gordura Residual
PC	Ponto central
PT	Pré-tratamento
ST	Sólidos totais
STV	Sólidos totais voláteis
SV	Sólidos voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica
UASB	Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo

Sumário

1	Introdução	13
2	Objetivo.....	15
2.1	Objetivo Geral	15
2.2	Objetivos específicos.....	15
3	Revisão da literatura	16
3.1	Biodiesel.....	17
3.2	Método usual para obtenção de biodiesel: transesterificação	19
3.3	Óleo de gorduras residuais como matéria prima para a produção de biodiesel.....	20
3.4	Resíduo Alimentar	23
3.5	Glicerina	24
3.6	Biogás	25
3.7	Digestão anaeróbia	27
3.8	Principais parâmetros estudados	30
3.8.1	pH.....	30
3.8.2	Codigestão	31
3.9	Rendimento de biogás de resíduos de alimentos.....	32
3.10	Biogás suplementado com glicerina.....	33
3.11	Planejamento experimental.....	36
3.12	Análise do potencial de inovação tecnológica.....	38
4	Materiais e Métodos.....	40
4.1	Matéria Prima	40
4.2	Caracterização das matérias primas	40
4.2.1	Resíduo alimentar	40
4.2.2	Glicerina	41

4.3	Preparo e monitoramento dos experimentos.....	42
4.4	Planejamento experimental	42
4.5	Quantificação e composição do biogás	44
5	Resultados e Discussão.....	45
5.1	Caracterização dos resíduos.....	45
5.1.1	Resíduos alimentares.....	45
5.1.2	Glicerina	49
5.2	Produção de Biogás	53
5.2.1	Análise de Viabilidade de Suplementação com Glicerina.....	53
5.2.2	Aplicação do Planejamento experimental.....	57
5.3	Realização do ensaio com o ponto ótimo.....	73
5.4	Projeção para escala piloto	75
5.5	Viabilidade Econômica	76
6	Conclusão	80
7	Referências.....	81

1 Introdução

Os combustíveis fósseis, por gerarem diversos problemas ambientais e pela característica não renovável, estimularam a busca por novas alternativas energéticas, sendo elas mais limpas e renováveis, tais como os biocombustíveis.

Um biocombustível de grande importância é o biodiesel, e como matéria-prima para o seu processo de obtenção são utilizados óleos de origem animal e vegetal, tais como de soja, girassol, amendoim, canola, mamona, entre outros. Com o objetivo de reaproveitar resíduos urbanos, nos últimos 15 anos foram realizadas pesquisas utilizando óleo e gordura residual (OGR) (EMIDIO, 2017).

Os óleos de gorduras residuais são originados do processo de fritura, um método de preparação de alimentos usual no Brasil devido à sua rapidez e as características sensoriais agregadas aos alimentos. Durante o processo de fritura dos alimentos, os óleos e gordura sofrem alterações físico-químicas e sua eliminação ainda é problemática, uma vez que os métodos de descartes de líquidos comuns podem contaminar a água e o meio ambiente (FREIRE; SOUZA; CAVALCANTE-OLIVEIRA, 2011).

A reciclagem de óleos de gordura residual é uma providência necessária para evitar a poluição e o desequilíbrio do ecossistema aquático. Por serem constituídos predominantemente por ácidos graxos e triacilgliceróis podem ser utilizados como matéria prima na produção de biodiesel (FREIRE; SOUZA; CAVALCANTE-OLIVEIRA, 2011). A empresa ADN Bio faz a utilização dessa matéria prima na produção de biocombustível, dando destino mais adequado ao OGR.

Durante o processo de obtenção do biodiesel é gerado um co-produto chamado glicerina, e atualmente enfrenta-se um obstáculo no mercado para destinação deste devido ao seu baixo valor agregado, ocasionado pelas impurezas do processo de transesterificação como metanol, sais, água e matéria orgânica que difere do glicerol (SILVA; FREITAS, 2008; EMIDIO, 2017).

Na produção do biocombustível de OGR são gerados dois subprodutos, um ainda no processo inicial, que são os restos de alimentos que vem junto ao óleo, cujo descarte atualmente é pago para ser destinado a aterros especializados, e a glicerina bruta. Por isso, desenvolver soluções alternativas para a destinação desses resíduos é de extrema importância.

A produção de metano a partir desses produtos é uma solução possível, visto que agregaria valor aos materiais. O biogás é uma fonte renovável de energia, composta basicamente por 50 a 70 % de metano (CH_4) e 20 a 30 % de dióxido de carbono (CO_2), com a presença de outros gases em menores proporções como o gás sulfídrico, nitrogênio, monóxido de carbono e amônia (COMASTRI FILHO, 1981; ROBRA *et al.*, 2006).

Para a análise de produção de metano a partir de resíduos alimentares Cho, Park e Chang (1995) estudaram diferentes resíduos a 37°C que apresentaram como resultados um teor de 82% de metano (carne cozida), 72% (arroz cozido), 73% (couve fresca) e 86% (mistura de resíduos alimentares) com produção de 482, 294, 277 e 472 mL/gSV, respectivamente. Heo (2004) e Zhang *et al.* (2007) obtiveram maiores teores de metano para resíduos alimentares como 489 mL/gSV.

Na literatura existem estudos que analisam a suplementação dos meios com glicerina bruta. Amon *et al.* (2006) verificaram significativos efeitos na produção de metano com a adição da glicerina com acréscimos na faixa de 3 e 6%. Konrad *et al.* (2010) encontrou como resposta a suplementação de glicerina bruta no meio composto por lodo um incremento de 81,4 % na produção de metano em relação à amostra controle.

2 Objetivo

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi empregar dois resíduos da indústria de biodiesel (glicerina e resíduos alimentares) para avaliar sua influência sobre a produção de biogás.

2.2 Objetivos específicos

Avaliar a produção de metano a partir dos resíduos de alimentos presentes em óleo de fritura;

Verificar a influência da adição de glicerina aos resíduos de alimentos sobre a produção de metano;

Determinar as variáveis estatisticamente significantes na maximização da produção de metano.

Analisar a viabilidade econômica da produção de metano.

3 Revisão da literatura

A humanidade vem desde a década de 70 numa busca constante por soluções alternativas ao consumo de combustíveis fósseis, que são classificados como compostos de origem mineral, constituídos por moléculas de carbono (DE OLIVEIRA; DA SILVA; SOARES, 2007).

Os principais combustíveis fósseis utilizados no planeta são: gasolina, carvão mineral, óleo diesel e gás natural. Por terem origem decorrente da decomposição de animais e vegetais num processo de transformação lento, capaz de perdurar milhões de anos, são denominados como recursos naturais não renováveis e a escassez destes, é inevitável (EMIDIO, 2017).

Além disso, os combustíveis fósseis contribuem para a poluição ambiental, para emissão de gases que contribuem com o efeito estufa e para o aquecimento global, sendo assim reforçada a importância da produção comercial dos biocombustíveis (ASSOCIAÇÃO NACIONAL DO PETRÓLEO, ANP, 2020).

Existem diversas razões para o interesse pelos biocombustíveis que envolvem várias facetas da sociedade, como a economia, a preservação do meio ambiente, política e adentrando até questões sociais (SANTOS, 2006).

Na área da economia, colaborando para a independência nacional, o uso de biocombustíveis reduz a dependência externa de petróleo, o que é benéfico por razões de segurança de suprimento (MENDONÇA, 2016).

Para o desenvolvimento dos biocombustíveis essa foi uma das grandes motivações, pois após os dois choques do petróleo ocorridos na década de 1970, os países importadores de petróleo incentivaram alternativas a este insumo fóssil. Na ocasião foram desencadeados vários programas de desenvolvimento de energias renováveis, sendo eles: o de economia de energia, de uso da energia nuclear, Proálcool, entre outros, que foram incentivados até meados dos anos 1980, quando os preços internacionais do petróleo caíram para valores em torno de US\$ 12 por barril. Dessa forma o interesse pelos substitutos de petróleo arrefeceu devido ao

custo dos subsídios necessários para mantê-los no mercado (ASSOCIAÇÃO NACIONAL DO PETRÓLEO, ANP, 2020).

Outra razão de grande impacto é a questão ambiental, pois com o desenvolvimento das civilizações e principalmente após as revoluções industriais a relação do ser humano e meio ambiente se tornou cada vez mais desequilibrada. Em 1970 quando os biocombustíveis foram propostos, um de seus objetivos era minimizar os efeitos das emissões veiculares e melhorar a qualidade do ar nas grandes cidades (EMIDIO, 2017).

Com o passar dos anos os cientistas trouxeram à tona um grande problema, ocasionado em sua maior parte pelos altos níveis de dióxido de carbono na atmosfera gerados pela queima de combustíveis fósseis. O fenômeno do aquecimento global se tornou então um dos grandes motivadores para a diminuição da utilização dos combustíveis fósseis (MENDONÇA, 2016).

É nesse panorama que os biocombustíveis vão ganhando espaço no mundo, com a responsabilidade de auxiliar na redução da emissão de gases de efeito estufa, gerar uma independência econômica dos países não produtores de petróleo e prolongar a vida útil dos combustíveis não renováveis (MENDONÇA, 2016).

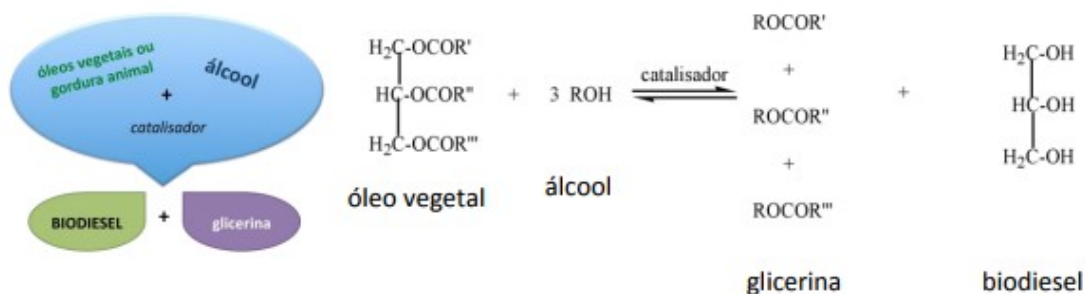
3.1 Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível que veio para a substituição do diesel, um combustível fóssil cuja extinção está prevista.

Esse biocombustível é composto de ésteres alquílicos, originados de ácidos carboxílicos de cadeias longas, obtido por vias químicas, sendo que no Brasil a mais utilizada é a transesterificação (RIBEIRO; FLUMIGNAN, 2017).

A transesterificação é um processo pelo qual os triglicerídeos presentes nos óleos e gordura animal reagem com um álcool primário (que pode ser metanol ou etanol), formando glicerina e o éster, ou biodiesel, como é comercializado após a purificação (Figura 1) (GUARIEIRO, 2011).

Figura 1: Formação do biodiesel por transesterificação.



Adaptado de: GUARIEIRO (2011).

No panorama brasileiro, as primeiras pesquisas para o estabelecimento de uma política para o biodiesel foram iniciadas em 2003, quando o governo federal criou a Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel (CEIB) e do Grupo Gestor (GG). Em dezembro de 2004, surgiu o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que visava, a princípio, a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP), 2020).

No ano de 2004 foram realizados experimentos envolvendo o emprego do biodiesel juntamente ao diesel fóssil, entre 2005 e 2007, a mistura começou a ser comercializada voluntariamente no teor de 2% (biodiesel). A comercialização obrigatória do diesel com inserção do bicomcombustível veio no artigo 2º da Lei nº 11.097/2005, que inseriu o biodiesel na matriz energética brasileira. No início de 2008, a mistura de 2% (B2) passou a ser legalmente obrigatória em todo país. Atualmente, essa taxa já alcança a marca percentual de 11,0% (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, ANP, 2020).

Os valores de viscosidade e densidade se comparado o do diesel ao biodiesel são ligeiramente maiores. Já o ponto de fulgor do biodiesel é mais elevado em comparação ao de origem petroquímica, o que gera uma segurança benéfica, devido à possibilidade do transporte, manuseio e estoque mais seguro do combustível. Além disso, o biodiesel não apresenta emissão de óxidos de enxofre

(SO_x) e, conseqüentemente, não acarreta o aumento do fenômeno da chuva ácida (SILVA; FREITAS, 2008).

No diesel uma característica de grande importância é a habilidade de autoignição, determinada pelo número de cetano, o bicomcombustível em questão apresenta um valor superior permitindo o funcionamento mais suave do motor e com menos ruído. Ademais, o biodiesel é um combustível oxigenado, causando a melhora na combustão, reduzindo a carbonização, a emissão de monóxido de carbono (CO) e a emissão de hidrocarbonetos não queimados (DIB, 2010).

Outro ponto importante a se salientar é que o preço da gasolina, diesel e derivados de petróleo tem subido devido o seu consumo está aumentando e as reservas diminuindo. Ainda há a questão política, já que a cada ameaça de guerra ou crise internacional, o valor do barril de petróleo sofre alteração, por isso o biodiesel se apresenta como uma alternativa de combustível, pois, utilizam matérias primas de baixo custo como óleos vegetais brutos e refinados e gordura animal e um processo de transformação de baixo custo (RIBEIRO; FLUMIGNAN, 2017).

3.2 Método usual para obtenção de biodiesel: transesterificação

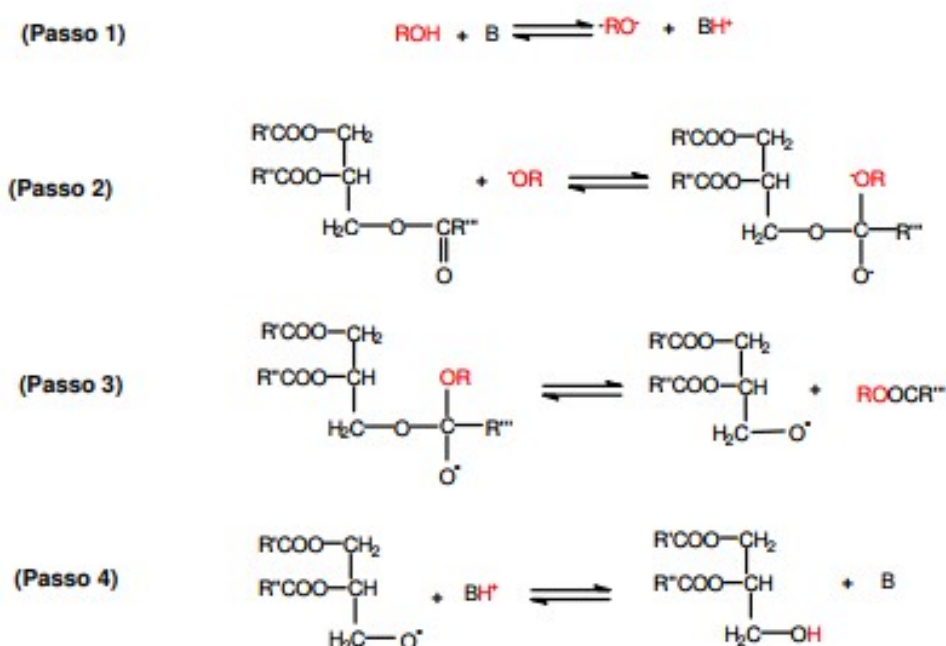
O processo de produção de Biodiesel mais usual no Brasil é a transesterificação, que pode ser catalisado de três formas: ácida, básica e enzimática.

A catálise alcalina utilizada majoritariamente nas usinas de produção do bicomcombustível baseia-se no emprego de uma base para catalisar a reação. Este método apresenta um alto rendimento em temperatura ambiente, é mais rápido em relação à catálise ácida, além dos catalisadores básicos serem de manipulação mais fácil e menos corrosivos comparados aos ácidos (VICENTE; MARTÍNEZ; ARACIL, 2004).

Os principais catalisadores básicos utilizados são os hidróxidos e alcóxidos de sódio e de potássio (VICENTE; MARTÍNEZ; ARACIL, 2004). Na Figura 2 está representado o mecanismo de transesterificação básica que ocorre

fundamentalmente em 4 passos: inicialmente acontece a reação de uma base com o álcool, que origina um catalisador protonado e um alcóxido, que ataca nucleofilicamente à carbonila do triglicerídeo gerando um composto intermediário tetraédrico pelo qual um ânion do diglicerídeo e o éster monoalquílico são gerados. Seguidamente, o catalisador é desprotonado, possibilitando um novo ciclo catalítico (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998)

Figura 2: Processo de transesterificação básica.



Fonte: STREITWIESER (1992).

3.3 Óleo de gorduras residuais como matéria prima para a produção de biodiesel

As gorduras e os óleos são lipídios tanto de origem animal quanto vegetal, sua composição possui diversificadas moléculas químicas, sendo as principais para os processos químicos os ácidos graxos e seus derivados, que consiste nos mono, di ou tri-acilglicerídeos (DE OLIVEIRA; DA SILVA; SOARES, 2007).

Os triacilglicerídeos são normalmente a parte majoritária da constituição de óleos e gorduras, chegando a porcentagens superiores a 95 (em massa) em algumas matérias primas. A composição e a proporção de ácidos graxos das gorduras e óleos são diferenciadas a partir da fonte da matéria prima graxa e da região onde foram produzidas (DE OLIVEIRA; DA SILVA; SOARES, 2007).

Os óleos de gorduras residuais são oriundos do processo de fritura, uma forma de preparo de alimentos extremamente comum no Brasil, em razão a sua rapidez e as características sensoriais associadas aos alimentos (FREIRE; SOUZA; CAVALCANTE-OLIVEIRA, 2011).

No processo de fritar os alimentos, as gorduras e os óleos ficarão sujeitos a altas temperaturas das fritadeiras e à luz durante o uso prolongado, por isso sofrerão alterações físicas e químicas (FLEURY, 2012).

As principais alterações físicas e químicas causadas nos óleos e gorduras são na viscosidade, na cor, no aumento do calor específico e na elevação da tensão superficial. Quimicamente, as alterações observadas são hidrólise, pirólise e oxidação (SANTOS, 2016).

Além da temperatura e luz que as gorduras e óleos são expostos, estes também são afetados pela umidade presente nos alimentos, que aceleram a decomposição de gorduras e óleos (SANTOS, 2016).

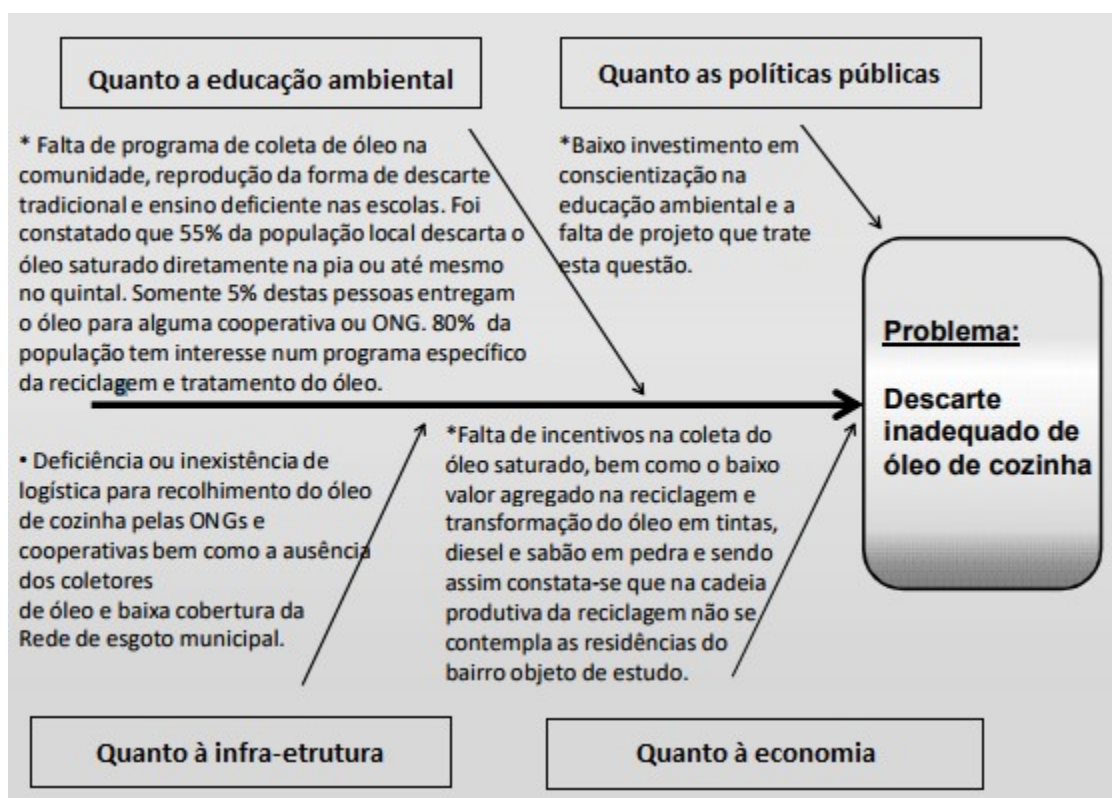
O óleo graxo residual de fritura tem alta produção no Brasil, pois é diariamente gerado pelas indústrias, residências e instituições comerciais. No Brasil, segundo dados do Instituto de Geografia e Estatística (2008-2009), a quantidade de óleo utilizado para fins alimentares no Brasil é de 8,9 kg por domicílio.

A Sabesp estima que 50% da quantidade de gordura utilizada na alimentação sejam descartadas anualmente, e cerca de 60% a 70% da gordura descartada é descartada irregularmente em esgotos e pias (SANTOS, 2016).

Eliminar o óleo residual produzido é problemático, porque os métodos comuns de descartes de líquidos podem poluir a água e o meio ambiente, gerando um

desequilíbrio ambiental. A Figura 3 mostra alguns dos motivos do descarte indevido pela comunidade.

Figura 3: Causas para o descarte inadequado de óleo de cozinha em comunidades.



Fonte: adaptado de FLEURY (2012)

O limite máximo de óleo em águas residuais lançadas direta ou indiretamente em corpos d'água é de 50 mg / L segundo o CONAMA(2011), o que significa que apenas uma gota oleosa deve ser descartada em um litro de água.

Infelizmente o que ocorre é que o valor descartado é muito maior, por isso a reciclagem dos óleos graxos excedentes é essencial para evitar poluição e desequilíbrios nos sistemas biológicos aquáticos, visto que os óleos são compostos principalmente de ácidos graxos e os triacilgliceróis que ao invés de ser tratado como um resíduo pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel (FREIRE; SOUZA; CAVALCANTE-OLIVEIRA, 2011).

O OGR empregado na produção de biodiesel tem apresentado ótimos resultados e alta viabilidade, tendo plantas no Brasil de produção do biocombustível desta maneira. Além de oferecer a destinação correta o seu emprego no biodiesel gera lucro para os estabelecimentos, pois esse óleo pode ser vendido (SANTOS, 2016).

3.4 Resíduo Alimentar

Os óleos e gorduras residuais coletados são provenientes do processo de fritura de alimentos, além das modificações físicas e químicas que os óleos são submetidos, os alimentos no processo liberam pequenos fragmentos no óleo formando um acumulado de resíduos. Isso gera um problema nas indústrias em que esse material é recolhido, pois são necessárias etapas adicionais no processo.

Para a entrada do insumo na produção de biodiesel é feita uma etapa de filtração desse óleo para a retirada dessas partículas. Os resíduos alimentares podem corresponder a cerca de 20 % do volume total do óleo.

A coleta de óleo normalmente é feita por pequenos produtores que vendem para médios e subsequentemente até chegar às grandes indústrias produtoras de biodiesel, por isso esse resíduo alimentar nunca foi apresentado como uma problemática, visto que a maioria dos coletores o descartam de forma errônea no início da cadeia.

Esse resíduo alimentar é enquadrado como um Resíduo Classe II não inerte (IIA) e possui as propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água, por isso não deveria ser descartado de maneira incorreta uma vez que pode impactar nos ecossistemas.

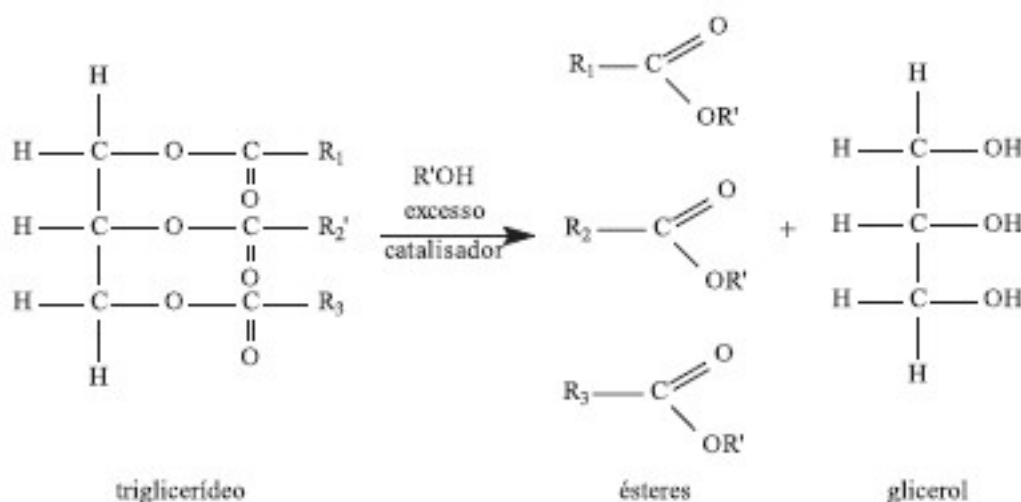
Como a ADN Bio é uma empresa que também possui um setor de coleta de óleo, foi possível identificar e mensurar esse problema, pois com a finalidade de proteger o meio ambiente esse resíduo separado atualmente é descartado por empresas especializadas gerando um custo extra para as empresa, por isso é

importante descobrir caminhos alternativos ecologicamente corretos para a destinação desse resíduo.

3.5 Glicerina

O principal co-produto gerado na fabricação de biodiesel é a glicerina. Ela pode corresponder aproximadamente 10% em peso do processo final, isto é, para cada 9 kg de biodiesel produzido, cerca de 1 kg de glicerol bruto ou glicerina é formado (PACHAURI, 2006). A formação da glicerina no processo de produção do biodiesel via transesterificação de óleos vegetais por catálise alcalina, ocorre como descrito na Figura 4.

Figura 4: Reação de Formação de Glicerina



Fonte: STREITWIESER (1992)

Em 2008, com a introdução do B2 (mistura de 2% do biodiesel com óleo diesel), começou a se formar um excedente de glicerina da ordem de 80 mil ton/ano no mercado brasileiro, em 2013 esse valor excedente era em torno de 150 mil ton/ano de glicerina. Estes cenários indicaram que era necessário viabilizar esse volume extra de glicerina buscando aplicações de larga escala e agregando valor à cadeia produtiva de biodiesel.

Atualmente, a principal aplicação da glicerina é nas indústrias de cosméticos, saboaria e fármacos, setores incapazes de, sozinhos, absorverem o volume de glicerina gerado com a produção do biodiesel (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

A dificuldade de acomodação de uma oferta de glicerina muito maior que a demanda se agrava porque a glicerina resultante da produção de biodiesel tem características diferentes da que é utilizada na indústria de higiene, pois contém impurezas e colorações diferentes, o que dificulta seu uso em determinados setores e diminui seu valor comercial (PACHAURI, 2006).

O teor das impurezas é impactado pelo tipo de óleo transesterificado, caracterizado por suas origens vegetais, do tipo de reagente alcoólico, que pode ser metanol ou etanol, ou ainda vai depender da via química da reação, catalítica ou não catalítica. Cada rota química diferente utilizada pode gerar diferentes subprodutos, além dos produtos principais: o biodiesel e o glicerol (THOMPSON, 2006).

Para aumentar a absorção da glicerina no mercado econômico foram elaborados diversos estudos por pesquisadores que tinham como principais objetivos aumentar a pureza da glicerina ou implementar esse co-produto em novos processos.

Alguns estudos analisam a utilização de glicerina em biodigestores para a produção de biogás e material fertilizante agrícola. Esses estudos apresentaram resultados preliminares favoráveis, chegando à produção de 72% de metano (HUNTAN, 2009).

3.6 Biogás

O biogás é um biocombustível proveniente da decomposição anaeróbia de matéria orgânica, que se dá através da ação de determinadas espécies de bactérias e consórcios. Ele é composto principalmente de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Os sistemas de produção de biogás devem ter baixas concentrações de oxigênio e por isso desempenharem a decomposição anaeróbia. O primeiro registro da descoberta do biogás foi feito por Shirley em 1667. Entretanto, apenas um século depois, o cientista Volta percebeu a presença de metano no gás do pântano (GEORGACAKIS; SIEVER; IANNOTTI,1982).

A partir de observações de ambientes com baixa oxigenação, começaram a perceber a possibilidade de geração de gases combustíveis pela verificação da combustão natural de gases orgânicos na superfície de áreas pantanosas (BACKES, 2011).

Os estudos inaugurais sobre o biogás iniciou-se no século XIX, quando Ulysse Gayon, aluno de Louis Pasteur, fermentou anaeróbiamente uma mistura de fezes e água a 35°C, obtendo 100 litros de gás por metro cúbico de material (EDER; KRIEG, 2012).

Em 1884, quando Louis Pasteur apresentou o trabalho de seus alunos à Academia de Ciências, ele acreditava que esse tipo de fermentação poderia ser devido à presença de metano e hidrocarbonetos de cadeia baixa para formar energia para aquecimento e iluminação (GEORGACAKIS; SIEVER; IANNOTTI,1982).

O primeiro documento relatando a coleta de biogás durante a digestão anaeróbia foi realizado em uma estação de tratamento de esgoto municipal na Inglaterra em 1895.

Contudo, somente em 1960 a digestão anaeróbia começou a ser estudada de maneira mais científica, e um progresso considerável foi feito na compreensão dos princípios básicos do processo e do projeto de digestores e equipamentos auxiliares (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Desta maneira, os processos anaeróbios foram desenvolvidos e expandidos para tratar resíduos industriais, agrícolas e municipais. Além de apresentar a possibilidade de recuperação da energia produzida pelo processo anaeróbio como

uma opção para os países que buscavam alternativas para substituir o petróleo devido à crise do petróleo (BASTAM, 2008).

Todavia, conforme afirma Nogueira e Lora (2003), o método e configuração dos biodigestores devem ser adaptados às necessidades, capacidades e recursos humanos, recursos financeiros e cultura.

A composição do biogás é de difícil determinação, pois é influenciada pela matéria orgânica utilizada e pelo tipo de tratamento anaeróbio a que foi submetido. No entanto, de modo geral, o biogás é uma mistura de gases, incluindo principalmente metano, dióxido de carbono e traços de outros gases como hidrogênio, gás sulfídrico, oxigênio, amônia e nitrogênio (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

3.7 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é a decomposição da matéria orgânica na ausência de oxigênio para produzir biogás e resíduos líquidos ricos em minerais, que podem ser usados como fertilizantes orgânicos. Juntamente com os processos de compostagem (aeróbia) se tornam os métodos mais importantes de degradação de resíduos (GEORGACAKIS; SIEVER; IANNOTTI, 1982).

O ponto comum dos dois métodos é que o carbono utilizável é oxidado a CO_2 quando a energia é liberada. No processo de compostagem, a quantidade total de carbono disponível pode ser oxidada a CO_2 , onde uma grande quantidade de calor (energia térmica) é liberada e transferida para o meio ambiente. Já durante o processo de digestão anaeróbia, menos da metade do carbono é oxidado a CO_2 e a outra parte é direcionada ao gás metano (CH_4) na forma de energia química (EDER; KRIEG, 2012).

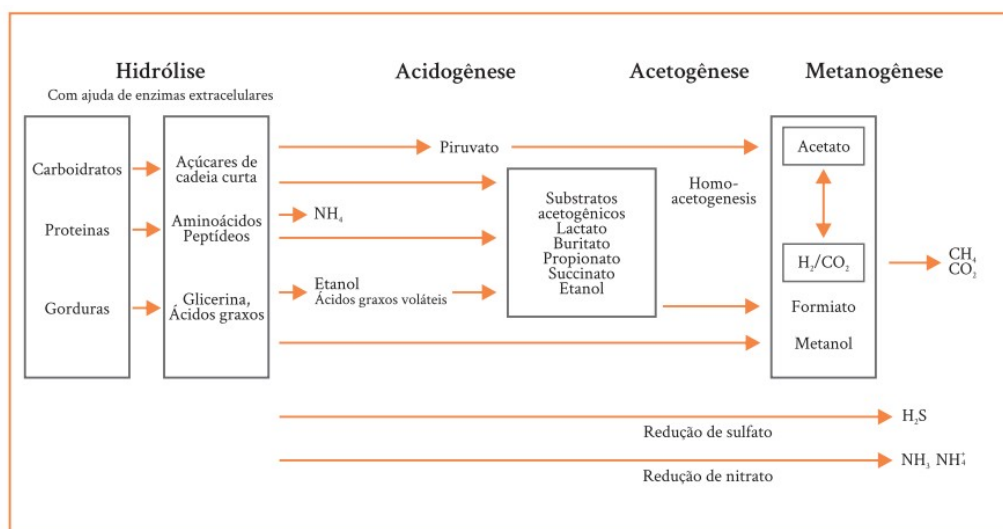
A biodigestão anaeróbia é o processo que baseia-se em uma série de reações químicas desencadeadas pelo cultivo diversificado de microrganismos anaeróbios, que promovem a redução de moléculas orgânicas mais complexas (como lipídios, carboidratos e proteínas) em estruturas moleculares simples (como

aminoácidos, açúcares, ácidos graxos, aldeídos e álcoois) que são então transformadas em CO_2 , hidrogênio e ácido acético, sendo este último o principal precursor do produto final metano (CH_4)(DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

A produção de metano em um biorreator, nada mais é do que uma tecnologia baseada na degradação microbiana que ocorre naturalmente da matéria orgânica, porém são aprimoradas as condições em que os resíduos são submetidos, como por exemplo, a adição de substratos, pH e microrganismos responsáveis pela produção de biogás(KARAKASHEV; BATSTONE; ANGELIDAKI, 2005).

A digestão anaeróbia é realizada por diferentes bactérias e arqueias, envolvendo um processo complexo que produz naturalmente uma série de produtos. Esses produtos se acumulam apenas temporariamente, porque esses organismos fermentadores têm uma relação em cadeia uns com os outros. Os produtos de um grupo de organismos são rapidamente usados como substratos para o próximo grupo de organismos. A biodigestão anaeróbia geralmente é dividida de forma simplificada, em quatro fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Figura 5).

Figura 5: Fases Metabólicas



Fonte: Adaptado de BASTAM, 2008

O primeiro estágio das fases metabólicas é o processo de hidrólise do substrato, onde grandes moléculas como proteínas, carboidratos e gorduras são convertidas em monômeros de aminoácidos, açúcares e ácidos graxos (BASTAM, 2008).

O próprio processo de hidrólise envolve várias etapas, incluindo produção, difusão, adsorção, reação e inativação enzimática (BACKES, 2011). A taxa de hidrólise total depende do material orgânico, forma, superfície, tamanho, concentração de biomassa, produção e adsorção de enzimas (KARAKASHEV; BATSTONE; ANGELIDAKI, 2005).

Na etapa de acidogênese os produtos formados durante o processo de hidrólise são degradados por bactérias produtoras de ácido em ácidos orgânicos de cadeia curta (também chamados de ácidos graxos voláteis-AGV), como ácido acético ($C_2H_4O_2$), ácido fórmico (CH_2O_2), ácido propiônico ($C_3H_6O_2$), ácido butírico ($C_4H_8O_2$) e ácido láctico ($C_3H_4O_2$) além de moléculas de álcoois, dióxido de carbono e hidrogênio (BACKES, 2011).

Na etapa de acetogênese ocorre a produção de ácido acético pelas bactérias acetogênicas. O hidrogênio e dióxido de carbono farão com que os compostos intermediários previamente formados (como o propionato, butirato e outros AGVs) oxidem levando a formação de ácido acético que pode ser derivado em CO_2 e H_2 . Os microrganismos dos gêneros *Syntrophomonas*, *Syntrophobacter*, *Syntrophospora*, *Syntrophus* e *Smithella* são responsáveis por essas reações, e essa etapa tem extrema importância para a digestão anaeróbia devido a sintrofia entre os microrganismos acetogênicos e metanogênicos (BAUER; LEBUHN; GRONAUER, 2009).

A produção de metano, conhecida como metanogênese é a etapa final do processo e é a responsável direta pela produção do gás utilizado como biocombustível. Em muitos casos esta etapa controla todo o processo de degradação do substrato. As arqueias metanogênicas possuem várias propriedades

bioquímicas e estruturais únicas que foram desenvolvidas pela adaptação à habitats específicos (BAUER; LEBUHN; GRONAUER, 2009).

Nesta etapa, o acetato é então reduzido a CO_2 e H_2 , e o metano é gerado após a oxidação do hidrogênio por meio da redução do gás carbônico. Além da via hidrogenotrófica, o metano também pode ser produzido pelo craqueamento do ácido acético por meio da decomposição de cetonas metanogênicas por arqueias de *Methanobacteriaceae* e *Methanophyceae* (KARAKASHEV; BATSTONE; ANGELIDAKI, 2005).

As reações e os metabolismos dos microrganismos anaeróbios são dependentes de vários fatores, e para obter o melhor resultado durante o processo de fermentação, diversos parâmetros devem ser considerados e controlados como, por exemplo, os descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de processo considerados para os microrganismos metanogênicos.

Parâmetros	Hidrólise/ Acidogênese	Metanogênese
Temperatura	25 – 35	32 – 42
pH	5,2 -6,3	6,7 - 7,5
Relação C:N	10 – 45	20 – 30
Concentração de matéria seca(%)	<40	<30
Elementos Traços	-	Essencial: Ni, Co, Mo, Se

Fonte: Adaptado de BASTAM, 2008

3.8 Principais parâmetros estudados

3.8.1 pH

O pH é um parâmetro importante de ser avaliado, posto que cada grupo de microrganismos possui um valor de pH ideal. As Arqueias metanogênicas, por exemplo, são extremamente sensíveis ao pH, e apresentam como melhor valor para pH entre 6,7 e 7,5. Os microrganismos em fermentação têm uma menor sensibilidade nesse parâmetro e podem se adaptar a grandes mudanças de

pH, entre 4,0 e 8,5. Em pH baixo, os principais produtos são o ácido acético e o ácido butírico, e quando o pH está próximo a 8,0, os principais produtos são o ácido acético e ácido propiônico (ANGELIDAKI; ELLEGAARD 2005).

A maioria dos problemas na digestão anaeróbia pode ser atribuída ao acúmulo de ácidos voláteis, que causam a queda do pH, e o principal efeito adverso no processo de digestão anaeróbia é a sua interrupção nesses produtos intermediários. Uma queda de pH abaixo de 6,6 significa inibição do crescimento de arqueias metanogênicas. Todavia, as bactérias produtoras de ácidos continuam a se desenvolver até pH 4,5 acumulando cada vez mais ácidos voláteis (KARAKASHEV; BATSTONE; ANGELIDAKI, 2005).

3.8.2 Codigestão

A digestão anaeróbia pode ser usada para uma variedade de substratos, incluindo resíduos municipais, agrícolas e industriais. A fermentação de apenas um tipo de substrato tem alguns efeitos colaterais, como longo tempo de retenção, baixa decomposição de compostos orgânicos, além de em muitos casos, altas concentrações de amônia ou outros sais irá inibir o processo. Devido esses efeitos indesejados, a co-digestão anaeróbia é uma opção conveniente para propiciar uma melhor digestão (MATA-ALVAREZ *et al.*, 2014).

Alguns pesquisadores relataram os benefícios do uso de substratos mistos (co-digestão), incluindo aumento da produção de biogás, alta taxa de degradação e maior capacidade de processamento do digestor (LABATUT; ANGENENT; SCOTT, 2014). Os efeitos benéficos da co-digestão estão relacionados principalmente ao fornecimento equilibrado de macronutrientes exigidos pela comunidade microbiana, teor de umidade otimizado, maior capacidade tampão e diluição de compostos inibitórios ou tóxicos (CUETOS; GOMES, 2008; PATIL, 2015).

O aumento causado pela codigestão na produção de biogás depende de muitos fatores, principalmente da natureza do substrato e de sua composição química. O projeto de usinas agrícolas de biogás geralmente se concentra na co-digestão, pois além do estrume animal como substrato básico, outros substratos

orgânicos (principalmente culturas energéticas) também são fornecidos ao biodigestor (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Esses cossustratos são avaliados de acordo com diversos critérios, levando em consideração o potencial de geração de metano e seus efeitos microbiológicos e químicos na degradação anaeróbia, seja na avaliação da presença de inibidores (metais pesados) ou patógenos (LFU, 2007) Com a utilização desses co-substratos, a produção de biogás pode ser aumentada, portanto, a atratividade financeira desses projetos também tem sido significativamente melhorada (HEIERMANN; SCHELLE; PLÖCHL, 2002)

A definição mais moderna de co-digestão se refere à digestão combinada do substrato biodegradável selecionado com o substrato básico originalmente projetado para processamento pela planta de biogás. A ideia geral é maximizar a produção de biogás, com o co-substrato e produzir mais biogás por unidade de massa do que o substrato básico (ZAMANZADEH *et al.*, 2017).

3.9 Rendimento de biogás de resíduos de alimentos

Como os resíduos alimentares de origem da separação do óleo e gordura residual nunca foram empregados para a produção de biogás, podemos fazer um paralelo de produção utilizando trabalhos na literatura que também empregaram restos de alimentos, porém de outras origens.

Para a análise de produção de metano a partir de resíduos alimentares Cho, Park e Chang (1995) estudaram diferentes resíduos a 37°C, e apresentaram com resultado na sua composição um teor de 82% de metano para carne cozida, 72% para arroz cozido, 73% para couve frescoe 86% para uma mistura de resíduos alimentares. Além disso, apresentou para a carne cozida, arroz cozido, couve fresca e mistura de resíduos alimentares uma produção de metano de 482, 294, 277 e 472 mL/gSV, respectivamente.

Heo (2004) e Zhang *et al.* (2007) que estudaram a produção de metano para diversos produtos, obtiveram maiores teores de metano para os resíduos alimentares com uma produção de 489mL/gSV.

Em 2004 Gunaseelan analisou o potencial bioquímico do metano (BMP) de resíduos alimentares contendo cascas de frutas e verduras e obteve resultado satisfatório de produção de metanol, encontrando um valor médio de produção de 460 ml/Gsv. Em 2019, Elsner encontrou para a codigestão de resíduos de horti-frutti e de dejetos suínos os rendimentos de 455,47 e 442,37 NmL CH₄ / g SVT

No contexto geral, a produção usual em biodigestores varia de 100 a 200 m³ de biogás por tonelada de resíduos sólidos orgânicos processados, apresentando um percentual de 55 a 70% de CH₄, 30 a 45% de CO₂ e 200 e uma equivalência de 20 a 25 MJ/m³ de energia (ZAMANZADEH *et al.*, 2017).

3.10 Biogás suplementado com glicerina

Estudos com a suplementação com a glicerina/glicerol já foram propostos na literatura, avaliando diversos produtos de digestão como esterco bovino, restos de horti-frutti, palha de milho, entre outros. As principais vantagens da adição de co-produto na digestão são o aumento da produção de biogás e a elevação da taxa de degradação, a glicerina se vê como uma opção de co-produto extremamente benéfica quando balanceada corretamente (AMON *et al.*, 2006; CONTRIM HUTAN, SILES LÓPEZ *et al.*, 2009).

Contrim (2009) avaliou a digestão anaeróbia do glicerol residual com o objetivo de produzir metano. O autor usou um reator anaeróbio contínuo em escala de bancada (volume efetivo de 5L) e inoculado com a biomassa granular produzida pelo reator UASB usado no tratamento de águas residuais da indústria de processamento de aves. Ao operar com COV de 2,4 kgDQO / m³.d, o sistema pode remover cerca de 80% da fração orgânica dissolvida, atingindo cerca de 116 L de CH₄ / kgDQO. Esta produção específica de metano é menor que a de Huntan

(2009) e Siles López *et al.* (2009), atingindo aproximadamente 337,5 e 356,0 L CH₄/kgDQO, respectivamente.

Já Hutnan *et al.* (2009) utilizou reator anaeróbio do tipo UASB com um volume de 3,7 L para degradar o glicerol residual de alta salinidade (21,3 g / L de sais inorgânicos dissolvidos) a fim de produzir biogás. O inóculo foi proveniente de uma estação de tratamento de esgoto sanitário e o sistema operado com um VOC igual a 3,45 kgDQO / m³.d, que foi capaz de remover 65% da matéria orgânica, porém, quando a carga orgânica atinge 4,32 kgDQO / m³.d, a concentração de AGV se torna 860 mgAGV / L, o que faz a taxa de produção de biogás diminuir e a eficiência de remoção de matéria orgânica consequentemente para 32%.

No trabalho de Hutnan *et al.* (2009) é demonstrado que durante a operação com maior concentração de compostos voláteis, houve um impacto negativo no processo devido à alta concentração de ácidos graxos livres (AGL) no glicerol utilizado. Esses AGLs podem aderir à parede celular bacteriana evitando a transferência de nutrientes para as células.

Siles López *et al.* (2009) avaliou o desempenho e a estabilidade do processo de digestão anaeróbia em biogás produzido pela degradação da glicerina quimicamente pré-tratada para remover impurezas. Em seis reatores na escala de bancada (volume útil de 1 L) foram alimentados em batelada, cada um com um tipo diferente de inóculo (granular e não granular). Os melhores resultados foram obtidos quando se usou lodo granular para digerir o glicerol, chegando a produção de 0,411 m³CH₄ / kg de glicerol.

Nos últimos anos, o glicerol residual foi amplamente testado para a co-digestão anaeróbia de diferentes substratos orgânicos. Fountoulakis, Petous e Manios (2010), por exemplo, estudaram a contribuição desse subproduto na codigestão de lodo (substrato) em estações de tratamento de esgoto doméstico. O teste em batelada, determinou que 3% (v / v) de glicerol (volume efetivo de 1 L) foi adicionado ao reator, o que é equivalente a cerca de 38 kgDQO / m³.d de VOC, resultando na inibição da atividade bacteriana, que pode ser causada por

sobrecarga devido ao acúmulo de AGV (provavelmente ácido propiônico). A partir do 20º dia de operação nesta condição, o pH caiu de 6,5 para 5,3, o que reduziu bastante a eficiência de remoção de matéria orgânica para apenas 58%.

Em um estudo semelhante, Fountoulakis e Manios (2009) testaram o glicerol residual como substrato na digestão anaeróbia de uma mistura de duas águas residuais, uma do processamento da azeitona e outra do abate de animais (proporção 1: 4), quando implementado 1% (v / v) de glicerol a quantidade de metano produzida teve um aumento.

Wohlgemut (2009) avaliou o uso de glicerol para codigestão de esterco de porco para produção de metano. O pesquisador realizou testes semicontínuos e em batelada. No teste de alimentação semicontínuo, o reator com um volume útil de 3,5 L utilizando até 2% (m / m) de glicerol puro produziu entre 922 mLCH₄ e 1.283 mLCH₄ / d sob CNTP. Operando em condições superiores a esta carga de glicerina, o reator entrou em colapso devido ao acúmulo imediato de AGVs, indicando que a carga orgânica era muito alta.

O pesquisador Ma (2008) usou com sucesso o glicerol como cosubstrato em seu estudo, ao comparar o potencial de produção de metano de reatores UASB (2,3 L cada) que utilizavam como produto águas residuais de processamento de batata e que foram suplementados com três tipos diferentes de glicerina (purificada, Resíduos e alta condutividade) como objetivo de atuarem como um co-substrato. Os melhores resultados foram obtidos quando o agente de enriquecimento continha glicerina pura ou residual e a taxa média de remoção de matéria orgânica chegou a atingir 85%. Embora o glicerol seja responsável por apenas 18% da carga orgânica, a produção de CH₄ aumentou em média 24% em relação à co-digestão de águas residuais.

Hutan (2009) também avaliou o glicerol residual como co-substrato na digestão da silagem de milho. Para isso, o pesquisador usou um reator anaeróbio 2.450 metros cúbicos, e concluiu que o rendimento específico do metano produzido devido ao glicerol é de cerca de 0,541 metros cúbicos por quilograma de glicerol.

Este valor é semelhante ao valor obtido pelo mesmo autor em teste de laboratório utilizando a glicerina como única fonte de matéria orgânica.

Ao usar o glicerol como co-substrato na fermentação de materiais lignocelulósicos, o objetivo de Amon *et al.* (2006) era produzir metano em um reator anaeróbio em batelada para gerar energia. Ao tentar adicionar as frações de 3% a 6% (v / v) de glicerina em um produto que consistia em silagem de milho, grãos de milho e estrume de porco a quantidade de metano produzida aumentou entre 15% até 31%

Em 2009, Daun *et al.* também comparou o biogás produzido em dois reatores em batelada, sendo um alimentado com água e esterco de vaca (1: 1) e o outro com a quantidade 5% de glicerina além da mistura de fezes e água. Os autores descobriram que após 14 dias de tempo de reação, o reator contendo glicerol aumentou a produção de metano em cerca de 4L.

Pelos trabalhos encontrados na literatura observou-se que a glicerina tem alta probabilidade de beneficiar os processos como coproduto, porém também ficou claro a importância de estudar a melhor porcentagem de glicerina a ser inserida no meio para que o volume adicionado não ocasione um colapso no sistema. Um caminho investigativo para achar a melhor condição é necessário e a utilização do planejamento experimental pode diminuir custos, tempo além de possibilitar analisar diversas variáveis ao mesmo tempo.

3.11 Planejamento experimental

O planejamento experimental tem sido amplamente utilizado na pesquisa básica e tecnológica, e é classificado como um tipo de método multivariado, no qual as variáveis-alvo são avaliadas ao mesmo tempo, a fim de verificar quais apresentam impacto significativo na resposta. Também conhecido como delineamento experimental (*DoE-Design of Experiments*), essa ferramenta fornece uma maneira econômica de resolver problemas e desenvolver novos processos(MONTGOMERY, 1984).

Uma de suas principais vantagens é que reduz o número de experimentos ou repetições e melhora a qualidade das informações obtidas com os resultados. Isso significa que o esforço experimental é significativamente reduzido e, portanto, o tempo e o custo final também são impactados beneficamente (BRITO *et al.*, 2003).

Para realizar o planejamento fatorial, é necessário selecionar as variáveis a serem estudadas e definir os níveis em que os experimentos serão realizados. Com esses pontos definidos, associam-se as variáveis em diferentes formas para que todas as combinações possíveis de níveis sejam avaliadas. Geralmente, o planejamento fatorial pode ser expresso por b^k , onde "k" é o número de fatores e "b" é o número de níveis selecionados (MONTGOMERY, 1984).

Em projetos experimentais que utilizam variáveis em dois níveis para exploração, os símbolos (+) e (-) são normalmente usados para codificação. A distribuição desses sinais pode ser feita de qualquer forma, exceto quando se representa o plano na forma de uma matriz plana sem afetar a execução do experimento ou a interpretação dos resultados. Embora pareça desnecessário, esse tipo de codificação de variável pode ser usado para realizar cálculos para determinar o efeito da variável em estudo e de interação com outras variáveis estudadas no sistema (MONTGOMERY, 1984).

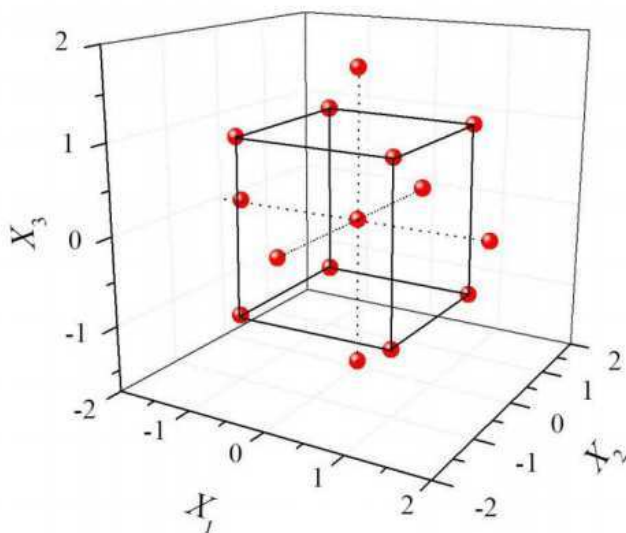
O efeito é definido como a "mudança causada na resposta de baixo (-) para alto (+)" e pode ser dividido em duas categorias: efeitos principais e efeitos interativos. Para calcular o efeito, além de usar os símbolos (+) e (-) para codificar as variáveis, mais colunas precisam ser incluídas na matriz de planejamento. Os sinais destas colunas representam o efeito da interação entre as variáveis e são obtidos tendo em conta os sinais que foram atribuídos às variáveis envolvidas, como se tratasse de uma operação matemática de multiplicação (BRITO *et al.*, 2003).

O planejamento fatorial determina quais fatores têm uma influência relevante na resposta e como a influência de um fator varia com o nível de outros fatores. Além disso, o projeto fatorial também permite medir a interação entre diferentes fatores. Essas interações são importantes em muitos processos de otimização. Se o

planejamento fatorial experimental não for usado, interações de fatores importantes não podem ser detectadas e a otimização do sistema pode demorar mais para ser alcançada (MONTGOMERY, 1984).

Para esse trabalho foi proposto o planejamento com pontos estrelas, pois este é o indicado para a determinação do ponto ótimo usando um modelo matemático associado, visto que são pontos que aumentam a região de investigação do planejamento. (Figura 6)

Figura 6- Pontos de um planejamento experimental com 3 variáveis com ponto central e pontos estrelas.



3.12 Análise do potencial de inovação tecnológica

A Inovação tecnológica, analisando genericamente, tem como foco a obtenção de resultados superiores em produtos e processos, introdução de novos modelos de negócios ou novas formas de gestão organizacional.

A inovação pode ser definida como abrangente e complexa, envolvendo diferentes perspectivas, cuja compreensão depende de pontos de vista diferentes, conforme os interlocutores.

Para a avaliação de inovação de um projeto, pode-se observar de modo macro, em que o foco é a indústria e o mercado, ou sob o ponto de vista micro, de uma empresa individualmente. Atualmente a inovação figura como diferencial requerido à sustentabilidade em cenários altamente dinâmicos.

Analizando o projeto desenvolvido no mestrado profissional intitulado Produção de biogás a partir dos resíduos do biodiesel originado de óleo residual, observa-se que o projeto apresenta um potencial de inovação, pois como centro da sua problemática estuda a solução e o reaproveitamento de resíduos da produção de biodiesel, em especial o resto de alimentos que são encontrados juntamente com a matéria prima (óleo residual).

Os restos de alimentos nas pequenas/médias indústrias de produção de biodiesel (ésteres metílicos) encontram-se atualmente como um grande entrave, pois este resíduo pode corresponder até 20 % da matéria prima.

Como esse resíduo está contaminado com óleo ele não pode ser utilizado conforme as maneiras "tradicionais" de reaproveitamento como adubo ou ração alimentar, é necessário pagar o descarte desse resíduo que muitas vezes chega a corresponder 50% do valor da matéria prima.

Com o projeto, além de evitar o gasto com o descarte, vai se agregar valor a este resíduo, pois com a produção de biogás, este serão matérias primas, que poderá possibilitar a geração de energia.

Mesmo que a inovação tecnológica não seja macro ou extremamente revolucionária, localmente essa invocação apresentará uma economia significativa a empresa e pode servir de modelo para pequenas/ médias empresas de biodiesel que utilizam a mesma matéria prima.

4 Materiais e Métodos

4.1 Matéria Prima

A matéria prima para o projeto foram dois subprodutos da indústria de biodiesel. Os restos de alimentos provenientes dos óleos e gordura residuais e a glicerina bruta, ambos cedidos pela empresa ADN Bio, localizada na cidade de Agudos no interior paulista em Fevereiro de 2020.

4.2 Caracterização das matérias primas

4.2.1 Resíduo alimentar

4.2.1.1 Umidade

A umidade foi quantificada através da metodologia “Perda por dessecação (umidade) – Secagem em estufa a vácuo” do Instituto Adolfo Lutz, com adaptações.

As cápsulas foram previamente taradas e aquecidas por 24 horas em estufa à 70°C, resfriadas até temperatura ambiente em dessecador. Posteriormente foram utilizadas para quantificação de umidade dos materiais de interesse. Após a adição e pesagem do conteúdo (cápsula e material), aquecimento (70°C) e resfriamento (temperatura ambiente em dessecador) foram repetidos até a massa constante do sistema. O cálculo da umidade foi feito de acordo com a Equação 1.

$$U(\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i} * 100$$

Equação 1

U – umidade (%);

M_f – massa final da amostra (g);

M_i – massa inicial de amostra (g).

4.2.1.2 **Sólidos totais, sólidos fixos e voláteis**

Os Sólidos totais, sólidos fixos e voláteis, foram determinados de acordo com APHA (2005), métodos 2540B e 2540E. As alíquotas eram de 50 mL para cada duplicata.

4.2.1.3 **pH**

A determinação do pH foi determinado utilizando o método descrito no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2005) 4500-H⁺B, o medidor de pH utilizado foi fabricado pela Tecnopon (mPA-210).

4.2.1.4 **Determinação de DQO dos resíduos alimentares**

A determinação de DQO foi realizada seguindo o procedimento descrito em “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2005) de acordo com os métodos 5220D (colorimétrico). O digestor de DQO utilizado foi da marca Marconi e modelo MA-4004/E - DryBlock, e os resultados foram obtidos por meio da leitura em um espectrofotômetro da Femto, modelo 700S.

4.2.2 **Glicerina**

4.2.2.1 **Determinação de Glicerol**

O teor de glicerol foi determinado segundo o método D6584, descrito em ASTM (2000).

4.2.2.2 **Determinação de Umidade**

A determinação de umidade do glicerol residual foi feita em um titulador volumétrico Karl Fischer modelo KF-1000, fabricado pela Analyser.

4.2.2.3 Determinação de cinzas

O teor de cinzas foi analisado utilizando-se 50 mL da amostra de glicerol residual em cápsula de porcelana.

A determinação de cinzas do glicerol foi feita pelo método 2540, APHA (2005). A estufa e a mufla usadas eram das marcas J.Prolab e Quimis. Uma balança analítica modelo MARK 210A, da marca Tecnal, foi utilizada para pesar as amostras.

4.2.2.4 Determinação de DQO da glicerina

A DQO foi determinada segundo o procedimento descrito no item 4.2.1.4.

4.3 Preparo e monitoramento dos experimentos

Os experimentos de escala laboratorial foram conduzidos em reatores de 250 mL, nos quais 125 mL foram utilizados como volume reacional (substrato e inóculo) e 125 mL destinados para o *headspace* (biogás). Inicialmente lavou-se o *headspace* com gás nitrogênio a fim de manter as condições anaeróbias.

Os ensaios foram conduzidos em *shaker* orbital com controle de velocidade de agitação e temperatura constante, mantendo as condições de 100 rpm e 40 °C. O reator foi inoculado com biomassa de resíduos alimentares oriundo do OGR e com glicerina residual obtidas da empresa ADN Bio conforme as proporções estabelecidas no item 4.4.

4.4 Planejamento experimental

O planejamento experimental aplicado foi do tipo 2^3 com pontos axiais e centrais, o que permitiu o estudo das variáveis e da interação entre elas sobre a resposta. As variáveis analisadas foram razão de glicerina no meio, pH e tempo, sendo que a variável resposta foi a produção de metano. Os níveis selecionados para o planejamento estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Variáveis e níveis a serem investigados na etapa de realização dos experimentos.

Variáveis		Níveis				
Reais	Codificadas	$-\alpha$	-1	0	1	α
Porcentagem de Glicerina no meio	x1	1,32	2	3	4	4,68
Tempo(dias)	x2	16,6	20	25	30	33,4
pH	x3	6,32	7	8	9	9,68

Fonte: Autoria Própria

Na Tabela 3, apresenta-se a matriz das condições experimentais para cada ensaio previsto pelo delineamento experimental.

Tabela 3: Matriz de planejamento fatorial 2^3 com triplicatas no ponto central e experimentos axiais.

Experimento	Variáveis Estudadas					
	Codificadas			Reais		
	x1	x2	x3	Porcentagem	Tempo(d)	pH
1	-1	-1	-1	2	20	7
2	1	-1	-1	4	20	7
3	-1	1	-1	2	30	7
4	1	1	-1	4	30	7
5	-1	-1	1	2	20	9
6	1	-1	1	4	20	9
7	-1	1	1	2	30	9
8	1	1	1	4	30	9
9	$-\alpha$	0	0	1,32	25	8
10	α	0	0	4,68	25	8
11	0	$-\alpha$	0	3	16,6	8
12	0	α	0	3	33,4	8
13	0	0	$-\alpha$	3	25	6,32
14	0	0	α	3	25	9,68
15	0	0	0	3	25	8
16	0	0	0	3	25	8
17	0	0	0	3	25	8

Fonte: Autoria Própria

Os experimentos no ponto central foram realizados com o objetivo de estimar a variância do erro experimental associado às medidas da variável de resposta, bem como detectar uma possível curvatura na superfície de resposta inicial.

Uma vez obtidas as respostas nos diferentes ensaios previstos, estas foram descritas por meio de um modelo matemático contemplando termos referentes aos efeitos principais e de interação de segunda ordem entre os fatores investigados e efeitos quadráticos, conforme a Equação 2.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_2 x_2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_3 x_3 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \varepsilon$$

Equação 2

No qual:

x_1 , x_2 e x_3 são as variáveis correspondentes aos fatores 1 (Porcentagem de glicerina), 2(Tempo) e 3 (pH);

Os coeficientes da regressão são β_0 , β_1 , β_2 , β_3 , β_{11} , β_{12} , β_{13} , β_{22} , β_{23} e β_{33} ;

ε é um componente de erro aleatório envolvido no modelo (erro experimental).

4.5 Quantificação e composição do biogás

Para a análise de CH_4 , CO_2 , N_2 , O_2 e H_2 no biogás foi utilizado o cromatógrafo Shimadzu® GC 2010, utilizando detector de condutividade térmica, coluna Carboxen 1010 PLOT e argônio como gás de arraste. As temperaturas do injetor, detector e coluna foram mantidas em 30, 200 e 230°C, respectivamente.

A injeção das amostras seguiu o protocolo descrito por Adorno e Tomita (2014). A medição do volume de biogás produzido foi feita com um manômetro portátil DM8200, General®, cujas pressões medidas dentro dos reatores foram utilizadas para calcular o volume de gás produzido ao longo do tempo, usando a equação de estado dos gases e considerando o sistema de gases ideais a 25°C e pressão de 1 atm.

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização dos resíduos

A caracterização foi realizada nas amostras cedidas pela empresa ADN Bio no dia 21 de Fevereiro de 2020, e como se tratam de resíduos do processo, existem pequenas variações em sua composição para cada lote produzido, principalmente nos resíduos alimentares que são separados do óleo de soja residual, incorporado como matéria prima no processo de produção de Biodiesel. Tais resíduos são provenientes de diferentes fontes como restaurantes, residências e empresas que podem ter realizado a fritura de diferentes alimentos. Os experimentos foram todos realizados com o mesmo lote para evitar alterações de composição ao longo do estudo.

5.1.1 Resíduos alimentares

Os resíduos alimentares consistem, em sua maioria, de restos de alimentos provenientes da ação de fritura realizados em restaurantes, domicílios e empresas. Entretanto, é uma matriz não homogênea, pois mesmo se tratando de resíduos que acompanham o óleo de cozinha residual, a cada coleta de matéria-prima os resíduos agregados são diferentes (Figura 7).

Figura 7: Amostra de óleo residual "in natura" da ADN Bio



Fonte: Autoria Própria

Na composição da matéria-prima os resíduos alimentares representam até 20% do volume total do óleo residual. Para que haja a adição do óleo no processo de fabricação de Biodiesel são necessárias etapas *Upstream*, sendo algumas específicas para a separação do resíduo do óleo. Atualmente o resíduo é separado nas etapas de filtração e decantação do óleo, conforme mostrado na Figura 8.

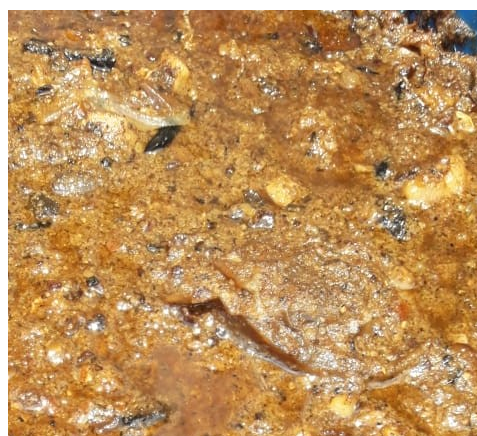
Figura 8: Etapas de Separação do resíduo



Fonte: Autoria Própria

O resíduo alimentar separado é enquadrado como um resíduo classe II não inerte (IIA). Os resíduos classe IIA são aqueles que possuem propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água (Figura 9).

Figura 9: Resíduo alimentar após as etapas de separação



Fonte: Autoria Própria

Os resíduos gerados pela empresa são destinados de forma correta de modo a evitar os efeitos negativos que eles podem causar no meio ambiente, por isso o descarte do resíduo alimentar é realizado por uma empresa especializada seguindo a norma específica da ABNT NBR 13896.

Conforme as normas vigentes o resíduo deve ser encaminhado para aterros industriais que possuem um solo impermeabilizado, canaletas para coleta do chorume que são tratados em uma estação de Tratamento de Esgoto (ETE), além de um monitoramento do lençol freático e das emissões atmosféricas. Esse processo de descarte é pago pela ADN Bio, o que gera um custo para a empresa, que representa cerca de 46,25% no processo de tratamento do óleo residual.

5.1.1.1 pH e Sólidos Totais

O pH encontrado para o resíduo alimentar proveniente do OGR foi de 5,9. Esse valor está na faixa encontrada por Gueri *et al.* (2018), Zhang *et al.* (2013), Zhang *et al.* (2011), Zhang *et al.* (2007) que vai 4,2 a 6,5.

Comparando também com os óleos utilizados no processo de transesterificação para a produção de biodiesel utilizados pela empresa ADN Bio o valor está dentro do encontrado nos óleos submetidos ao processo, que apresentam o pH de 5,5 até 8.

Os sólidos totais apresentaram a média de 58,14% com um desvio padrão de 3,4. Paralelamente aos resultados já existentes do resíduo alimentar como o de Gueri *et al.* (2018), Zhang *et al.* (2013), Zhang *et al.* (2007), encontraram valores para ST no intervalo de 15,28% à 30,90%.

O valor de sólidos totais do presente trabalho é superior pelo fato dos resíduos passaram por um processo de fritura no qual a água presente no alimento foi desprendida e liberada para o óleo ou evaporada, diferentemente da maior parte das matrizes analisadas na literatura que utilizam resto de alimentos como casca de vegetais, legumes e frutas *in natura*.

Posteriormente foi determinado os sólidos fixos que são todas as substâncias que permanecem na cápsula após calcinação em forno-mufla e os sólidos voláteis que são compostos por todas as substâncias que se volatilizam durante a calcinação.

Os sólidos voláteis encontrados para o resíduo alimentar do estudo apresentaram a média de 27,1 %. Esse resultado é corroborado pela literatura que apresenta resultados desde 13,02% até 27,6%, conforme a Tabela 4.

Tabela 4: Composição de Sólidos Voláteis dos resíduos alimentares.

Autor	Sólidos Voláteis(%)
Zhang <i>et al.</i> (2006)	26,4
Zhang <i>et al.</i> (2007)	26,35
Li (2011)	22,6
Zhang <i>et al.</i> (2011)	17,1
Browne (2012)	27,6
Zhang <i>et al.</i> (2013)	21
Greci (2018)	13,02

Fonte: Autoria Própria.

5.1.1.2 DQO

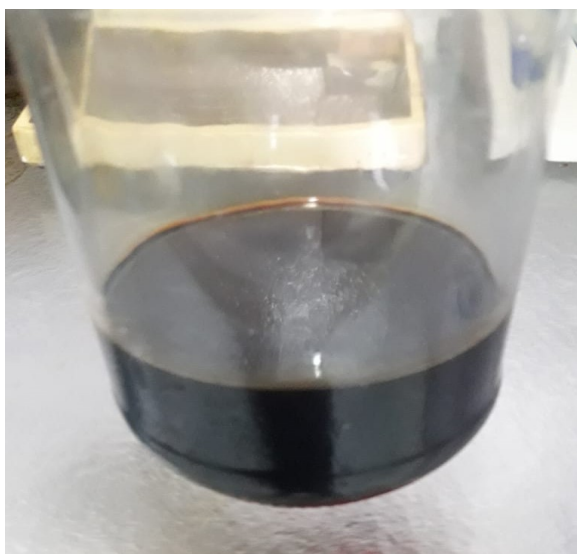
Para finalizar a caracterização dos resíduos alimentares foi feita a determinação da demanda química de oxigênio (DQO). Esse parâmetro foi responsável por medir indiretamente a concentração de matéria orgânica dos resíduos, avaliando a quantidade de oxigênio necessário para oxidação de substâncias em meio ácido que leva à degradação de matéria orgânica independente se a matéria é biodegradável.

A DQO encontrada nos resíduos alimentares foi de 332,158 g/L, e este valor é similar ao encontrado na literatura por Li, Chen e Li(2010) de 368,4 g/L nos Estados Unidos e por Nayono, Gallert e Winter (2010) de 350 g/L na Alemanha. Ambos os autores trabalharam com diferentes resíduos alimentares, o que possibilitou uma comparação mais realista com o resíduo do presente trabalho.

5.1.2 Glicerina

Inicialmente foi realizada uma análise do aspecto visual, no qual se observou uma coloração caramelo escuro e um estado pastoso do material, além da ausência da formação de fases e depósitos. A coloração da glicerina é uma característica importante, pois está ligada ao teor de glicerol na amostra, quanto mais escuras as amostras significam que existe maior interferência de outras matérias orgânicas e impurezas (Figura 10).

Figura 10: Aspecto Visual da Glicerina



Fonte: Autoria Própria

Segundo o autor Viana (2011), a coloração da glicerina varia de transparente até marrom escuro, e além do teor de glicerol o parâmetro é influenciado pelo óleo utilizado, pelo processo de transesterificação, pela matéria orgânica, pelas impurezas e pela quantidade de processos de purificação que essa glicerina foi

submetida. Por isso, analisar outros parâmetros da glicerina se torna necessário para ter uma determinação da “qualidade” da glicerina.

5.1.2.1 pH

O potencial hidrogeniônico da glicerina, encontrado no presente trabalho foi de 9,0, esse valor demonstra uma solução alcalina, isso é justificado pelo processo de transesterificação em que o óleo foi submetido, no qual aplicou-se NaOH (um catalisador básico) para a transformação do óleo em éster e glicerina.

No Brasil mais de 90% das usinas realizam a catálise básica, tendo como resposta uma glicerina bruta com pH básico, pH acima do encontrado na glicerina pura (bidestilada) que é próximo de 7 e não tem caráter básico ou ácido (Viana, 2011).

Em contrapartida, na literatura tanto nacional quanto internacional, são encontrados diversos valores para a glicerina que vão desde 4 até 11. Essa variação pode ser em decorrência do catalisador utilizado na transesterificação (ácido ou básico) ou do tratamento ácido a que a glicerina pode ser submetida para recuperação de ácidos graxos livres (Robra *et al.*, 2006).

5.1.2.2 Teor de água

O teor de água é um parâmetro que apresenta grande variância nas amostras de glicerina, pois é diretamente impactado pela qualidade dos insumos utilizados na reação de transesterificação e pelo tipo de purificação realizada no biodiesel. Salienta-se que a glicerina é altamente higroscópica e absorve umidade do ambiente facilmente. Conforme Viana (2011) é comum na literatura encontrar teores de água abaixo de 0,5% para glicerina bidestilada e de até 10% para as brutas.

No presente trabalho a glicerina apresentou o teor de água de 1,8%, um valor considerado baixo já que ela não foi submetida a nenhum processo de purificação. Esse valor é decorrente do pré-tratamento realizado no óleo de soja residual onde ocorrem etapas de secagem para a retirada da água.

O teor de água também foi impactado pela etapa de separação do éster e glicerina que é feita por colunas iônicas. No caso das usinas que adotam a purificação por via úmida (lavagem com água), é usual que uma porcentagem da água residual contendo sabões seja incorporada à fase glicerinosa.

5.1.2.3 Teor de cinzas

O teor de cinzas bem como os outros parâmetros podem fornecer informações importantes sobre a qualidade da glicerina, pois através da análise é possível quantificar o catalisador utilizado no processo de transesterificação.

Em sua maioria os catalisadores empregados no processo de produção de biodiesel permanecem na fase mais densa da reação e após a calcificação na mufla permanecem na forma de sais, principalmente a base de sódio ou potássio. Existe a presença de outros sais em menores quantidades que são oriundas do próprio óleo empregado no processo como o magnésio, cálcio e alguns fosfatos.

O teor de cinzas encontrado na amostra deste estudo foi de 8,33%, comparado com Viana (2011) que encontrou valores de 11% até 0,03%. Dessa forma é possível concluir que o teor de cinzas da glicerina bruta está dentro dos valores encontrados na literatura.

5.1.2.4 Teor de glicerol

O glicerol é um composto orgânico pertencente ao grupo dos álcoois, que pode ser empregado em diversas áreas como alimentícia, cosmética, farmacêutica entre outras. Por isso a determinação do teor de glicerol na glicerina é um dos parâmetros de maior importância.

O teor de glicerol encontrado na amostra foi de 51,62% indicando que menos da metade da amostra é composta por outras substâncias que interferem na qualidade do glicerol como sais, ácidos graxos livres entre outros compostos.

A literatura apresenta que a glicerina bruta possui teores de gliceróis variados, que são diretamente influenciados pelo processo, pelas matérias-primas e pelo

catalisador. Robra (2006) e Holm-Nielsen *et al.*(2008), encontraram teores de glicerol entre 17 a 64,53% para glicerina bruta, indicando que o valor encontrado está dentro dos já descritos pela literatura.

5.1.2.5 Teor de MONG

A determinação da matéria orgânica não glicerol (MONG) é importante, visto que analisa os produtos que interferem na pureza do glicerol. As MONGs são basicamente constituídas por coprodutos da reação de transesterificação como mono, di e triacilgliceróis, além de ácidos graxos livres.

Pela baixa solubilidade do glicerol em ésteres de cadeia carbônica longa existe uma tendência natural de separação de fases entre a glicerina e MONG, que no processo de transesterificação denomina-se de éster por ser o componente de maior proporção.

Contudo, devido à combinação de ácidos graxos livres e do pH alto ocasionado pelo excesso de catalisador proveniente do processo de transesterificação, acaba por propiciar a reação de saponificação, dificultando a separação das fases de forma eficiente.

O valor de MONG encontrado na amostra de glicerina bruta foi de 12,77%. Esse valor é considerado baixo, tendo em vista que a literatura apresenta valores de 20 até 45%. O baixo percentual de MONG encontrado é explicado pela eficiente separação das fases após a reação de transesterificação do óleo residual (Viana, 2011).

5.1.2.6 DQO

Para finalizar a análise da glicerina bruta inserida no processo de produção do biogás foi determinado seu valor de DQO que para amostra foi de 937,38 g/L, e esse valor é corroborado por Korand (2010) e Amon *et al.*(2006) que encontraram

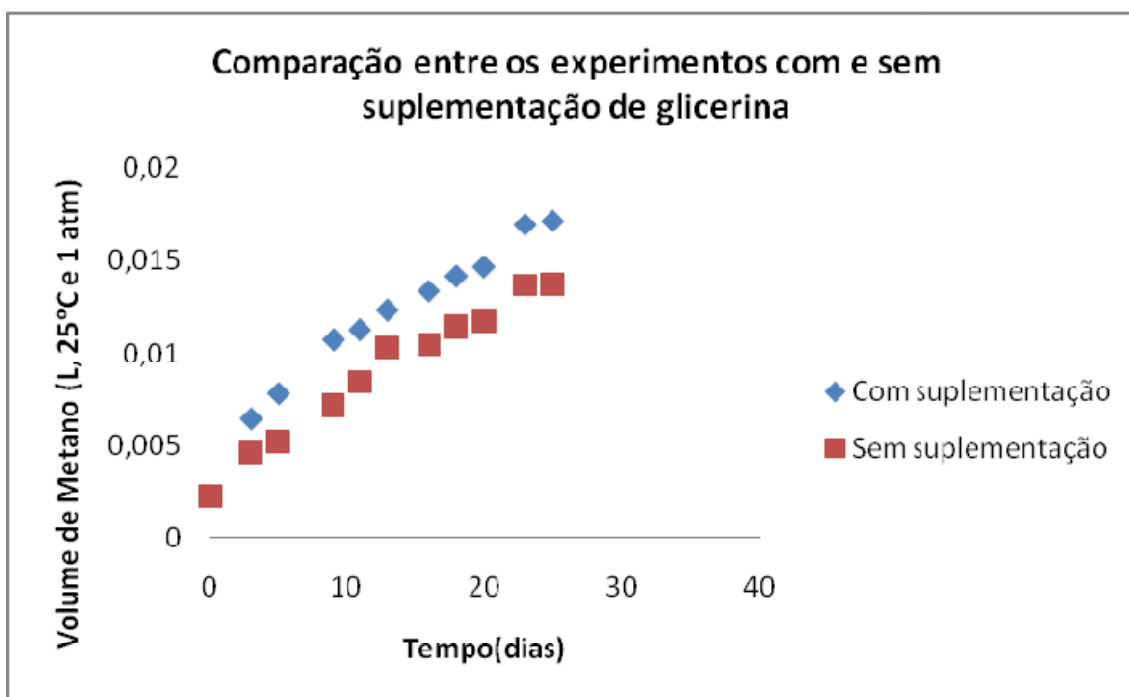
resultados similares as glicerinas brutas inseridas nos processos de produção de metano.

5.2 Produção de Biogás

5.2.1 Análise de Viabilidade de Suplementação com Glicerina

Para analisar se haveria benefício para a produção de metano com a suplementação dos meios com glicerina, foram conduzidos experimentos em que a única variável diferente foi a porcentagem de glicerina suplementada ao meio, assim como mostrado na Figura 11.

Figura 11: Produção de Metano(L) sem e com suplementação de 3% de Glicerina



Fonte: Autoria Própria

Na Figura 11 é possível observar que o experimento com suplementação de glicerina resultou em um aumento da produção de metano. Ao final do experimento com suplementação de glicerina foram produzidos 17,2 mL de metano. Já o

experimento sem suplementação, finalizou com o valor máximo alcançado de 13,7 mL.

Comparando os dois experimentos ponto a ponto, observou-se que o meio com suplementação de glicerina teve volumes maiores de produção de biogás que o experimento sem suplementação em todos os pontos experimentais.

Analisando o volume total produzido em cada experimento, o que possuía suplementação de glicerina produziu 0,127 L de metano e no sem suplementação houve a produção de 0,098L. Desta forma, é demonstrado que a adição de glicerina propiciou um aumento na produção total de metano de 28,44%.

O resultado benéfico da suplementação de glicerina no meio é corroborado com trabalhos existentes na literatura. Daun *et al.* (2009), utilizando como meio esterco bovino e glicerina bruta na faixa de 5% em um reator tipo batelada teve um aumento de 60% na produtividade de biogás ao fim do tempo de operação do sistema.

Wohlgemut (2009) estudou a codigestão de esterco suíno e glicerina na porcentagem de 1% em digestores anaeróbios de mistura completa em escala laboratorial e foi observado o dobro da produção do metano. Robra *et al.* (2006) obteve um aumento na produção de metano de até 14,6% utilizando como meio estrume de gado com a suplementação de glicerina.

Segundo Backes (2011), Fountoulakis, Petous e Manios (2010), Larsen (2009), Robra *et al.* (2006) e Amon *et al.*, (2006) a glicerina adicionada à digestão biológica de resíduos orgânicos, tem grande potencial como substrato para a produção de biogás, devido à sua tendência ao equilíbrio necessário para alcançar um processo de degradação estável.

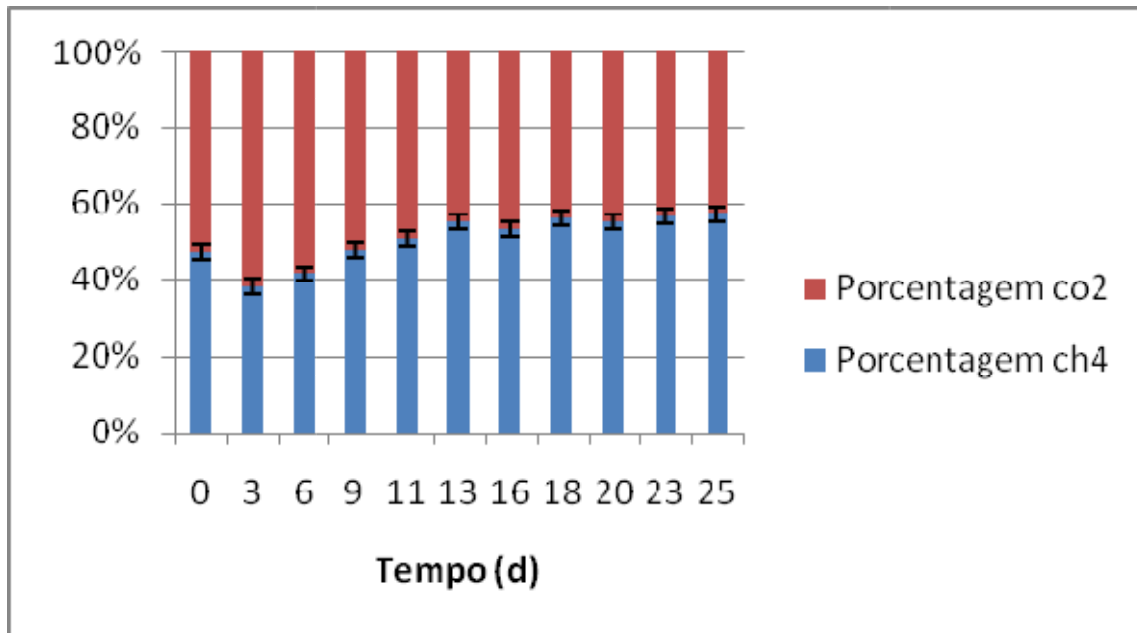
Entretanto, como relatado em Robra *et al.* (2006) e Holm-Nielsen *et al.* (2008), é importante determinar a concentração de glicerina bruta para que o meio não entre em colapso e não ocorra a inibição da ação dos microorganismos

anaeróbios no processo, acarretando a morte da biocenose, com consequência direta na perda da capacidade digestiva e de produção de biogás.

Além da produção de metano, a composição do biogás é um parâmetro extremamente importante para determinar a qualidade do biocombustível, porém, é uma variável que depende do material orgânico utilizado e do tipo de tratamento anaeróbio que o meio sofreu.

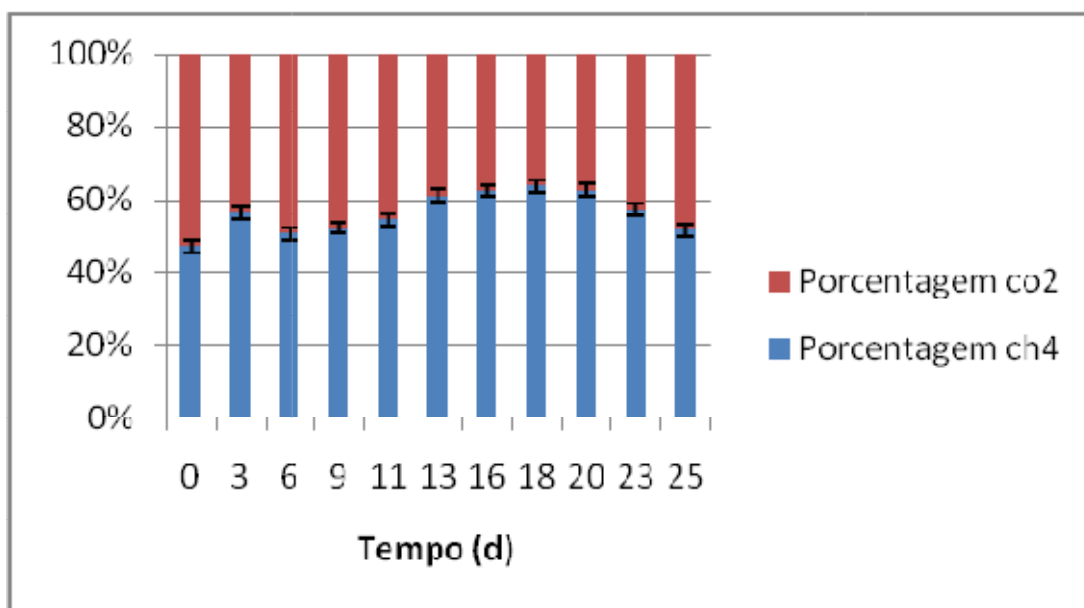
Segundo a CETESB a composição do biogás contém entre 50% a 70% de metano e 25% a 50% de dióxido de carbono no volume de gás produzido. Os experimentos conduzidos com e sem suplementação de glicerina no meio apresentaram produção de metano e de gás carbônico, como pode ser observado nas Figuras 12 e 13.

Figura 12: Composição do Biogás sem suplementação de Glicerina



Fonte: Autoria Própria

Figura 13: Composição do Biogás com suplementação de Glicerina



Fonte: Autoria Própria

Com base nos dados apresentados na Figura 12 é perceptível que o meio sem suplementação de glicerina teve na composição do biogás entre 38,17% até 57,30% de metano.

A Figura 13, que demonstra a caracterização do biogás com suplementação de glicerina, observa-se que desde o momento inicial de produção de biogás, o metano tem sua porcentagem em todos os pontos superiores a 50%, sendo o valor mínimo encontrado de 50,1% e o máximo de 68,88%.

Examinando a composição do biogás é possível observar que em todos os pontos o meio com suplementação teve em sua composição 50% de metano, e o meio que não possuía a incorporação da glicerina só alcançou esse patamar de composição no décimo primeiro dia de produção.

Por meio das médias de concentração de metano dos experimentos é demonstrado que o meio com suplementação obteve melhores resultados visto que sua porcentagem média de metano durante o tempo foi de 61,31% enquanto o de sem suplementação foi de 53,37%.

Além disso, o meio que possuía glicerina apresentou um aumento médio de metano de 14,95% em comparação ao que não tem a suplementação. Esse dado vai de encontro com os de Amon *et al.* (2006) que analisou a produção de biogás a partir do meio composto de uma mistura de silagem de milho, esterco de suíno, grãos de milho, farelo de colza e glicerina e teve um aumento de 19% de metano. Já no caso de Kryvoruchko *et al.* (2006), cujo trabalho avaliou a suplementação da glicerina no meio que continha esterco bovino e milho, na concentração de 3% de glicerina houve um aumento na produção de metano de 20%.

O valor encontrado demonstra que a codigestão propiciou a maior produção de metano em comparação com a monodigestão do substrato. A sinergia positiva entre os cosubstratos apresentou uma biodigestão mais estabilizada resultando em maior atividade microbiana e capacidade hidrolítica, isso pode ser explicado por a presença da glicerina ter aumentado a geralmente baixa relação C/N (carbono/nitrogênio).

De acordo com o estudo de Robra *et al.* (2006), Konrad *et al.* (2010) e Backes *et al.* (2011), a codigestão com associação de resíduos ricos em carbono aumentam a produção de biogás e metano.

Os resultados encontrados demonstraram que tanto a produção de metano, quanto a sua porcentagem na composição final do biogás foram superiores no meio em que continha a glicerina bruta, afirmando que sua suplementação é benéfica para o processo.

5.2.2 Aplicação do Planejamento experimental

Verificado que o meio que continha a suplementação de glicerina teve um aumento de 28,44% na produção de metano, foi desenvolvido um planejamento experimental estrela 2^3 para a determinação das melhores condições para o experimento suplementado com glicerina a fim de maximizar a produção.

No planejamento foram estudadas as variáveis: tempo, pH e porcentagem de glicerina que seria suplementada ao meio, de modo a analisar seus efeitos sobre a

variável resposta, que neste planejamento é a produção de metano. Na Tabela 5 é apresentada a matriz dos experimentos de produção de metano que corresponderam às diferentes condições de tempo, pH e porcentagem de glicerina.

Tabela 5: Matriz de experimentos e resultados da produção de metano.

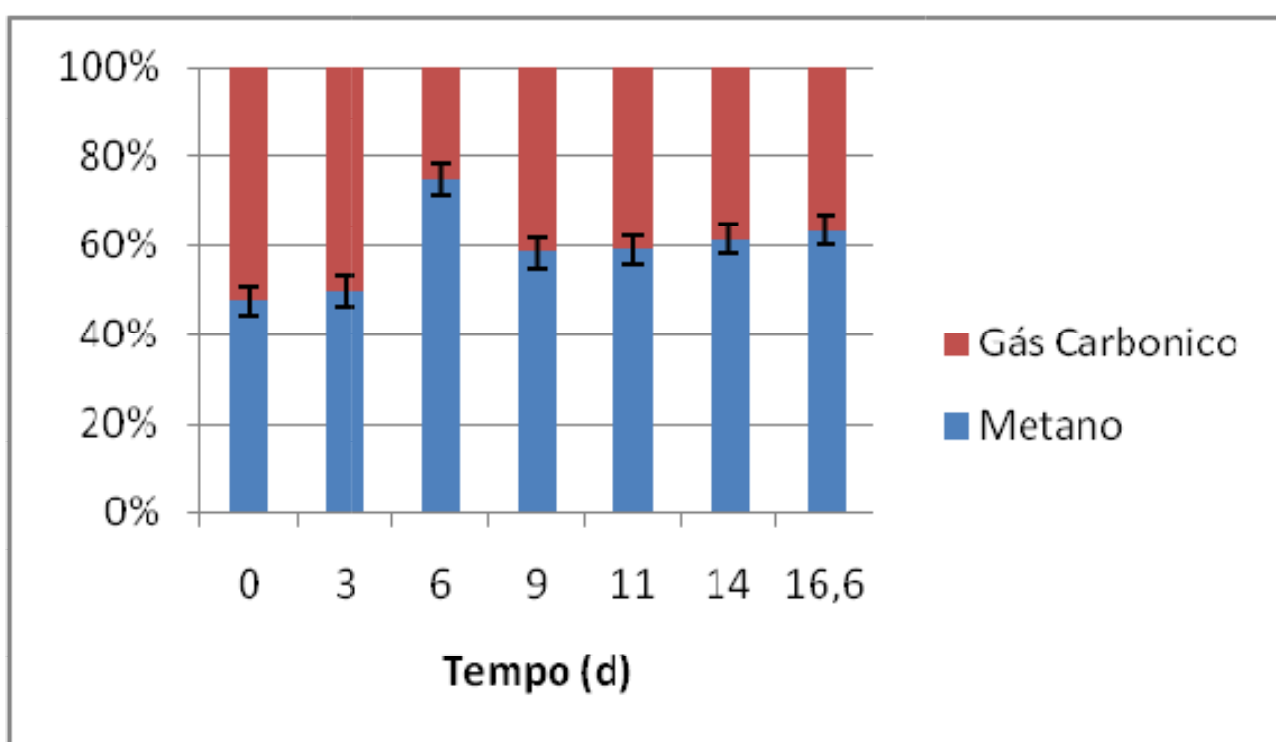
Experimento	Variáveis Estudadas						Resposta
	Codificadas			Reais			Volume de Metano
	x1	x2	x3	Porcentagem de glicerina	Tempo(dias)	pH	mL
1	-1	-1	-1	2	20	7	115,48
2	1	-1	-1	4	20	7	35,854
3	-1	1	-1	2	30	7	110,61
4	1	1	-1	4	30	7	97,892
5	-1	-1	1	2	20	9	80,612
6	1	-1	1	4	20	9	123,29
7	-1	1	1	2	30	9	157,28
8	1	1	1	4	30	9	145,91
9	- α	0	0	1,32	25	8	40,037
10	α	0	0	4,68	25	8	119,93
11	0	- α	0	3	16,6	8	51,024
12	0	α	0	3	33,4	8	180,76
13	0	0	- α	3	25	6,32	98,885
14	0	0	α	3	25	9,68	128,62
15	0	0	0	3	25	8	161,18
16	0	0	0	3	25	8	155,46
17	0	0	0	3	25	8	164,48

Fonte: Autoria Própria

Os ensaios que forneceram as melhores produções de metano foram 7, 8, 12, 15, 16 e 17, pois apresentaram valores superiores a 145 mL de metano.

Além da produção de metano foram analisados os compostos do biogás produzidos nos experimentos como apresentado nas Figuras 14, 15, 16, 17 e 18, nas quais as composições foram separadas a partir da variável tempo.

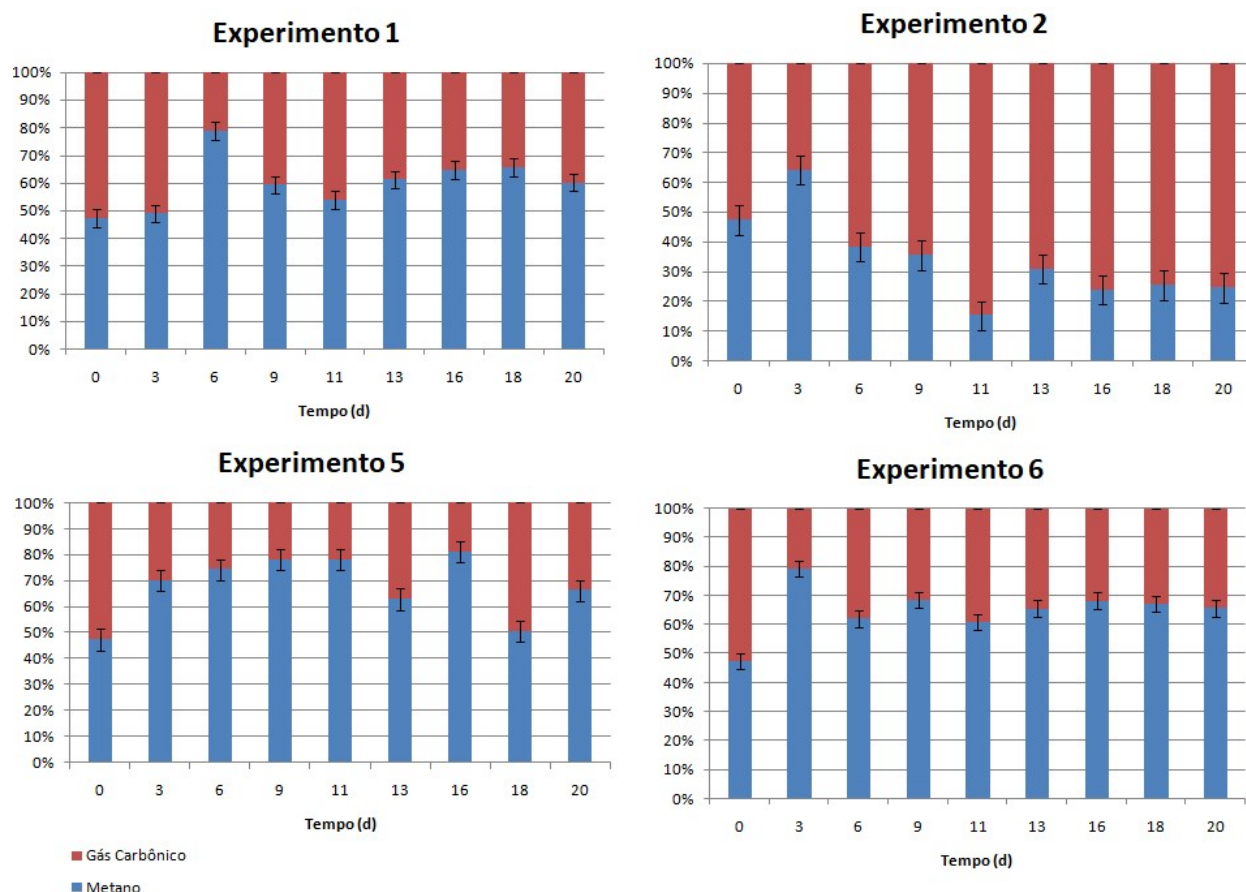
Figura 14: Composição do Biogás do experimento com tempo de 16,6 dias.



Fonte: Autoria Própria

Através da Figura 14, na qual as condições do experimento foram tempo de 16,6 dias, pH 8 e porcentagem de glicerina de 3% no meio, observa-se que o metano apresentou concentrações superiores a 50%, chegando no sexto dia de experimento a 74,73%. Isto demonstra que as condições de pH e de porcentagem de glicerina foram mais favoráveis para a produção de metano que de gás carbônico.

Figura 15: Composições do Biogás dos experimentos com tempo de reação de 20 dias.



Fonte: Autoria Própria

Na Figura 15 observa-se os experimentos 1, 2, 5 e 6, que foram todos conduzidos no mesmo tempo de 20 dias, porém com as variáveis X_1 e X_3 diferentes.

Todos os experimentos, com exceção do nº2, apresentaram na composição do biogás, médias acima de 50 % de metano chegando, no experimento 1, às máximas de 65,55%, no experimento 5 de 68,25% e no sexto de 79,14%.

Fazendo uma comparação entre o experimento 1 e 5, nos quais a única variável diferente foi o pH, observou-se que esta não teve grande influência na composição do biogás, pois ambos os experimentos apresentaram perfis temporais similares e máxima produção de metano semelhantes.

Ao analisar os experimentos 1 e 6, nos quais a porcentagem de glicerina no meio foi a variável alterada, observou-se que houve uma influência na composição do biogás, pois enquanto a composição média do biogás no experimento 1 foi de 53,73% de metano e 46,29% de gás carbônico no experimento 6 encontrou-se 65,91% de metano e 34,04% de dióxido de carbono. Esses resultados encontrados nos experimentos 1 e 6, se considerado um intervalo de confiança de 95%, são estatisticamente diferentes, mostrando a interferência da variável X_1 .

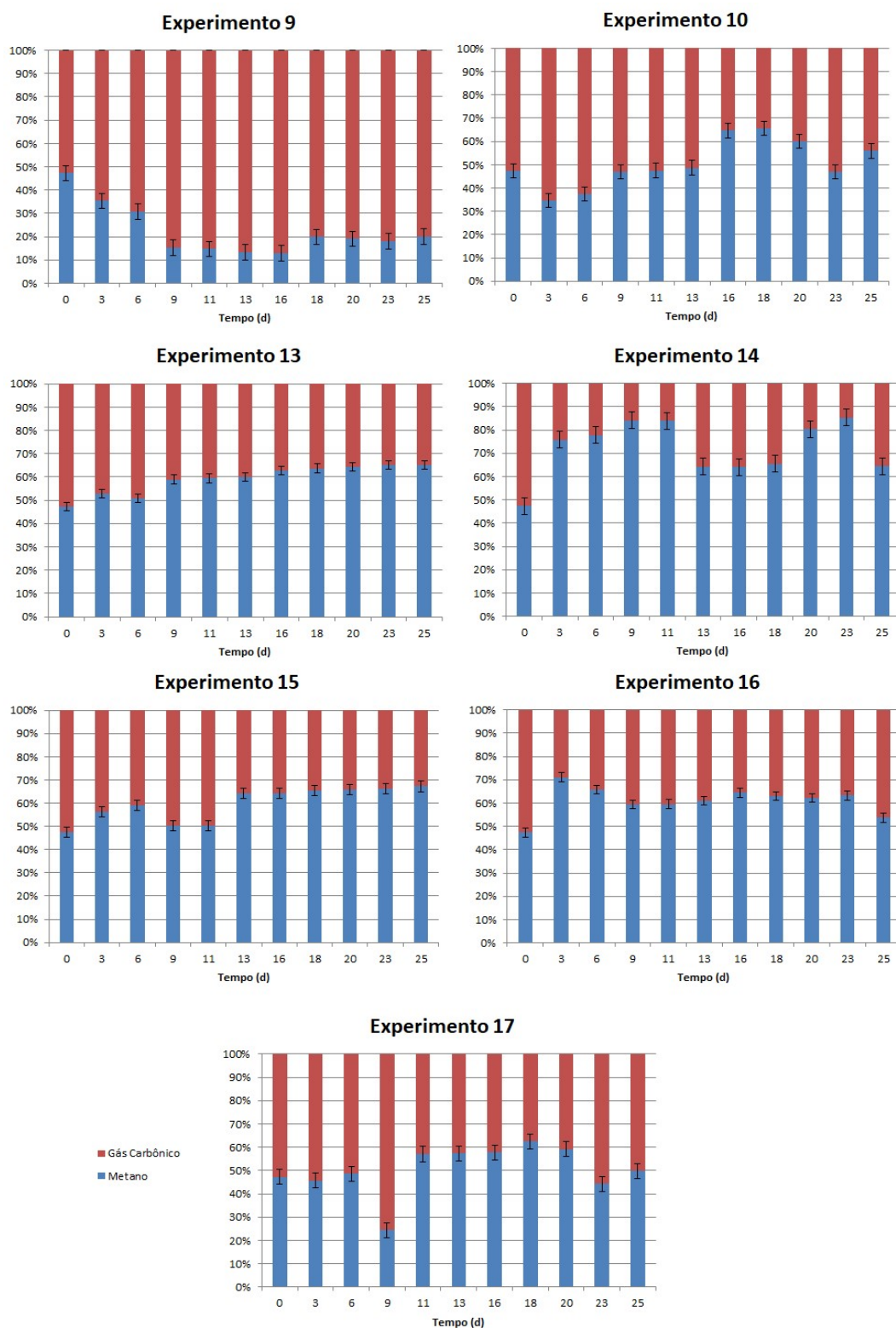
A significância estatística da variável X_1 , vai de encontro com os valores encontrados por Konrad *et al.* (2010), Robra *et al.* (2006), e Backes *et al.* (2011), onde a inserção da glicerina potencializou a geração de biogás, bem como melhorou a qualidade do mesmo.

O experimento 2 expressou resultados abaixo do esperado para o planejamento, com valores menores tanto de composição de metano no biogás total quanto de produção volumétrica em comparação com todos os outros ensaios realizados.

A alteração de produtividade pode ser decorrente do meio composto por duas matérias-primas não homogêneas e consideradas resíduos, que por não apresentarem uma composição uniforme em determinadas frações contém uma maior concentração de substâncias que inibem a produção de metano ou que levam o sistema ao colapso, como ocorreu no estudo de Robra *et al.* (2006).

De acordo com a Figura 16, os experimentos 9, 10, 13, 14, 15, 16 e 17 apresentam de semelhança o tempo de 25 dias, que foi considerado o nível 0, no qual foram realizados, inclusive, os pontos centrais do planejamento que foram os experimentos 15, 16 e 17.

Figura 16: Composições do Biogás dos experimentos com tempo de 25 dias.



Fonte: Autoria Própria

No experimento 9, no qual a variável X_1 estava no nível $-\alpha$, observa-se que a produção de metano não foi favorecida em relação ao gás carbônico, isto é a menor suplementação de glicerina ao meio propiciou o crescimento microbiológico majoritariamente ao invés da reação de metanogenese.

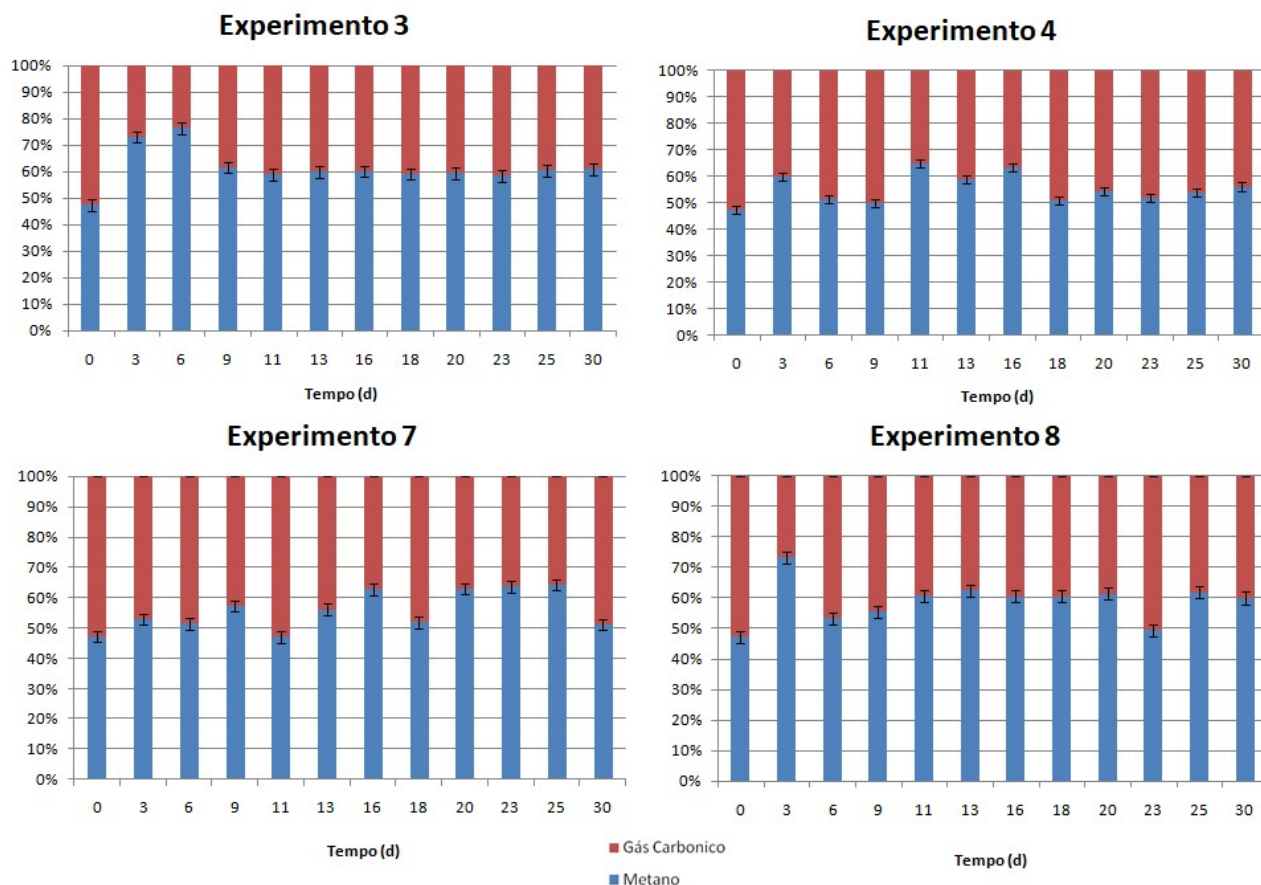
No experimento 10, no qual a porcentagem de glicerina no meio foi de 4,68%, fica perceptível que a composição do biogás não foi constante, variando de 38% até 65% de metano, essa variação sustenta-se na natureza da glicerina ser um composto complexo e ter uma degradação mais lenta, o que pode dificultar sua utilização no metabolismo anaeróbio.

Um ponto a ser salientado é que esse experimento demonstrou a importância de se determinar a melhor porcentagem de glicerina no meio para que o sistema não entre em colapso. Comparando os experimentos 9($-\alpha$), 10(α) com o 15, 16 e 17 (0) onde a única diferença entre este é a porcentagem de glicerina no meio, fica claro que os experimentos 15, 16 e 17 apresentaram um resultado melhor. Isto é, a concentração de 3 % favoreceu muito mais a produção de metano do que as de 4,68 e 1,32.

Analisando os experimentos 13 e 14 nos quais a variável alterada foi a X_3 , ambos apresentaram o resultado de produção superior a 50% de metano em todos os pontos de amostragem, comparando ambos os experimentos com os do ponto central, observa-se que a variável pH não apresentou grande impacto na composição do biogás, isso corrobora com os resultados encontrados no tempo de 20 dias.

Analisando os experimentos 15, 16 e 17 exclusivamente, observa-se que os resultados de composição de metano são semelhantes, apresentando valores de produção acima de 50% de metano. A similaridade dos resultados encontrados nesses experimentos foi de grande importância, pois a partir deles foi calculado o erro experimental do planejamento.

Figura 17: Composições do Biogás dos experimentos com tempo de 30 dias.



Fonte: Autoria Própria

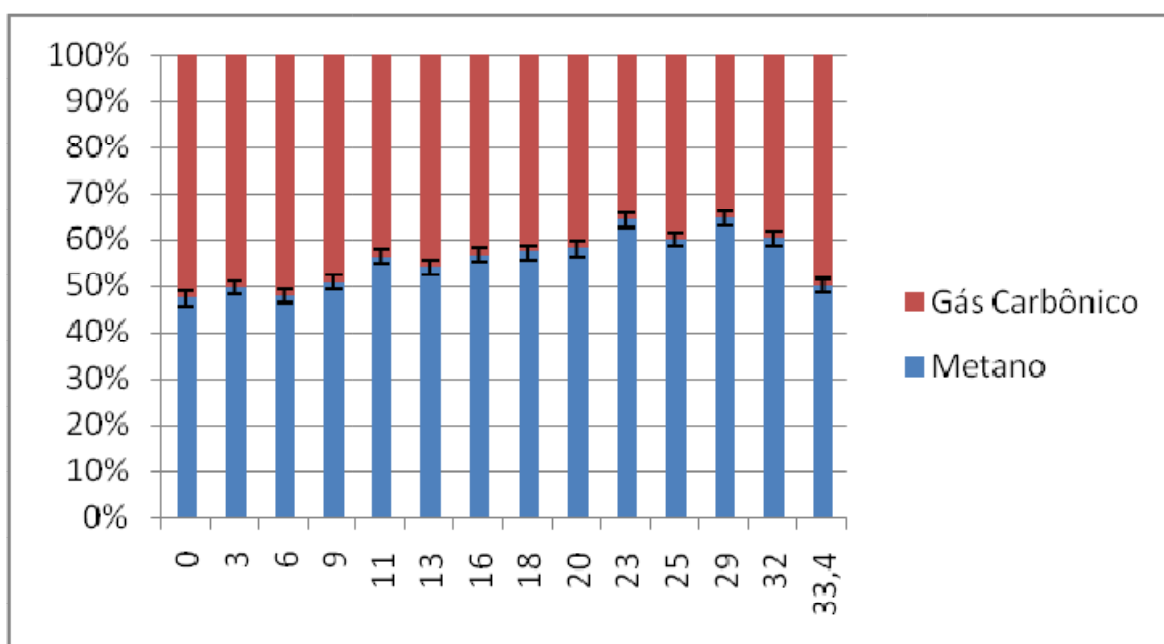
Os experimentos 3, 4, 7 e 8 descritos na Figura 17 foram conduzidos com o tempo de 30 dias, com as variáveis X_1 e X_3 nos níveis -1 e 1. Todos os experimentos apresentaram na composição do biogás, valores médios acima de 50%.

Comparando os experimentos 3 e 7 nos quais a única variável diferente foi a X_3 , observamos que não houve uma influência significativa na alteração da composição do biogás, pois ambos os experimentos apresentaram perfis e máximo de produção de metano semelhantes. Esse resultado vai de encontro com os encontrados no tempo de 20 e 25 dias onde o pH também não apresentou grande impacto na mudança de composição do biogás.

Analisando os experimentos 7 e 8, a porcentagem de glicerina no meio foi a variável alterada observamos que houve uma influência na composição do biogás,

no experimento 8 a porcentagem média de metano na composição foi maior que no 7, corroborando com os resultados encontrados nos tempos de 20 e 25 dias que demonstra a interferência da variável X_1 .

Figura 18: Composição do Biogás do experimento com tempo de 33,4 dias.



Fonte: Autoria Própria

A Figura 18 apresenta os resultados encontrados no experimento 12 onde a variável X_2 estava no nível α , isto é, com tempo de reação de 33,4 dias, já as variáveis X_1 e X_3 apresentavam os valores de 3% e 8, respectivamente.

O experimento 12 apresentou um perfil de composição de biogás estável durante os pontos de amostragem, sem uma grande variação na composição durante os dias de condução experimento, ele apresentou uma média de produção de metano de 52,89%.

As variações nos valores de produção de metano em cada experimento ocorreram devido às influências das variáveis e de suas interações. Para determinar a influência das variáveis e de suas interações foi realizada uma análise estatística do planejamento que permitiu calcular os valores dos efeitos principais, e de suas

interações com um limite de confiança de 95% para a produção de metano (Tabela 6).

Tabela 6: Efeitos principais e suas interações na produção de metano.

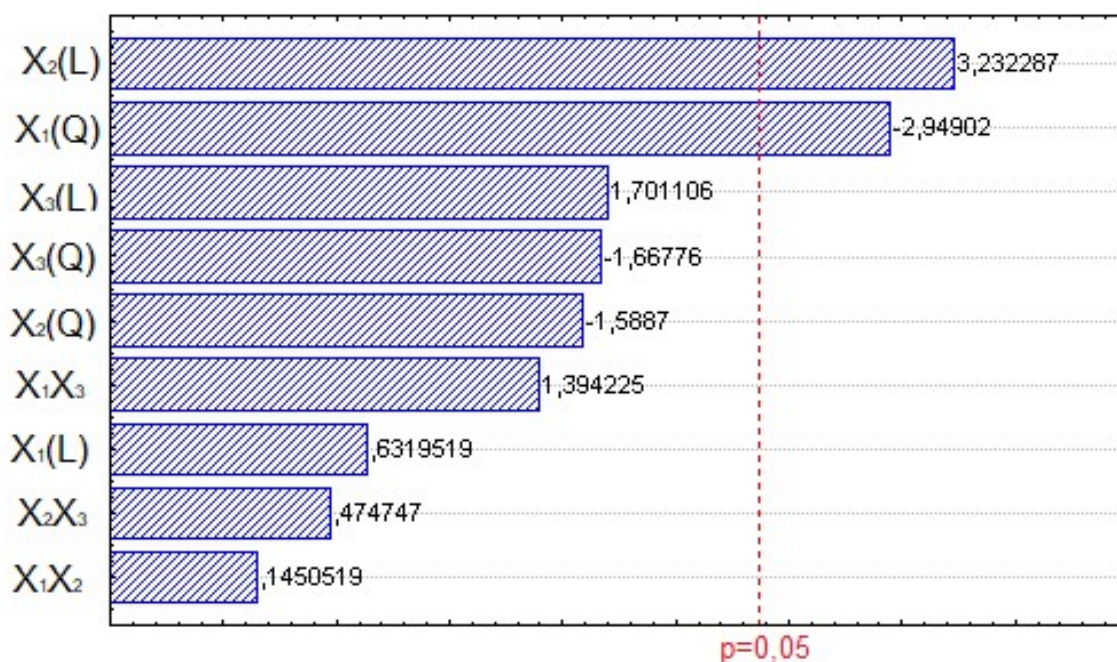
<i>Valores dos efeitos</i>		
<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>p-valor</i>
<i>x1 linear</i>	<i>10,729</i>	<i>0,547</i>
<i>x1 quadratica</i>	<i>-55,161</i>	<i>0,021</i>
<i>x2 linear</i>	<i>54,879</i>	<i>0,014</i>
<i>x2 quadratica</i>	<i>-29,716</i>	<i>0,156</i>
<i>x3 linear</i>	<i>28,882</i>	<i>0,132</i>
<i>x3 quadratica</i>	<i>-31,195</i>	<i>0,139</i>
<i>Interações</i>		
<i>x1x2</i>	<i>3,216</i>	<i>0,888</i>
<i>x1x3</i>	<i>30,91</i>	<i>0,205</i>
<i>x2x3</i>	<i>10,52</i>	<i>0,649</i>

Fonte: Autoria própria

A produção de metano nos experimentos foi influenciada majoritariamente por duas variáveis sendo elas a porcentagem de glicerina no meio (X_1) e o tempo (X_2). Ambas variáveis apresentaram uma influência significativa estatisticamente, com o p-valor de 0,021 para X_1 e 0,014 para X_2 , visto que os dois valores de p-valor são menores que 0,05 rejeita-se então a hipótese de H_0 , que indica que os diferentes valores da variável não influenciou estatisticamente na produção de metano como também foi demonstrado no diagrama de pareto que analisa as variáveis e as

interações com efeitos significativos estatisticamente sobre a variável resposta (Figura 19).

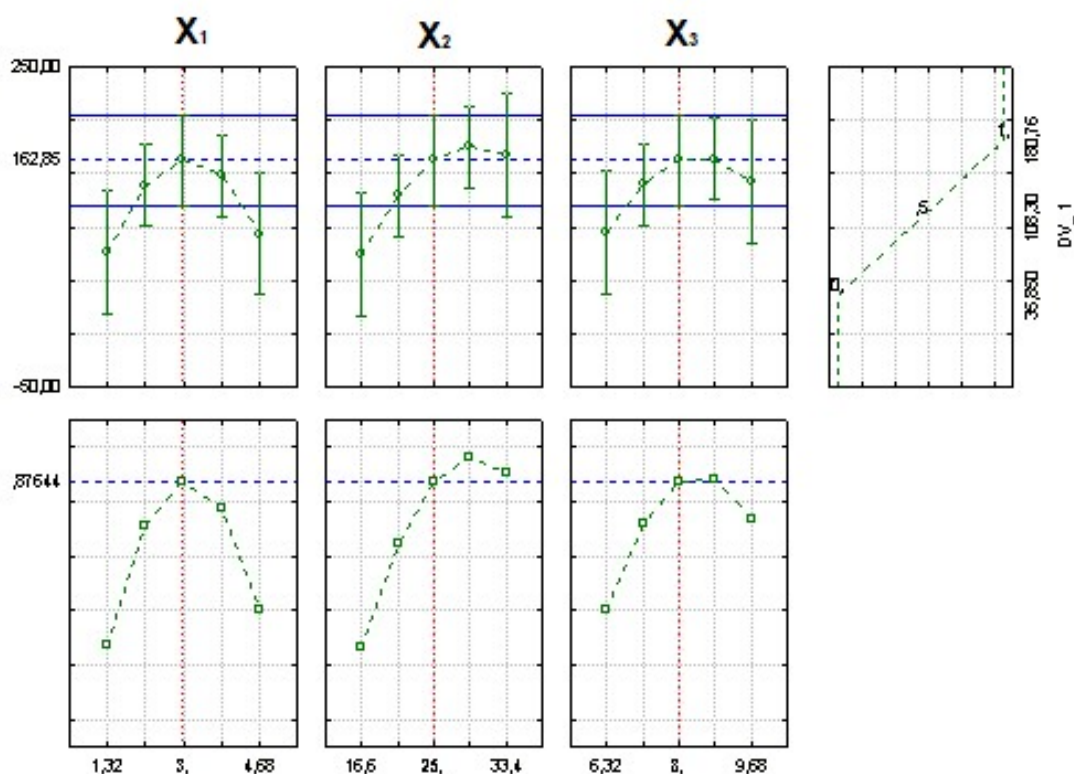
Figura 19: Diagrama de Pareto do planejamento



Fonte: Autoria Própria

Observa-se na Figura 19 que a magnitude dos efeitos é representada por barras enquanto a linha vertical vermelha representa o limite para as variáveis terem significado estatístico com o nível de confiança de 95%. Fica claro que apenas as variáveis tempo de reação (X_2) e porcentagem de glicerina no meio (X_1) foram significativas estatisticamente. A variável pH (X_3) e as interações das variáveis, (tempo de reação, pH e porcentagem de glicerina no meio) para o planejamento realizado não apresentaram um efeito significativo estatisticamente. Na Figura 20 são apresentados os comportamentos das variáveis estudadas em função da resposta (produção de metano).

Figura 20: Valores Preditos de produção de metano para cada variável.



Fonte: Autoria Própria

Na Figura 20 observa-se que o efeito da variável X_1 apresenta um comportamento que pode ser descrito por uma parábola, sendo o ponto que favorece a produção de metano próximo ao nível 0, que representa numericamente a concentração de 3%, quanto mais se afasta desta porcentagem maior é a queda na produção de metano.

O comportamento da variável X_2 apresenta um perfil próximo a uma equação linear, onde os níveis de $-\alpha$ e -1 predizem valores menores para produção de metano, e as melhores condições para a produção de metano seriam no ponto 1 e α , que correspondem aos valores de tempo de 30 e 33,4 dias, respectivamente.

Na variável X_3 observa-se uma curva, a qual demonstra que os menores valores de pH desfavorecem a produção de metano. Os níveis que estimulam a maior produção são o 0 e 1.

Para uma análise de significância das variáveis foi realizada a metodologia ANOVA. Com esse resultado é possível efetuar um ajuste fino das variáveis mais significativas, no sentido de conseguir propor um modelo e determinar a solução ótima que apresenta como resposta a produção de metano (Tabela 7).

Tabela 7: Análise da Variância para a produção de metano.

Fonte de variação	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F _{calc.}	Valor – p
x1 linear	1	392,72	0,399	0,547
x1 quadrática	1	8552	8,696	0,021
x2 linear	1	10274	10,448	0,014
x2 quadrática	1	2482	2,524	0,156
x3 linear	1	2845,6	2,893	0,132
x3 quadrática	1	2735,1	2,781	0,139
x1x2	1	20,69	0,021	0,888
x1x3	1	1911,5	1,943	0,205
x2x3	1	221,63	0,225	0,649

Fonte: Autoria própria

Analisando a Tabela 7 é possível observar que as únicas variáveis que apresentaram o valor-p inferior a 0,05, foi a X_1 quadrática e a X_2 linear, com os valores de 0,021 e 0,014, respectivamente, isto é, rejeita a hipótese nula e aceita H_1 . O pH e as interações entre as variáveis não apresentaram um p- valor significativo. Esse teste de variância corrobora com o resultado encontrado nos efeitos que as variáveis ocasionam na resposta.

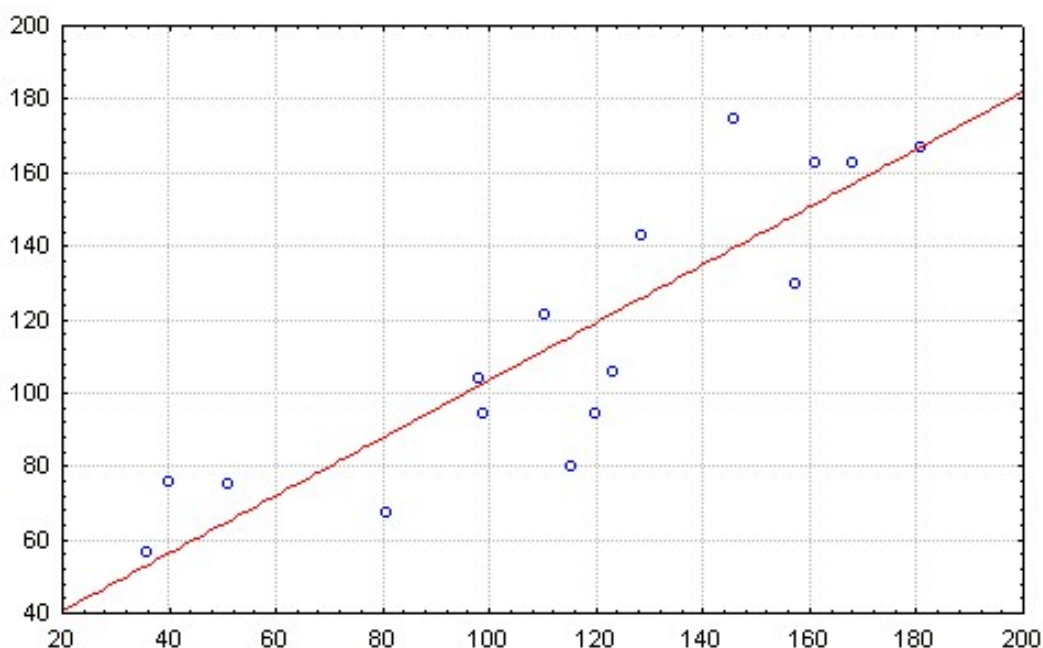
Com a determinação nas variáveis significativas foi possível estabelecer um modelo que auxilia na predição de valores para condições estabelecidas (Equação 3).

$$prod.met(mL) = 39,15X_1 - 27,58X_1^2 + 25,82 X_2 - 0,59 X_2^2 + 0,32 X_1X_2 + 9,35$$

Equação 3

É importante avaliar o modelo predito para saber se ele realmente se adequou aos pontos obtidos experimentalmente. Pode-se realizar essa avaliação por meio da observação dos valores preditos versus os valores observados como demonstrados na Figura 21.

Figura 21: Valores preditos x Valores Observados



Fonte: Autoria Própria

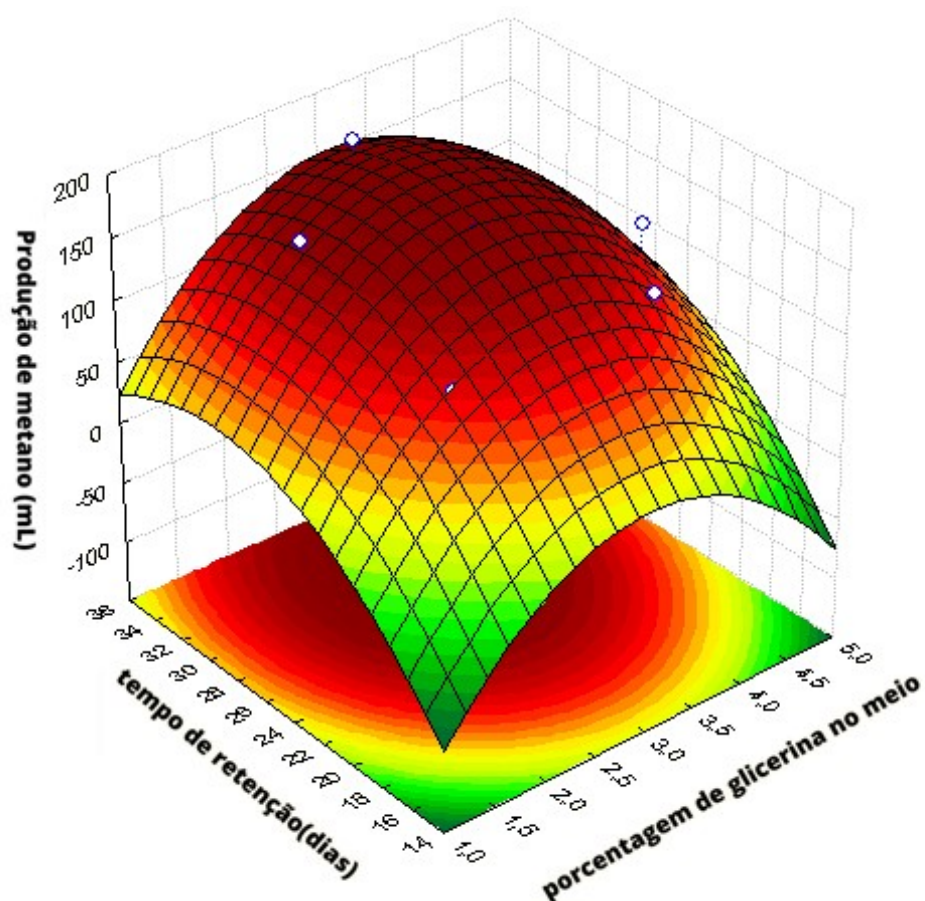
. Na Figura 21 apresenta-se o gráfico dos valores preditos pelo modelo que são representados pela reta vermelha, pelos valores medidos experimentalmente representados pelos pontos. Observa-se na figura que os pontos estão próximos à

reta de predição do modelo, o que indica que este teve uma boa adequação para modelar o experimento de produção de biogás.

Para corroborar com o modelo encontrado, analisamos o R^2 que indica o quão próximos os dados estão da linha de regressão ajustada, este valor varia de 0 a 1. Para o modelo proposto foi encontrado o R^2 0,7896, indicando um bom ajuste aos pontos experimentais.

Com o modelo proposto, foi possível, então, visualizar a superfície de resposta gerada (Figura 22), que permite a definição das condições mais adequadas que maximizam o rendimento de imobilização.

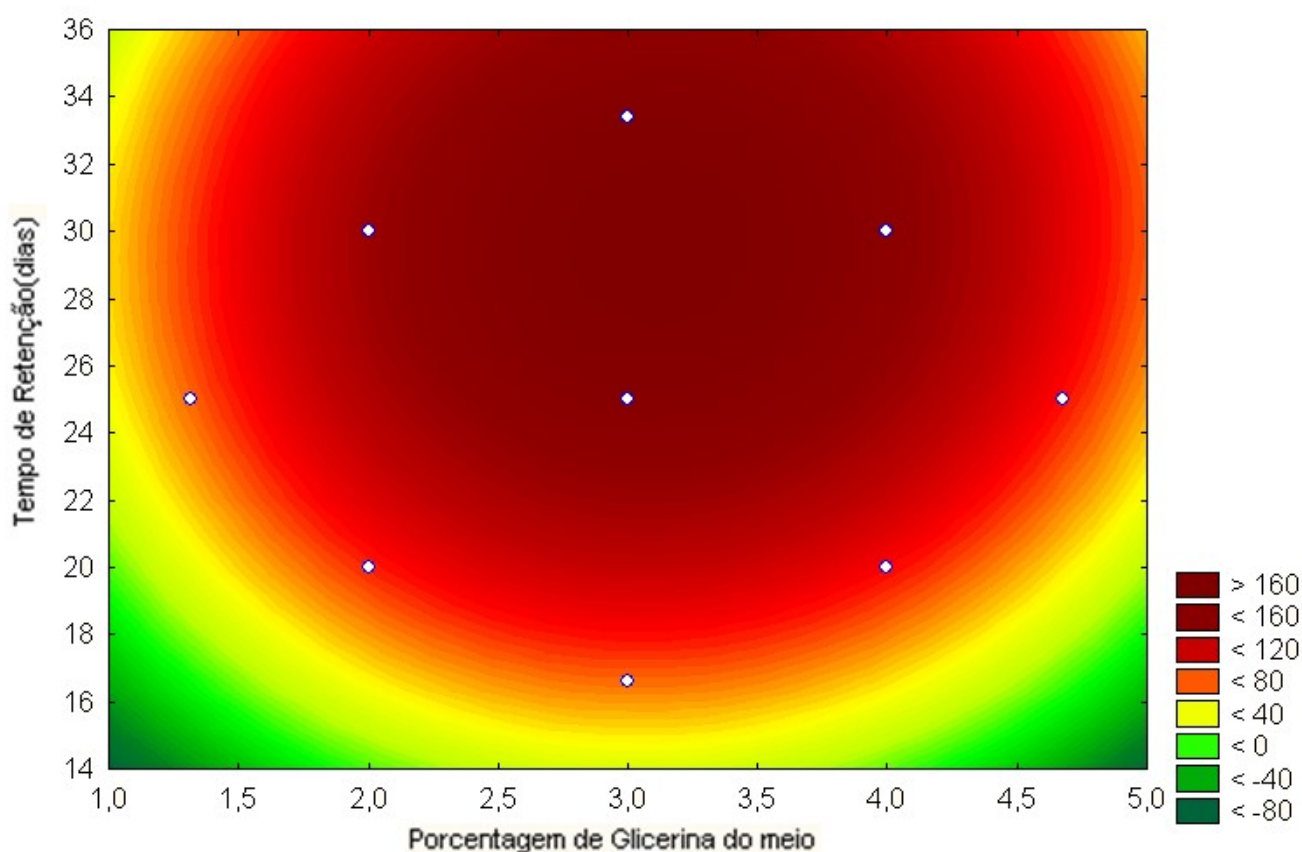
Figura 22: Superfície resposta para maximização da produção de biogás.



Fonte: Autoria Própria

Na Figura 22 é apresentado o perfil de resposta da produção de biogás e como ele é influenciado pelas variáveis, tempo e porcentagem de glicerina suplementada no meio. Os melhores resultados são encontrados na região vermelha para amarronzada e nas regiões verdes são as condições menos favoráveis para a produção de metano. Fica claro pela superfície descrita pelo modelo que existe uma região ótima para a produção do metano como também é indicado na Figura 23.

Figura 23: Região Ótima de produção de Metano



Fonte: Autoria Própria

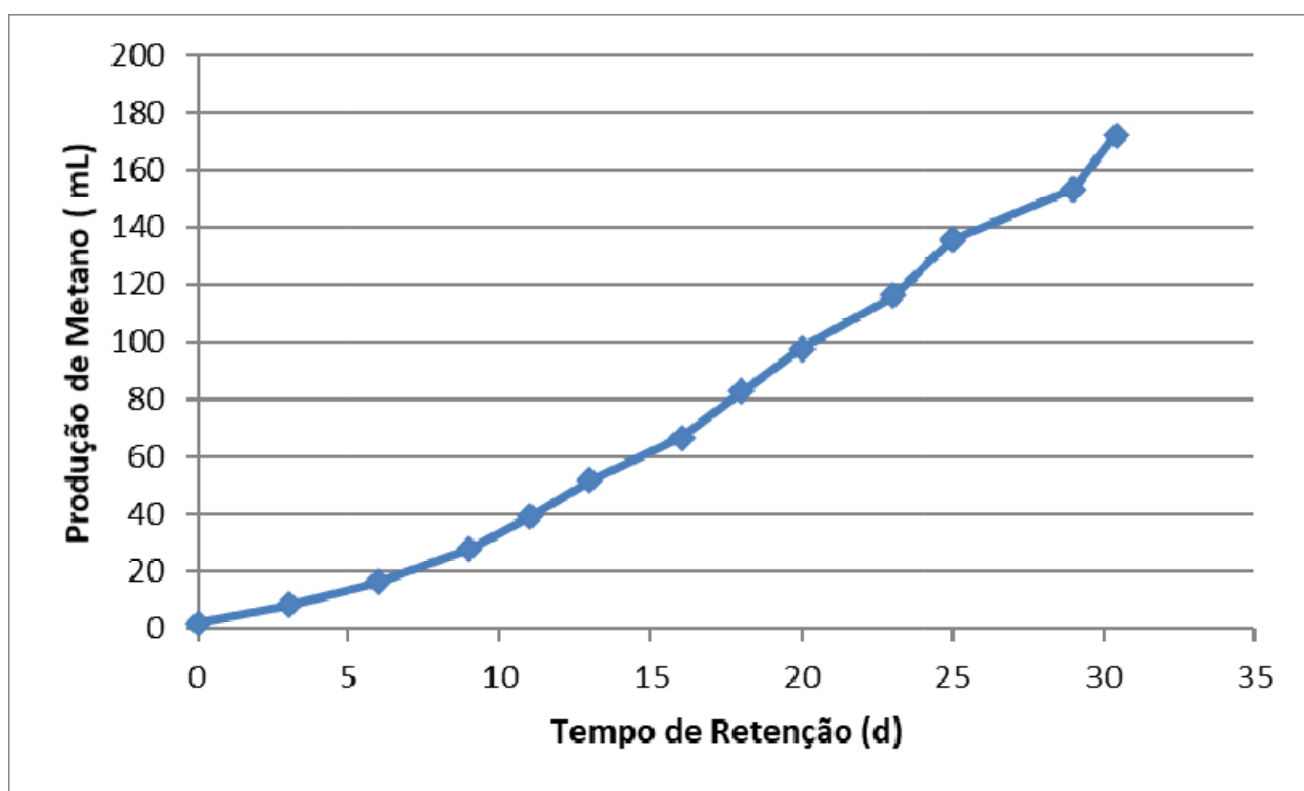
Com o modelo proposto foi possível encontrar um ponto onde é maximizado a produção do biogás como demonstrado na Figura 23, ele se localiza próximo do nível 1 para a variável X_2 e entre os níveis 0 e 1 para a variável X_1 .

Determinando o ponto ótimo de forma efetiva com auxílio do programa *Statistica* são encontrados os valores para as variáveis significativas de 30,44 dias para o tempo e 3,36% para a porcentagem de glicerina suplementada no meio.

5.3 Realização do ensaio com o ponto ótimo

Com as condições do ponto ótimo determinadas através do planejamento experimental foi conduzido um experimento com o intuito de validação do modelo encontrado. Na Figura 24 é descrito a produção de metano, observa-se que houve uma alta produção de metano chegando ao valor final de 172,02 mL no tempo de 30,4 dias.

Figura 24: Produção de metano no ponto ótimo

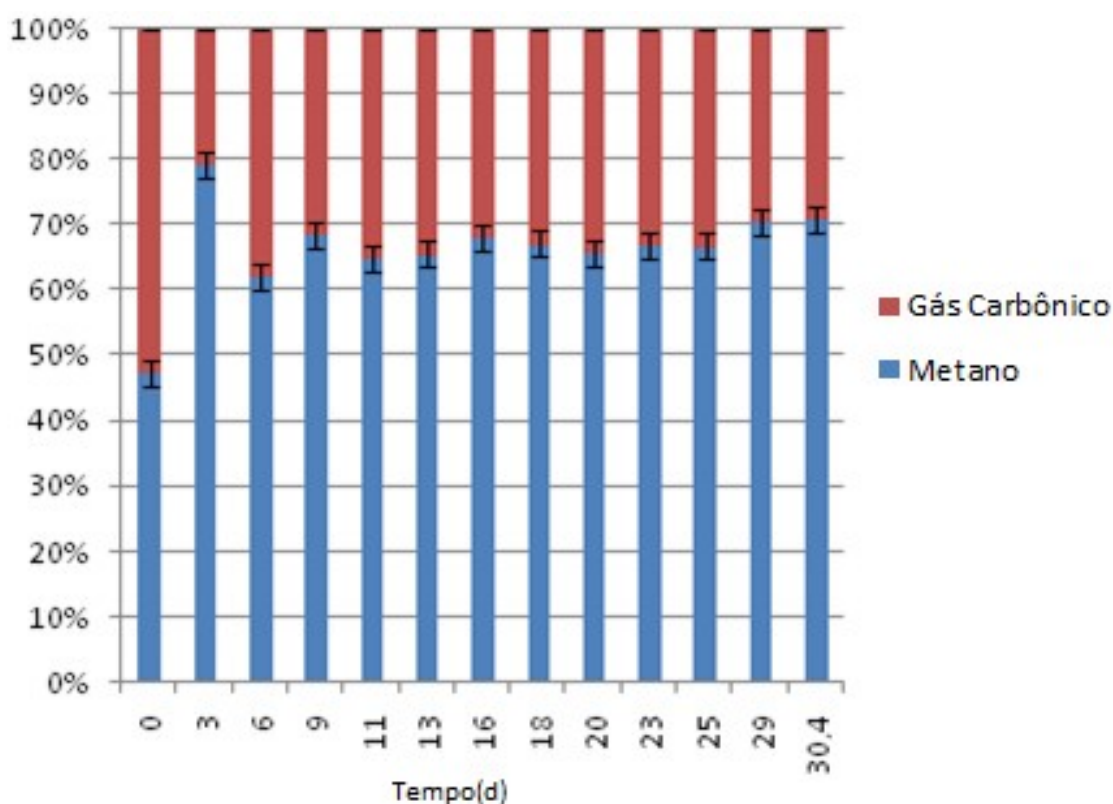


Fonte: Autoria Própria

A produção total de metano obtida ao fim do experimento foi de 172,02 mL, próxima ao que o modelo matemático elaborado previa de 184,39 mL. Analisando estatisticamente o resultado e considerando o intervalo de confiança de 95% os valores encontrados experimentalmente deveriam estar dentro da faixa de 141,20 mL á 227,59 mL, o que ocorreu nesse experimento, demonstrado que o resultado encontrado é igual estatisticamente ao do modelo.

A composição do biogás também é um parâmetro muito importante a ser analisado para determinar se o gás produzido tem alto valor econômico. Segundo a CETESB o biogás tem em sua composição 50 á 70% de metano (Figura 25).

Figura 25: Composição do Biogás no ponto ótimo



Fonte: Autoria Própria

O perfil de composição de biogás encontrado na Figura 25 se demonstrou estável durante os pontos de amostragem, apresentando em média a porcentagem de produção de metano de 66,38%.

A remoção de matéria orgânica foi analisada de modo a determinar se o biodegestor exerceu a remoção na matéria-prima submetida e sua eficiência. Inicialmente o biodigestor possuía a DQO de 5g/L e ao final do processo de decomposição anaeróbia foi encontrado a DQO de $0,87 \pm 0,12$ g/L, demonstrando uma redução de 4,13 g/L de DQO, que corresponde a uma porcentagem de remoção de matéria orgânica de 82,6%.

O valor encontrado de biodigestão da matéria orgânica é superior ao encontrado na literatura por Singh, Harada e Viraraghavan (1996) que obteve remoção entre 66-75%, Louzada (2006) observou a remoção de 52% de DQO e Álvarez *et al.* (2006) que removeu cerca de 70% da DQO. Porém vai de encontro com os valores de Contrim (2009) que alcançou 80% de eficiência de remoção de DQO e Faria (2012) que apresentou uma remoção de 80 até 87% de DQO de um afluente.

Os resultados encontrados demonstram que o experimento além de apresentar uma boa produção de metano, com um biogás com uma composição majoritária de metano, também se apresenta como uma solução para remoção de matéria orgânica, gerando um biofertilizante com valor de comercialização.

Com base nos resultados encontrados, a produção de biogás a partir de resíduos da produção de biodiesel de óleo e gordura residual se torna atrativo para a aplicação industrial na empresa.

5.4 Projeção para escala piloto

Desenvolver um experimento em escala piloto é realizar um pequeno sistema de processamento químico em comparação com a escala industrial pretendida. O objetivo almejado ao projetar, construir e operar plantas piloto é obter informações sobre processos físicos ou químicos específicos, que possam determinar se o processo é economicamente viável.

Considerando a estrutura pré-existente na empresa é possível elaborar uma escala piloto de produção de metano onde o reator disponível possui a capacidade

de 1000L, mantendo as condições do ponto ótimo. Os experimentos seriam conduzidos destinando 500L para o headspace (biogás) e 500L para volume reacional (substrato e inocúlo).

Seguindo as condições descritas acima e considerando que o experimento tenha o mesmo comportamento descrito no modelo a produção de biogás mensal deveria ser de 1096,50 L e de metano exclusivamente de 727,85 L. Anualmente a produção de biogás seria de 13340,72 L e de metano de 8855,57L.

5.5 Viabilidade Econômica

O aproveitamento energético do biogás pode gerar diversas fontes de receitas, como: venda da energia elétrica excedente e do biometano (biogás purificado); economia com o uso da própria eletricidade gerada; substituição dos combustíveis tradicionais pelo biometano veicular; utilização do biofertilizante produzido na biodigestão anaeróbica como adubo orgânico em substituição aos tradicionais adubos químicos.

Além de todas as formas de geração de rendas citadas anteriormente pela implantação de um projeto que reduz a emissão de gases causadores do efeito estufa é possível receber em contrapartida Certificados de Emissões Reduzidas (CER's), conhecidos também por Créditos de Carbono. Os Créditos de Carbono podem ser comercializados com os países participantes do Protocolo de Quioto.(GARCES JÚNIOR, 2010)

Para determinar a viabilidade da implantação do biodigestor na empresa é necessário realizar uma análise econômica do projeto foram utilizados o VPL (Valor Presente Líquido); TIR (Taxa Interna De Retorno);e o Payback (tempo de retorno do investimento).

Levando em conta o total de resíduo orgânico produzido anualmente pela empresa alvo do estudo estima-se a partir dos resultados encontrados que em um ano a produção de biogás seja de 1.959.903,43 m³, considerando a composição do biogás onde a porcentagem de metano 66,38%, o valor produzido foi de

1.300.983,90 m³. Em apenas 1 dia seria produzido 3.564,34 m³ de metano, esse valor está na faixa encontrada pela Embrapa no levantamento de unidades de produção de biogás no Brasil para fins energéticos ou mecanismo de desenvolvimento limpo realizado em 2015, que encontrou unidades em operação de 1400 m³/dia à 9000 m³/dia (EMBRAPA,2015).

Com o valor produzido de metano foi possível determinar o potencial de energia elétrica, primeiramente estimando a potência elétrica gerada ao ano a partir do volume de gás (biogás e biometano) produzido e em seguida estimando a energia elétrica gerada pela queima do gás no ano.

Considerando para o projeto um motor-gerador a gás Ciclo-Otto capaz de realizar a conversão de gás em energia elétrica, pois além de ter um bom rendimento elétrico é uma tecnologia barata e nacional. Com um poder calorífico inferior adotado de 23 kJ/g para o biogás e de 35,53 kJ/g para o metano e a eficiência de coleta, em %, de 85 e 100 para o biogás e metano, respectivamente, e o rendimento para o GMG de 40% obteve-se como resultado obtivemos uma potência elétrica gerada de 0,323 MW/ano, podendo produzir de energia elétrica 2590,52 MWh/ano. Considerando a tarifa média na cidade onde está instalado a fábrica da Adn Bio de 0,80 reais por kw/h a economia seria de R\$ 2.072.413,80.

O consumo médio anual da empresa de energia que é fornecido pela companhia de energia elétrica é de 9750 kw/h, a energia produzida pelo biogás seria capaz de alimentar toda a empresa e seu excesso poderia ser comercializado por 176 reais o Mw, gerando um lucro para empresa de R\$ 462.015,04 em um ano.

Para analisar a viabilidade econômica foi considerado o tempo do projeto de 10 anos e Taxa Mínima de Atratividade (TMA) utilizada a SELIC de 5% meta para o fim do ano de 2021.

Na Tabela 8 é demonstrado o fluxo de Caixa Descontado e o valor de VPL, é considerado como lucro anual o valor da venda da energia elétrica (R\$ 462.015,04) e do biofertilizante gerado (R\$ 35.920,00).

Tabela 8: Fluxo de Caixa Descontado e VPL.

Período (ano)	Valor(R\$)
0	R\$ -1.892.000,00
1	R\$ 497.935,04
2	R\$ 474.223,84
3	R\$ 451.641,76
4	R\$ 430.135,01
5	R\$ 409.652,39
6	R\$ 390.145,13
7	R\$ 371.566,79
8	R\$ 353.873,13
9	R\$ 337.022,03
10	R\$ 320.973,36
FCD Total	R\$ 4.037.168,49
VPL	R\$ 2.145.168,49

Fonte: Autoria Própria

O cálculo do VPL demonstra um valor positivo, de R\$ 2.145.168,49 para o período de 10 anos. Um VPL positivo indica que o projeto é viável e que o valor gerado com o biogás produzido induziu uma economia ou/e gerou lucro superior ao investimento realizado, compensando assim o investimento.

O tempo de *Payback* desse projeto é de 3,79 anos, demonstrando que esse projeto é atrativo para empresa, pois possui um baixo tempo de *Payback* considerando as plantas de produção de biogás.

O último parâmetro para analisar a viabilidade econômica do experimento é a Taxa Interna De Retorno, que no experimento foi de 19% quando VPL é igual a zero, seguindo a regra, um investimento é rentável se a TIR gerar um valor maior ou igual

que o exigido, que no nosso caso foi a taxa SELIC prevista para o fim de 2021 de 5%, isto é o projeto da planta industrial é rentável.

Com os resultados de VPL, Payback e TIR, fica claro que a planta industrial seria um investimento rentável e benéfico para empresa ADN Bio.

6 Conclusão

A execução do presente trabalho permitiu concluir que tanto a glicerina quanto o resíduo alimentar produzido pela empresa ADN Bio apresentam as características físicoquímicas que os habilitam para a inserção em uma matriz de digestão anaeróbia.

A suplementação com glicerina no meio de produção do biogás apresentou um aumento na geração do metano em comparação aos sistemas sem a adição do resíduo e uma composição de biogás mais estável e com maior proporção de metano.

Analisando os resultados do planejamento experimental, no qual foram estudadas as variáveis pH, tempo e porcentagem de glicerina a ser suplementada no meio, obteve-se como resposta que as variáveis significativas estatisticamente foram apenas o tempo e porcentagem de glicerina a ser suplementada no meio, isto é, ambas as variáveis impactaram na resposta de produção.

Após o planejamento experimental foi possível definir que as melhores condições de produção de metano que consistiram em tempo de reação de 30,4 dias e de 3,36% de porcentagem de suplementação de glicerina. Com as condições ótimas obteve-se uma produção de 172,02 mL de metano com 66,38%, com a remoção de 82,6% de matéria orgânica.

A análise do potencial econômico deste trabalho, utilizando os critérios VPL, *PayBack* e TIR, encontrou respectivamente os valores de R\$ 2.145.168,49, 3,79 anos e 19%, demonstrando ser favorável a produção de biogás utilizando os resíduos da fábrica de biodiesel, sendo uma solução viável economicamente e com impacto benéfico ao meio ambiente.

7 Referências

ÁLVAREZ, J.A.; RUIZ, I.; GÓMEZ, M.; PRESAS, J.; SOTO, M. Start-up alternatives and performance of an UASB pilot plant treating diluted municipal waste water at low temperature. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 14, p. 1640–1649, 2006.

AMON, T.; AMON, B.; KRYVORUCHKO, V.; BODIROZA, V.; PÖTSCH, E.; ZOLLITSCH, W. Optimising methane yield from anaerobic digestion of manure: Effects of dairy systems and of glycerine supplementation. **International Congress Series**, v. 1293, p. 217 - 220, 2006.

ANGELIDAKI, I.; ELLEGAARD, L. Codigestion of manure and organic wastes in centralized biogas plants: status and future trends. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 109, p. 95-105, 2003.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21st. ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

BACKES, M. G. **Avaliação do processo de digestão anaeróbia na geração de energia a partir de dejetos suínos e bovinos de leite com suplementação de glicerina residual bruta oriunda da produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, Centro Universitário Univates, Lajeado, 2011.

BASTAM, C. Einfluss der Nährstoffkonzentrationen im Gärsubstrat land wirtschaftlicher Biogas anlagen auf die Prozessstabilität und den Maximal realisier baren Gasertrag. Gasertrag, Masterarbeit, Universität Hohenheim, Stuttgart 2008.

BATSTONE, D. J. et al. Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. II: Parameter estimation and validation using slaughter house effluent. **Bioresource Technology**, v. 75, n. 1, p. 75–85, 2000.

BAUER, C.; LEBUHN, M.; GRONAUER, A. Mikrobiologische Prozesse in land wirts chaft lichen Biogas an lagen. Schriftenreihe Der Bayerischen Landesanstalt für Landwirts chaft. Bayer is che Landesanstalt für Landwirtschaft Freising, 2009.

BRITO, E. S.; PINTO, G. A. S.; BRUNO, L. M.; AZEREDO, H. M. C. A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) na otimização de processos biológicos: A determinação dos valores de Ph e temperatura ótimos para a atividade enzimática. Fortaleza, CE: Embrapa Agroindústria Tropical, 2003.

CHO, JaeKyoung; PARK, SoonChul; CHANG, Ho Nam. Biochemicalmethane potential and solids tate anaerobic digestion of Korean food wastes. **Bioresourcetechnology**, v. 52, n. 3, p. 245-253, 1995.

COMASTRI FILHO, J. A. **Biogás**: Independência energética do Pantanal Mato Grossense. Corumbá: Embrapa, 1981.

CONTRIM, L. H. B. **ASBR aplicado ao tratamento de efluente do processo de produção de biodiesel**. 2009. 171 p. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia Mauá, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, Brasil, 2009.

CUETOS, M.; GOMES, X. Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). **Biochemical Engineering Journal**, v. 40, n. 1, p. 99–106, 2008.

DAUN, L.G.; MESQUITA, R. A. C.; KIMURA, R. K.; GONÇALVES, A. C.; RAMOS, R. A. V. Alternativa para o uso do glicerol obtido da produção de Biodiesel em biodigestores anaeróbios como otimizador da produção de biogás. In: THE LATIN- AMERICAN CONGRESS ON ELECTRICITY GENERATION AND TRANSMISSION – CLAGTEE, 8, 2009, Ubatuba, Brazil. **[Anais]**, Ubatuba, 2009, p.1-5.

DE OLIVEIRA LIMA, J. R.; DA SILVA, R. B.; DA SILVA, C. C. M.; SOARES, L. S. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Quim. Nova**, v. 30, n. 3, p. 600-603, 2007.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources: an introduction**. Munich, DE: WileyBackwell, 2008

DIB, Fernando Henrique. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. 2010. 118p. Universidade estadual paulista “Júlio de Mesquita Filho” faculdade de engenharia de Ilha Solteira. Ilha Solteira.2010.

EDER, B.; KRIEG, A., Biogas Praxis - Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit und Umwelt.Ökobuch, 2012.

ELSNER, V. H. P. **Produção Biotecnológica De Metano A Partir Da Codigestão De Dejetos Líquidos Suínos Com Resíduos De Hortifrutos**. Dissertação (Mestrado Profissional - UNESP, Engenharia de Biomateriais, Bioprocessos, Araraquara,2019.

EMIDIO, C.M.P.O et al. Seleção do suporte de imobilização da lipase de *Candida rugosa* visando a hidrólise do óleo de gordura residual na síntese de biodiesel por hidroesterificação.In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 12., [Anais]. UFSCar – São Carlos, SP, 2017

FARIA, R. **Avaliação da Potencial de geração de biogás e de produção de energia a partir da remoção da carga orgânica de uma estação de tratamento de esgoto**: Estudo de caso. Cascavel, PR: UNIOESTE, 2012.

FLEURY, Paulo. **Coleção de estudos sobre diretrizes para uma economia verde no Brasil**: avanços tecnológicos para a agricultura familiar. Rio de Janeiro: Fundação Brasileira para o Desenvolvimento Sustentável, 2012.

FOUNTOULAKIS, M. S.; MANIOS, T. Enhanced methane and hydrogen production from municipal solid waste and agro-industrial by-products co-digested with crude glycerol. **Bioresourcetchnology**, v. 100, n. 12, p. 3043-3047, 2009.

FOUNTOULAKIS, M. S.; PETOUSHI, I.; MANIOS, T. Co-digestion of sewage sludge with glycerol to boost biogas production. **Waste management**, v. 30, n. 10, p. 1849-1853, 2010.

FREIRE, D. M. G.; SOUZA, J. S.; CAVALCANTE-OLIVEIRA, E. A. Biotechnological methods to produce biodiesel. In: PANDEY, A. et al. (Ed.). **Biofuels**: alternative feedstocks and conversion processes. Amsterdam: Elsevier, 2011. Chap. 13, p. 311-337.

GARCES JÚNIOR, W. B. **Estudo de caso: Análise de viabilidade econômica do uso do biogás como energia renovável em granjas de suínos**. 2010. 100f. TCC (Tecnologia em Química Agroindustrial) – Câmpus Goiânia, Instituto Federal de Goiás, Goiânia, 2010.

GEORGACAKIS, D.; SIEVERS, D.; IANNOTTI, E. Buffer stability in manure digester. **Agricultural Wastes**, v. 4, n. 6, p. 427–441, 1982.

GERARDI, M. **The Microbiology of Anaerobic Digesters**. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience, 2003.

GUARIEIRO, Aline Lefol Nani. **Estudo das propriedades físicas, químicas e toxicológicas de nanopartículas emitidas por motor diesel utilizando misturas biodiesel/diesel**. 2011. 187 p. Dissertação (Doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2011.

GUERI, M. V. D.; SOUZA, S. N. M.; KUCZMAN, O.; SCHIRMER W. N. Digestão anaeróbia de resíduos alimentares utilizando ensaios bmp. **BIOFIX Scientific Journal**, v. 3 n. 1 p. 08-16, 2018.

GUNASEELAN, N.; V. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. **Biomass & Bioenergy**, v. 26, p. 389-399, 2004.

HEIERMANN, M.; SCHELLE, H.; PLÖCHL, M.; LINKE, B. Biogas potenziale pflanzlicher Ko substrate. In: Tagungsband: Biogas und Energielandwirtschaft – Potenzial, Nutzung, Grünes Gas™, Ökologie und Ökonomie. 18.-19. November 2002 in Potsdam (eds. M. Heiermann & M. Plöchl), Bornimer Agrartechnische Berichte v. 32, 2. überarbeitete Auflage, 19-26, 2002.

HEO, N. et al. Single-stage anaerobic codigestion for mixture wastes of simulated Korean food waste and waste activated sludge. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 105–108, p. 567–579, 2004.

HOLM-NIELSEN, J. B.; LOMBORG, C. J.; OLESKOWICZ-POPIEL, P.; ESBENSEN, K. H. On-line nearinfrared monitoring of glycerol-boosted anaerobic digestion processes: evaluation of process analytical technologies. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 99, n. 2, p. 302-313, 2008.

HUTNAN, M.; KOLESÁROVÁ, N.; BODÍK, IGOR; ŠPALKOVÁ, V.; LAZOR, M. Possibilities of anaerobic treatment of crude glycerol from biodiesel production. In: MARKOS, J. (ed.). INTERNATIONAL CONFERENCE OF SLOVAK SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING, 36, 2009. Tatranske. **[Anais]**, Tatranské Matliare: Slovak Society of Chemical Engineering, 2009. p. 156-1 - 156-13.

KARAKASHEV, D.; BATSTONE, D.; ANGELIDAKI, I. Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactors. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 71, p. 331–338, 2005.

KONRAD, O.; ENDLER A. E.; CASARIL, C. E.; SECCHI, F. J.; CHAVES, H. A. T.; SANTOS, L. A.; LUMI. M.; SCHMITZ, M. Aproveitamento do Substrato Bovino com Adição de Glicerina Residual para Geração de Biogás. In: WORKSHOP DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA, 6, 2010, Lajeado. **[Anais]**... Lajeado: 2010.

KRYVORUCHKO, V.; BODIROZA, V; PÖTSCH, E; ZOLLITSCH, W. Optimising methane yield from anaerobic digestion of manure : Effects of dairy systems and of glycerine supplementation. **International Congress Series**, v. 1293, p. 217 - 220, 2006.

LABATUT, R.; ANGENENT, L.; SCOTT, N. Conventional mesophilic vs. thermophilic anaerobic digestion: a trade-off between performance and stability? **Water Res**, v. 53, p. 249–258, 2014.

LFU, Bay L. FÜR U. Biogashandbuch Bayern. Biogas hand buch Bayern: Materialienband (in German) = BAY LFU. The Bavarian Biogas Handbook: A volume

of material. Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Institut für Landtechnik und Tierhaltung, 2007. <https://www.susana.org/en/knowledge-hub/resources-and-publications/library/details/499>.

LI, R.; CHEN, S.; LI, X. Biogas production from anaerobic co-digestion of food waste with dairy manure in a two-phased digestion system. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 160, p. 643-654, 2010.

LIRA, J. C. Umbelino. Análise econômica e balanço energético do biogás em granjas de suínos. Universidade Federal de Goiás (UFG), Escola de Engenharia Elétrica, Goiânia - GO, 2009.

MA, J.; VAN WAMBEKE, M.; CARBALLA, M.; VERSTRAETE, W. Improvement of the anaerobic treatment of potato processing wastewater in a UASB reactor by co-digestion with glycerol. **Biotechnology Letters**, v. 30, p. 861-867, 2008.

MATA-ALVAREZ, J. et al. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. **Renew and Sust Energy Reviews**, v. 36, p. 412-427, 2014.

MENDONÇA, Daniel Ribeiro de. Emprego da argila montmorillonita como catalisador para a síntese de biodiesel de sebo bovino. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/18834/1/Tese%20Doutorado%20-%20Daniel%20Ribeiro%20de%20Mendon%ca7a%20-%20Final.pdf>.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. New York: Wiley, 1984.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. DA; GONÇALVES, V. L. C. Gliceriquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

NAYONO, S. E.; GALLERT, C.; WINTER, J. Co-digestion of press water and food waste in a bio waste digester for improvement of biogas production. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 6987-6993, 2010.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. **Dendroenergia: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

PACHAURI, N.; HE, B. Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: a survey of current research activities. In: ASABE ANNUAL INTERNATIONAL MEETING, 2006. Oregon. **[Anais]**. Oregon: American Society of Agricultural and Biological Engineers. p.1-16, 2006

PATIL, V.; DESHMUKH, H.A review on codigeston of vegetable waste with organic wastes for energy generation.**Int. Research Journal of Bio.Sciences**, v. 4, n. 6, p. 83–86, 2015.

PETROLEO E SEUS DERIVADOS. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleodiesel>. Acesso em: 08 out. 2020

RIBEIRO, M. D.; FLUMIGNAN, D. L.. Determinação e quantificação do teor de ésteres em biodiesel provenientes de matérias-primas de baixa qualidade por cromatografia gasosa. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, 2017, 6.1.

ROBRA, S. **Uso da glicerina bruta em biodigestão anaeróbica: Aspectos tecnológicos, ambientais e ecológicos**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Santa Cruz, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente. Ilhéus, 2006.

ROBRA, S.; SANTOS, J. V. S.; OLIVEIRA, A. M.; CRUZ, S. R. Usos alternativos para a glicerina proveniente da produção de biodiesel: Parte 2 - Geração de biogás. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, 1, 2006, Brasília. **[Anais]**... Brasília, 2006.

SANTOS, Letícia Karen dos. **Avaliação da aplicação do processo de hidroesterificação na produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade**. 2016.136 p.Universidade Estadual Paulista Programa de Pós-Graduação em química. Araraquara. 2016.

SCHUCHARDT, U; SERCHELI, R; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 3, p. 199-210, 1998.

SILES LÓPEZ, J. A.; MARTÍN SANTOS, M. D. L. A.; CHICA PÉREZ, A. F.; MARTÍN MARTÍN, A. Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing. **Bioresourcetechnology**, v. 100, n. 23, p. 5609-15, 2009.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. de. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência rural**, Santa Maria. v. 38, n. 3, p. 843-851, 2008.

SINGH, K. S.; HARADA, H.; VIRARAGHAVAN, T. Low-strength waste water treatment by a UASB reactor. **Bioresource Technology**, v. 55, n. 3, p. 187–194, 1996.

STREITWIESER, A. **Introduction to organic chemistry**. New York: Macmillan, 1992.

THOMPSON, J. C.; HE, B. B. Characterization of crudeglycerol from biodiesel production from multiple feed stocks. **Applied Engineering in Agriculture**, v. 22, n. 2, p. 261-265, 2006.

VIANA, Michael Barbosa. **Produção de biogás a partir de glicerol oriundo de biodiesel**. 2011. Tese(Doutorado). Universidade de São Paulo.

VICENTE G.; MARTÍNEZ M.; ARACIL J.,Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresourcetechnology**, v. 92, n. 3, p.297-305, 2004.

WOHLGEMUT, O. **Co-Digestion of hogmanure with glyceroltoboostbiogas and methane production**, 2009, 90p. MSc. Thesis, University of Manitoba, Winnipeg, Manitoba, 2009.

ZAMANZADEH, M. et al. Biogas production from food waste via co-digestion and digestion-effects on performance and microbial ecology. **Nature Scientific Reports**, v. 7, 2017.

ZHANG, A.; YANG, S.-T. Propionicacid production from glycerol by metabolically engineered *Propioni bacterium acidi propionici*. **Process Biochemistry**, v. 44, p. 1346- 1351, 2009.

ZHANG, G.; MA, B.; XU, X.; LI, C.; WANG, L. Fastconversion of glycerolto 1,3-propanediol by a new strain of *Klebsiella pneumoniae*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 37, n. 3, p. 256-260, 2007.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cookingoil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, n. 1, p. 1-16, 2003.