

## II-574 - VIABILIDADE TÉCNICA DO GLICEROL ORIUNDO DO BIODIESEL COMO SUBSTRATO PARA DIGESTÃO ANAERÓBIA

**Natália Santos de Araújo Vasconcelos<sup>(1)</sup>**

Tecnóloga em Saneamento Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFCE) – Campus de Sobral.

**Michael Barbosa Viana**

Tecnólogo em Gestão Ambiental pelo IFCE, Mestre em Saneamento e Hidráulica pela EESC - USP e professor do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária do IFCE – Campus de Quixadá.

**Marcos Érick Rodrigues da Silva**

Engenheiro Civil pela UFC, Mestre e Doutor em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela UFC e professor do Eixo de Ambiente, Saúde e Segurança do IFCE – Campus de Sobral.

**Francisco das Chagas Gomes da Silva Júnior**

Engenheiro Civil pela UFC, Mestre em Saneamento e Hidráulica pela EESC - USP e professor do Eixo de Ambiente, Saúde e Segurança do IFCE – Campus de Sobral.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Batista, 565 – Parque Silvana II - Sobral - Ceará - CEP: 62040-230 - Brasil - Tel: +55 (088) 9435-8751 - e-mail: [nataliasantosaraujovasconcelos@gmail.com](mailto:nataliasantosaraujovasconcelos@gmail.com)

### RESUMO

No processo de produção do biodiesel é gerado o glicerol, um líquido viscoso com cerca de 20% de impurezas o que se torna seu processamento na indústria inviável. Algumas dessas impurezas são conhecidas como potenciais tóxicos a micro-organismos, como os sais de cloreto e ácidos graxos de cadeia longa (AGCL), podendo inibir a digestão anaeróbia para produção de metano. O objetivo deste trabalho foi avaliar o glicerol oriundo de biodiesel como substrato para digestão anaeróbia através de testes de toxicidade e biodegradabilidade anaeróbia e de potencial de produção de metano (PPM). Todos os testes foram realizados com base em testes de atividade metanogênica específica (AME). Os frascos tinham 0,2 L de volume útil, 5 g de demanda química de oxigênio (DQO)/L, 40 g de sólidos voláteis (STV)/L, nutrientes e tampão de bicarbonato de sódio. Nos testes de toxicidade anaeróbia, diferentes concentrações de glicerol (0, 25, 50, 75 e 100% [DQO/DQO]) foram adicionados aos frascos em substituição ao substrato ideal (glicose). A redução do valor de AME poderia sugerir uma toxicidade. Nos ensaios de biodegradabilidade e de PPM, o glicerol foi a única fonte de matéria orgânica e o tempo de contato foi de 30 dias. Foram testados quatro tipos de glicerol para avaliar o efeito das suas características físico-químicas na digestão anaeróbia, incluindo o glicerol P.A. como referência. Os resultados de toxicidade mostraram que o glicerol oriundo de óleo de soja (GSJ) e de uma mistura de óleo de soja e sebo bovino (GSS) não foram tóxicos ao lodo anaeróbio, mas apenas uma redução da AME devido a molécula de glicerol ser mais complexa se comparada a molécula de glicose. Porém o glicerol de mamona (GMM) apresentou toxicidade a partir de 50%. Os testes de toxicidade variaram entre 0,04 e 0,48 kgDQO/kgSTV.d. A biodegradabilidade variou entre 48,4% a 10,7%, enquanto que o PPM variou entre 0,049 e 0,194 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgGlicerol. Essa variação se deu devido as características de cada glicerol. Os menores rendimentos foram encontrados no glicerol de mamona (GMM) por causa da presença de AGCL em sua composição. Ao realizar uma estimativa do potencial energético, a energia produzida pode chegar a 174760050 kJ, utilizando o glicerol de soja (GSJ).

**PALAVRAS-CHAVE:** Glicerina, biogás, biodegradabilidade, PPM.

### INTRODUÇÃO

O aumento crescente da demanda global por energia, juntamente com a escassez de recursos naturais renováveis e suas implicações ambientais, tem estimulado a busca por alternativas mais sustentáveis, de forma a colaborar com a matriz energética e reduzir os impactos ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis (SIQUEIRA, 2012), um recurso finito e com maior potencial poluidor (RAMOS *et al.* 2011).

Nesse cenário, umas das alternativas promissoras para substituir o óleo diesel derivado do petróleo é o biodiesel, um combustível produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais (FRANCO, 2011), que se

comparado ao diesel convencional, tem as vantagens de ser biodegradável, renovável, não tóxico, e baixa emissão de poluentes durante sua combustão (especialmente o  $\text{SO}_x$ ) (CHEN *et al.*, 2007).

Entretanto, no processo de produção do biodiesel é gerado o glicerol como subproduto (glicerol residual) que, devido sua elevada concentração de impurezas (em torno de 20%), precisa passar por um processo de purificação para ter valor agregado na indústria química, encarecendo e inviabilizando seu uso (LEITÃO *et al.*, 2011; VIANA, 2011). Sem soluções imediatas para este problema, alguns produtores estão vendendo o glicerol bruto a preços baixos para China, ou descartando esta substância na natureza sem tratamento adequado, podendo causar formação de espumas, mau cheiro e problemas de intoxicação (CAVALCANTE JUNIOR, 2012), além da possibilidade de contaminação de rios e lençóis freáticos, alimentando bactérias que podem consumir o oxigênio da água e provocar a mortandade de espécies aquáticas (DANTAS, 2010).

Diversos países têm incluído o biodiesel na sua matriz energética em substituição ao óleo diesel. No Brasil, a Lei Nº 13.033/14 obriga os produtores de óleo diesel a adicionarem 7% de biodiesel à mistura (BRASIL, 2014), enquanto em outros países esse percentual pode chegar a 20%. Apesar dos benefícios da mudança de um combustível fóssil por um biocombustível, a fabricação de biodiesel gera cerca de 10% (v/v) de glicerol como subproduto. O glicerol puro possui diversas aplicações industriais, mas quando oriundo de biodiesel (glicerol residual) ele apresenta cerca de 20% de impurezas que podem aumentar os custos com sua purificação, inviabilizando seu uso. De acordo com os dados de produção de biodiesel da OECD-FAO, estima-se que 2.700.000 toneladas de glicerol foram geradas em 2014 em todo o mundo, com previsão de aumento para 4.100.000 em 2023, podendo inviabilizar a produção de biodiesel se novos usos para este subproduto não forem encontrados.

Para dar novos usos ao glicerol residual, diversas pesquisas utilizaram-no como substrato orgânico na síntese biológica de novos produtos, sendo os principais: 1,3-propanediol (PASHAURI & HE, 2006; PAPANIKOLAOU *et al.*, 2008; SOUZA, 2013); etanol (RIVALDI *et al.*, 2007/2008); dihidroxiacetona (TKÁČ *et al.*, 2000; LI *et al.*, 2010); ácido succínico (LEE *et al.*, 2001); ácido propiônico (HIMMI *et al.*, 2000); pigmentos (KUSDIYANTINI *et al.*, 1998); e polihidroxialcanoatos (ASHBY *et al.*, 2004). Outros pesquisadores investigaram a produção de  $\text{CH}_4$  (HUTNAN *et al.*, 2009; CONTRIM, 2009). Estudos recentes também mostram a utilização do glicerol na geração de  $\text{H}_2$  via digestão anaeróbia (AGNELI, 2010; COSTA, 2010; VIANA *et al.*, 2014).

Entretanto, algumas impurezas contidas no glicerol são conhecidas como potenciais tóxicos a micro-organismos, como sais de cloreto e ácidos graxos de cadeia longa (AGCL), podendo inibir a produção de metano via digestão anaeróbia (Hutnan *et al.*, 2009). A presença e a concentração destes compostos no glicerol residual variam de acordo com a origem do triglicerídeo utilizado e com o processo de produção de biodiesel. Por isso, é necessário conhecer a concentração de glicerol residual que causará toxicidade à digestão anaeróbia, bem como saber o quanto este material é biodegradável anaerobiamente para indicar a sua viabilidade técnica como substrato para digestão anaeróbia. Com base nos dados de biodegradabilidade, pode-se conhecer o volume máximo de metano que se pode obter a partir do glicerol residual (potencial de produção de metano).

O objetivo deste trabalho é avaliar a toxicidade e a biodegradabilidade anaeróbia, além do potencial de produção de metano, a partir de glicerol proveniente da produção de biodiesel gerado por quatro diferentes fontes de triglicerídeos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### *Glicerol*

Foram utilizados quatro tipos de glicerol para verificar se a sua origem influencia na digestão anaeróbia. A Tabela 1 descreve o processo de obtenção de cada glicerol utilizado nos experimentos, enquanto que a Tabela 2 apresenta as características físico-químicas dos diferentes tipos de glicerol.

**Tabela 1: Descrição do processo de obtenção de cada glicerol utilizado nos experimentos.**

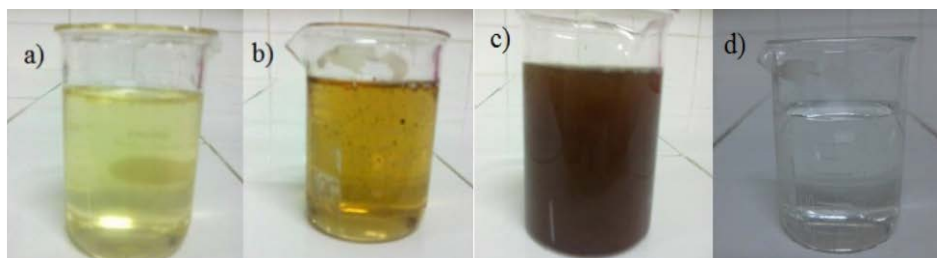
Glicerol	Processo de obtenção
GSJ	Produzido em uma usina em escala industrial a partir da transesterificação metflica alcalina de 100% de óleo de soja.
GSS	Produzido em uma usina em escala industrial a partir da transesterificação metflica alcalina de uma mistura de óleo de soja (56%) e sebo bovino (44%).
GMM	Produzido em uma usina em escala piloto a partir da transesterificação etflica alcalina de óleo de mamona.
GPA	Glicerina comercial

**Tabela 2: Características físico-químicas de cada glicerol utilizado nos experimentos.**

Glicerol	Composição								
	pH	Cinzas <sup>a</sup>	Cloretos <sup>b</sup>	Teor Glicerol <sup>a</sup>	Umidade <sup>a</sup>	Metanol <sup>a</sup>	Teor de MONG <sup>a</sup>	Densidade Absoluta <sup>c</sup>	DQO <sup>b</sup>
GSJ	5,5	4,9	3,88	80,9	12,76	0,365	1,44	1,26	1260
GSS	6,0	4,8	4,80	78,3	15,7	0,060	1,20	1,25	1531
GMM	5,0	8,2	ALD	78,0	2,9	0,001	10,10	1,26	1527
GPA	5,5	0,3	ALD	99,9	0,22	ALD	0,10	1,26	2322

**Notas:** a % (m/m); b g/L; c kg/L, a 20°C; ALD = abaixo do limite de detecção; Teor de MONG = Matéria Orgânica Não Glicerina

A Figura 1 mostra a fotografia dos gliceróis utilizados na pesquisa.



**Figura 1: Fotografia dos gliceróis utilizados na pesquisa: a) GSJ; b) GSS; c) GMM; d) GPA.**

#### Inóculo

O inóculo utilizado nos testes foi o lodo anaeróbio proveniente de um reator UASB que trata esgoto doméstico, localizado na cidade de Fortaleza-CE. O lodo apresentava características floculentas, com cerca de 40g sólidos totais voláteis (STV)/L e atividade metanogênica específica (AME) de 0,478 kg de demanda química de oxigênio (DQO)/kgSTV.d.

#### PRIMEIRA ETAPA: TESTE DE TOXICIDADE METANOGÊNICA

O teste de toxicidade metanogênica foi feito com base nos procedimentos descritos em Leitão *et al.* (2009) e teve como objetivo analisar em qual concentração ocorre inibição da atividade metanogênica. Os testes foram feitos em duplicatas em frascos de reação de 318 mL (com volume útil de 200 mL) variando-se as concentrações de glicerol em substituição à glicose (substrato ideal) nas proporções de 0%, 25%, 50%, 75%, 100% (DQO/DQO), mantendo-se a mesma concentração de DQO nos frascos (5 g/L). Foi utilizado também um frasco “controle”, sem adição de substrato (AQUINO *et al.*, 2007).

Os frascos eram inoculados com 40 mL de lodo anaeróbio para se chegar a uma concentração de 8 gSTV/L, 1g/L de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) como tampão, substrato orgânico (glicerol ou glicose ou uma mistura entre eles). Foram adicionados 20 mL da solução estoque de macro e micronutrientes descrita em VIANA (2011) para que não ocorresse deficiência nutricional aos micro-organismos. Em seguida, o volume foi preenchido com água destilada até alcançar o volume útil (0,2 L) e vedados com septo de borracha.

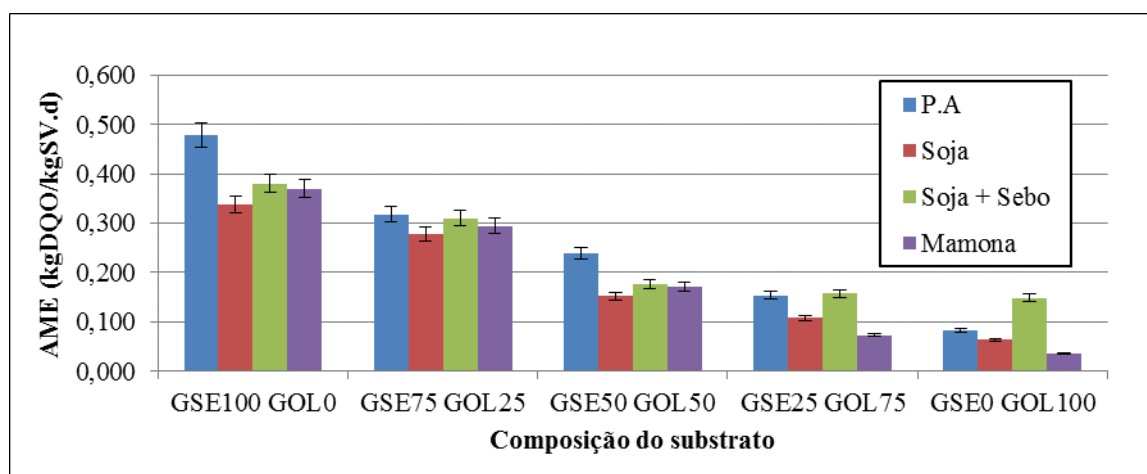
A leitura do volume de biogás era realizada a cada 24 horas, através de deslocamento de líquido. Nessa técnica, o biogás acumulado nos frascos-reactores era deslocado através de uma mangueira até uma garrafa de Mariotte contendo solução de NaOH a 15% (para que houvesse a absorção do CO<sub>2</sub>), fazendo com que o volume de NaOH deslocado para fora da garrafa representasse apenas o volume de CH<sub>4</sub>, sendo esse volume quantificado em seguida. A máxima AME foi calculada a partir da máxima inclinação da curva de produção acumulada de metano ou de acordo com a Equação 1. Uma diminuição da AME representava uma possível inibição da digestão anaeróbia.

$$AME = \frac{V_{CH_4}^{DQO}}{M_x \times t} \quad \text{equação (1)}$$

Onde:  $V_{CH_4}^{DQO}$  é o volume de metano expresso em kgDQO, que para ser convertido o volume de metano em DQO, foi dividido por 0,395m<sup>3</sup>, que é o volume de metano equivalente a 1 kgDQO removida anaerobiamente;  $M_x$  é a massa de lodo no frasco de reação, em kgSTV; e  $t$  é o tempo de intervalo para cada leitura do volume de metano, em dias.

## RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

A Figura 2 mostra a variação da AME em função do tipo de glicerol e da concentração de glicerol nos frascos.

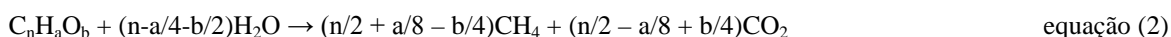


**Figura 2: Variação da AME em função do tipo de glicerol e da concentração de glicerol nos frascos. Os valores ao lado de GSE (glicose) e de GOL (glicerol) representam o percentual de matéria orgânica (em gDQO/L) que cada substrato representa nos frascos. As barras representam uma margem de erro de 5%.**

A Figura 2 mostra uma evidente redução da AME com o aumento da concentração de glicerol nos frascos. Esse fato é considerado normal pelo fato de a estrutura molecular do glicerol ser mais complexa e de biodegradação mais complexa que a molécula de glicose (VIANA, 2011). Isso é comprovado quando observamos os valores obtidos no frascos contendo glicerol P.A. (GPA), que não possui impurezas tóxicas e mesmo assim sofre uma queda natural da AME. Entretanto, é possível afirmar que houve uma leve inibição da atividade metanogênica quando o glicerol esteve em concentração igual ou superior a 50% pois é nesta faixa que os valores de AME dos gliceróis residuais (GSJ, GSS e GMM) ficaram consideravelmente inferiores aos valores do glicerol P.A.

No entanto, o GSS apresentou uma AME superior aos demais gliceróis residuais a partir de 75%, ultrapassando até o valor obtido no frasco contendo GPA. Isso pode ser explicado pelo fato de o GSS apresentar um teor de matéria orgânica não-glicerídea (MONG) de cerca de 1,2% (m/m). Esta MONG é representada principalmente por AGCL, mostrando que esta concentração pode não ter sido inibitória e, pelo contrário, causou um aumento significativo no potencial de produção de metano já que os AGCLs possuem uma estrutura molecular capaz de produzir, estequiometricamente, de 5,5 a 11,5 vezes mais CH<sub>4</sub> por massa do

AGCL degradado do que o próprio glicerol, dependendo da natureza do AGCL. Isso é comprovado através da equação estequiométrica empírica de Buswell & Muellepi (1952), na Equação 2, e a sua aplicação à molécula do AGCL ácido oleico, na Equação 3.



Embora o GSJ tenha características físico-químicas muito semelhantes ao GSS, ele não apresentou aumento na AME, provavelmente porque tem 1,44% (m/m) de MONG, que pode indicar um aumento da concentração de AGCL na sua constituição e ter passado de uma concentração tolerável para inibitória. O GSJ pode também ter uma elevada concentração de um AGCL específico que, podendo causar inibição microbiana mesmo em baixas concentrações (SHIN *et al.*, 2003; LALMAN & KOMJAROVA, 2004).

Em concentrações de GMM acima de 75% nota-se uma queda acentuada de AME, mostrando que este tipo de glicerol foi o mais tóxico quando comparado à referência (GPA). Isso pode ter acontecido devido ao elevado teor de AGCL, pois é evidente manchas de óleo em sua constituição. Outra possibilidade é uma inibição por ricina, uma proteína tóxica presente na constituição da mamona que pode inibir a atividade microbiana em determinadas concentrações (LORD *et al.*, 2004; MIGUEL JR., 2012).

## SEGUNDA ETAPA: TESTE DE BIODEGRADABILIDADE ANAERÓBIA E POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE METANO

Os ensaios de biodegradabilidade anaeróbia do glicerol residual foram conduzidos com base no procedimento experimental do teste de toxicidade anaeróbia, descrito anteriormente. As únicas mudanças no procedimento foram o substrato, que foi apenas glicerol, e o tempo de duração do teste, que foi de 30 dias, tempo suficiente para que praticamente toda matéria orgânica biodegradável fosse convertida a biogás. A biodegradabilidade foi calculada com base na Equação 4.

$$Bio = \frac{(DQO_{CH_4}^{30} - DQO_{CH_4\_Controle}^{30})}{DQO_{Glic}^0} \times 100 \quad \text{equação (4)}$$

Onde: “Bio” é a biodegradabilidade da amostra (%);  $DQO_{CH_4}^{30}$  é o volume total de metano produzido no frasco contendo glicerol, em termos de DQO (g), já que a 35°C, 0,395 LCH<sub>4</sub> = 1 gDQO;  $DQO_{CH_4\_Controle}^{30}$  é o volume total de metano produzido no frasco “controle”, em termos de DQO (g);  $DQO_{Glic}^0$  é a massa inicial de glicerol (em gramas de DQO) adicionada a cada reator.

O cálculo de PPM foi feito com base na produção acumulada de metano após 30 dias e na massa de glicerol aplicada aos frascos, de acordo com a equação 5.

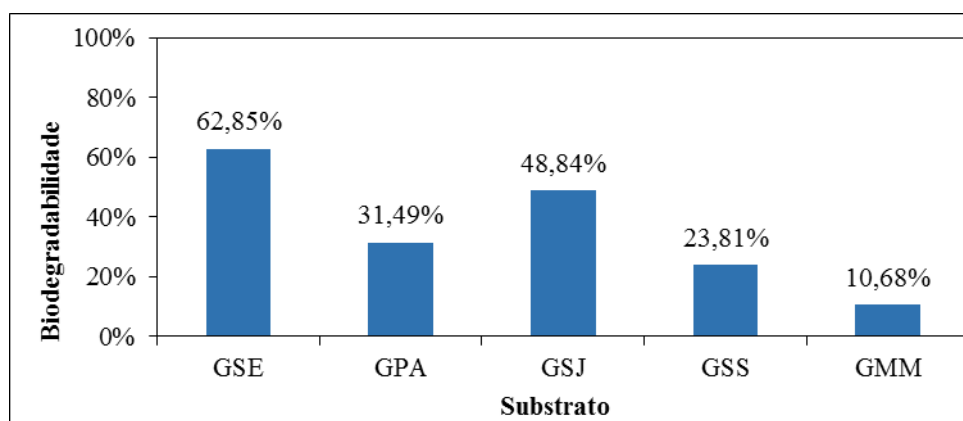
$$PPM = \frac{V_{CH_4}^{30} - V_{controle}^{30}}{m_{glicerol}^0} \quad \text{equação (5)}$$

Onde:  $V_{CH_4}^{30}$  representa o volume de metano produzido no frasco contendo glicerol residual ao final de 30 dias;  $V_{controle}^{30}$  é o volume de metano produzido pelo frasco “controle” ao final de 30 dias;  $m_{glicerol}^0$  é a massa inicial de glicerol residual no frasco.

## RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

A Figura 3 mostra a biodegradabilidade anaeróbia dos diversos tipos de glicerol residual, glicose (substrato ideal) e glicerol P.A.





**Figura 3: Biodegradabilidade anaeróbia dos diversos tipos de glicerol residual, glicose (substrato ideal) e glicerol P.A.**

**Nota:** GPA= Glicerol P.A.; GSE= Glicose; GSJ= Glicerol 100% soja; GSS= Glicerol 56% Soja 44% Sebo; GMM= Glicerol Mamona.

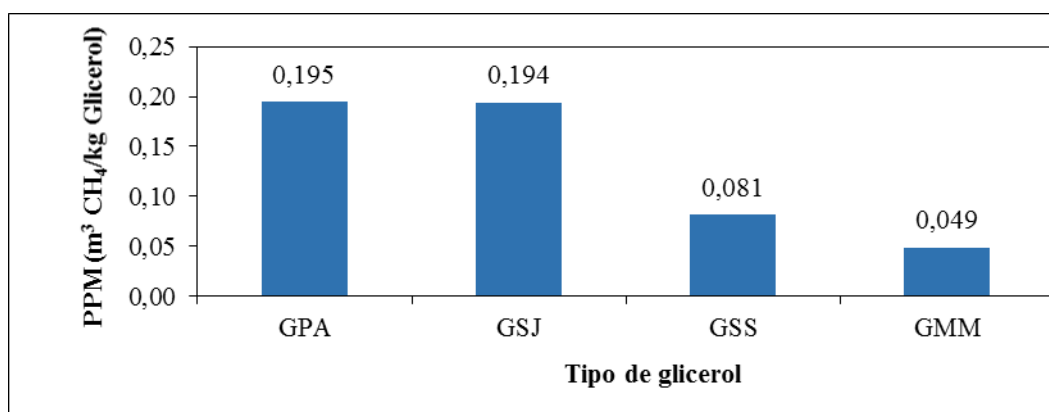
Com base nos resultados de biodegradabilidade, nota-se que o GPA foi 31,5% biodegradável, valor inferior ao GSJ, que apresentou cerca de 48,84% de biodegradabilidade. Na realidade, esperava-se que a biodegradabilidade do GPA fosse maior do que os gliceróis residuais pelo fato de ser puro e não haver interferência negativa por causa de impurezas tóxicas. Provavelmente, o baixo valor de biodegradabilidade do GPA em relação ao GSJ pode ser explicado pelos AGCLs (MONG) apresentarem um potencial de produção de metano maior do que o próprio glicerol. Viana *et al.* (2012) mostraram que a biodegradabilidade do glicerol puro foi de 60%, valor menor dentre os outros gliceróis residuais analisados em sua pesquisa, porém, este autor não apresentou em seu trabalho a razão deste fenômeno. Fatores como temperatura, agitação, características do inóculo podem ter contribuído para a grande diferença de valores entre Viana *et al.* (2012) e o presente trabalho.

O GMM apresentou a menor biodegradabilidade dentre os demais (10,68%). Esse baixo valor pode ser explicado pela evidente presença de graxas em sua composição ou por ricina, como mencionado anteriormente. Apesar dos 30 dias de teste, o lodo anaeróbio não conseguiu se adaptar à exposição ao GMM ou se recuperar da carga de AGCL presente na composição deste glicerol, diferentemente de Viana *et al.* (2012) que conseguiram obter uma alta biodegradabilidade do glicerol de mamona em sua pesquisa (71,6%) pelo fato ter ocorrido uma adaptação do lodo ao GMM após 14 dias de tempo de contato, com a produção diária de metano aumentando de 1,3 para 22,4 mL/d. As condições de ambientais mencionadas no parágrafo anterior, bem como as características do inóculo podem ter contribuído para essa adaptação, já que cada lodo possui um consórcio microbiano diferente.

O GSS apresentou uma biodegradabilidade menor que o GSJ que tem maior pureza e maior teor de MONG, que geraria maior quantidade de  $\text{CH}_4$  que o próprio glicerol, como descrito anteriormente. Além disso, nos resultados encontrados na presente pesquisa, o GSJ apresentou maior biodegradabilidade em relação ao GPA, que pode ser explicado pela presença de metanol no GSJ (0,365%), que também pode ser convertido a  $\text{CH}_4$ .

Esses resultados são inferiores aos valores encontrados por Siles López *et al.* (2009) e Siles *et al.* (2010), que obtiveram 100% de biodegradabilidade do glicerol residual. A elevada biodegradabilidade obtida por estes autores pode ser atribuída ao pré-tratamento (acidificação e destilação) aplicado ao glicerol residual para remover sais e outras impurezas. Além disso, estes pesquisadores utilizaram lodo do tipo granular como inóculo, que é considerado mais versátil que lodo flocofento (Hulshoff Pol *et al.*, 2004).

Com base nos resultados de biodegradabilidade foi possível estimar o PPM. A Figura 4 apresenta os valores de PPM, em  $\text{m}^3\text{CH}_4/\text{kgGlicerol}$ , a partir dos diferentes gliceróis testados.



**Figura 4: Valores de PPM a partir da digestão de glicerol oriundo da transesterificação de diversas matrizes vegetais e glicerol P.A.**

Os valores de PPM encontrados na presente pesquisa mostraram que o GSS (0,082 m³CH₄/kgGlicerol) e o GMM (0,049 m³CH₄/kgGlicerol) possuíram baixo PPM quando comparados com os demais gliceróis estudados, sendo os menos viáveis para se produzir CH₄ via digestão anaeróbia.

Os valores de PPM encontrados a partir do GPA (0,195 m³CH₄/kgGlicerol) e do GSJ (0,194 m³CH₄/kgGlicerol) podem ser considerados baixos quando comparados ao valor encontrado por Viana *et al.* (2012), que também avaliou o PPM deste tipo de glicerol, e encontrou cerca de 0,265 m³CH₄/kgGlicerol, utilizando glicerol oriundo de óleo de soja, valor encontrado acima dentre os outros tipos de gliceróis estudados em sua pesquisa. Além disso, os valores encontrados nessa pesquisa, são bem inferiores ao valor máximo teórico (0,426 m³CH₄/kgGlicerol, como descrito em Viana *et al.*, 2012) e ao encontrado por Siles (0,411 m³CH₄/kgGlicerol, sendo que estes autores realizaram pré-tratamento do glicerol para remoção de impurezas, que pode ter aumentado a biodigestão.

## PRODUÇÃO DE ENERGIA

Uma estimativa preliminar do uso do metano produzido para geração de energia pode ser realizada utilizando os dados da usina de biodiesel de Quixadá, pertencente a Petrobrás S.A, localizada em Quixadá – CE, que gera aproximadamente 25.000 L de glicerol/d. Com base nos valores de PPM encontrados de cada tipo de glicerol analisado, pode-se obter a produção de energia em KWh, considerando que será utilizado um motor de ciclo Otto com investimento de baixo custo, porém com eficiência de somente 25%, alimentado por CH₄ produzido num reator do tipo anaeróbio. Considerou-se a média de consumo residencial médio no Ceará de cerca de 119 KWh/mês (Pereira, 2013) e que cada família (residência) possua 4 pessoas.

O resultado encontrado do GMM ficou muito distante dos outros tipos de gliceróis residuais devido à baixa biodegradabilidade e assim, podendo torná-lo inviável para produção de energia. Por outro lado, o GSJ apresentou maior biodegradabilidade e potencial produção de metano dentre os outros gliceróis residuais, sendo o mais viável para a produção de energia.

Para se chegar aos valores de PPM nesta pesquisa, foram necessários 30 dias de digestão. Assim, em escala industrial sugere-se utilizar um reator de fluxo contínuo como o reator de fluxo ascendente de manta de lodo (UASB), para que o tempo de degradação do glicerol não seja tão elevado. Isso acontece porque o afluente sofre uma alta diluição no seu interior, devido a alta concentração de lodo no sistema e elevada eficiência de remoção de matéria orgânica em torno de 75% (CHERNICHARO, 1997).

A Tabela 3 mostra os valores da geração de energia a partir da digestão anaeróbia de cada glicerol residual analisado.

**Tabela 3: Valores da geração de energia a partir da digestão anaeróbia de cada tipo de glicerol residual analisado.**

PARÂMETROS	TIPO DE GLICEROL RESIDUAL		
	GSJ	GSS	GMM
PPM ( $\text{m}^3\text{CH}_4/\text{kgGlicerol}$ )	0,194	0,082	0,049
Vol. de glicerol produzido na indústria (kgGlicerol/dia)	25.000	25.000	25.000
Vol. de $\text{CH}_4$ produzido na indústria ( $\text{m}^3/\text{dia}$ )	4.850,0	2.050,0	1.225,0
PCI $\text{CH}_4$ (25°C e 1atm) (KJ/ $\text{m}^3$ )	36033	36033	36033
Energia (KJ)	174760050	73867650	44140425
Fator de conversão de KJ $\rightarrow$ KWh	3600	3600	3600
Eficiência do motor gerador (%)	25%	25%	25%
Geração de energia térmica teórica (KWh/mês)	364083,4	153890,9	91959,2
Consumo médio de energia no Ceará (KWh/mês)	119	119	119
Famílias abastecidas	3.060	1.293	773

## CONCLUSÕES

Os resultados para o teste de AME mostraram que o GMM foi tóxico acima de 50%, enquanto que o GSJ e o GSS não foram, houve apenas uma redução da AME devido a molécula de glicerol ser mais complexa se comparada com a glicose;

Os resultados de biodegradabilidade anaeróbia dos gliceróis residuais GSJ, GSS e GMM variaram de acordo com o tipo de glicerol, apresentando biodegradabilidade de 48,84%, 23,31% e 10,68%, respectivamente;

Os resultados de PPM mostraram que o GSJ, GSS e GMM produziram 0,194, 0,082 e 0,049  $\text{m}^3\text{CH}_4/\text{kgGlicerol}$ , respectivamente;

Baseado nos volumes de  $\text{CH}_4$  produzidos através dos gliceróis analisados, e em uma usina que é capaz de gerar 25.000 litros de glicerol/dia, é possível produzir até 364083 KWh/mês e abastecer 3.060 famílias (usando GSJ);

O GSJ mostrou-se ser mais viável para a utilização como substrato para digestão anaeróbia.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGNELI, J.A.B. **Avaliação da potencialidade de produção de hidrogênio e AGV's a partir de efluentes industriais e domésticos utilizando diferentes inoculo**: 2010. 97f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
2. AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A.L.; FORESTI, E.; SANTOS, M.L. F.; MONTEGGIA, L.O. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.12, n.2, p. 192-201, 2007.
3. ASHBY, R.D.; SOLAIMAN, D.K.Y.; FOGLIA, T.A. Bacterial Poly(hydroxyalkanoate) Polymer Production from the Biodiesel Co-product Stream. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 12, n. 3, p. 105-112, 2004.
4. BRASIL, 2014. Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel comercializado com o comerciante final; altera as Leis nºs 9.478, de 6 agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências. Diário Oficial da União. DF, de 24/09/2014. s.1 de 25/09/2014. p. 3. 2014.
5. BUSWELL, A. M.; MUELLEPI, H. F. Mechanism of methane fermentation. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 550-552, 1952.
6. CAVALCANTE JUNIOR, F.S. **Um estudo comparativo das eficiências e emissões de poluentes gerados na combustão assistida do glicerol bruto e da glicerina**: 2012. 94f. Dissertação (Mestrado em Ciências Físicas e Aplicadas) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2012



7. CHEN, H.; PENG, B.; WANG, D.; WANG, J. Biodiesel Production by the transesterification of cottonseed oil by solid acid catalysts. **Frontiers Chemical Engineering in China**, China, v. 1, n.1, p. 11-15, feb. 2007.
8. CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores anaeróbios**. v.5. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997. 246p.
9. CONTRIN, L.H.B. **ASBR aplicado ao tratamento de efluente do processo de produção de biodiesel**: 2009. 171f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Engenharia de Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2009.
10. COSTA, J.B. **Produção biotecnológica de hidrogênio, etanol e outros produtos a partir do glicerol da reação de formação de biodiesel**: 2010. 84f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
11. DANTAS, M. A. **Análise do desempenho de um queimador infravermelho funcionando como gás liquefeito de petróleo e glicerina**: 2010. 94f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.
12. FRANCO, P.F. Biodiesel, Glicerol e Micro-organismos. **Rev. DAE**, 2011. Disponível em: <[http://www.revistadae.com.br/novosite/noticias\\_interna.php?id=5948](http://www.revistadae.com.br/novosite/noticias_interna.php?id=5948)>. Acesso em: 26 jul. 2013.
13. HIMMI, E.H.; BORIES, A.; BOUSSAID, A.; HASSANI, L. Propionic acid fermentation of glycerol and glucose by *Propionibacterium acid* and *Propionibacterium freudenreichii spp. shermanii*. **Appl. Microbiol. Biotechnol.** v. 53, n. 4, p. 435-440, 2000.
14. HULSHOFF POL, L.W.; de CASTRO LOPES, S.I.; LETTINGA, G.; LENS, P.N.L. Anaerobic sludge granulation. **Water Research**. v. 38. p. 1376-1389, 2004.
15. HUTNAN, M.; KOLESÁROVÁ, N.; BODÍK, I.; 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.
16. KUSDIYANTINI, E.; GAUDIN, P.; GOMA, G.; BLANC, P.J. Growth kinetics and astaxanthin production of *Phaffia rhodozyma* on glycerol as a carbon source during batch fermentation. **Biotechnology Letters**. v. 20, n. 10, p. 929-934, 1998.
17. LALMAN, J. A; KOMJAROVA, I. Impact of long chain fatty acids on glucose fermentation under mesophilic conditions. **Environmental Technology**, v. 25, n. 4, p. 391-401, 2004.
18. LEE, P.C.; LEE, W.G.; LEE, S.Y.; CHANG, H.N. Succinic acid production with reduced by-product formation in the fermentation of *Anaerobiospirillum succiniciproducens* using glycerol as a carbon source. **Biotechnology & Bioengineering**. v.72, p.41-48, jan. 2001.
19. LEITÃO, R. C.; ARAÚJO, A. M.; FREITAS-NETO, M. A.; ROSA, M. F.; SANTAELLA, S. T. Anaerobic treatment of coconut husk liquor for biogas production. *Water science and technology*, v. 59, n. 9, p. 1841-6, 2009.
20. LEITÃO, R.C.; VIANA, M.B.; PINTO, G.A.S.; FREITAS, A.V.; SANTAELLA, S.T. **Produção de Biogás a Partir do Glicerol Oriundo do Biodiesel**. Embrapa, Fortaleza, 2011. p.4. (Comunicado Técnico, 180).
21. LI, M.-H.; WU, J.; LIU, X.; LIN, J.-P.; WEI, D.-Z.; CHEN, H.. Enhanced production of dihydroxyacetone from glycerol by overexpression of glycerol dehydrogenase in an alcohol dehydrogenase-deficient mutant of *Gluconobacter oxydans*. *Bioresource Technology*. v. 101, n. 21, p. 8294-8299, 2010.
22. LORD, J.M.; ROBERTS, L.M.; ROBERTUS, J.D. Ricin: Structure, mode of action, and some current applications. **The FASEB Journal**, v.8, n.2, p.201-208, 1994.
23. MIGUEL JR. Biopesticidas – Proteínas inativadoras de ribossomos (RIPs). 2012. Disponível em: <<http://www.medicinageriatrica.com.br/tag/ribossoma/>>. Acesso em: 24 jul. 2014.
24. OECD – FAO Agricultural Outlook 2013 -2022: **BIOFUEL – OECD- FAO Agricultural Outlook 2013-2022**. Disponível em: <<http://stats.oecd.org/viewhtml.aspx?QueryId=48169&vh=0000&vf=0&l&il=&lang=en>>. acesso em: 13 apr. 2015.
25. PACHAURI, N. and B.He. **Value-added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities**. American Society of Agricultural and Biological Engineering. Annual International Meeting, Portland, Oregon, p.9-12, jul. 2006.
26. PAPANIKOLAOU, S.; FAKAS, S.; FICK, M.; CHEVALOT, I.; GALIOTOU PANAYOTOU, M.; KOMAITIS, M.; MARC, I.; AGGELIS, G. Biotechnological valorization of raw glycerol discharged

- after bio-diesel (fatty acid methyl esters) manufacturing process: production of 1,3-propanediol, citric acid and single cell oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 1, p. 60-71, 2008.
27. PEREIRA, J. Seca influencia o aumento de consumo de energia elétrica no Ceará. *Tribuna do Ceará*, Ceará, 2 jul. 2013. Disponível em: < <http://tribunadoceara.uol.com.br/noticias/ceara/seca-influencia-o-aumento-de-consumo-de-energia-eletrica-do-ceara/>>. Acesso em: 10 jun. 2014.
  28. RAMOS, L.P.; SILVA, F.R.; MANGRICH, A.S.; CORDEIRO, C.S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Rev. Virtual de Química**, v. 3, n.5, p.385-405, nov. 2011.
  29. RIVALDI, J. D.; SARROUB, B. F.; FIORILO, R.; SILVA, S.S. Glicerol de Biodiesel: Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, n.37, p. 44-51. 2007/2008.
  30. SHIN, H.; KIM, S. H.; LE, C. Y.; NAM, S. Y. Inhibitory effects of long-chain fatty acids on VFA degradation and beta-oxidation. **Water science and technology**, v. 47, n. 10, p. 139-46, 2003.
  31. SILES, J.A.; MARTÍN, M.A.; CHICA, A.F.; MARTÍN, A. Anaerobic co-digestion of glycerol and wastewater derived from biodiesel manufacturing. **Bioresource technology**, v. 101, n.16, p.6315-6321, 2010.
  32. SILES LÓPEZ, J. A.; MARTÍN SANTOS, M. D. L. A.; CHICA PÉREZ, A. F.; MARTÍN, A. Aerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing. **Bioresource technology**, V. 100, N. 23, P. 5609-15, 2009.
  33. SIQUEIRA, J. Co-digestão anaeróbia de glicerina bruta associada a esterco bovino na produção de biogás: 2012. 58f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2012.
  34. SOUZA, E. A. **Produção de 1,3-propanodiol em biorreatores com células imobilizadas de *Klebsiella pneumoniae* BLH-1 utilizando glicerol residual proveniente da produção de biodiesel**: 2013. 74f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Ciências Básicas de Saúde, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
  35. TKÁČ, JÁN; NAVRÁTIL, M.; ŠTURDÍK, E.; GEMEINER, P. Monitoring of dihydroxyacetone production during oxidation of glycerol by immobilized *Gluconobacter oxydans* cells with an enzyme biosensor. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 28, n.4-5, p. 383-388, 2001.
  36. VIANA, M.B.; FREITAS, A.V.; LEITÃO, R.C.; SANTAELLA, S.T. Biodegradability and methane production potential of glycerol generated by biodiesel industry. **Water Science & Technology**, v.66, n.10, p. 2217-2222, 2012.
  37. VIANA, M.B. **Produção de biogás a partir de glicerol oriundo de biodiesel**: 2011. 130f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
  38. VIANA, Q.M.; VIANA, M.B.; VASCONCELOS, E.A.F.; SANTAELLA, S.T.; LEITÃO, R.C. Fermentative H<sub>2</sub> production from residual glycerol: a review. **Biotechnol Lett.** v. 36. p. 1381-1390. 2014.