



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

**EDUARDO GALDINO DE SOUZA**

**GERAÇÃO DE BIODIESEL E BIOGÁS A PARTIR DOS RESÍDUOS DO  
PROCESSAMENTO DE TILÁPIA DO NILO (*Oreochromis niloticus*)**

**FORTALEZA**

**2014**

**EDUARDO GALDINO DE SOUZA**

**GERAÇÃO DE BIODIESEL E BIOGÁS A PARTIR DOS RESÍDUOS DO  
PROCESSAMENTO DE TILÁPIA DO NILO (*Oreochromis niloticus*)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil, Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Suetônio Bastos Mota

Co-orientador: Prof. Dr. José Osvaldo Beserra Carioca

**FORTALEZA  
2014**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

---

S714g

Souza, Eduardo Galdino de.

Geração de biodiesel e biogás a partir dos resíduos do processamento de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) / Eduardo Galdino de Souza. – 2014.

86 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2014.

Área de Concentração: Saneamento Ambiental.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Suetônio Bastos Mota.

Coorientação: Prof. Dr. José Osvaldo Beserra Carioca.

1. Saneamento. 2. Energia renovável. 3. Resíduos industriais - Tratamento. 4. Poluição. I. Título.

**EDUARDO GALDINO DE SOUZA**

**GERAÇÃO DE BIODIESEL E BIOGÁS A PARTIR DOS RESÍDUOS DO  
PROCESSAMENTO DE TILÁPIA DO NILO (*Oreochromis Niloticus*)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil, Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Aprovada em: 28/08/2014

**BANCA AVALIADORA**

---

Prof. Dr. Francisco Suetônio Bastos Mota (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr. José Osvaldo Beserra Carioca (Co-orientador)  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr. André Bezerra dos Santos (Avaliador Interno)  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Glória Maria Marinho Silva (Avaliadora Externa)  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus que me deu forças para chegar até aqui.

À minha mãe, que sempre me motivou aos estudos

Ao meu professor, companheiro de trabalho e amigo Sávio Macambira (IFCE), pelo apoio e confiança.

Ao também meu professor Osvaldo Carioca, pela confiança.

Aos amigos Sérgio Quesado, Vera Viana e Maurício Kleinberg, que foram, nos momentos mais difíceis, tão importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Às minhas ex-colegas de faculdade Gleyce Freitas e Patrícia Buarque, pela valiosa colaboração em diversas partes deste trabalho.

Aos meus professores Suetônio Mota, André Bezerra e Alexandre Colzi, por todos os ensinamentos. Sem eles, certamente teria sido muito mais difícil o desenrolar deste trabalho.

À CAPES e ao CNPQ, pelo suporte financeiro.

*“Vinde a Mim os cansados e  
sobrecarregados e Eu vos aliviarei...”  
(Jesus, o Cristo, Filho de Deus)*

## RESUMO

Como qualquer atividade industrial, o processamento do pescado gera resíduos (sólidos e líquidos), sendo estes de alta concentração em DBO, sólidos totais, óleos e graxas, nutriente, etc., com impactos ambientais ainda não bem avaliados, quando são lançados em ambientes aquáticos. Diversas tecnologias têm sido experimentadas para recuperação de subprodutos de valor comercial dos efluentes do pescado. Seguindo esta tendência, este trabalho desenvolveu uma metodologia de pré-tratamento das vísceras de tilápia que objetivou a extração do óleo do peixe e adequou os resíduos ao tratamento anaeróbio posterior, em reator UASB. Os resultados revelaram que houve um rendimento satisfatório na extração do óleo de tilápia (50% em volume), consonante com as principais técnicas de extração de óleos. O biodiesel produzido pela transesterificação do óleo de peixe possuiu altos níveis de insaturações, provenientes, principalmente, dos ácidos palmítico, oleico e linoleico, o que torna o biodiesel facilmente oxidável, sendo necessário o uso de antioxidantes. Além disso, o efluente da extração do óleo apresentou-se adequado ao tratamento anaeróbio (DQO = 8-36 g/L, NTK=1,6 g/L, PT=200 mg/L e pH 4,3-5,5). Os melhores resultados foram obtidos com a aplicação de uma carga orgânica de 2 KgDQO/m<sup>3</sup>.dia, onde foram obtidas uma produção diária de metano de 3,11±0,70 L/dia (TDH= 4 dias), uma produção específica de metano de 0,51 ± 0,18 LCH<sub>4</sub>/gDQO<sub>removida</sub>. As concentrações de ácidos graxos voláteis (644 ± 270 mg/L), nitrogênio amoniacal total (158,2 ± 43,5 mgNAT/L), amônia livre (7,8 ± 4,3 mgNH<sub>3</sub>/L) e pH (7,83 ± 0,30) permaneceram em níveis considerados não inibitórios pela literatura. O biogás apresentou teor médio de 86% de metano, porém foram detectadas as presenças de NH<sub>3</sub> (0,47%) e H<sub>2</sub>S (0,10%), sendo necessária a sua purificação, para uso do metano em geração de energia. Dessa forma, vísceras de tilápia do Nilo mostraram-se ser uma fonte alternativa para a extração de óleo animal para a produção de biodiesel e os resíduos oriundos dessa etapa de extração de óleo mostrou-se adequado ao tratamento anaeróbio.

**Palavras- chave:** Tilápia. Vísceras. Pré-tratamento. UASB. Metano. Biodiesel.

## ABSTRACT

Like any industrial activity, the fish processing generates wastes (solid and liquid), which have high concentration of BOD, total solids, oils and greases, nutrients etc., with environmental impacts not yet well assessed when they reach aquatic environments. Various technologies have been evaluated for the recovery of by-products of commercial value for the fish effluent. Following this trend, this work developed a methodology for the pre-treatment of tilapia viscera in order to extract the oil from the fish as well as adjust the subsequent anaerobic waste treatment in UASB reactor. The results revealed that there was a satisfactory performance in the extraction of tilapia oil (50% by volume), in line with the main techniques for extracting oils. Biodiesel produced by transesterification of fish oil has high levels of unsaturation from, mainly, oleic and linoleic acid, which makes the biodiesel easily oxidizable, requiring the use of antioxidants. Furthermore, the effluent generated upon oil extraction, was adequate to anaerobic treatment (COD= 8-36 g /L, TKN= 1.6 g/L, TP= 200mg/l e pH= 4,3- 5,5). The best results were obtained with the application of an organic load rate of 2KgCOD/m<sup>3</sup>day in which were achieved a methane production daily of 3.11 ± 0.70 L/d (HRT= 4 days) and a specific methane of 0,51 ± 0.18 LCH<sub>4</sub>/gCOD<sub>remov.</sub>. The fatty acids volatile concentrations (644 ± 270 mg /L), total ammonia nitrogen (158.2 ± 43.5 mgTAN/L), free ammonia (7.8 ± 4.3 mgNH<sub>3</sub>/L) and pH (7.83 ± 0.30) remained at levels considered not inhibitory according to literature. Biogas showed an average content of 86% methane, but it was verified the presence of NH<sub>3</sub> (0.47%) and H<sub>2</sub>S (0.10%), therefore requiring a purification for use of methane on power generation. Thus, tilapia of Nile viscera proved to be an alternative source for extracting animal oil for biodiesel production and the waste from this oil extraction step was adequate to anaerobic treatment.

Keywords: Tilapia, viscera, pre-treatment, UASB, methane, biodiesel

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 01	Monitoramento do reator UASB.....	41
Tabela 02	Condições operacionais do cromatógrafo a gás para a análise do biogás.....	42
Tabela 03	Resumo das metodologias analíticas utilizadas para a caracterização do substrato, do óleo de tilápia do nilo e do biodiesel.....	46
Tabela 04	Resultados experimentais dos testes de diluição.....	52
Tabela 05	Caracterização físico-química do substrato afluyente ao reator antes da neutralização.....	54
Tabela 06	Parâmetros físico-químicos para diversos óleos de peixe.....	55
Tabela 07	Parâmetros de qualidade do biodiesel obtido a partir do óleo de tilápia.....	57
Tabela 08	Composição química do biodiesel.....	59
Tabela 09	Resumo dos resultados obtidos durante os 234 dias de monitoramento do reator UASB.....	60
Tabela 10	Percentual em metano no biogás oriundo da digestão anaeróbia de diversas fontes.....	76

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Produção brasileira de pescados dos últimos anos.....	20
Figura 02	Bacias Hidrográficas do Estado do Ceará.....	22
Figura 03	Diferentes etapas do processamento do atum para a fabricação de enlatado.....	26
Figura 04	Cadeia Produtiva do Pescado.....	28
Figura 05	Estrutura polimérica de uma meloidina.....	33
Figura 06	Modelo do reator UASB de bancada.....	40
Figura 07	Concepção do sistema de tratamento anaeróbio e purificação do biogás.....	40
Figura 08	Esquema experimental utilizado nos trabalhos.....	41
Figura 09	Programação experimental para o aumento de carga do reator UASB.....	44
Figura 10	Passo-a-passo das etapas da conversão do óleo de tilápia em biodiesel. (a) Início da reação de transesterificação (b) Após a reação de transesterificação (c) separação das fases (biodiesel+glicerina) após a reação (d) purificação do biodiesel com hexano (e) biodiesel produzido no processo.....	45
Figura 11	Esquema geral da metodologia empregada.....	47
Figura 12	Tanques-rede para a criação de tilápias no açude do Castanhão.....	48
Figura 13	Presença de urubus e porcos nas margens do açude do Castanhão..	49
Figura 14	Vegetação aquática (macrófitas) em alguns locais do açude do Castanhão.....	49
Figura 15	Central de processamento de tilápia da Associação dos Piscicultores do Açude do Castanhão, no município de Nova Jaguaribara (CE).....	49
Figura 16	Aquário típico de peixarias na cidade de Fortaleza.....	50
Figura 17	Fase de captura de peixe tilápia.....	50
Figura 18	(a) Vísceras <i>in natura</i> e (b) Vísceras trituradas.....	51
Figura 19	Testes de diluição. Em (a) aspecto do material imediatamente após o processo de diluição e em (b) aspecto do material após o período de reouso de 24hs. Em ambas as figuras a sequência de diluição foi 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5, partindo-se da esquerda para a direita.....	52
Figura 20	Perfil de concentração de ácidos orgânicos (AGV's) para as diluições.....	53
Figura 21	Substrato utilizado na alimentação do reator UASB.....	54
Figura 22	Monitoramento da carga orgânica aplicada ao reator UASB.....	61
Figura 23	Monitoramento dos ácidos graxos voláteis (AGVs) em (a) e alcalinidade total (AT) do sistema em (b).....	65
Figura 24	Eficiência do tratamento anaeróbio durante os 234 dias de operação.....	68
Figura 25	Lodo flotado, por acúmulo de gordura no reator UASB.....	69
Figura 26	Produções real e teórica de metano ao longo das etapas de monitoramento do reator UASB.....	75
Figura 27	Concentrações de amônia total no efluente do reator.....	77
Figura 28	Produção específica de metano (PEM) ao longo de todo o período de monitoramento do reator UASB.....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAV- Alcalinidade à Ácidos Graxos Voláteis

AB- Alcalinidade à Bicarbonato

ADECE- Agência de Desenvolvimento Econômico do Estado do Ceará

AGL- Ácidos Graxos Livres

AGV's- Ácidos Graxos Voláteis

ANP- Agência Nacional do Petróleo

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AT- Alcalinidade Total

COGERH- Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos do Estado do Ceará

COV- Carga Orgânica Volumétrica

DBO- Demanda Bioquímica de Oxigênio

DHA- ácido docosa-hexaenóico

DQO- Demanda Química de Oxigênio

EPA- Ácido Eicosapentaenóico

FAO- Food and Agriculture Organization of the United Nations (Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura)

IA- Índices de Acidez

II- Índices de Iodo

IP- Índices de Peróxido

IS- Índices de Saponificação

LDPP- Laboratório de Desenvolvimento de Produtos e Processos

MAPA- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil

MPA- Ministério da Pesca e Aquicultura

NAT- Nitrogênio Total Amoniacal

NTK- Nitrogênio Total Kjeldahl

PADETEC- Parque de Desenvolvimento Tecnológico

SDA- Secretaria de Desenvolvimento Agrário do Estado do Ceará

SEAP- Secretaria Especial da Aquicultura e da Pesca do Brasil

SPA- Secretaria da Pesca e Aquicultura do Estado do Ceará

SST- Sólidos Suspensos Totais

SSV- Sólidos Suspensos Voláteis

ST- Sólidos Totais

TDH- Tempo de Detenção Hidráulica

UASB- Upflow Anaerobic Sludge Blanked

USEPA- United States Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

## SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	vi
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	18
2.1. Objetivo Geral.....	18
2.2. Objetivos Específicos.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1. Produção Pesqueira do Brasil.....	19
3.2. Processamento do Pescado.....	23
3.3. Destino dos Resíduos do Processamento dos Pescados.....	28
3.4. Uso Potencial de Efluentes para a Produção de Energia.....	31
3.5. Pré-tratamento de efluentes para utilização em sistemas anaeróbios.....	32
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	38
4.1. Testes de pré-tratamento das vísceras (ETAPA I).....	38
4.2. Desenvolvimento de infraestrutura laboratorial (ETAPA II).....	39
4.3. Definição das metodologias de controle analítico do reator UASB (ETAPA III).....	41
4.4. Inoculação, partida e operação do Reator UASB (ETAPA IV).....	42
4.5. Caracterização do óleo de tilápia e testes para a produção de biodiesel (ETAPA V).....	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
5.1. Processamento do de Tilápia do Nilo ( <i>Oreochromis niloticus</i> ) nos açudes públicos do Estado do Ceará.....	48
5.2. Processamento nas Pequenas Peixarias de Fortaleza.....	50
5.3. Fase de Pré-tratamento das Vísceras de Tilápia.....	51
5.4. Refino e Caracterização do Óleo de Tilápia.....	55
5.5. Produção de Biodiesel a partir do óleo de tilápia.....	57
5.6. Fase do Tratamento Anaeróbio.....	60
5.6.1 Caracterização da Fase Aquosa.....	60
5.6.2 Monitoramento da Carga Orgânica.....	60
5.6.3 Monitoramento da Formação de Ácidos Graxos Voláteis do Sistema.....	63
5.6.4 Monitoramento das Concentrações de Amônia.....	69
5.6.5 Produção de Biogás.....	73
6. CONCLUSÕES.....	78
REFERÊNCIAS.....	80

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o Estado do Ceará, com o apoio do governo federal, tem aproveitado seus grandes reservatórios de águas para o desenvolvimento da aqüicultura. Com uma capacidade de armazenamento da ordem de 28 bilhões de m<sup>3</sup> de água, o Estado do Ceará se destaca como a região com a maior capacidade hídrica do nordeste brasileiro. Somente no açude do Castanhão, por exemplo, podem ser armazenados aproximadamente 6 bilhões de m<sup>3</sup> de água (ADECE, 2013).

Dessa enorme área para armazenamento de água, o governo federal, por meio do Ministério da Pesca e Aquicultura (MPA), e o Governo do Estado do Ceará, por meio da Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos do Estado do Ceará (COGERH), disponibilizaram 1% da área dos reservatórios para a prática da aquicultura (COGERH, 2010).

A ideia é promover não somente o aumento da produção de pescado, como também a inclusão social, a melhor distribuição de renda, o combate à pobreza, e a melhoria nutricional da população. Projeto elogiado pela Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), o Brasil disponibilizou um documento incentivando o desenvolvimento de projetos similares em outros países, como sugestão do próprio presidente da entidade, na 31ª Sessão do Comitê de Pesca da FAO, ocorrido em Roma, na Itália em Junho de 2014.

Atualmente, a cadeia produtiva do pescado não se estende somente até o produto final que pode ser um enlatado ou mesmo um filé congelado. A obtenção de subprodutos, como uma alternativa de valorização da cadeia, é cada vez mais recorrente. Assim, vísceras, carcaças, pele e gordura, que poderiam ser descartados pela fábrica, tornam-se matéria-prima para a produção de concentrados protéicos, farinha de peixe, óleo, ácidos poliinsaturados, colágeno, quitosana e até mesmo artefatos como bolsas e sapatos de pele de peixe (PALENZUELA-ROLLON, 1999).

Contrastando com essa realidade, a produção e o beneficiamento do pescado são realizados de forma artesanal, ao longo dos açudes públicos do Estado de Ceará, sem um gerenciamento dos resíduos gerados no processo.

Todas as etapas do processamento do pescado, que, geralmente, envolvem uma simples evisceração, descamação e lavagem da tilápia ocorrem na própria embarcação, utilizando-se da água do próprio açude para a lavagem do pescado. Isso significa dizer que resíduos de alto potencial poluidor são descarregados todos os dias nos açudes públicos do Estado do Ceará. Este fato constitui um importante problema ambiental no cenário da piscicultura cearense, ao agravar os problemas de eutrofização e de qualidade da água dos açudes cearenses.

Diversas experiências em todo o mundo têm sido bem sucedidas, no tocante ao tratamento dos resíduos da indústria da pesca. Processos físicos, químicos e biológicos, ou uma combinação destes, podem ser aplicados como forma de tratamento, cada um com objetivos específicos (CHOWDHURY, 2010)

Uma alternativa interessante que desponta nesse contexto é o aproveitamento desses resíduos do processamento do pescado para a geração de energias alternativas.

As vísceras de peixe constituem-se em uma excelente fonte de óleo, com um teor de 45% em peso (DIAS, 2009). Um processo de transesterificação pode ser aplicado ao óleo refinado no sentido de produzir biodiesel. Dessa maneira, disponibiliza-se mais um importante recurso para a produção de energia no meio rural, consonante com a idéia da disseminação da produção de biocombustíveis.

Por outro lado, a digestão anaeróbia dos resíduos do processamento do pescado reduz o teor de matéria orgânica, na forma de DBO total, deste efluente, ao mesmo tempo em que gera um gás combustível (metano). Este biocombustível, de fonte completamente renovável, produzido a partir da digestão anaeróbia, quebra o paradigma de produção de bioenergia a partir de fontes também renováveis, porém que competem por terras aráveis importantes para a produção de alimentos, como o caso do biodiesel de oleaginosas. Esta constitui uma oportunidade de geração elétrica descentralizada no meio rural, com uma conseqüente melhora na qualidade de vida da população local, que produziria sua própria energia, sem a necessidade do consumo de lenha.

Neste trabalho, foi proposta uma metodologia para a extração do óleo de vísceras de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) e sua conversão em biodiesel. As vísceras residuais, então, foram pré-tratadas, para a utilização posterior em reator UASB, para a obtenção de biogás, seguindo o princípio da produção de bioenergia a partir de efluentes, com o efluente líquido do processo podendo ser tratado e utilizado na agricultura, posteriormente, visto ser rico em nitrogênio e fósforo.

Este trabalho compõe parte de um projeto junto ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico (CNPq) intitulado *Produção de biodiesel de origem animal (vísceras de tilápia) e vegetal (microalgas dulcículas)*, desenvolvido pelo Laboratório de Desenvolvimento de Produtos e Processos (LDPP/PADETEC) da Universidade Federal do Ceará.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Viabilizar um destino final para os resíduos da indústria da pesca, com a produção de biodiesel e biogás a partir de vísceras de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*), como forma de minimizar os impactos ambientais do setor da piscicultura no Estado do Ceará.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Desenvolver uma metodologia de pré-tratamento das vísceras de peixe para a extração do óleo, adequando o resíduo ao tratamento anaeróbio em reator UASB;
- Produzir biodiesel a partir do óleo extraído das vísceras de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*);
- Avaliar o processo de digestão anaeróbia em reator UASB, tratando vísceras de tilápia pré-tratadas, por meio do monitoramento da carga orgânica aplicada ao reator UASB, do monitoramento da formação de ácidos graxos voláteis e amônia, bem suas influências na produção de biogás;
- Produzir biogás a partir das vísceras de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Produção Pesqueira do Brasil

Segundo a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), o peixe representa, em valores médios, 17% da ingestão de proteína animal da população mundial (FAO, 2013). Além disso, o peixe, que não é utilizado diretamente para alimentação humana é processado para produção de óleo e farinha de peixe, para a obtenção de ração animal, especialmente para espécies aquáticas carnívoras (tais como camarão, salmão, truta, enguias, badejo e sargo) ou mesmo para gado, porcos, galinhas, animais domésticos, entre outros.

A produção mundial de pescado (pesca extrativa e aquicultura) atingiu o patamar de aproximadamente 168 milhões de toneladas em 2010. Destes, o Brasil contribuiu com aproximadamente um milhão e duzentas mil toneladas (0,75% da produção mundial). Estes valores foram superados, no ano de 2011, em 13%, com uma produção total de pescado da ordem de 1,4 milhões de toneladas (MPA, 2011).

Nota-se um domínio na produção e comércio de pescado mundial por parte da China, que detém cerca de 40% da fatia mundial. Em segundo lugar, surge a Indonésia, com uma produção de cerca de 12 milhões de toneladas. O Brasil ocupa a 19ª posição com uma produção total de pescados da ordem de 1,4 milhões de toneladas (em 2011), mesmo com uma larga faixa costeira. Isso significa que o Brasil possui um alto potencial de produção de pescados ainda a ser explorado (MPA, 2011).

Nos últimos anos, todos os grandes produtores mundiais de pescado aumentaram sua produção, com destaque, novamente, para a China. As grandes exceções foram o Peru e o Japão, com reduções expressivas ao longo dos últimos anos. No caso do Peru, houve uma redução de cerca de 60% na produção, enquanto que no Japão, foi observado um recuo de 7% (MPA, 2011).

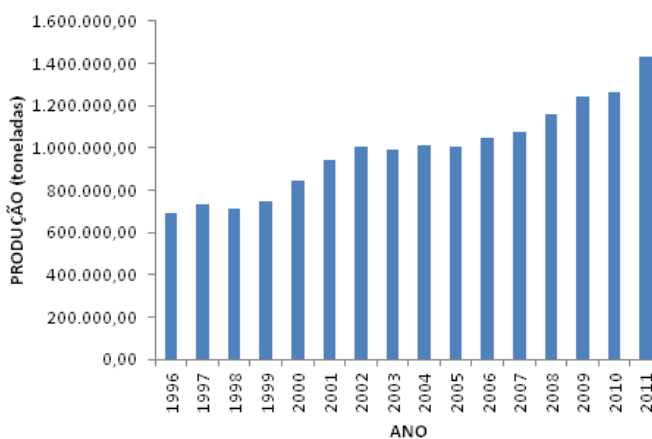
No Brasil, o governo federal tem fomentado a criação de diversos mecanismos para o desenvolvimento da pesca e aquicultura. As principais

ações, neste sentido, datam do ano de 2003, quando a Presidência da República, por meio da medida provisória nº 103, criou a Secretaria Especial da Aquicultura e da Pesca (SEAP), com a missão de fomentar e desenvolver políticas voltadas ao setor pesqueiro no conjunto de seus anseios. Como uma forma de centralizar todas as ações e competências em um único órgão governamental, a SEAP foi transformada em Ministério da Pesca e Aquicultura do Brasil, em junho de 2009, pela Lei Federal nº 11.958.

Uma das políticas mais importantes no setor pesqueiro brasileiro foi a criação do Plano Safra da Pesca, em 2012. Com o plano, mais de 4 bilhões de reais serão investidos em programas que facilitem o acesso ao crédito aos trabalhadores do setor, que aumentem a oferta de assistência técnica e a formação de cooperativas que ajudem a melhorar as condições de armazenagem e comercialização do pescado (PORTAL BRASIL, 2014).

Dessa forma, a produção de pescado vem crescendo, como resultado do investimento governamental nesse setor, nos últimos 18 anos, saindo de uma produção de um pouco mais de 700.000 toneladas para, aproximadamente, 2,5 milhões de toneladas, esperadas para 2014 (Figura 01) (MPA, 1996-2011).

Figura 01- Produção brasileira de pescados dos últimos anos.



Fonte: Compilado a partir dos dados do MPA (1996-2011)

Neste sentido, o setor pesqueiro desempenha um importante papel na economia brasileira, com um volume de recursos movimentados da ordem de 1,5 bilhões de dólares. Porém, apesar das dimensões continentais e da extensa área litorânea, a balança comercial brasileira, no setor da pesca, ainda

apresenta déficit da ordem de 1 bilhão de dólares. Por outro lado, segundo a FAO, o Brasil tem um potencial de produção de pescados da ordem de 20 milhões de toneladas (MPA, 2011).

Seguindo a tendência nacional de fomento ao desenvolvimento do setor pesqueiro, o Governo do Estado do Ceará criou a Secretaria da Pesca e Aquicultura (SPA) em janeiro de 2011. Dentre as atribuições dessa Secretaria, consta a execução de políticas e diretrizes para o desenvolvimento sustentável da pesca do Estado; promoção de estudos e pesquisas de novas tecnologias; promover o cadastro dos pescadores junto com o MPA e, finalmente, fiscalizar a pesca marinha, continental e costeira estaduais ou delegadas pela União. Antes desta Secretaria, o Estado contava apenas com uma coordenadoria da pesca vinculada à Secretaria de Desenvolvimento Agrário (SDA) (SDA, 2014).

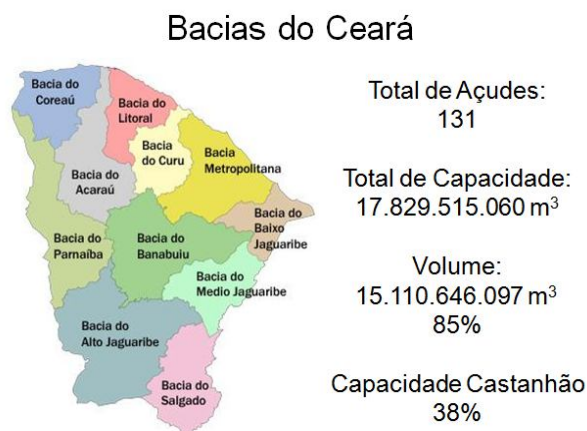
Neste contexto, o Estado do Ceará também aumentou sua produção de pescado, ocupando uma posição de destaque no ranking nordestino. O Ceará participa com cerca de 7% da produção brasileira de pescado e com, aproximadamente, 20% da produção nordestina, sendo a tilápia o peixe com maior produção (ADECE, 2013).

Atualmente, o Estado do Ceará é considerado o maior produtor de tilápia no Brasil, utilizando-se, principalmente, dos açudes públicos da região. O grande número de açudes no estado é considerado um fator positivo para o desenvolvimento da atividade pesqueira (CARIOCA et al., 2010). Aliás, a criação de açudes no semiárido brasileiro constitui uma das medidas de políticas públicas para a criação de uma sociedade robusta com baixa vulnerabilidade às secas (FIOREZE, 2012).

Deve-se ressaltar que, na região nordeste, o regime de chuvas é concentrado em apenas quatro meses do ano, com picos variando de zona para zona (na porção norte, entre os meses de março e abril; entre os meses de junho e julho na porção leste e, finalmente, entre os meses de novembro e dezembro na porção sul). Este regime hidrológico, com baixa incidência de chuvas, aliado ao alto índice de evaporação, às características de solos (solos rasos e de baixa capacidade de armazenamento de água em aquíferos) faz com que exista um balanço hídrico desfavorável na maior parte do ano para esta região do País (FIOREZE, 2012).

Atualmente, esses açudes contribuem não somente com a oferta de água, mas também com a ocupação e renda da população interiorana. Neste sentido, a piscicultura desempenha um papel econômico-social chave no Estado do Ceará. Sensível a estas questões, a COGERH disponibilizou uma parcela de 1% do espelho d'água dos açudes cearenses para a prática da pesca e aquicultura no Estado. Na Figura 02 estão apresentadas as bacias hidrográficas do Estado do Ceará, bem como sua capacidade de armazenamento nos açudes monitorados pela COGERH.

Figura 02- Bacias Hidrográficas do Estado do Ceará.



Fonte: COGERH (2010)

De acordo com a infraestrutura criada e o potencial de produção de pescado no interior do Estado do Ceará, a Agência de Desenvolvimento do Estado do Ceará (ADECE) está propondo um programa para atingir uma produção de 240.000 toneladas de peixe, por ano, até 2020 (ADECE 2013).

Entretanto, como qualquer atividade industrial, o processamento do pescado produz resíduos (sólidos e líquidos), sendo estes de alta concentração em termos de DBO, SST, óleos e graxas, nutrientes, etc., com impactos ambientais ainda não bem avaliados, quando são lançados em ambientes aquáticos (ISLAM, 2004). Dentre estes resíduos podem ser citadas as vísceras (aproximadamente 10% do peso do peixe fresco) e a água da lavagem do pescado.

Sem um sistema de evisceração e filetagem adequados, com destino final apropriado para os resíduos gerados, tais rejeitos são descartados no próprio açude, contribuindo, juntamente com a prática da pecuária regional

inapropriada, para a eutrofização do corpo hídrico, atração de aves, tais como urubus, geração de maus odores, mortandade de peixes etc., ao longo dos açudes cearenses.

Por outro lado, diversos sistemas de tratamento para os resíduos do processamento do pescado têm sido implementados em todo o mundo. Lagoa aerada, lodo ativado, reator biológico de leito rotatório, tratamento físico-químico e a compostagem estão entre os mais utilizados (CHOWDHURY, 2010). Entretanto, o tratamento deste tipo de efluente recebe um importante destaque, visto que as leis ambientais estão cada vez mais restritivas, e também devido ao alto potencial de produção de metano desse resíduo. Tal fato está, está consonante com a preocupação do meio acadêmico mundial em desenvolver cada vez mais tecnologias de geração de energias de fontes renováveis, bem como recuperar produtos de valor agregado, tornando, por fim, a tecnologia ecológica e economicamente viável.

Salienta-se que o setor da pesca engloba tanto a pesca extrativa (marinha ou continental) quanto a aquicultura (marinha ou continental).

### **3.2. Processamento do Pescado**

Existe uma grande diferença entre o processamento industrial, empregado em fábricas de enlatados de peixe e o processamento artesanal empregado nos açudes públicos do Nordeste brasileiro. Porém, os processos comuns são a evisceração e a lavagem do pescado.

Assim como qualquer atividade industrial, o setor do processamento do pescado gera efluentes, possuindo contaminantes orgânicos nas formas solúveis, coloidal ou particulada. Dependendo da operação unitária em particular, o grau de poluição pode ser pequeno (como os efluentes de lavagem), médio (como, por exemplo, os efluentes de filetagem) ou alto (como, por exemplo, os efluentes dos tanques de estocagem, com alta concentração em sangue).

As etapas de processamento industrial de peixes e invertebrados aquáticos, insumos e demanda de água variam de planta para planta, bem

como entre os tipos de peixes, ou invertebrados processados (PALENZUELA-ROLLON, 1999).

Primeiramente, o pescado obtido é acondicionado, ainda na embarcação, em câmara fria, gelo ou na própria água do mar (no caso de pesca marinha). Esta é uma etapa importante, pois, na avaliação sensorial do produto, pelo controle de qualidade da fábrica, este deverá apresentar-se com todo o frescor da matéria-prima convenientemente conservada, além de estar isento de toda e qualquer evidência de decomposição, manchas por hematomas, coloração distinta à normal para a espécie, incisões ou rupturas das superfícies externas, conforme determina a Portaria 185 do MAPA, de 1997.

Outras características organolépticas, que devem ser atendidas, segundo a referida portaria federal, estão relacionadas ao aspecto das escamas (que devem ser translúcidas, com brilho metálico; estar unidas entre si e fortemente aderidas à pele e não viscosas); à pele (que deve ser úmida, tensa e bem aderida); à mucosidade (muco aquoso e transparente, nas espécies que produzem); aos olhos (que devem ocupar a cavidade orbitária e ser brilhantes e salientes); ao opérculo (rígido, oferecendo resistência a sua abertura. A face interna deve ser nacarada e vasos sanguíneos cheios e fixos); brânquias (de cor rosa ao vermelho intenso, úmidas e brilhantes, ausência ou discreta presença de muco); abdome (tenso sem diferença externa com a linha ventral); músculos (fortemente aderidos e elasticidade marcante); odor, cor e sabor (característicos da espécie).

Certamente, o pescado que não atende a todos esses requisitos não é processado e, portanto, um resíduo sólido é gerado na instalação industrial.

A etapa seguinte, já em terra, é constituída pelo degelo e a lavagem do pescado. O ideal é realizar a lavagem imediata do pescado no sentido de reduzir a microbiota existente na superfície do mesmo e também a eliminação de glicoproteínas liberadas pelas glândulas do peixe. Neste ponto, um efluente é gerado. Descongelado e lavado, o pescado, então, é encaminhado para as esteiras de triagem onde é separado por espécie (OGAWA et al., 1999).

O processo de beneficiamento do pescado propriamente dito inicia-se por meio da evisceração do produto. A Portaria 185/97 do MAPA recomenda que, neste processo de evisceração, o peritônio deve estar muito bem aderido

às paredes, com vísceras bem diferenciadas, brilhantes e sem dano aparente. Realizado manual ou mecanicamente, as vísceras são separadas do pescado. Estas podem representar cerca de 15% do peso de um peixe e constituem um importante resíduo gerado na fábrica. Após eviscerado, o peixe então é lavado para retirar resíduos deixados pela evisceração, bem como o sangue do pescado. Nessa etapa, novamente tem-se um efluente líquido, de alta carga poluidora.

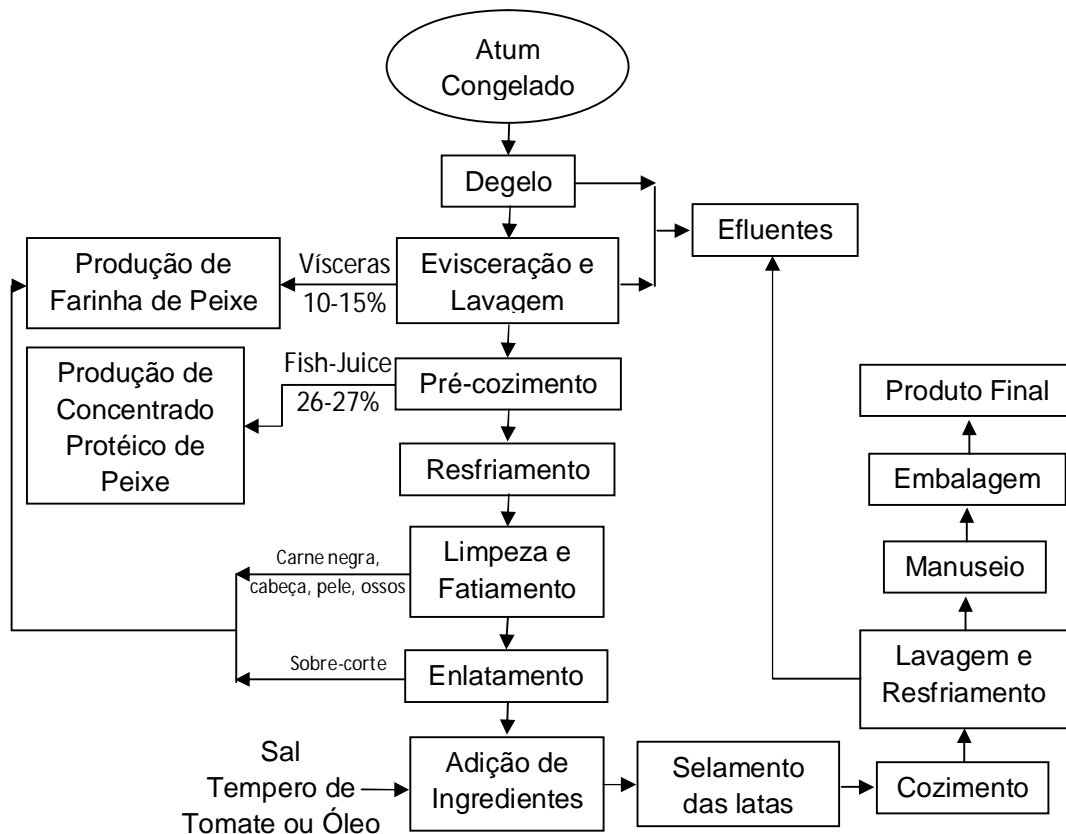
Para a manutenção da boa qualidade do pescado, um pré-cozimento é realizado. Os resíduos líquidos dessa etapa, conhecidos como *fish juice*, são altamente concentrados em proteínas e, geralmente, são matéria prima para a produção de concentrado protéico de pescado (OGAWA et al., 1999).

Após a etapa de pré-cozimento, uma fase muito importante no trato com o pescado é a sua limpeza, ou seja, é nesta etapa que ossos, cabeça, carne negra e pele são removidas do alimento. O peixe, então, é fatiado e enlatado. Os resíduos gerados nessa etapa possuem alto teor de sólidos e geralmente são encaminhados para a produção de farinha de peixe

No sentido de melhor preservar as características organolépticas e de segurança alimentar, um tempero especial é adicionado ao produto, antes do selamento das latas. Com as latas já lacradas, um cozimento final é realizado. As últimas etapas do processo de fabricação industrial de um pescado constituem-se na lavagem e no resfriamento das latas, a embalagem das mesmas e, finalmente, o produto estará pronto para o consumo.

A Figura 03 ilustra as etapas para o processamento de atum.

Figura 03- Diferentes etapas do processamento do atum para a fabricação de enlatado.



Fonte: Pallenzuela-Rollon (1999)

Durante a captura e o beneficiamento do pescado são produzidos diversos resíduos, tanto líquidos como sólidos. Dentre os resíduos sólidos, podem ser citados os peixes de tamanho inadequado ao consumo, carne escura, resíduos obtidos no processo de filetagem ou outros processos, como cabeça, a carcaça, fígado e vísceras. Por outro lado, os efluentes líquidos são gerados a partir das operações de armazenamento e de lavagem do alimento (e das embalagens) ao longo das diversas etapas do beneficiamento, as quais apresentam grande potencial de recuperação de subprodutos e de energia na cadeia produtiva da pesca (VIDAL, 2007). Esses resíduos podem ser aproveitados de diversas formas, como por exemplo: extração de colágeno, a partir das escamas e da pele; indústria farmacêutica e alimentícia (como a produção de polpa e empanados, concentrados protéicos, produtos semi-prontos, etc.); curtimento de pele para a indústria mobiliária; artesanato e

vestuário; farinha e silagem de peixe e a produção de ração animal (GONÇALVES, 2006).

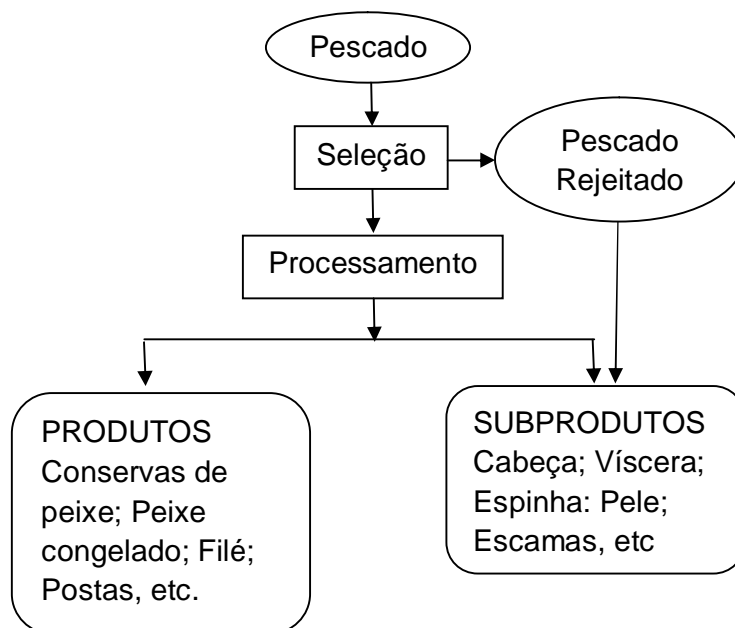
A produção de farinha e óleo de pescado vem caindo nos últimos anos. Fatores climáticos, como invernos rigorosos, o fenômeno El Niño, leis ambientais mais rigorosas, o aumento da demanda por ração animal, bem como o aumento do consumo humano (o óleo de pescado marinho é rico em ácidos graxos poli-insaturados) figuram entre os principais fatores que provocaram a alta dos preços do óleo e da farinha de peixe no mercado mundial (GLOBEFISH, 2013).

Por outro lado, nem todo óleo de peixe possui qualidade farmacêutica que viabilize a extração dos ácidos graxos poli-insaturados, devido à presença de diversas impurezas, dentre elas metais pesados (mercúrio) e dioxinas. Sendo uma fonte rica em ácidos graxos livres e de baixo custo, este pode ser matéria prima para a produção de biodiesel (FERNANDES et al., 2010).

Apesar da existência de alternativas tecnológicas para o beneficiamento dos resíduos sólidos gerados na indústria do pescado, milhares de toneladas de resíduos são descartadas pelas fábricas de pescado anualmente e, por falta de um destino adequado, estes resíduos são descartados no meio ambiente, gerando diversos problemas como poluição do solo, do lençol freático ou mesmo dos corpos hídricos superficiais onde são despejados (BORGHESI, 2004; LOPES et al., 2010).

Assim, a cadeia produtiva da pesca (Figura 04) pode englobar não somente o cultivo/captura e beneficiamento do pescado, como também o beneficiamento dos resíduos gerados por este setor produtivo (BATISTA, 2011).

Figura 04- Cadeia Produtiva do Pescado.



Fonte: Adaptado de Batista (2011)

### 3.3. Destino dos resíduos do processamento dos pescados

A escolha por tratar um efluente por métodos físico-químicos ou biológicos está intimamente ligada aos objetivos que se esperam alcançar com o tratamento. Deste modo, as características do efluente a ser tratado, a legislação ambiental local, os custos, tecnologia disponível, etc., são alguns dos parâmetros que auxiliam na tomada de decisões no âmbito do gerenciamento de resíduos de uma indústria.

No sistema de lodo ativado, as reações bioquímicas realizadas por microrganismos aeróbios são responsáveis pela remoção da matéria orgânica (na forma de DBO), com geração de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, bem como novas células para o sistema. Sendo que este sistema ainda pode ser modificado para se atingir remoções satisfatórias de nitrogênio e fósforo (SPERLING, 2005). Em seus trabalhos de revisão de literatura, Chowdhury et al. (2010) observaram que as taxas de remoção de matéria orgânica, em sistemas aeróbios, tratando efluentes da indústria do pescado, alcançaram níveis bastante elevados, da ordem de 85 a 95%,

Mesmo em concentrações elevadas de sal, característica comum aos efluentes da pesca marinha, o tratamento aeróbio se mostrou eficiente. Aloui et al. (2009) relataram a experiência de se tratar um efluente da pesca marinha com salinidade máxima de 6% (lembrando-se que a salinidade do mar é 3,5%). Os autores enfatizaram a necessidade de aclimação prévia do consórcio de microrganismos para que o sistema fosse eficiente. Eles conseguiram uma boa remoção de material orgânico, com uma COV= 855 mg DQO/Ld, a uma taxa de aeração de 1vvm (volume de ar / volume de reator/minuto).

Apesar de ser um sistema compacto, o que, certamente, gera uma economia de área requerida para a instalação da unidade de tratamento dos efluentes, a tecnologia de lodo ativado possui uma grande desvantagem que reside no fato de necessitar de um alto consumo de energia para a aeração do sistema, visto que os efluentes do processamento do pescado, em geral, são de concentração bastante elevada, tanto em termos de compostos orgânicos quanto inorgânicos.

Uma alternativa aos caros sistemas de lodo ativado é a compostagem, que consiste em diversas técnicas que favorecem a decomposição de material orgânico por microrganismos aeróbios heterotróficos, no intuito de se obter um composto estável rico em substâncias minerais. Schaub (1996) afirma que os resíduos do processamento do pescado são adequados ao processo de compostagem e citam dois métodos pelos quais os resíduos do pescado podem ser usados para a tal: pilhas estáticas passivamente aeradas, pilhas estáticas ativamente aeradas (leiras) ou em sistemas fechados (com sistemas de aeração e mistura automáticos).

Devido às características peculiares desse tipo de resíduo, a adição de um material auxiliar é necessária para adequá-lo ao processo de compostagem, porém, sendo um efluente sem muitas variações de composição, o custo deste pré-tratamento torna-se reduzido. Esses autores ainda citam alguns materiais orgânicos que podem ser adicionados ao efluente do pescado para torná-lo adequado ao processo de compostagem: palha, turfa (um material vegetal parcialmente decomposto, originário de regiões pantanosas ou montanhosas), serragem e pedaços de madeira.

As desvantagens desse sistema de tratamento residem no fator área, ou seja, a fábrica necessitaria de uma área extra para a instalação do sistema de compostagem. A própria localização da fábrica, que, geralmente, encontra-se em áreas costeiras, é um fator que dificulta o tratamento de compostagem, devido à salinidade do terreno. Além disso, um tratamento posterior deve ser dado ao lixiviado antes de ser descartado.

Por outro lado, diversas vantagens são encontradas com a utilização de processos anaeróbios para o tratamento de efluentes altamente concentrados em matéria orgânica. A produção de gás combustível (o metano), a baixa geração de lodo, o baixo consumo de energia (sem a necessidade de aeração) e baixo custo com a utilização de produtos químicos, tornam, assim, os processos anaeróbios uma alternativa interessante face às outras tecnologias de tratamento de esgotos (MATEU et al, 1992).

Com o advento dos reatores anaeróbios de alta taxa, em especial os modelos de fluxo ascendente, vem crescendo, em todo o mundo, a utilização dos processos anaeróbios para o tratamento de efluentes industriais, com a perspectiva da utilização do metano produzido para fins energéticos. Algumas experiências têm sido bem sucedidas com o tratamento anaeróbio de vários resíduos do processamento do pescado. Por exemplo, Prasertsan et al. (1994) realizaram o tratamento anaeróbio de efluentes em duas fábricas de processamento de atum do sul da Tailândia. Em seus experimentos de bancada, utilizando um filtro anaeróbio, eles demonstraram que é possível tratar os efluentes do processamento de atum por meio anaeróbio. Com um TDH de aproximadamente 11 dias, eles conseguiram uma eficiência de 78% de remoção de DQO a uma COV de 0,99 KgDQO/m<sup>3</sup>dia.

Utilizando reatores de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) para o tratamento de efluentes da indústria de processamento de sardinha e atum, Palenzuela-Rollon (1999) obtiveram resultados positivos, com um sistema eficiente de pré-tratamento para a hidrólise de sólidos suspensos, visto que a etapa de hidrólise é a etapa limitante na digestão anaeróbia desse tipo de efluente. Seus resultados mostraram a necessidade de uma etapa preliminar de remoção de gordura. Isso porque houve um considerável acúmulo de gordura no separador trifásico, bem como uma forte aderência de gordura aos sólidos suspensos (lodo), culminando na flotação do lodo

anaeróbio (cerca de 40% da DQO inicial). Trabalhando com um TDH de 10-12h e uma COV 6-10KgDQO/m<sup>3</sup>.dia, em temperatura ambiente (28-32°C), a eficiência no tratamento foi superior a 70%.

### **3.4. Uso Potencial de Efluentes para a Produção de Energia**

Sem dúvida, o aprimoramento de tecnologias que visam o desenvolvimento rural e a produção de energia renovável é um conceito trivial do desenvolvimento sustentável. Neste sentido, o pré-tratamento, para a obtenção de óleo de peixe, e a digestão anaeróbia dos efluentes do processamento do pescado desempenha um papel ambiental chave ao fornecerem matéria prima para a produção de biocombustíveis (biodiesel) e converterem resíduos orgânicos em bioenergia (CHERUBINI et al., 2009 MURPHY et al., 2010).

Segundo Kim et al., (2013), 1m<sup>3</sup> de biogás equivale a 21MJ de energia o que geraria 2,04 kWh de energia elétrica, se considerarmos uma eficiência de conversão de 35%. Ressalta-se que, segundo os trabalhos de Singh et al. (2010), a utilização de biodiesel de óleo animal e o biometano, oriundo de diversas fontes, podem gerar uma economia de 75 a 85% nas emissões de gases de efeito estufa. Portanto, a produção de energia a partir de efluentes da indústria de alimentos (indústria da pesca, em especial) possui um grande potencial para reduzir as emissões de gases de efeito estufa, sendo mais uma fonte alternativa de recurso energético, com a atual crise de energia mundial..

A recuperação de energia a partir de efluentes biodegradáveis levanta a possibilidade de produção de energia renovável sem, contudo, conflitar com a utilização de terras para a produção de alimentos, como os biocombustíveis de primeira geração (PATTERSON et al., 2011).

Assim, diversos tipos de resíduos têm servido de matéria-prima para processos anaeróbios, a citar: os resíduos da indústria de alimentos, resíduos agroflorestais, resíduos sólidos urbanos, bem como resíduos de estações de tratamento de efluentes, para o caso de países de clima frio e, mais recentemente, a digestão anaeróbia de microalgas tem sido objeto de estudo de diversos grupos de pesquisas em todo o mundo. Por outro lado, um grande

obstáculo na utilização de reatores anaeróbios de alta taxa, para tratamento desses resíduos, reside no fato de esses reatores operarem com um baixo teor de sólidos totais.

### **3.5. Pré-tratamento de Efluentes para Utilização em Sistemas Anaeróbios**

Uma etapa de pré-tratamento torna-se necessária, no sentido de diminuir o tamanho das partículas ou mesmo biodisponibilizar macromoléculas no sistema anaeróbio, bem como, diminuir efeitos nocivos causados por acumulação de compostos inibitórios. Tendo em vista que as etapas de hidrólise são consideradas limitantes, na maioria dos processos de digestão anaeróbia, um estágio preliminar de tratamento objetiva aumentar a cinética do tratamento anaeróbio (IZUMI et al., 2010),

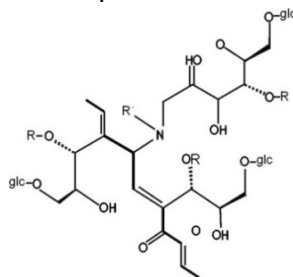
Diversos trabalhos vêm sendo realizados utilizando métodos físicos para a solubilização da matéria orgânica ou mesmo a redução do tamanho das partículas. Dentre esses tratamentos de caráter puramente físicos, podem ser citados a cocção (térmico), a moagem e o ultrassom. Sendo que diversas matérias-primas têm sido utilizadas nesses estudos.

Komemoto et al. (2009) em seus trabalhos com resíduos de alimentos no Japão, afirmam que o efeito da temperatura na solubilização anaeróbia e/ou acidogênese de resíduos de alimentos ainda não está clara, apesar de a temperatura ser um importante fator na atividade microbiana, e diversos trabalhos mencionarem a relação entre a temperatura e a atividade metanogênica. Trabalhando com uma mistura variada de resíduos de alimentos triturados (arroz, talharim, pão, folhas de chá, vegetais, frutas, carne, peixe, cascas de ovos etc.), aqueles autores estudaram o efeito da temperatura na solubilização do material orgânico, bem como o efeito na digestão anaeróbia. Também um passo preliminar de trituração e peneiramento foi realizado para promover a redução de tamanho dos resíduos e selecionar apenas as partículas menores que 2 mm de diâmetro. Variando-se a temperatura de 15 a 65 °C, os melhores resultados ocorreram em 35 e 45 °C, com uma

solubilização de 70 e 72,7%, respectivamente, com uma alta produção de biogás.

Em um trabalho similar, Liu et al. (2012a) utilizaram um pré-tratamento térmico (175 °C/60min.) para três tipos de resíduos de biomassa (resíduos de cozinha, resíduos de vegetais e frutas e resíduos de sistema de tratamento de efluentes com lodo ativado). Uma etapa de diminuição do tamanho das partículas também foi realizada, no sentido de facilitar a transferência de massa e energia no sistema de pré-tratamento. Assim sendo, um peneiramento posterior foi realizado para obtenção de partículas com diâmetro menor que 1mm. Os autores concluíram que o pré-tratamento térmico não apenas desintegrou material orgânico particulado, mas também destruiu flocos celulares, liberando, para o meio, matéria orgânica contida no interior celular. Por outro lado, os autores mencionaram que o tratamento térmico propiciou a formação de meloidinas, que são compostos poliméricos de difícil degradação biológica (Figura 05). Outra conclusão importante foi a de que nem sempre um aumento na solubilização de matéria orgânica significa um aumento na produção de biogás e, quando existe um aumento na produção de biogás esta nem sempre é proporcional ao grau de solubilização, obtido na fase de pré-tratamento térmico.

Figura 05- Estrutura polimérica de uma meloidina.



Fonte: Santal e Singh (2013).

Uma alternativa para o pré-tratamento de efluentes com alto teor de sólidos é a utilização de pré-tratamento mecânico, que inclui a moagem ou mesmo a trituração do material particulado. Esse tratamento objetiva a redução da área superficial do resíduo sólido, aumentando-se, assim, a cinética da digestão anaeróbia e a produção de biogás (IZUMI et al., 2010). Por outro lado,

os efeitos da redução do tamanho da partícula como um método de pré-tratamento, no processo de digestão anaeróbia, devem ser avaliados para se evitar sobrecargas orgânicas. IZUMI et al. (2010) realizaram estudos no sentido de avaliar os efeitos da redução dos tamanhos das partículas, bem como a solubilização na produção de biogás a partir de resíduos de alimentos. Eles observaram que a redução excessiva do tamanho médio das partículas causou a acumulação de AGVs e, conseqüentemente, um abaixamento no pH do meio, provocando um decréscimo na produção de metano. Portanto, deve haver um tamanho de partícula ideal para que não ocorram processos de inibição, decorrentes de uma maior disponibilidade de material orgânico no sistema anaeróbio.

A Hidrólise Térmica sob Alta Pressão é outra técnica física de pré-tratamento, usado antes da digestão anaeróbia, inclusive com instalações industriais em escala plena, há muitos anos. Segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA, 1999), esta técnica pode produzir biossólidos de alta qualidade. A técnica consiste em tratar o lodo aeróbio em altas pressões e temperaturas, para a solubilização das diversas frações de DQO. Dentre os métodos mais conhecidos estão CAMBI™ e EXELYS™. O primeiro, operando em batelada, submete o lodo ao aquecimento de 80 °C, inicialmente, e depois realiza a hidrólise térmica a 165 °C, a 7 bar de pressão. O hidrolisado assim formado é transferido para os tanques de *flash*. Já o segundo método, é realizado em condições operacionais de temperatura e pressão semelhantes ao CAMBI™, porém em regime constante em um reator tipo *plug flow* (BURGER e PARKER, 2013).

Um método físico, objeto de estudos mais recentes, relaciona os efeitos da cavitação promovida por meio de ultrassom em meio aquoso. Durante a cavitação, formam-se micro-bolhas em vários pontos do meio fluido submetido a uma repentina diferença de pressão negativa. Ao atingirem regiões do fluido com pressões mais altas, essas bolhas implodem (pela diferença de pressão positiva), liberando uma violenta onda de choque, que se propaga através do meio. Um fenômeno assim pode ser formado a partir da aplicação de ultrassom em meio aquoso, que varia repentina e negativamente a pressão, nas imediações do local de sua aplicação, para abaixo da pressão de vapor do líquido, formando as bolhas de cavitação (TIEHM et al, 1997).

Neste sentido, diversos trabalhos vêm sendo realizados, no intuito de aprimorar o conhecimento e a experiência técnica nesta área.

Elbeshbishy e Nakhla (2011) realizaram um trabalho experimental, em nível de bancada, com o objetivo de avaliar o efeito do pré-tratamento com ultrassom na solubilização da matéria orgânica, na produção de biogás e na biodegradabilidade de resíduos alimentares, com reatores de um e dois estágios. Os resíduos de alimentos foram submetidos a uma energia de 5000 kJ/kgSST, usando um equipamento emissor de ultrassom, por 24 minutos, com posterior resfriamento, para não alterar a temperatura de operação dos reatores anaeróbios. Segundo aqueles autores, o pré-tratamento ultrassônico solubilizou substâncias poliméricas extracelulares, o que refletiu em um aumento de 9% na DQO solúvel, 29% na solubilização de DQO de ácidos graxos voláteis, 20% de aumento na proteína solúvel e 17% de aumento na solubilização de carboidrato. Esse aumento na solubilização de compostos orgânicos em incremento na produção de biogás. de 27%, nos reatores com estágio único e um incremento de 13% nos reatores de dois estágios.

Geralmente, os efeitos combinados de pré-tratamento, ou seja, dois mecanismos físicos, um físico e um químico ou mesmo um químico e um biológico fornecem resultados melhores do que o efeito desses tratamentos isolados. Um trabalho interessante, realizado por LE et al. (2013), combina efeitos físicos provocados por temperatura e pressão externa, bem como os efeitos químicos provocados pela mudança do pH do meio, no processo de ultrassonificação, utilizando lodo de estação de tratamento aeróbio.

Método químico também tem sido muito utilizado para o aumento da biodegradabilidade de resíduos com compostos complexos. O método se baseia em hidrolisar o resíduo pela adição de um agente químico como NaOH, KOH,  $\text{Ca(OH)}_2$  ou  $\text{Mg(OH)}_2$ . A intenção é aumentar a concentração de DQO solúvel, bem como a área superficial da matéria orgânica presente no resíduo, tornando-o mais susceptível ao ataque enzimático dos microrganismos, otimizando, assim, o processo de digestão anaeróbia (TORRES e LLORÉNS, 2008).

Em seus trabalhos, TORRES e LLORÉNS (2008) relatam um aumento na solubilidade da DQO de 11,5% e uma produção de metano 172% superior àquela encontrada na digestão anaeróbia dos resíduos brutos, ao

submeter a fração orgânica de resíduos sólidos urbanos em temperatura ambiente, por 6h, ao tratamento hidrolítico com 3,2 g/L Ca(OH)<sub>2</sub>.

Outra técnica química de pré-tratamento de resíduos gordurosos é submeter esses resíduos a uma reação de saponificação. A digestão anaeróbia de resíduos com alto teor de matéria gordurosa torna-se inconveniente devido à sua insolubilidade (menor densidade que a água), bem como sua lenta biodegradabilidade. Portanto, a conversão de lipídios em sabões poderia superar os problemas de transferência de massa, aumentando o contato microrganismo-substrato, refletindo em maior biodegradabilidade do resíduo (MASSE et al., 2003).

A saponificação é uma reação de hidrólise entre um ácido orgânico e um álcali, resultando na produção de um sal de ácido orgânico e a liberação de glicerol. Utilizando estes princípios, Battimelli et al. (2010), trabalhando com efluentes de matadouros, submeteram resíduos gordurosos de aeroflotadores e gordura de carnes ao processo de saponificação, ao que eles denominaram de processo termoquímico. Trabalhando com três temperaturas diferentes (60, 120 e 150 °C), observaram que a composição dos ácidos graxos de cadeia longa não foi alterada durante as reações de saponificação, nas três temperaturas estudadas, e que a reação de saponificação aumentou a biodisponibilidade das moléculas de ácidos orgânicos.

Por fim, outra alternativa aos métodos físicos ou químicos, é o pré-tratamento de resíduos complexos por via biológica, ou seja, por meio de enzimas. Alexandre et al. (2011) utilizaram um processo enzimático em que um consórcio de hidrolases produzidas pelo fungo *Penicillium simplicissimum*, foi avaliado como uma etapa no pré-tratamento de efluentes da indústria do pescado com alto teor de gordura, antes da digestão anaeróbia em um reator UASB. A técnica consistiu em tratar um efluente com uma concentração de 1500 mg/L de óleos e graxas com uma concentração 0,5% da enzima, em um pequeno reator a 30°C, 150 rpm, por 8h. A produção de metano não foi possível ser medida, porém, altas remoções de DQO (remoções maiores que 85%) foram atingidas e o reator não apresentou problemas operacionais, como acumulação de gordura no leito de lodo e formação de intensa espuma nos defletores, como aconteceu no reator controle (um reator idêntico, porém alimentado com o efluente não hidrolisado).

Após a etapa de pré-tratamento, onde diversas experiências têm sido mostradas, tanto em escala laboratorial quanto em escala comercial, o efluente pode ser tratado em um sistema biológico, ou mesmo físico-químico. Dentre esses métodos de tratamento dos resíduos, grande destaque tem sido dado aos tratamentos biológicos, notadamente ao tratamento anaeróbio, devido ao seu potencial de produção de biogás.

No âmbito brasileiro, se todos os negócios ligados à produção de biogás prosperassem, o Brasil teria uma produção de energia anual equivalente a um terço da energia gerada anualmente pela Itaipu Binacional, ou seja, uma produção da ordem de 37 milhões MW/ano (BLEY Jr., 2014).

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

Por questões de otimização de tempo, a metodologia de trabalho foi dividida em 5 etapas:

### 4.1. Testes de pré-tratamento das vísceras (ETAPA I)

Neste trabalho, foram realizadas duas etapas físicas e uma química como pré-tratamento antes da digestão anaeróbia do efluente em reator de bancada tipo UASB. As etapas físicas objetivaram a diminuição da granulometria das vísceras de tilápia e a remoção da fração lipídica do efluente, por simples decantação. Já a etapa química objetivou o ajuste do pH do efluente, adequando-o para o tratamento anaeróbio.

As vísceras de tilápia foram obtidas, sem a bile, a partir de duas peixarias localizadas em Fortaleza. Esse material permaneceu congelado em freezer, desde o momento da coleta até o uso nos testes.

Após o descongelamento, as vísceras foram submetidas a dois tratamentos físicos. O primeiro deles foi a trituração (Triturador Modelo MA345/H-Marconi), por dois minutos, a 1400 rpm, no sentido de liquefazer o material sólido e proporcionar a separação do óleo de peixe, bem como permitir a redução dos sólidos totais e a utilização dos resíduos dessa etapa na digestão anaeróbia em reator UASB, posteriormente.

Já o segundo tratamento físico consistiu na decantação das vísceras trituradas e diluídas, em frascos do tipo Mariotte de 10L com oliva, em borossilicato. Neste sentido, foram realizados alguns testes de diluição das vísceras trituradas, com água de torneira. Diluições nas proporções 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5 foram testadas. Os objetivos desta etapa foram a boa separação do óleo de tilápia e a eficiente separação da gordura. As vísceras, então, foram diluídas e deixadas em repouso por 24 horas. Para estes testes foram utilizados cilindros graduados (provetas) de vidro, para posterior quantificação através da leitura direta do volume indicado no cilindro graduado.

Para a rotina diária as fases formadas no sistema (as fases aquosa e oleosa) foram separadas, a partir do fundo do frasco Mariotte, e caracterizadas quanto aos principais parâmetros físico-químicos.

A fase aquosa, aqui denominada SUBSTRATO foi caracterizada quanto aos parâmetros físicos e químicos, no intuito de se determinar a necessidade de suplementação do meio. Já o óleo de tilápia foi refinado (conforme a metodologia da Companhia CONCENTRAL) e caracterizado quanto ao índice de acidez, índice de saponificação, índice de iodo e índice de peróxido (conforme os procedimentos padrões da AOCS).

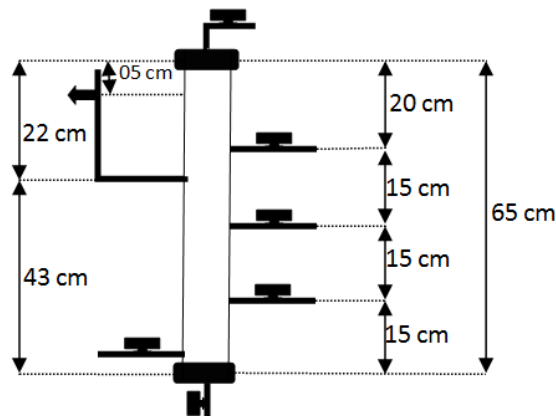
O último processo da fase de pré-tratamento, foi a neutralização. No início, com NaOH (grau padrão analítico- Dinâmica) e depois NaHCO<sub>3</sub> comercial (Marca Raudi 99% de pureza no mínimo), no sentido de adequar o pH do resíduo ao tratamento anaeróbio.

#### **4.2. Desenvolvimento de infraestrutura laboratorial (ETAPA II)**

Uma infraestrutura laboratorial foi montada no sentido de viabilizar o desenvolvimento dos trabalhos experimentais. Assim, partiu-se para a concepção de um reator anaeróbio de alta taxa (o *upflow anaerobic sludge blanked reactor*- UASB). Concebido o modelo de reator, partiu-se, então, para o *design* do mesmo. Diversos desenhos têm sido propostos como modelo de reator UASB de bancada, porém foi escolhido o modelo projetado pelo grupo de pesquisas em Tecnologia Ambiental do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) da Universidade Federal do Ceará (UFC). Razões como menores problemas de pressurização e boa estanqueidade gasosa foram determinantes para a escolha.

A Figura 06 ilustra as dimensões do modelo UASB adotado. O reator, fabricado em PVC, possui 0,65m de altura e 0,10m de diâmetro, conferindo-lhe um volume total de 4,6L (e volume útil de 3,8L). Foram adaptadas: uma saída superior para coleta de biogás; uma saída para coleta de efluente; e amostradores, localizados em pontos estratégicos ao longo do corpo do reator. O detalhe é que, o reator UASB construído é uma modificação dos modelos tradicionais, por não possuir um separador trifásico comum a reatores anaeróbios, mas que garante uma baixa perda de sólidos no efluente. A alimentação do reator é realizada pela parte inferior, para a promoção do fluxo ascendente, a partir do ponto mais baixo do sistema, evitando-se, assim, zona morta de lodo.

Figura 06: Modelo do reator UASB de bancada.

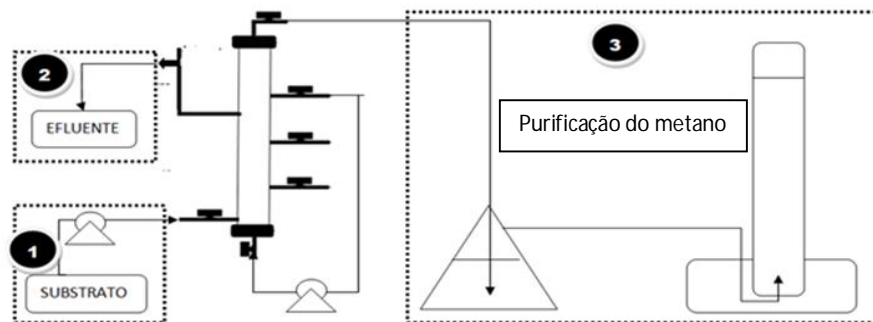


Fonte: Autor (2014).

Também, foram inseridas duas bombas dosadoras (marca Injetronic, modelo V-20) ao sistema, uma para alimentação e a outra para promover a recirculação interna do sistema. Por razões de disponibilidade, tempo e de questões burocráticas para compra de equipamentos importados, a partir de recursos de projetos de pesquisa, bombas dosadoras foram adotadas em todo o período do trabalho. Certamente, pela precisão nas medidas de volume de líquido bombeado, o uso de bombas peristálticas seria o recomendável para este tipo de trabalho.

Após construído o reator UASB, também foi concebido um sistema de medição de metano. Esse sistema consistiu de uma tubulação de silicone conectada a um kitassato com NaOH 6N (ZAMALLOA, 2012) que, por sua vez, estava conectada a uma proveta invertida. A Figura 07 mostra o arranjo experimental mencionado. Na Figura 08 mostra-se o esquema experimental utilizado na pesquisa.

Figura 07- Concepção do sistema de tratamento anaeróbico e purificação do biogás.



Fonte: Autor (2014).

Figura 08- Esquema experimental utilizado nos trabalhos.



Fonte: Autor (2014).

#### 4.3. Definição das metodologias de controle analítico do reator UASB (ETAPA III)

Um programa de monitoramento foi estabelecido conforme Chernicaro (2007). Esse programa procurou aliar parâmetros de eficiência e estabilidade do reator anaeróbio. A Tabela 01 resume a rotina de monitoramento adotada.

Tabela 01- Monitoramento do reator UASB.

Parâmetro	Unidade	Pontos e frequência de monitoramento		
		Afluyente	Reator	Efluente
Produção de biogás	l/dia		diária	
Composição do biogás	% CH <sub>4</sub>		semanal	
pH	-	3x/semana		3x/semana
AT, AB e AAV*	mg/L	3x/semana		3x/semana
Ácidos Graxos Voláteis	mgHAc/L	3x/semana		3x/semana
ST e SSV	mg/l			2x/semana
NH <sub>3</sub>	mg/L			3x/semana
DQO	mg/l	3x/semana		3x/semana
COV	mg/L	3x/semana		

\*AT= Alcalinidade Total; AB= Alcalinidade à Bicarbonato e AAV= Alcalinidade à Ácidos Graxos Voláteis

Fonte: Autor (2014).

Todas as análises físico-químicas, exceto aquelas para AT, AB e AAV foram realizadas conforme as metodologias do *Standard Methods for*

*Examination of Water and Wastewater* (2005). Por outro lado, o método de Kapp (1984) citado por FORESTI et al. (2007) foi adotado para as análises químicas de alcalinidade. A tabela 03 resume os procedimentos e respectivas metodologias utilizadas.

Análise cromatográfica (cromatógrafo gasoso GC 17A, marca Shimadzu, com detector de condutividade térmica), foi utilizada para as análises do biogás, bem como do metano purificado com soda cáustica. A Tabela 02 resume as condições operacionais do cromatógrafo utilizado nos testes. Já para a análise de H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub>, foi utilizado um analisador de gases da DRAGER modelo Multi-PID 2.

TABELA 02 - Condições operacionais do cromatógrafo a gás para a análise do biogás.

<b>Parâmetro</b>	<b>Condição</b>
<b>Gás de arraste</b>	He
<b>Temperatura do injetor</b>	40°C
<b>Temperatura do forno*</b>	50°C
<b>Temperatura do detector</b>	200°C
<b>Tempo de corrida</b>	5 min
<b>Fluxo na coluna</b>	0,7 mL/min
<b>Modo de injeção</b>	splitless
<b>Volume de injeção</b>	1 mL

\*Programação de temperatura isotérmica  
Fonte: Autor (2014).

#### 4.4. Inoculação, partida e operação do Reator UASB (ETAPA IV)

O lodo anaeróbio utilizado nos trabalhos foi coletado a partir de reator modelo UASB de cervejaria, localizada na região Metropolitana de Fortaleza, com concentração 50 gSSV/L e atividade metanogênica de 0,5 gDQO<sub>CH4</sub>/gSSVd de característica granular. Com essas informações, deram-se início aos trabalhos de inoculação e partida do reator UASB de bancada. Para essa etapa de trabalho seguiram-se as recomendações de Chernicharo (2007).

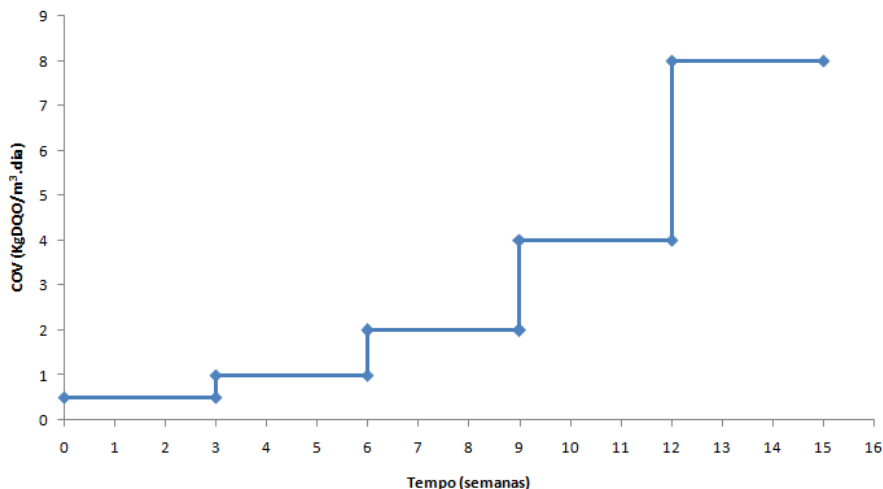
Resumidamente:

- a. Com o reator vazio, o lodo foi transferido pela parte superior, com a necessidade de água para facilitar essa transferência. O volume útil

- do reator foi preenchido completamente com o inóculo; a concentração do lodo no reator foi de 0,25gSSV/L.
- b. O lodo, então, permaneceu em repouso por cerca de 24 h.
  - c. Após esse período, uma alimentação com um volume de cerca de 20% do volume do reator foi realizada. Chernicharo (2007) recomenda alimentação com um volume de esgoto de cerca de 50% do volume útil do reator. Porém, optou-se por uma alimentação com um volume bem menor ao recomendado, para evitar uma perda excessiva de sólidos do sistema, já que o reator havia sido preenchido completamente com o lodo de inóculo. Após essa primeira alimentação, o reator permaneceu em repouso por mais 24 h. Amostras foram coletadas e analisadas, quanto aos parâmetros acima descritos, na rotina de monitoramento;
  - d. Após duas semanas, procedeu-se à alimentação contínua do reator.

A operação, de forma contínua, do reator UASB foi realizada adotando-se um aumento gradual da carga orgânica volumétrica (COV) (DIAMANTIS e AIVASIDIS, 2010), à medida que se alcançava estabilidade estatística na eficiência na remoção de DQO (coeficiente de variação < 10%). A ideia inicial seria alternar choques de carga hidráulica com choques de carga orgânica para redução do tempo de detenção hidráulica (TDH) do reator e, conseqüentemente, aumento da COV, conforme Diamantis e Aivasidis (2010) procedera em seus trabalhos. Porém, os resultados da DQO, para o SUBSTRATO BRUTO, mostraram uma amplitude de valores muito grande, variando de 4 a 36 g/L, com predominância maior de valores de DQO na faixa entre 8 e 12 g/L. Assim, adotou-se uma DQO padrão, para os trabalhos, de 10 g/L. Por outro lado, aplicar choques de carga orgânica no sistema significa uma maior utilização de matéria-prima (vísceras), que foi um grande obstáculo, durante todo o trabalho. Assim, para o aumento gradual da COV, optou-se pelo choque de carga hidráulico. A Figura 09 resume a metodologia aplicada ao aumento da COV do sistema.

Figura 09- Programação experimental para o aumento de carga do reator UASB.



Fonte: Autor (2014).

#### 4.5. Caracterização do óleo de tilápia e testes para a produção de biodiesel (ETAPA V)

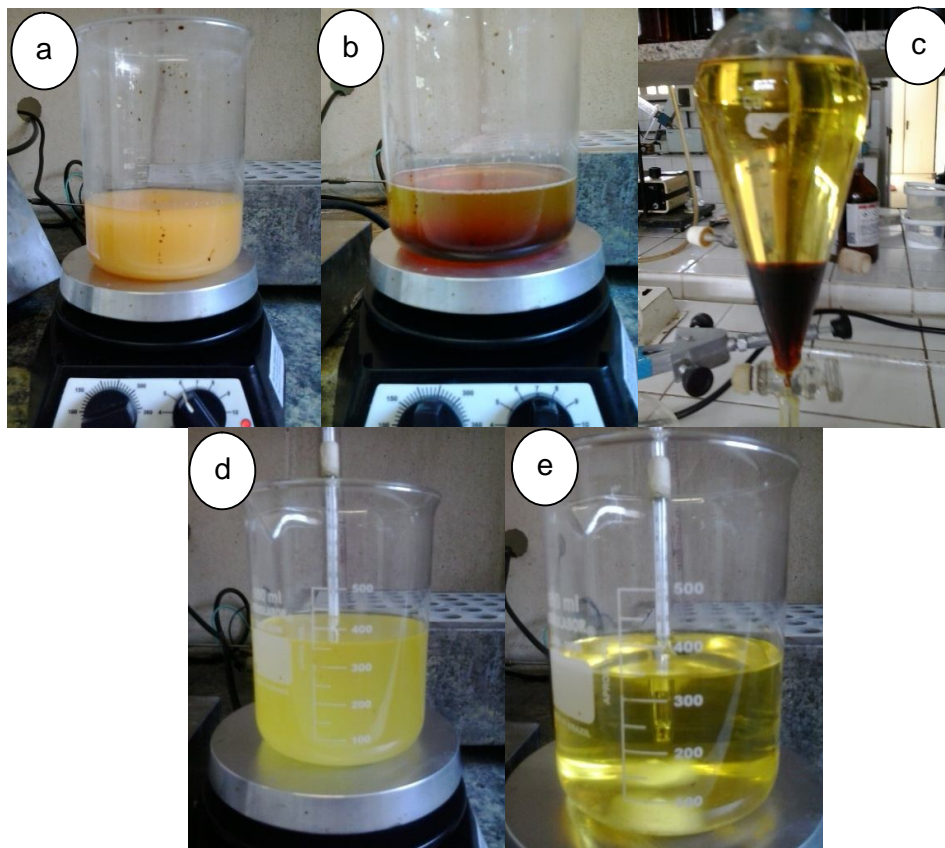
O óleo de tilápia extraído das vísceras de peixe foi refinado, seguindo-se os procedimentos constantes na AOCS e caracterizado quanto aos parâmetros físico-químicos, a saber: índice de acidez, índice de peróxido, o índice de saponificação e índice de iodo (conforme os procedimentos padrões da AOCS).

A reação de transesterificação consiste na conversão de triglicerídeos a ésteres de ácidos graxos, pela reação com um álcool, obtendo-se como subprodutos a glicerina.

Dessa forma, para a produção de biodiesel utilizou-se óleo de tilápia e metanol na proporção de 5:2, com KOH a 1% como catalisador, sob agitação, a uma temperatura de 60°C por 30 min. Os produtos da transesterificação (biodiesel e glicerina) foram deixados em repouso por 24h, em funil de decantação, para posterior separação, de acordo com Melo et al. (2010), que produziram biodiesel pela rota metílica, a partir do óleo de vísceras de tilápia.

A Figura 10 de (a) a (e), ilustra os procedimentos passo a passo utilizados para a produção de biodiesel.

Figura 10- Passo-a-passo das etapas da conversão do óleo de tilápia em biodiesel. (a) Início da reação de transesterificação (b) Após a reação de transesterificação (c) separação das fases (biodiesel+glicerina) após a reação (d) purificação do biodiesel com hexano (e) biodiesel produzido no processo.



Fonte: Autor (2014)

Análises físicas e químicas, em triplicata, foram realizadas no sentido de determinar a qualidade e a composição do óleo transesterificado. Assim, análises como índice de acidez, viscosidade cinemática, massa específica e ponto de fulgor foram realizadas e seus valores comparados com a Resolução nº 14/2012 da Agência Nacional do Petróleo (ANP), que determina as faixas limites às quais o biodiesel devem se enquadrar. Por fim, uma análise cromatográfica do óleo transesterificado também foi realizada, no sentido de determinar-se a sua composição em termos de ésteres metílicos. Todas as análises físico-químicas e cromatográficas do biodiesel foram realizadas no Laboratório de Referência em Biocombustíveis do Núcleo de

Tecnologia do Estado do Ceará (NUTEC). A tabela 03 resume os procedimentos e respectivas metodologias utilizadas.

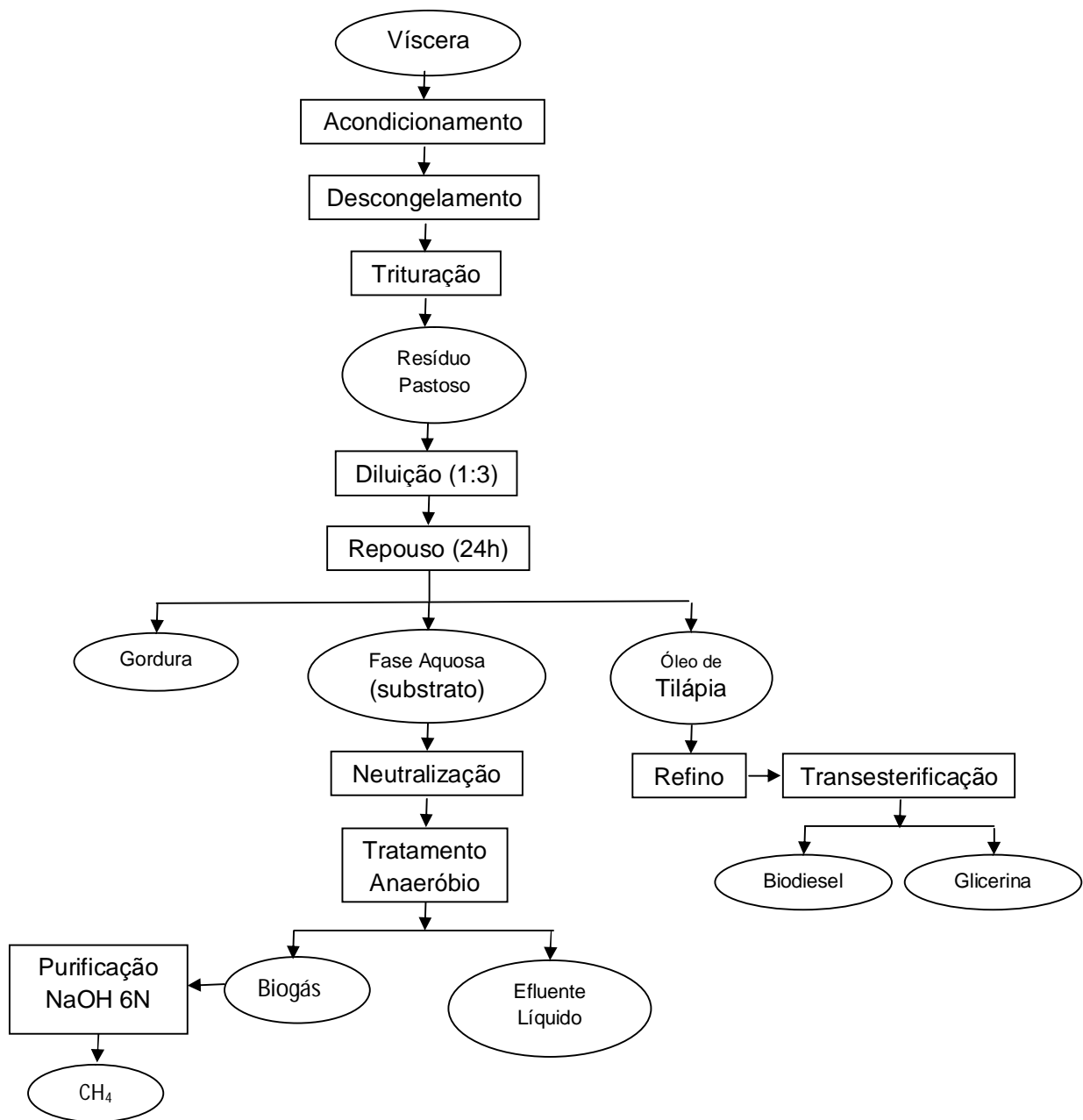
Tabela 03- Resumo das metodologias analíticas utilizadas para a caracterização do substrato, do óleo de tilápia do nilo e do biodiesel.

<b>Amostras</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>Unidades</b>	<b>Metodologia</b>
<b>Substrato</b>	DQO	mgO <sub>2</sub> /L	APHA (2005)
	ST, SSV	mg/L	
	NTK	mg/L	
	NAT	mg/L	
	PT	mg/L	
	pH	-	
	NH <sub>3</sub>	mg/L	
	Alcalinidade	mgCaCO <sub>3</sub> /L	Método de Kapp (1984)
	Ácidos Graxos Voláteis	mgHAc/L	
<b>Óleo de tilápia Refinado</b>	IA	mgKOH/g	AOCS
	IP	mEqO <sub>2</sub> /kg	
	IS	mgKOH/g	
	II	g <sub>2</sub> /100g	
	AGL	%	
<b>Biodiesel</b>	IA	mgKOH/g	ASTM
	Viscosidade cinemática	mm <sup>2</sup> /s	
	Massa específica	g/cm <sup>3</sup>	
	Ponto de fulgor	°C	

Fonte: Autor (2014)

A Figura 11 apresenta um esquema geral da metodologia aplicada neste trabalho, com as etapas de pré-tratamento, extração de óleo e tratamento anaeróbio.

Figura 11- Esquema geral da metodologia empregada.



Fonte: Autor (2014).

As análises estatísticas foram realizadas por meio do software MiniTab versão 17.1.0 fabricado pela Minitab.Inc.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Processamento do de Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) nos açudes públicos do Estado do Ceará

A realidade ao longo da grande maioria dos açudes públicos do Estado do Ceará é muito diferente daquela encontrada em um ambiente industrial. Praticamente, todas as etapas do beneficiamento do pescado são realizadas dentro da própria embarcação e os resíduos gerados da evisceração e lavagem são descartados no próprio corpo hídrico (açude). Soma-se a isso, o aparecimento de grande quantidade de peixes mortos oriundos da criação extensiva de peixe tilápia em tanques-rede (Figura 12), o que contribui, certamente, para o desencadeamento de um processo de eutrofização do sistema aquático (Figura 14). A presença de material putrescível nas margens dos açudes é um atrativo para aves como urubus (Figura 13).

Um projeto da Associação dos Piscicultores do Açude do Castanhão visa a construção de uma central de processamento de pescado (Figura 15), para a garantia de obtenção de uma melhor qualidade do pescado para o consumidor. Alguns dos resíduos gerados naquela região são transformados em produtos de valor comercial, como bolsas e sapatos, feitos a partir do couro da tilápia, enquanto que as vísceras são matéria prima para a obtenção do óleo de peixe, pelo processo de silagem.

Figura 12- Tanques-rede para a criação de tilápias no açude do Castanhão.



Fonte: Autor (2014).

Figura 13- Presença de urubus e porcos nas margens do açude do Castanhão.



Fonte: Autor (2014).

Figura 14- Vegetação aquática (macrófitas) em alguns locais do açude do Castanhão.



Fonte: Autor (2014).

Figura 15- Central de processamento de tilápia da Associação dos Piscicultores do Açude do Castanhão, no município de Nova Jaguaribara (CE).



Fonte: Autor (2014)

## 5.2. Processamento nas pequenas peixarias de Fortaleza

Em muitas peixarias da cidade de Fortaleza, opta-se pelo cultivo de peixes (preferencialmente, tilápias) em pequenos aquários (Figura 16). Assim, dentro do próprio estabelecimento, o dono da peixaria cultiva, captura (Figura 17), eviscera, descama e lava o peixe e, portanto, um produto fresco é oferecido aos clientes. Quanto ao material visceral, as escamas e barbatanas residuais do processo de tratamento do peixe, estes são descartados no lixo comum, por falta de um destino nobre para tais resíduos. Os efluentes da lavagem e dos tanques-rede, por sua vez, são descartados, ou no esgoto da companhia de saneamento ou mesmo no sistema individual de tratamento (normalmente a fossa séptica) estabelecimento.

Figura 16- Aquário típico de peixarias na cidade de Fortaleza.



Fonte: Autor (2014).

Figura 17- Fase de captura de peixe tilápia.

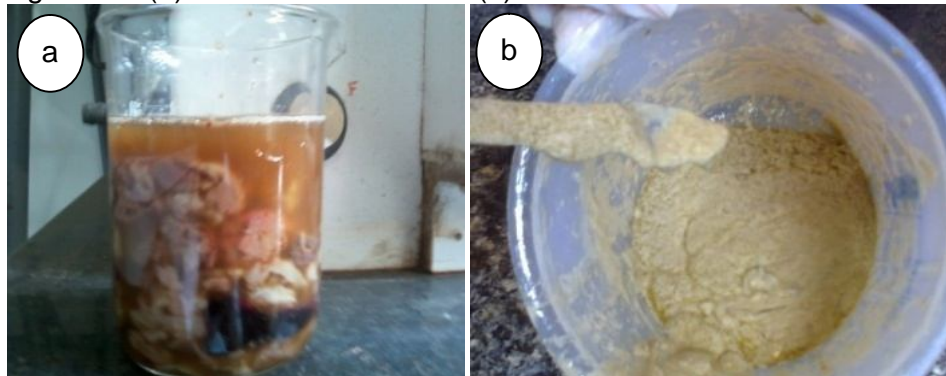


Fonte: Autor (2014).

### 5.3. Fase de pré-tratamento das vísceras de tilápia

Conforme mencionado, a fase de pré-tratamento iniciou-se com uma etapa de trituração para redução de tamanho das partículas. O que se obteve a partir dessa etapa foi um material de consistência pastosa. As Figuras 18 (a) e (b) ilustram as vísceras *in natura* (a) e o aspecto do material pastoso (b) após a etapa de trituração.

Figura 18- (a) Vísceras *in natura* e (b) Vísceras trituradas.



Fonte: Autor (2014).

Visto que a digestão anaeróbia de lipídios é um processo bioquimicamente complicado, devido à concentração elevada de ácidos graxos de cadeia longa, uma etapa de remoção de gorduras foi realizada. Neste sentido, várias quantidades de água foram testadas no sentido de avaliar qual a diluição resultaria em melhor separação da fase lipídica. Assim, diluições de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5 foram realizadas.

As fases, assim obtidas, foram quantificadas, no sentido de se avaliar o rendimento na recuperação de óleo e a concentração de ácidos graxos voláteis, em cada teste. Os resultados encontram-se sumarizados na Tabela 04.

Após a diluição, as amostras foram deixadas em repouso por 24 h, no sentido de se obter uma boa separação do material lipídico. Após esse período, foi observada a formação de três fases distintas, em todos os frascos dos testes: uma primeira fase, inferior, aquosa, rica em proteínas; uma segunda fase, intermediária, sendo constituída de gordura coagulada e, por fim, uma terceira fase, que era o óleo de tilápia. A Figura 19 ilustra o aspecto

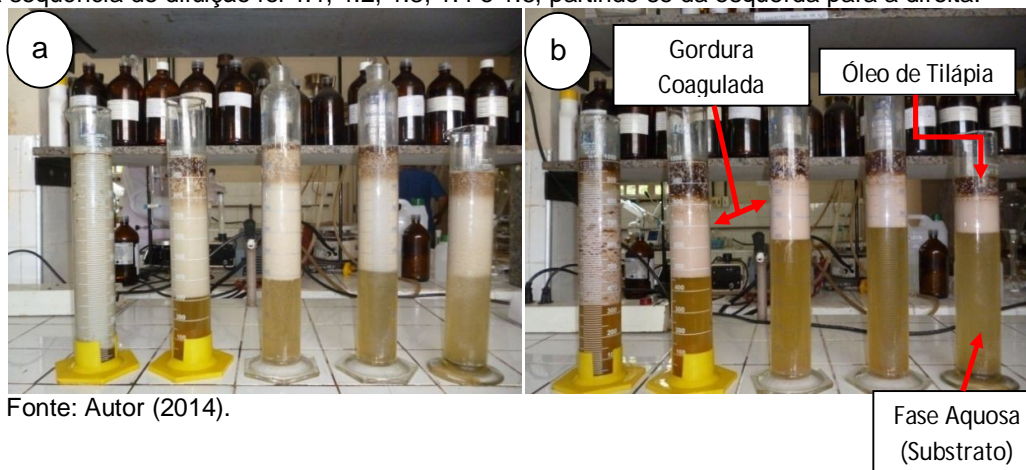
das vísceras trituradas diluídas imediatamente depois (a) da diluição e 24h depois (b).

Tabela 04- Resultados experimentais dos testes de diluição.

Diluição (vísc:água)	Volume das Fases (mL) Após 24hs				Víscera (g)	Relação óleo/víscera
	Aquosa	Gordura	Óleo	Total		
1:1	370	550	80	1000	500	0,16
1:2	470	360	170	1000	334	0,51
1:3	610	255	135	1000	250	0,54
1:4	660	228	112	1000	200	0,56
1:5	710	200	90	1000	167	0,54

Fonte: Autor (2014).

Figura 19- Testes de diluição. Em (a) aspecto do material imediatamente após o processo de diluição e em (b) aspecto do material após o período de reuso de 24hs. Em ambas as figuras a sequência de diluição foi 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5, partindo-se da esquerda para a direita.

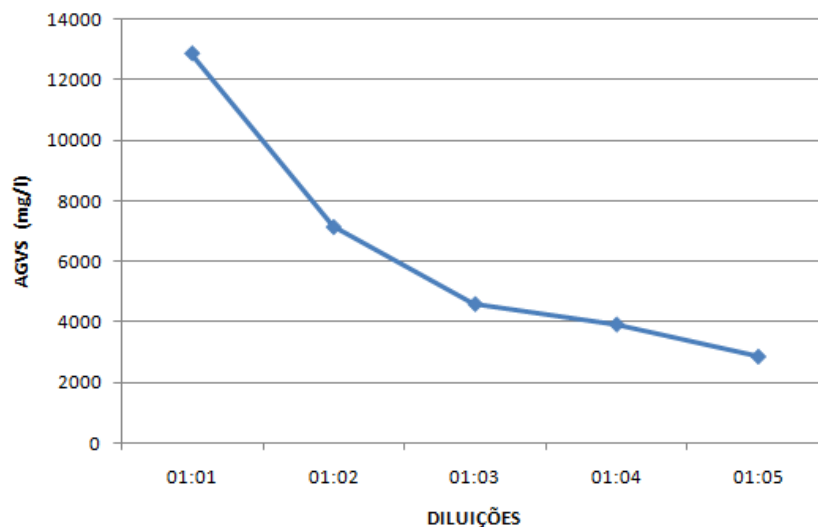


Fonte: Autor (2014).

Observa-se que a diluição de 1:1 foi a menos eficiente na separação da fase lipídica, com uma baixa separação de óleo de tilápia. Aumentando-se a diluição, a tendência foi uma maior obtenção de lipídio, notadamente na fase óleo. Esse resultado já era esperado, dada a imiscibilidade de lipídios em solventes polares. Contudo, os resultados mostraram que existe uma diluição ótima, onde a extração de óleo passa a ser independente do grau de diluição, o que neste trabalho aconteceu a partir da diluição de 1:3. Nesta diluição a relação massa de óleo/massa de solvente (água) atingiu o patamar de 50%, e não houve diferenças significativas com as diluições de 1:4 e 1:5. Esses resultados na extração de óleo de vísceras de tilápia estão de acordo com as experiências de Dias (2009), que utilizou o processo de cocção como método de extração de óleo. Também, experiências anteriores do Laboratório LDPP relatam extração de 50% de óleo de tilápia com o uso de alcalase.

Ao mesmo tempo que eram obtidas maiores eficiências na extração do óleo de tilápia, também era monitorada a concentração de ácidos graxos voláteis, um importante parâmetro, uma vez que, em altas concentrações, eles podem ser tóxicos ao tratamento anaeróbio. Os resultados mostraram que, ao se aumentar a diluição, a concentração desses AGV's diminuiu. Resultado previsível, uma vez que as vísceras foram diluídas. A Figura 20 resume os dados experimentais obtidos, quanto ao parâmetro concentração dos ácidos voláteis em função da diluição.

Figura 20 - Perfil de concentração de ácidos orgânicos (AGV's) para as diluições.



Fonte: Autor (2014).

Visto que a água é um importante insumo do processo, utilizada na extração do óleo do pescado e, nesse ponto, utilizada também para o controle da concentração dos ácidos orgânicos afluentes ao sistema anaeróbio, a diluição de 1:3 foi escolhida para o processo de pré-tratamento em todo o período experimental.

Dessa maneira, a fase aquosa foi caracterizada quanto ao pH, ST, AGV'S, DQO, NTK e P, no sentido de avaliar a relação DQO:N:P. Os valores de micronutrientes não foram analisados neste trabalho, porém valores de macronutrientes podem ser encontrados nos trabalhos de Souza (2010) que tratou da digestão anaeróbia de resíduos do processamento da tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*). A Tabela 05 resume os valores (médios para a DQO

padrão de 10 g/L) obtidos para a caracterização físico-química do substrato afluente ao reator UASB.

Tabela 05- Caracterização físico-química do substrato afluente ao reator antes da neutralização.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
<b>pH</b>	4,2-5,5	-
<b>Alcalinidade Total</b>	950	mgCaCO <sub>3</sub> /L
<b>AGV's</b>	4600	mgHAc/L
<b>DQO</b>	10	g/L
<b>NTK</b>	1,6	g/L
<b>P</b>	0,22	g/L
<b>DQO:N:P</b>	45:7:1	

Fonte: o autor (2014).

Apresentando um pH entre 4,2 e 5,5, o substrato foi neutralizado com NaOH PA, inicialmente, e depois com NaHCO<sub>3</sub> comercial, sendo que a massa necessária para a neutralização variou com o pH inicial, variando de 0,2 a 0,5g/DQO. Por outro lado, a DQO desse substrato variou na faixa de 8-36 g/L, com predominância de valores entre 8-12 g/L. Dessa forma, optou-se por trabalhar com uma DQO padrão de 10 g/L (ajustada por diluição). Este procedimento também se constituiu em uma etapa importante dos trabalhos, visto que houve um problema no fornecimento das vísceras com o decorrer dos trabalhos, que nos impediu de aplicar cargas orgânicas mais elevadas ao reator UASB.

Na figura 21 mostra-se o aspecto do material líquido obtido após a extração de lipídio das vísceras e da etapa de diluição.

Figura 21- Substrato utilizado na alimentação do reator UASB.



Fonte: Autor (2014).

#### 5.4. Refino e caracterização do óleo de tilápia

Para Oliveira et al. (2012), não existe uma legislação específica para a classificação dos óleos obtidos a partir de recursos pesqueiros. Por outro lado, para ser matéria prima adequada à produção de biodiesel, o óleo de peixe deve atender a certos parâmetros físicos e químicos. Dessa forma, o óleo de tilápia foi caracterizado quanto aos índices de acidez (IA), iodo (II), saponificação (IS) e peróxido (IP), bem como aos ácidos graxos livres (AGL). A Tabela 06 mostra os resultados experimentais obtidos para o óleo de tilápia deste trabalho, ao mesmo tempo em que mostra a qualidade do óleo de pescado obtido por outros autores.

Tabela 06- Parâmetros físico-químicos para diversos óleos de peixe

Parâmetros	Óleo de Tilápia neste trabalho		Óleo de Tilápia			Óleo de peixe marinho	Unidade
	Bruto	Refinado	Oliveira et al. (2012)	Dias* (2009)	(Santos et al., 2010)	Bery et al. (2012)	
<b>AGL</b>	7,59	0,32	-	-	-	-	%
<b>IA</b>	10,78	0,43	8,25	0,05	2,81	1,47	mgKOH/g
<b>IP</b>	1,95	9,21	-	3,35	-	-	mEqO <sub>2</sub> /kg
<b>IS</b>	159,84	87,55	377,24	172,7	193,0	180,0	mgKOH/g
<b>II</b>	81,35	80,96	-	78,2	88,1	136,0	gI <sub>2</sub> /100g

\*Valores para o óleo refinado

Fonte: Autor (2014), Carioca (2014)

A determinação da qualidade da matéria-prima para a produção do biodiesel visa não somente evitar problemas com o processo reacional de transesterificação, como o consumo elevado de catalisador, com a formação excessiva de sabão, mas também enquadrar o biodiesel formado nos parâmetros de qualidade definidos pela Agência Nacional do Petróleo. (OLIVEIRA et al., 2013).

O óleo de tilápia obtido pelo processo mecânico apresentou índice de acidez de 10,8 mgKOH/g, bem superior aos valores encontrados por outros autores. Sendo que as vísceras não foram submetidas a processos químicos, o que poderia alterar a composição química do material graxo, os maiores valores de índice de acidez, atrelados a altos níveis de ácidos graxos livres, podem ser explicados pela demora no tempo entre a evisceração e a extração

do óleo, o que certamente prolongou a atividade microbiana nas vísceras e a liberação de ácidos graxos ao sistema. Esses resultados obtidos corroboram com os trabalhos de Dias (2009), que, estudando diversos tempos de processo de evisceração e extração do óleo de tilápia, observou que o índice de acidez crescia linearmente com o tempo de processamento das vísceras. Vale lembrar que, na peixaria, as vísceras eram coletadas em baldes plásticos não esterilizados e transportadas até o laboratório, onde eram armazenadas em freezer e permaneciam congeladas. Um dia antes do processo de extração do óleo de tilápia, as vísceras permaneciam fora do freezer para descongelamento.

Outro fato a ser mencionado, é que o tempo de 24 horas, necessário para a separação das fases lipídica e aquosa, também colaborou para a exposição do material graxo ao ataque de microrganismos.

O índice de acidez é um importante parâmetro de qualidade da matéria prima para a produção de biodiesel, visto que deve obedecer a um limite máximo de 2 mgKOH/g, para que não sejam consumidos altos níveis de catalisador e sejam formadas grandes concentrações de sabão. No processo de refino, tanto a concentração de AGL quanto o índice de acidez foram reduzidos a valores toleráveis para a produção de biodiesel, com AGL = 0,3% e I.A.= 0,4 mgKOH/g. As diferenças entre os valores de índice de acidez reportados por Dias (2009) e os obtidos neste trabalho são devidos aos diferentes processos de refino utilizados.

O índice de peróxido revela o estado inicial de oxidação do óleo, uma vez que os peróxidos são os primeiros compostos formados no início da deterioração de lipídios, onde são produzidos compostos com sabor/odor desagradáveis. O valor de 9,2 mEqO<sub>2</sub>/Kg revela que o óleo refinado está em bom estado de conservação, uma vez que, para óleos comestíveis, a ANVISA determina um valor máximo de 10 mEqO<sub>2</sub>/Kg para óleo de soja e girassol, por exemplo.

O índice de iodo também constitui um parâmetro de relevância para a qualidade do óleo para a produção de biodiesel. É um parâmetro de avaliação do grau de insaturação das moléculas de um óleo. O valor

encontrado neste trabalho esteve na mesma faixa de valores daqueles encontrados por outros autores, para a tilápia do Nilo. Grande diferença de valores nos índices de iodo, entretanto, pode ser encontrada quando se compara o óleo de tilápia com um óleo de peixe marinho. Bery et al. (2012), estudando uma mistura de óleos de arabaiana, atum, cavala e cação, observaram um grau de insaturação de 136 gI<sub>2</sub>/100g, certamente, bem maior que o observado para o óleo de tilápia. Esse fato pode ser explicado pela diferença de composição de ácidos graxos entre os óleos, onde os óleos de peixe marinho, geralmente são mais ricos em EPA e DHA, compostos insaturados, diferentemente dos óleos de peixes como a tilápia.

Mesmo com uma deficiência na concentração de compostos insaturados como EPA e DHA, o óleo de tilápia apresenta um alto teor de ácido oleico e linolênico o que, certamente, interfere na estabilidade do óleo de peixe.

### 5.5. Produção de Biodiesel A Partir do Óleo de Tilápia

O biodiesel obtido no processo, foi purificado e caracterizado quanto aos parâmetros físico-químicos estipulados pela ANP, índice de acidez, viscosidade cinemática, massa específica e ponto de fulgor. Um resumo dos valores encontrados encontra-se na Tabela 07, onde também estão dispostos os valores de referência estipulados pela Agência Nacional do Petróleo.

Tabela 07- Parâmetros de qualidade do biodiesel obtido a partir do óleo de tilápia

<b>Parâmetros</b>	<b>Biodiesel produzido</b>	<b>Resolução ANP N° 14/2012 (limite)</b>	<b>Unidade</b>
<b>Índice de acidez</b>	0,3	0,5	mgKOH/g
<b>Viscosidade cinemática</b>	4,8	3,0 a 6,0	mm <sup>2</sup> /s (a 40°C)
<b>Massa específica</b>	0,9	0,8 a 0,9	g/ cm <sup>3</sup> (a 20°C)
<b>Ponto de fulgor</b>	118,2	100,0	°C (mínimo)

Fonte: o autor (2014)

A legislação brasileira vigente para controle da qualidade do biodiesel é a resolução nº14/2012 da ANP que estipula parâmetros de qualidade para óleos transesterificados. O índice de acidez do óleo de tilápia

transesterificado foi de 0,3 mgKOH/g, inferior ao estipulado pela legislação. Este índice constitui um importante parâmetro da qualidade do biodiesel, uma vez que valores elevados de acidez podem afetar o desempenho do combustível, bem como provocar danos ao motor (CUNHA, 2008).

A viscosidade de um fluido é a medida de sua resistência ao escoamento, em uma determinada temperatura (ANP, 1999), constituindo-se um parâmetro fundamental para o bom funcionamento de sistemas de injeção e bombas de combustíveis, nos motores do ciclo diesel (MAIA et al, 2006; DIAS, 2009). Neste trabalho, o valor encontrado de 4,8 mm<sup>2</sup>/s (a 40°C) está dentro da faixa limite determinada pela ANP. Este resultado está de acordo com o encontrado por outros autores trabalhando com biodiesel de óleo de tilápia. Melo *et al.* (2010) encontraram uma viscosidade cinemática de 4,4 mm<sup>2</sup>/s, enquanto que Dias (2009) encontrou valores de 4,89 e 4,52 mm<sup>2</sup>/s para o biodiesel produzido pelas rotas etílica e metílica, respectivamente.

Existe também uma necessidade de prevenção da formação de fumaça quando o motor do ciclo diesel operar com potência máxima, o qual pode resultar em um aumento no ponto de equivalência na câmara de combustão (MAIA et al., 2006). Este é um quesito importante na qualidade do biodiesel visto que a massa específica do óleo transesterificado exerce uma importante influência nas características do mesmo, impactando em processos como injeção de combustível e a preparação deste para ignição automática (CUNHA, 2008). Nos diversos trabalhos que envolvem a produção de biodiesel a massa específica tem estado dentro da faixa permitida pela legislação, variando de 878 a 884 kg/ m<sup>3</sup> nos trabalhos de Dias (2009) e sendo de 856 kg/ m<sup>3</sup> nos trabalhos de Melo et al. (2010). Já neste trabalho o valor encontrado foi de 900 kg/ m<sup>3</sup>, no limite estipulado pela ANP.

A ANP define ponto de fulgor como sendo a menor temperatura, na qual o produto se vaporiza em quantidades suficientes para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar-se quando se aplica uma centelha sobre a mesma (ANP, 1999). Neste trabalho, o ponto de fulgor do óleo estudado foi 118 °C, dentro das exigências da ANP. Esse quesito de menor temperatura reivindicada pela ANP para o ponto de fulgor de um óleo transesterificado é 100°C e é utilizada como valor de segurança tanto para explosões quanto para

a qualidade do óleo combustível, dificultando-se assim, adulteração do biodiesel com óleos mais leves.

Na Tabela 08 apresenta-se a composição química do biodiesel. Pela análise da composição dos ésteres metílicos apresentada, nota-se um elevado percentual de ésteres metílicos insaturados, da ordem de 60%, sendo o oléico e o linoléico os de maior contribuição. Com grandes concentrações de ésteres insaturados no biodiesel, faz-se necessário o uso de antioxidantes para promover a integridade do óleo na armazenagem de longo prazo.

Tabela 08- Composição química do biodiesel

<b>Ésteres de ácidos graxos</b>		<b>Porcentagem</b>
<b>C8:0</b>	Caprílico	0,03
<b>C10:0</b>	Cáprico	0,01
<b>C12:0</b>	Láurico	0,07
<b>C13:0</b>	Tridecanóico	0,01
<b>C14:0</b>	Mirístico	2,66
<b>C14:1</b>	Miristoleico	0,18
<b>C15:0</b>	Pentadecanóico	0,24
<b>C16:0</b>	Palmítico	23,44
<b>C16:1</b>	Palmitoléico	6,28
<b>C17:0</b>	Heptadecanóico	0,27
<b>C17:1</b>	Cis-10-heptadecanóico	0,22
<b>C18:0</b>	Estearico	5,92
<b>C18:1n9c (Oléico)</b>	<b>C18:1n9t (Eláidico)</b>	42,53
<b>C18:2n6c (Linoléico)</b>		12,54
<b>C18:2n6t (Linolelaídico)</b>		
<b>C18:3n6</b>	y- Linoléico	1,2
<b>C18:3n3</b>	n-Linoléico	0,6
<b>C20:1n9</b>	Cis-11-eicosenóico	1,36
<b>C20:2</b>	Cis-11,14-eicosadienóico	0,63
<b>C20:3n6</b>	Cis-8,11,14-eicosatrienóico	0,52
<b>C20:4n6</b>	Araquidônico	0,72
<b>C20:5n3</b>	Cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenóico	0,08
<b>C21:0</b>	Henicosanóico	0,05
<b>C22:0</b>	Behênico	0,05
<b>C22:1n9</b>	Erúcico	0,06
<b>C22:2</b>	Cis-13,16-docosadienóico	0,14
<b>C24:0</b>	Lignocérico	0,22
<b>C24:1n9 (Nervônico)</b>		0,18
<b>C22: 6n3 (cis-4,7,10,13,16,19 docosaheptaenóico)</b>		

Fonte: Autor (2014)

## 5.6. Fase do tratamento anaeróbio

A Tabela 09 apresenta um resumo das atividades ao longo de 234 dias de monitoramento do sistema anaeróbio. Uma análise quanto aos parâmetros de eficiência e estabilidade será apresentada nos tópicos que se seguem.

Tabela 09- Resumo dos resultados obtidos durante os 234 dias de monitoramento do reator UASB.

Parâmetro	Unidade	Estágios				
		1	2	3	4	5
COV	KgDQO/m <sup>3</sup> dia	0,4±0,5	0,99±0,02	2,03±0,3	3,61±0,85	9,36±2,05
NAT	mgNAT/L	-	-	158,2±43,5	346,3±98,3	721,70±346,40
NH <sub>3</sub> livre	mg NH <sub>3</sub> livre/L	-	-	7,8±4,3	30,9±15,6	45,10±25,22
Prod.Diária de CH <sub>4</sub>	LCH <sub>4</sub> /dia	-	-	3,11±0,7	3,78±1,12	9,15±2,43
Prod.Espec.CH <sub>4</sub>	LCH <sub>4</sub> /gDQO <sub>remov</sub>	-	-	0,51±0,18	0,31±0,05	0,32±0,08
pH	-	7,56±0,06	7,7±0,24	7,83±0,30	8,12±0,18	7,99±0,22
Eficiência*	(%)	86,82	83,41	79,3	82,15	64,22
TDH	Dias	18,34	9,16	4,15	3,11	1,12
AGV'S	mg/L	77±18	500±230	644±270	495±235	2210±3507
Tempo	Dias	12	15	14	36	157

\*Eficiência de remoção de DQO.

Fonte: Autor (2014).

### 5.6.1 Caracterização da Fase Aquosa

Um dos procedimentos fundamentais para o sucesso do tratamento de um efluente é a caracterização físico-química do resíduo a ser tratado pela estação de tratamento. A partir desses resultados, são tomadas as decisões do tipo de tratamento a que o resíduo será submetido (biológico, físico ou químico) e definidas as estratégias de operação e controle do sistema projetado.

Tomando essa lógica, o efluente aquoso, oriundo da etapa de extração de óleo das vísceras de peixe, foi caracterizado quanto a alguns parâmetros físico-químicos preliminares. Os parâmetros determinados para caracterizar o resíduo foram a demanda química total de oxigênio (DQO<sub>TOTAL</sub>), o nitrogênio total Kjeldhal (NTK), fósforo total (P), ácidos orgânicos (ou, comumente denotados de ácidos graxos voláteis, AGV's) e o pH.

### 5.6.2 Monitoramento da Carga Orgânica

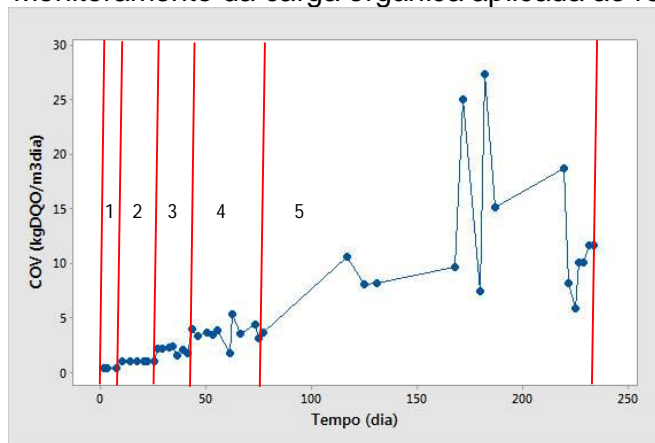
O reator UASB foi operado de forma contínua por 234 dias, onde foram monitorados os parâmetros de eficiência e estabilidade do sistema. A

carga orgânica volumétrica (COV) e o tempo de detenção hidráulico (TDH) foram monitorados, seguindo-se o raciocínio dos trabalhos de Diamantis e Aivasidis (2010).

No planejamento experimental, foram estabelecidas 5 etapas de monitoramento do reator UASB, em que houve um aumento gradual da carga orgânica aplicada de 0,5 a 8 kgDQO/m<sup>3</sup>dia, enquanto que o tempo de detenção hidráulico foi sendo reduzido de 18 para 1 dia.

No entanto, diversos problemas operacionais foram enfrentados ao longo do período de monitoramento, notadamente após a 3ª etapa (COV = 4 kgDQO/m<sup>3</sup>dia e TDH = 2 dias). A Figura 22 mostra os resultados experimentais obtidos ao longo dos 234 dias de monitoramento da COV do reator UASB.

Figura 22- Monitoramento da carga orgânica aplicada ao reator UASB.



Fonte: Autor (2014).

Observa-se que nas duas primeiras etapas da operação, ou seja, em COV de 0,5 e 1 kgDQO/m<sup>3</sup>dia, houve um maior domínio nas condições operacionais do sistema. Esse fato pode ser observado na pouca variação do valor da COV aplicada ao sistema nessas duas primeiras etapas, sendo que, na primeira, a COV média foi de  $0,45 \pm 0,05$  kgDQO/m<sup>3</sup>dia e na segunda etapa foi de  $0,99 \pm 0,02$  kgDQO/m<sup>3</sup>dia.

Conceitualmente, a COV é uma função da DQO e da vazão afluente ao sistema (CHERNICHARO, 2007). Esses dois parâmetros são obtidos a partir de forma experimental, na rotina de laboratório, por análise química (no caso da DQO) e pela leitura direta da vazão da bomba, no visor do equipamento. Dessa maneira, as medidas dos valores da COV estão sujeitas às variações experimentais das concentrações de DQO do afluente, que, por

sua vez, estão condicionadas a diversos fatores como condições de armazenamento (temperatura ambiente ou sob refrigeração) da amostra (APHA, 2005) ou mesmo à própria confiabilidade da análise química realizada pelo analista (VOGEL, 2002). No caso em particular deste trabalho, o maior controle da COV aplicada ao sistema, nos dois primeiros estágios de operação, foi possível por meio do controle mais rigoroso da vazão da bomba, uma vez que o reator, nesses dois períodos, operou em regime semi-contínuo, dada às baixas vazões aplicadas ao sistema. Por outro lado, foi possível manter o afluente sob refrigeração durante todo o período do primeiro e do segundo estágio, o que reduziu a atividade microbiana no afluente ao reator.

Até o segundo estágio de operação do sistema, com uma COV de 1 KgDQO/m<sup>3</sup>dia, foi possível a manutenção do regime semi-contínuo no reator UASB. Contudo, no sentido de se aumentar a COV aplicada, diminuir o TDH do tratamento e tornar mais prático o trabalho operacional, foi acoplado ao sistema um *timer* para o controle da vazão afluente ao sistema.

Assim sendo, o terceiro estágio de operação (com duração de 14 dias) aplicou uma COV média de  $2,04 \pm 0,3$  kgDQO/m<sup>3</sup>dia. Diferentemente dos dois períodos iniciais, foi observada uma variação maior de carga aplicada ao sistema, que variou de 1,72 a 2,35 kgDQO/m<sup>3</sup>dia. Neste período, a carga orgânica foi fortemente influenciada pela qualidade de injeção da bomba dosadora. Esses modelos de bomba têm seu princípio de funcionamento baseado no uso interno de um diafragma que tem sua capacidade de injeção influenciada pelo nível de líquido no reservatório de alimentação (INJETRONIC, 2013). Em outras palavras, um volume maior de líquido é bombeado quando o reservatório de alimentação está em sua capacidade máxima e diminui à medida que o nível do reservatório diminui. Dessa maneira, as variações de COV aplicadas ao sistema podem ser explicadas pela variação na vazão de bombeamento.

No 4º estágio de operação, não houve o armazenamento do afluente ao reator sob refrigeração. O resultado, como se deveria esperar, foi uma maior dificuldade no controle da DQO afluente, pela ação de microrganismos no reservatório de alimentação. Neste período, a COV variou de 1,77 a 6,1 kgDQO/m<sup>3</sup>dia, com uma média de 4,1 kgDQO/m<sup>3</sup>dia. Também houve períodos de problemas com o fornecimento de energia elétrica durante alguns fins de

semana, seja por manutenção na rede elétrica do laboratório ou do campus da Universidade. Daí, o tempo de operação neste estágio foi de 34 dias, dada as grandes variações de carga aplicadas ao sistema.

O 5º Estágio o foi período mais difícil na operação do reator UASB. Esse período durou 157 dias e diversos problemas foram enfrentados. Neste período, vale citar a interrupção no fornecimento das vísceras pela peixaria. Foi necessário contatar outro fornecedor, para a continuação dos trabalhos experimentais. Este foi um obstáculo importante no desenvolvimento das atividades, pois a nova peixaria fornecedora das vísceras deveria realizar a coleta de vísceras de tilápia do Nilo, apenas para não haver mudança nos parâmetros de qualidade do óleo de peixe (matéria-prima para a produção de biodiesel) e mudanças nas características do substrato afluyente ao reator UASB. Outro fato importante foi a redução no tempo de repouso, para a separação das fases lipídica e aquosa, de 24 h para 2 h apenas, seguindo a metodologia proposta por Cristóvão et al., (2012). Reduzir o tempo de separação de óleo e gordura na fase de pré-tratamento não forneceu bons resultados na separação das fases. Assim, uma grande variação de carga orgânica foi imposta ao reator. A COV atingiu 27,4 kgDQO/m<sup>3</sup>dia, enquanto que o a carga orgânica padrão era de 8 kgDQO/m<sup>3</sup>dia.

### **5.6.3 Monitoramento da formação de ácidos graxos voláteis do sistema**

A análise dos problemas operacionais enfrentados durante os 5 períodos de controle analítico do reator UASB torna-se mais interessante quando esses problemas impactam diretamente na estabilidade, eficiência e produção de biogás no sistema (LEITÃO et al., 2006). Vale ressaltar que a concentração dos compostos químicos no reator é função de parâmetros como carga orgânica volumétrica e tempo de detenção hidráulica.

No meio anaeróbio, diversas reações bioquímicas são realizadas ao mesmo tempo, em que macromoléculas orgânicas são biotransformadas em compostos químicos mais simples, ao longo de diversas etapas do processo. Esse fenômeno torna a fermentação anaeróbia um processo bioquimicamente complicado, visto que ocorre com a participação de diversas comunidades microbianas consorciadas. Cada comunidade de microrganismos com uma

função específica e com a produção de diversos compostos químicos que são matéria-prima para os microrganismos sintróficos. Os produtos finais são compostos químicos reduzidos, como o metano, gás carbônico e gás sulfídrico, mistura conhecida como biogás (SPEECE et al. 2008).

Por outro lado, nem toda matéria orgânica do esgoto a ser tratado é convertida em biogás. Uma parte é metabolizada para o crescimento e multiplicação celular e outra parte não é mineralizada, sendo descartada pelo sistema (CHERNICHARO, 2007).

Neste contexto, a degradação de lipídios, no sistema anaeróbio, inicia-se com uma reação de hidrólise, por meio de exoenzimas, produzindo moléculas de glicerol e de ácidos orgânicos, que podem ser de cadeia curta ou de cadeia longa. A conversão posterior desses metabólitos é realizada já no interior celular por enzimas específicas: o glicerol é convertido a acetato e os ácidos orgânicos são convertidos a acetato ou propionato, via betaoxidação. (CIRNE et al., 2007)

Contudo, a rota da betaoxidação é considerada como passo limitante no processo de digestão anaeróbia de lipídios, sendo favorecida a acumulação destes compostos no meio anaeróbio. Este é um fato indesejável, uma vez que a adsorção de ácidos orgânicos de cadeia longa na superfície celular tem sido relacionada a processos de inibição por meio da interferência no transporte de nutrientes para o interior celular (PALATSI et al., 2010).

Neste trabalho, a carga orgânica variou conforme a Figura 22 (anterior). Ao longo de todo o período de operação do reator, a diluição de 1:3 (fase aquosa: água) garantiu uma alimentação com um efluente de  $4600 \pm 550$  mg/L em termos de AGV's, conforme a Figura 19.

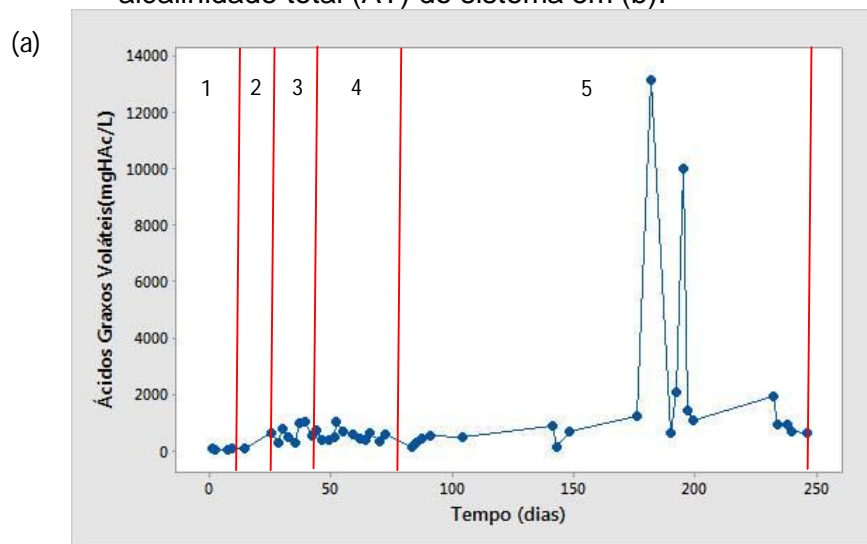
No primeiro estágio do tratamento ( $0,5 \text{ kgDQO/m}^3\text{dia}$ ), a eficiência na remoção atingiu 99,5%, enquanto que a eficiência do reator oscilou entre 80 e 90%. Nesta etapa, não houve problemas com choques de carga orgânica e o tratamento se deu de forma controlável. Nessa fase, a produção de biogás não foi acompanhada, devido ainda estar sendo montada a infraestrutura necessária para sua quantificação.

Ao se passar para o segundo estágio do tratamento, com  $\text{COV} = 1 \text{ kgDQO/m}^3\text{dia}$ , foi observada uma decréscimo da eficiência de 89,5 para 73,4%. O reator foi capaz de se recuperar nos dois dias subsequentes ao

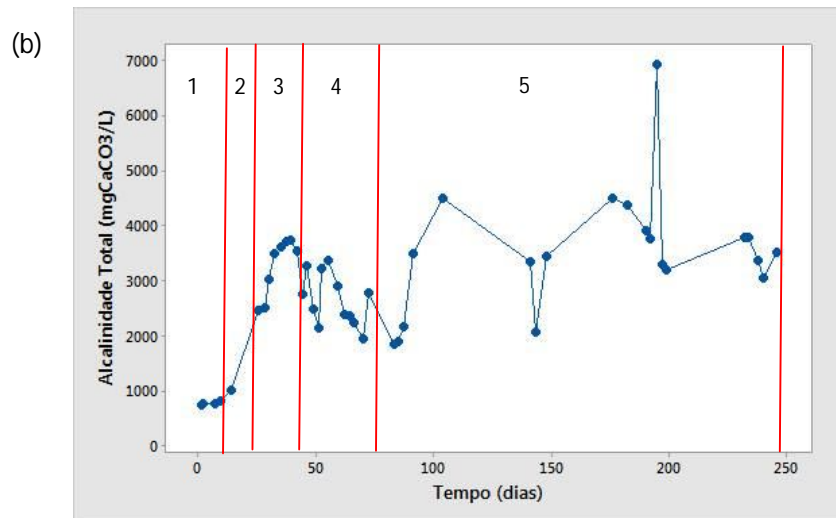
aumento da COV do sistema, mantendo-se uma eficiência média na remoção de DQO total de 83,5%, refletindo a estabilidade do sistema.

O aumento da carga orgânica ao reator provocou ainda um aumento na concentração dos ácidos graxos voláteis do meio. Durante o primeiro estágio, foi alcançado um pico de 90 mg/L na concentração desses ácidos. Porém, no início do segundo estágio, foi observada uma oscilação considerável em sua concentração, logo após o aumento de carga, o que é normal. Porém, essa perturbação se propagou por todo o período do segundo estágio, conforme mostram os dois picos no gráfico do monitoramento da alcalinidade e da produção de ácidos graxos voláteis do sistema (Figura 23a e 23b ). Durante este período, a eficiência na remoção de AGVs, que era de 99,5%, no primeiro estágio, variou de 83 a 94%, com respectiva concentração variando de 270 a 800mg/L no reator.

Figura 23- Monitoramento dos ácidos graxos voláteis (AGVs) em (a) e alcalinidade total (AT) do sistema em (b).



Fonte: Autor (2014).



Fonte: Autor (2014).

Apesar do decréscimo na eficiência na remoção de ácidos graxos voláteis no sistema, as concentrações de pico destes ácidos não atingiram níveis tóxicos apontados pela literatura (PALATSI et al., 2009). Por outro lado, foi observada uma maior oscilação na eficiência na remoção de DQO, provocada pelo choque de carga no sistema. Ainda neste estágio, não foi possível a quantificação do volume de gás produzido no sistema.

O aumento da COV de 1 para 2 kgDQO/m<sup>3</sup>dia novamente provocou perturbações na eficiência do reator. Porém, a magnitude dessa oscilação foi menor do que na etapa anterior, com um coeficiente de variação de 6%, contra cerca de 10% da etapa anterior. Com o aumento de carga, a concentração de AGVs do sistema, que era de 270mg/L, passou para 970mg/L, concentração três vezes e meia superior que a anterior, revelando a inexistência de uma proporcionalidade entre o aumento de carga orgânica (que aumentou 2 vezes) e a concentração de ácidos graxos voláteis no meio.

Oscilações na concentração de AVGs no sistema também foram observadas ao longo do 3º período de operação do reator. É interessante notar que a amplitude das oscilações seguiram praticamente o mesmo padrão da etapa anterior, ou seja, variaram de 380 a 1050 mg/L (em uma razão de 2,8), enquanto que no segundo estágio essa proporção foi de 3,5 aproximadamente. Isso foi, certamente, um fator de preocupação ao longo dos dias do monitoramento do reator, visto que as concentrações de AGVs alcançaram níveis bem próximos aos níveis inibitórios, chegando a atingir 1050 mg/L.

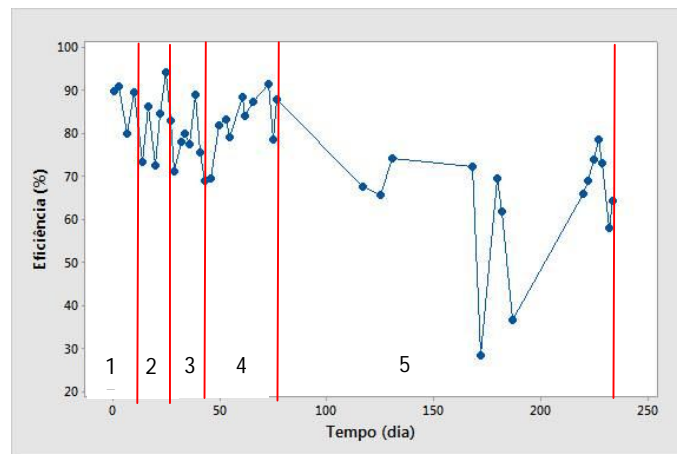
Chen et al (2008) afirmam que a ocorrência de um estado inibitório está relacionada com o tempo de exposição da comunidade microbiana ao composto inibidor. Mesmo atingindo os níveis de concentração de AGVs considerados como inibitórios, a eficiência de remoção de matéria orgânica permaneceu elevada, o que significa que o consórcio microbiano foi capaz de recuperar-se do choque de carga. Este fato pode ser comprovado pela diminuição posterior da concentração de AGVs do sistema, com níveis de remoção médio superior a 90%.

Para a etapa posterior de operação do reator, procedeu-se à duplicação da carga orgânica para 4 kgDQO/m<sup>3</sup>dia. Como se esperava, o aumento de carga provocou alterações na concentração de AGVs do reator, variando de 470 a 1020mg/L, sem uma variação significativa na produção de biogás, saindo de 3,84 para 4,08 LCH<sub>4</sub>/dia, naquele dia. Os constantes choques de carga hidráulica no sistema foram responsáveis por uma variação na concentração de ácidos orgânicos de 130 para 1020 mg/L. Por outro lado, o sistema manteve-se robusto às variações de carga hidráulico, visto que nesse período as eficiências de remoção de DQO foram de 80%.

As altas eficiências na remoção de matéria orgânica (calculada como DQO), do primeiro ao quarto estágios de operação, refletiram o sucesso da etapa de pré-tratamento.

O exemplo mais forte dessa ideia foi a tentativa de se alterar o tempo de decantação para a separação das fases lipídica e aquosa. Segundo as experiências de Cristóvão et al. (2012), um tempo de 2 h foi o suficiente para a separação de fase lipídica, em efluentes gordurosos. Seguindo este raciocínio, reduziu-se o tempo de 24 h, que era o padrão neste trabalho, para apenas 2 h. O resultado desta experiência pode ser avaliado na Figura 24.

Figura 24: Eficiência do tratamento anaeróbio durante os 234 dias de operação



Fonte: Autor (2014)

A eficiência no tratamento, que era superior a 70%, até então, caiu para cerca de 30%. A carga orgânica aplicada ao reator foi bastante elevada, enquanto que a produção de biogás foi reduzida à metade (na presença de uma concentração de AGVs de 13.000mg/L) e houve um arraste excessivo de lodo no sistema, evidenciando-se um forte caráter inibitório e uma acumulação de material gorduroso, dentro do reator.

Alexandre et al. (2011) relatam uma experiência similar, quando operaram reatores UASB tratando efluentes gordurosos da indústria do pescado, com e sem a fase de pré-tratamento enzimático para a degradação de gorduras. No reator operado com o efluente não pré-tratado, foram observados diversos problemas operacionais, como a flotação do lodo de inóculo dos reatores e, o conseqüente arraste de sólidos do sistema, e entupimento do separador trifásico por gordura. Esses problemas exigiram que o reator fosse parado para remoção da gordura acumulada, diversas vezes ao longo do período experimental.

A Figura 25 mostra o aspecto do efluente do reator com lodo flotado, neste trabalho.

Figura 25: Lodo flotado, por acúmulo de gordura no reator UASB



Fonte: Autor (2014)

Parâmetros como AGVs, durante este período, atingiram níveis de 13g/L, o que reduziu o pH do sistema para próximo de 7. A elevação da concentração de AGVs do sistema impactou drasticamente na alcalinidade total do sistema, que apresentou forte decréscimo no período, conforme mostrado na Figura 23.

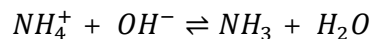
O fenômeno pode ser explicado pela má separação de gorduras na etapa de pré-tratamento (PALATSI et al., 2009). A gordura em excesso aderiu ao lodo do reator e saiu com o efluente final do tratamento. Ao ser detectado o problema, retornou-se à metodologia inicial de separação de gorduras, com o tempo de decantação de 24 horas. Dessa forma, não houve mais o problema de flotação do lodo do sistema e a produção de biogás foi aumentada aos maiores níveis daquele período. Neste ponto, a literatura afirma que os lipídios possuem alto potencial metanogênico, pelo alto teor de carbono em suas moléculas (GUMISIRIZA, 2009). Dessa maneira, a produção de metano foi favorecida a partir do momento em que lipídios residuais no sistema foram sendo degradados e sendo produzido metano.

#### **5.6.4 Monitoramento das concentrações de amônia**

Durante a primeira etapa da digestão anaeróbia, as moléculas de proteínas do resíduo em tratamento são hidrolisadas, gerando como produtos energia para o crescimento e multiplicação celular e moléculas menores de aminoácidos. Nas etapas posteriores, nitrogênio amoniacal (nas formas

ionizada e não ionizada) é formado no sistema através da degradação desses aminoácidos por bactérias fermentativas (GALLERT e WINTER, 1997).

O nitrogênio amoniacal total formado no sistema compreende as formas de amônia ionizada ( $NH_4^+$ ) e amônia livre ( $NH_3$ ), sendo que a predominância de uma ou de outra espécie está intimamente relacionada com o pH, conforme o equilíbrio químico mostrado, e a temperatura do meio (RAJAGOPAL; 2013).



O monitoramento das concentrações de amônia total no reator revelou concentrações nos níveis de 120 a 1766 mgNAT/L. Segundo Chen et al. (2008), níveis de até 200 mgNAT/L é benigno ao sistema anaeróbio, uma vez que o nitrogênio faz parte da composição celular. Por outro lado, níveis acima de 1.500 mgNAT/L têm sido relacionados a episódios de inibição em diversas experiências relatadas em Rajagopal et al., (2013) e em Chen et al. (2008), em lodos anaeróbios não aclimatados. Em lodos anaeróbios previamente aclimatados a altos níveis de amônia, uma tolerância maior foi observada nos trabalhos daqueles autores.

Para Rajagopal et al., (2013), concentrações de nitrogênio amoniacal acima de 1500 mgNAT/L têm estado relacionadas a episódios de inibição em diversas experiências. Por outro lado, as concentrações inibitórias de nitrogênio amoniacal estão relacionadas com o tipo de resíduo tratado, o pH do meio, o tipo de lodo de inóculo, a temperatura e a relação C:N do resíduo a ser tratado.

Como já mencionado, os resíduos do processamento do pescado possuem alto teor de proteínas. Para Yenigün (2013), efluentes com alto teor de proteína ou ureia têm alto potencial de geração de amônia, em sistemas anaeróbios.

Liu et al., (2012b), trabalhando com o efluente de um reator CSTR, que tratava esterco de frango, detectaram uma concentração de 1250 mgNAT/L, como limite inibitório, em uma carga orgânica de 3,5 kgDQO/m<sup>3</sup>dia. Também Hansen (1998), trabalhando com esterco de porco, com uma concentração de amônia de aproximadamente 6000 mgNAT/L, obtiveram limite

de inibição em 1100 mgNH<sub>3</sub>/L. Entretanto, com o aumento da temperatura, observou-se uma redução na produção de metano. Aqueles autores ainda mencionaram que as arqueias metanogênicas acetotróficas foram as mais afetadas com o aumento das concentrações de amônia livre.

Extensas revisões de literatura realizadas por Rajagopal et al., (2013) e Yenigun. (2013) relatam diversas experiências em que a tolerância à amônia livre pelas arqueias metanogênicas foi aumentada pela qualidade do lodo de inóculo. Foi demonstrado que lodos adaptados a altas concentrações de nitrogênio amoniacal toleram maiores concentrações de NH<sub>3</sub> do que lodos não previamente aclimatados. Também foi relatado que o aumento da temperatura foi responsável pela diminuição da tolerância à amônia livre.

Diversos mecanismos de inibição têm sido propostos para se entender os fenômenos que tornam as espécies ionizada (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e não ionizada (NH<sub>3</sub>) inibitórios ao processo anaeróbio. Acredita-se que a forma não ionizada (NH<sub>3</sub>) seja a espécie mais tóxica, dada a permeabilidade daquela espécie na membrana celular, provocando desbalanceamento iônico no citoplasma celular e, conseqüentemente, levando o microrganismo à morte (FOTIDIS et al., 2013).

Neste trabalho, o reator UASB foi operado em faixa de temperatura mesofílica (28°C). Exceto no 5º período de operação do reator UASB, em todos os outros períodos as concentrações de nitrogênio amoniacal não atingiram os níveis inibitórios especificados pela literatura. Também as concentrações de amônia livre no reator mantiveram-se abaixo daqueles níveis considerados inibitórios, não ultrapassando 48 mgNH<sub>3</sub>/L, enquanto que o pH do meio variou de 7 a 8,20. As explicações para baixos valores do nitrogênio amoniacal e amônia livre, mesmo sendo as vísceras de tilápia um resíduo altamente concentrado em proteínas, encontram-se no fato de que, na etapa de pré-tratamento, houve uma diluição após a remoção do material lipídico do sistema. Assim sendo, a concentração de nitrogênio total e suas frações foram reduzidas.

Vale salientar que diversas técnicas são propostas na literatura para diminuição dos efeitos adversos do alto teor de nitrogênio total aos sistemas anaeróbios; dentre estas técnicas é mencionada a utilização de diluição do resíduo a ser tratado, seja com água ou mesmo com um outro resíduo com alto teor de carbono (como a glicerina, oriunda do processo de produção do

biodiesel), no sentido de ajustar a relação C:N do resíduo (HEJNFELT e ANGELIDAKI, 2009).

Uma das vantagens da utilização de água para a diluição do resíduo a ser tratado em reatores anaeróbios é a possibilidade de sua reutilização como fertilizante, uma vez que o tratamento anaeróbio não possui altas eficiências na remoção de nutrientes como nitrogênio e fósforo. Por outro lado, a diluição de um resíduo orgânico significa a diminuição de seu potencial metanogênico, sendo necessária a aplicação de maiores cargas orgânicas, com conseqüente diminuição do tempo de detenção hidráulica do sistema.

Picos nas concentrações de nitrogênio amoniacal e, em especial, de amônia livre, foram alcançados no 5º estágio de operação do reator. Durante este período, o nitrogênio amoniacal total variou de 360 a 1766 mgNAT/L, enquanto a concentração de amônia livre variou de 20 a 105 mg NH<sub>3</sub>/L, sendo que estes dois parâmetros acompanharam as variações de carga orgânica aplicada ao sistema. Aliás, este foi um fato que colaborou para variações tão elevadas de amônia no sistema, dada a dificuldade de controlar a carga orgânica no reator, uma vez que a larga faixa de variação na concentração do efluente da extração do óleo de tilápia, que variou de 8 a 36g/L, impediu, em certos momentos a aplicação da carga orgânica planejada. Dessa forma, sucessivos choques de carga orgânica foram aplicados ao reator, o que certamente tornou conturbada a operação do sistema, durante este período. Esse fato é de muita relevância, pois, em uma situação real de uma estação de tratamento de grande porte, não são raros os problemas de choque de cargas hidráulico e orgânico. Dessa maneira, torna-se importante o conhecimento prévio do possível comportamento da estabilidade e da produção de biogás.

Já ao fim dos trabalhos experimentais do 5º período, o sistema mostrou-se com uma diminuição da produção de biogás a cerca de 50 a 60% do valor teórico. Notou-se que, neste período, houve uma alternância entre um aumento elevado da concentração de ácidos orgânicos do sistema, que atingiram níveis de 2100mg/L, com redução do pH do meio, por cerca de 50 dias, provocado por choques de carga orgânica. Após esse período, foram detectados no sistema elevação de pH do meio com níveis de amônia livre da ordem de 70 mgNH<sub>3</sub>/L, considerados inibitórios aos microrganismos metanogênicos. Os efeitos adversos provocados pelo aumento da

concentração de ácidos orgânicos e de amônia livre refletiram na produção específica de metano, que alcançaram os menores níveis de todo o período de operação do reator com  $0,20 \text{ LCH}_4/\text{gDQO}_{\text{removida}}$ .

Angelidaki e Ahring (1993) afirmam que a interação entre nitrogênio amoniacal, pH e ácidos orgânicos pode favorecer o desenvolvimento de um falso estado estacionário em um sistema anaeróbio. Esse estado se caracteriza por altos níveis de nitrogênio amoniacal total, o que eleva o pH do meio, favorecendo uma maior concentração da forma mais tóxica do nitrogênio amoniacal total, a amônia livre ( $\text{NH}_3$ ), inibindo a etapa de metanogênese. Com a inibição das arqueias metanogênicas, mais ácidos orgânicos são acumulados no sistema, o que diminui o pH. Em outras palavras, o sistema continua funcionando, porém, com baixa produção de biogás.

### **5.6.5 Produção de biogás**

A produção de biogás acompanhou as variações de carga orgânica aplicadas ao sistema, a concentração de ácidos orgânicos, bem como a concentração de nitrogênio amoniacal no meio, saindo de uma produção de  $3,1 \text{ LCH}_4/\text{dia}$  para  $9,1 \text{ LCH}_4/\text{dia}$ , com o aumento da carga orgânica de 2 para  $8 \text{ kgDQO}/\text{m}^3\text{dia}$ , em valores médios.

Observa-se que a produção específica de metano, ou seja, o volume de metano produzido a partir da degradação de  $1\text{gDQO}$  do sistema (KHANAL, 2008) diminuiu ao longo do período de monitoramento do sistema, saindo de uma produção de 0,5 para  $0,32 \text{ LCH}_4/\text{gDQO}_{\text{removida}}$ .

Um dos grandes desafios, quando se intenta a otimização da produção de biogás em uma estação de tratamento, é garantir as condições ambientais ideais para o desenvolvimento dos microrganismos responsáveis pelas diversas etapas da digestão anaeróbia. Isso porque cada classe de microrganismos possui condições ambientais de pH e alcalinidade características, o que impede que todos os microrganismos sejam atendidos ao mesmo tempo, quanto aos requisitos ambientais para altas taxas de crescimento microbiano (CHERNICHARO, 2007).

Para Khanal (2008), as arqueias metanogênicas são os microrganismos mais sensíveis às variações nas condições ambientais dentro

do reator anaeróbio. Assim, o sucesso ou o fracasso de uma estação de tratamento anaeróbio estão relacionados às alterações ambientais como mudança de pH, choques de cargas, aumento na concentração de compostos inibidores (SPEECE, 2008). Dessa forma, a produção e a composição do biogás passam a ser parâmetros de monitoramento da eficiência de um reator anaeróbio (CHERNICHARO, 2007).

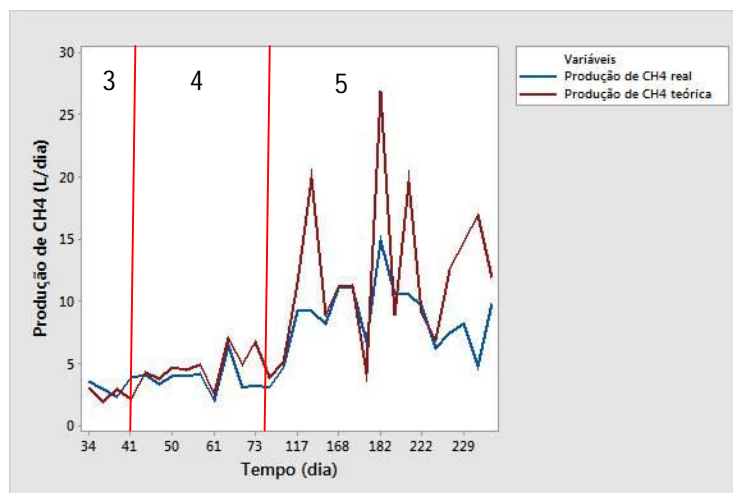
Neste trabalho, a produção específica de metano esteve intimamente associada ao pH do meio. Observou-se que, com o aumento do pH houve redução do volume de metano produzido por grama de DQO removida do sistema. Nada pode ser dito quanto à produção de metano durante as duas primeiras etapas da operação do reator UASB, uma vez que ainda não havia uma estrutura para a quantificação do gás formado no sistema. Por outro lado, a terceira etapa do tratamento se caracterizou por pH na faixa de  $7,83 \pm 0,30$ , concentração de ácidos orgânicos de  $644 \pm 270\text{mg/l}$  e nitrogênio amoniacal total de  $158,2 \pm 43,5 \text{mgNAT/L}$  e amônia livre de  $7,8 \pm 4,3 \text{mgNH}_3/\text{L}$ , ou seja, todos os parâmetros fora das faixas consideradas inibitórias aos microrganismos anaeróbios.

Já na quarta fase de operação do reator, como resultado do aumento da concentração do nitrogênio amoniacal do meio, que aumentou para  $346 \pm 98\text{mgNAT/L}$ , foi detectado um aumento de pH do sistema para  $8,15 \pm 0,18$ , enquanto que a produção específica de metano foi reduzida a  $0,31 \pm 0,05 \text{LCH}_4/\text{gDQO}_{\text{removida}}$ . Visto que as concentrações de ácidos orgânicos ( $495 \pm 235\text{mg/L}$ ) e amônia livre ( $30,9 \pm 14,6\text{mgNH}_3/\text{L}$ ) não alcançaram níveis considerados inibitórios, nota-se que a redução na produção específica de metano foi devida à elevação do pH do meio, uma vez que as condições ótimas de pH para o crescimento das arqueias metanogênicas se situam na faixa de 6,6 a 7,4 (CHERNICHARO, 2007).

Para a quinta fase de operação do reator, houve uma pequena redução do pH ( $7,99 \pm 0,23$ ) do meio, como resultado da elevação da concentração de ácidos orgânicos no sistema. Mesmo assim, a produção específica de metano não aumentou, sendo quantificada em  $0,32 \pm 0,08 \text{LCH}_4/\text{gDQO}_{\text{removida}}$ . Como já discutido, esta fase do trabalho alternou efeitos de inibição causados pela elevação da concentração de ácidos orgânicos ( $2210 \pm 3507\text{mg/L}$ ) e pela elevação da concentração de amônia livre ( $45,1 \pm$

25,2mgNH<sub>3</sub>/L). Ao fim desta etapa observou-se a formação de um estado estacionário em que o sistema continuou funcionando, porém com uma baixa produção de biogás. A Figura 26 compara as produções teórica e real de metano, onde percebe-se que a diferença acentuada entre a produção teórica e a medida, como uma resposta às condições ambientais desfavoráveis no reator.

Figura 26- Produções real e teórica de metano ao longo das etapas de monitoramento do reator UASB.



Quanto à composição do biogás, este apresentou percentuais praticamente constantes ao longo das cinco etapas de operação do reator, com composição de  $87,6 \pm 4,2\%$  (CH<sub>4</sub>),  $7,7 \pm 0,5\%$  (CO<sub>2</sub>),  $0,47 \pm 0,5\%$  (NH<sub>3</sub>) e  $0,1 \pm 0,02\%$  (H<sub>2</sub>S).

A Tabela 10 faz referência aos percentuais de metano obtidos a partir da degradação anaeróbia de diversas fontes e também os obtidos neste trabalho. Nota-se que os percentuais obtidos para o biogás oriundo da digestão anaeróbia de vísceras de tilápia do Nilo são bem maiores do que aqueles obtidos por outras fontes, notadamente ao biogás de aterro sanitário e ao esterco animal. Estas diferenças residem nas diferentes relações entre DQO:N de cada substrato, ao tipo de pré-tratamento aplicado ao resíduo antes da alimentação ao reator, à concentração de compostos contendo enxofre em sua composição, bem como à qualidade do lodo de inóculo utilizado em cada um dos trabalhos estudados.

Tabela 10- Percentual em metano no biogás oriundo da digestão anaeróbia de diversas fontes.

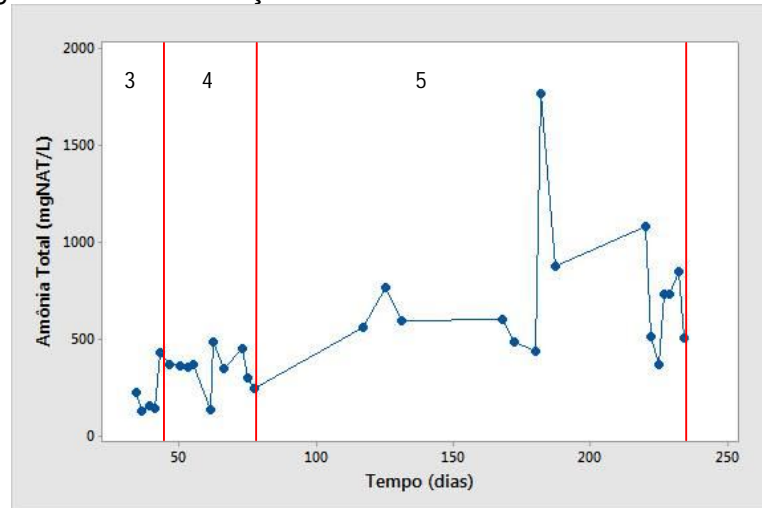
<b>Substrato</b>	<b>%CH<sub>4</sub></b>	<b>Referência</b>
<b>Esterco</b>	58-69	Karim et al. (2005)
<b>Leiteria</b>	62-68	Dugba (1999)
<b>Matadouro</b>	65-74	Borja et al. (1998)
<b>Aterros sanitários</b>	50-60%	Themelis e Ulloa (2007)
<b>Lodo aeróbio excedente de estações de tratamento de esgotos</b>	54-64%	Lee e Han (2013)
<b>Microalgas</b>	74-79	Zamalloa et al (2012)
<b>Visceras de tilápia do Nilo (Oreochromis niloticus)</b>	83-90	Este trabalho

Fonte: Autor (2014)

Segundo Strik (2006), a digestão anaeróbia de resíduos altamente concentrados em nitrogênio pode produzir biogás com níveis consideráveis de gás amônia. Eles afirmam que a utilização de um biogás com altas concentrações de impurezas, como amônia e ácido sulfídrico em máquinas, pode levar ao aumento das concentrações de NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> no meio ambiente. Por outro lado, estudos evidenciam que a presença de impurezas no biogás pode diminuir a vida útil de células a combustíveis. Dessa forma, torna-se necessária a remoção do NH<sub>3</sub> e do H<sub>2</sub>S do biogás, para a correta utilização em máquinas e para preservação do meio ambiente (Strik et al., 2006).

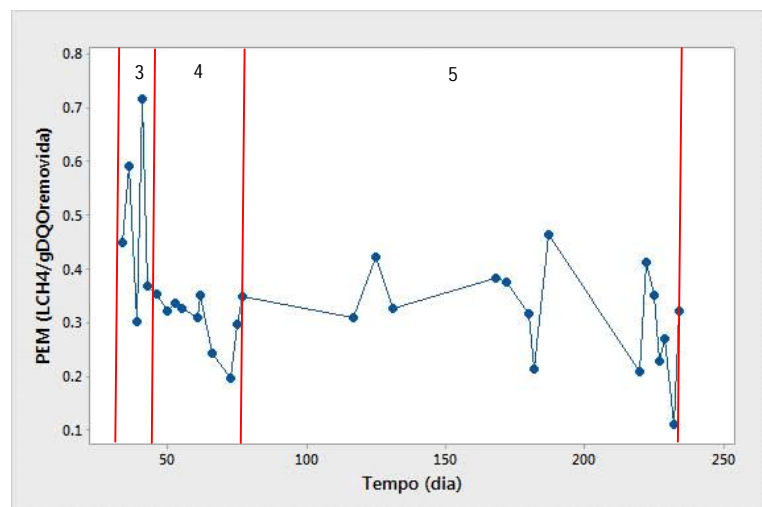
As Figuras 27 e 28 mostram as concentrações de ácidos orgânicos e amônia total no efluente do reator UASB e a produção específica de metano, respectivamente, ao longo do período de monitoramento do reator UASB.

Figura 27- Concentrações de amônia total no efluente do reator



Fonte: Autor (2014).

Figura 28- Produção específica de metano (PEM) ao longo de todo o período de monitoramento do reator UASB.



Fonte: o autor (2014).

## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho propôs um sistema de aproveitamento dos resíduos do processamento do pescado, em especial das vísceras de tilápia do Nilo, para a produção de biodiesel e metano, como uma forma de mitigação dos impactos ambientais causados pela atividade pesqueira nos açudes públicos do Estado do Ceará. Neste sentido, um sistema de pré-tratamento das vísceras de peixe foi desenvolvido, com o objetivo de extrair o óleo animal e ao mesmo tempo adequar o efluente ao tratamento anaeróbio em reator UASB.

O sistema de pré-tratamento proposto, com uma etapa de trituração e diluição, se mostrou eficiente na remoção do material lipídico, com rendimento na extração do óleo de tilápia da ordem de 50%, em volume, consonante com as principais técnicas de extração de óleo.

Biodiesel foi produzido em altos rendimentos (acima de 95%), apresentando altos índices de compostos insaturados, como os provenientes do ácido oléico e linoléico, que reduzem a estabilidade oxidativa do biodiesel produzido, sendo necessária a adição de agentes antioxidantes. Mesmo assim, o óleo de tilápia se mostrou uma alternativa para a produção de biodiesel.

Por outro lado, o efluente da extração do óleo de tilápia, agora sem o conteúdo lipídico, apresentou-se na forma líquida, adequada para sua alimentação em reator UASB. A operação contínua do reator mostrou que as melhores performances aconteceram com a aplicação de baixas cargas orgânicas ao reator UASB, especificamente, a uma carga orgânica de 2 KgDQO/m<sup>3</sup>dia. Com esta carga, o reator foi operado com um tempo de detenção hidráulico de aproximadamente 4 dias, obtendo-se uma produção específica de metano de  $0,51 \pm 0,18$  LCH<sub>4</sub>/gDQO<sub>removida</sub>, enquanto que as concentrações de ácidos orgânicos ( $644 \pm 270$ mg/L), nitrogênio amoniacal total ( $158,2 \pm 43,5$  mgNAT/l), amônia livre ( $7,8 \pm 4,3$  mgNH<sub>3</sub>/l) e pH ( $7,83 \pm 0,30$ ) permaneceram em níveis considerados não inibitórios.

O biogás formado no sistema apresentou uma composição média de 87% em metano, sendo também detectadas as presenças de amônia e gás sulfídrico. Dessa forma, torna-se necessária uma etapa de tratamento do biogás, no sentido de utilizá-lo em máquinas, uma vez que a presença daquelas impurezas diminui a vida útil dos motores e células de combustível e

sua queima gera óxidos de nitrogênio e enxofre que são liberados para atmosfera.

Por fim, o sistema foi eficiente, desde a etapa de pré-tratamento das vísceras até a produção de metano, passando pela produção de biodiesel, significando dizer que o processo torna-se mais uma alternativa de geração de energia no meio rural, bem como agregando valor à cadeia produtiva do pescado, melhorando a qualidade de vida dos pescadores.

## REFERÊNCIAS

ADECE- Agência de Desenvolvimento do Estado do Ceará, disponível em <http://www.adece.ce.gov.br/> acesso em 30 de novembro de 2013.

ALEXANDRE, V. M. F. et al. Performance of anaerobic bioreactor treating fish-processing plant wastewater pre-hydrolyzed with a solid enzyme pool. **Renewable Energy**, v. 36, n. 12, p. 3439–3444, dez. 2011.

ALOUJ, F. et al. Performances of an activated sludge process for the treatment of fish processing saline wastewater. **Desalination**, v. 246, n. 1-3, p. 389–396, set. 2009.

ANGELIDAKI, I.; AHRING, B. K. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. **Applied Microbiology Biotechnology**, p. 560–564, 1993.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Especificação dos Óleos Combustíveis a Serem Comercializados no Brasil**. Portaria ANP nº 80, de 30.04.1999.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis Resolução ANP Nº 14, de 11.5.2012. **Especificações do Biodiesel**. Brasília. 2012.

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária.. **Regulamento Técnico para Óleos e Gorduras Vegetais**. Consulta Pública nº 85 de 13 de dezembro de 2004.

APHA, American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20<sup>th</sup> ed. Washington DC (1998).

BATISTA I. **BIOTECMAR "Valorização de rejeições e subprodutos do processamento do pescado. Um desafio e uma oportunidade!" SESSÃO DE DIVULGAÇÃO** Porto, 6 de Abril de 2011.

BATTIMELLI, A et al. Slaughterhouse fatty waste saponification to increase biogas yield. **Bioresource technology**, v. 101, n. 10, p. 3388–93, maio 2010.

BERY, C. C. Estudo da Viabilidade do Óleo de Vísceras de Peixes Marinhos (*Seriola dumerlii* (arabaiana), *Thunnus ssp* (atum), *Scomberomorus cavala* (cavala) e *Carcharrhinus spp* (cação)) Comercializados em Aracaju-se para a Produção de Biodiesel. **Revista Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 2, n. 3, p. 297–306, 15 set. 2012.

BLEY JR., C. **Biogás: A Energia Invisível**. CIBiogás-ER.Ed Abril, Foz do Iguaçu. Itaipu Binacional, 2014.

BORGHSI R., **Avaliação físico-química, nutricional e biológica das silagens ácida, biológica e enzimática elaboradas com descarte e resíduos do beneficiamento da Tilápia do Nilo (Oreochromis Niloticus)** 2004

96p Dissertação (Mestrado em Ciências) Escola Superior da Agricultura Luiz de Queiroz Universidade de São Paulo USP São Paulo.

BORJA, R.; BANK, C. J.; MANCHA, A. Anaerobic Digestion of Slaughterhouse Wastewater Using a Combination Sludge Blanket and Filter Arrangement in a Single Reactor. **Bioresource technology**, v. 65, p. 125–133, 1998.

BURGER, G.; PARKER, W. Investigation of the impacts of thermal pretreatment on waste activated sludge and development of a pretreatment model. **Water research**, v. 47, n. 14, p. 5245–56, 15 set. 2013.

CARIOCA J.O.B. et al. Novo Processo de Produção de Bioenergia (Hidrogênio e Biodiesel) e Produtos de Valor Agregado a Partir dos Resíduos do Processamento de Tilápia do Nilo. **Patente** submetida ao INPI nº BR 10 2014 0230106.

CARIOCA J.O.B. et al. **Sustainable Aquaculture for Microalgae, Biofuels and Feed Productions** in International Microalgae and Biofuels Workshop (Anais) 2010.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. **Bioresource technology**, v. 99, n. 10, p. 4044–64, jul. 2008.

CHERNICHARO, Carlos Augusto Lemos. **Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Reatores Anaeróbios**. Volume 5. 2. Ed. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 2007. 380p.

CHERUBINI, F. et al. Energy- and greenhouse gas-based LCA of biofuel and bioenergy systems: Key issues, ranges and recommendations. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 53, n. 8, p. 434–447, jun. 2009.

CHOWDHURY, P.; VIRARAGHAVAN, T.; SRINIVASAN, A. Biological treatment processes for fish processing wastewater--a review. **Bioresource technology**, v. 101, n. 2, p. 439–49, jan. 2010.

COGERH, Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos do Estado do Ceará. disponível em <http://portal.cogerh.com.br/>. Acesso em novembro de 2010.

CIRNE, D. G. et al. Anaerobic digestion of lipid-rich waste—Effects of lipid concentration. **Renewable Energy**, v. 32, n. 6, p. 965–975, maio 2007.

CRISTÓVÃO, R. O. et al. Chemical and Biological Treatment of Fish Canning Wastewaters. **International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics**, v. 2, n. 4, p. 237–242, 2012.

CUNHA, M. E. **Caracterização de Biodiesel Produzido com Misturas Binárias de Sebo Bovino, Óleo de Frango e Óleo de Soja**. 2008. 86f. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

DIAMANTIS, V.; AIVASIDIS, A. Kinetic analysis and simulation of uasb anaerobic treatment of a synthetic fruit wastewater. **Global NEST Journal**. v. 12, n. 2, p. 175–180, 2010.

DIAS, F. P. **Aproveitamento de vísceras de tilápia para a produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos /Saneamento Ambiental). Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2009.

DUGBA, P. N. Treatment of dairy wastewater with two-stage anaerobic sequencing batch reactor systems - thermophilic versus mesophilic operations. **Bioresource technology**, v. 68, p. 225–233, 1999.

ELBESHISHY, E.; NAKHLA, G. Comparative study of the effect of ultrasonication on the anaerobic biodegradability of food waste in single and two-stage systems. **Bioresource technology**, v. 102, n. 11, p. 6449–57, jun. 2011.

FAO- [Food and Agriculture Organization of the United Nations](#) **The State Of Food And Agriculture- Executive Summary-** 2013.

FERNANDES, F. A.N.; Santos, F.F.P; Malveira J.Q; Cruz, M. G.A. Production of biodiesel by ultrasound assisted esterification of *Oreochromis niloticus* oil. **Fuel** 89 275–279 2010..

FIOREZE A. P. *et al.* **A questão da água no nordeste** Agência Nacional de Águas 436p 2012.

FOTIDIS, I. A et al. Effect of ammonium and acetate on methanogenic pathway and methanogenic community composition. **FEMS microbiology ecology**, v. 83, n. 1, p. 38–48, jan. 2013.

GALLERT C.; WINTER J. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes: effect of ammonia on glucose degradation and methane production. **Appl Microbiol Biotechnol** 48: 405-410 1997.

GLOBEFISH, **Globefish Highlights: A Quarterly Update on world seafood markets**. FAO/GLOBEFISH Highlights (03/2013). 2013.

GONÇALVES G. S.; VIDOTTI R. M. Produção e caracterização de silagem, farinha e óleo de tilápia e sua utilização na alimentação animal **Artigo disponibilizado na página do Instituto de Pesca** (www.pesca.sp.gov.br) em out. 2006.

GUMISIRIZA, R. Enhancement of anaerobic digestion of Nile perch fish processing wastewater. **African Journal of Biotechnology**, v. 8, n. 2, p. 328–333, 2009.

HANSEN, K. H.; ANGELIDAKI, I.; AHRING, B. K. Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. **Water research**, v. 32, n. 1, p. 5–12, 1998.

HEJNFELT, A.; ANGELIDAKI, I. Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 8, p. 1046–1054, ago. 2009.

INJETRONIC, **Manual da Bomba Injetronic**, Injetronic Inc., 2013

ISLAM Md. S.; KHAN S.; TANAKA M. Waste loading in shrimp and fish processing effluents: potential source of hazards to the coastal and nearshore environments. **Marine Pollution Bulletin** 49 103–110 2004..

IZUMI, K. et al. Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 64, n. 7, p. 601–608, out. 2010.

KARIM, K. et al. Anaerobic digestion of animal waste: effect of mode of mixing. **Water research**, v. 39, n. 15, p. 3597–606, set. 2005.

KHANAL, S. K.. **Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production : Principles and Applications**. Iowa (USA): Wiley-Blackwell (2008).

KIM, M. H. et al. Evaluation of food waste disposal options in terms of global warming and energy recovery: Korea. **International Journal of Energy and Environmental Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1, 2013.

KOMEMOTO, K. et al. Effect of temperature on VFA's and biogas production in anaerobic solubilization of food waste. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 29, n. 12, p. 2950–5, dez. 2009.

LE, N. T. et al. Improving sewage sludge ultrasonic pretreatment under pressure by changing initial pH. **Journal of environmental management**, v. 128, p. 548–54, 15 out. 2013.

LEE, I.; HAN, J.-I. The effects of waste-activated sludge pretreatment using hydrodynamic cavitation for methane production. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 20, n. 6, p. 1450–5, nov. 2013.

LEITÃO, R. C. et al. The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: a review. **Bioresource technology**, v. 97, n. 9, p. 1105–18, jun. 2006.

LIU, X. et al. Effect of thermal pretreatment on the physical and chemical properties of municipal biomass waste. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 32, n. 2, p. 249–55, fev. 2012a.

LIU, Z.-G. et al. Enhanced anaerobic treatment of CSTR-digested effluent from chicken manure: The effect of ammonia inhibition. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 32, n. 1, p. 137–43, jan. 2012b.

LOPES *et al.* **Análise do impacto ambiental causado pelo descarte das vísceras de peixe no açude castanhão e perspectivas de seu aproveitamento para produção de biodiesel** Anais do XVI Encontro Nacional

dos Geógrafos- Crise, práxis e autonomia: espaços de resistências e de esperança. Espaço de diálogo e práticas ENG 2010

LÓPEZ TORRES, M.; ESPINOSA LLORÉNS, M. D. C. Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 28, n. 11, p. 2229–34, nov. 2008.

MAIA, A.C.S. *et al.* **Estudo da Adição do Biodiesel da Mamona ao Óleo Diesel Mineral Sobre a Massa Específica e Viscosidade Cinemática**. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 1, 2006. Brasília. Anais... p. 272-276.1v.Brasília, 2006.

MAPA- Ministério de Estado da Agricultura e do Abastecimento. **PORTARIA Nº 185, DE 13 DE MAIO DE 1997: Regulamento Técnico de Identidade E Qualidade de Peixe Fresco (inteiro e eviscerado)**. Brasília, 1997.

MASSE, L.; MASSÉ, D. I.; KENNEDY, K. J. Effect of hydrolysis pretreatment on fat degradation during anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 9, p. 1365–1372, abr. 2003.

MATEU, A.; MATA-ALVAREZ, J.; PAR, R. B / otec Enterobacterial and viral decay experimental models for anaerobic digestion of piggery waste. **Applied Microbiology Biotechnology**, p. 291–296, 1992.

MELO, G. O. *et al.* **Biodiesel de óleo de peixe uma alternativa para regiões semi-áridas**. Congresso Brasileiro de Mamona, 4 & Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, 1, 2010, João Pessoa. Inclusão Social e Energia: Anais... Campina grande: Embrapa Algodão. **Anais...**2010.

MPA- Ministério da Pesca e Aquicultura do Brasil **Boletim Estatístico da Pesca e Aquicultura**. 2013.

MPA e MMA- Ministério da Pesca e Aquicultura e Ministério do Meio Ambiente do Brasil. **Boletins Estatísticos da Pesca e Aquicultura dos Anos de 1997 a 2011. (1997-2011)**.

MURPHY J D, SINGH A, SMYTH B M., - A biofuel strategy for Ireland with an emphasis on production of biomethane and minimization of land-take **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 14 (2010) 277–288

OGAWA, MASAYOSHI; MAIA, EVERALDO LIMA. **Manual de pesca**. São Paulo, SP: Varela, 1999. 3v ISBN 8585519444.

OLIVEIRA, E. DE; MAIA, C.; MARIANO, E. Extração e caracterização do óleo das vísceras do peixe tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) produzido no Açude Castanhão-CE. **VII CONNEPI** v. c, p. 1–5, 2012.

OLIVEIRA, L.; BARBOZA, J.; SILVA, M. DA. Production of ethylic biodiesel from Tilápia visceral oil. **Renewable Energy and Power**, n. 11, p. 1–4, 2013.

PALATSI, J. et al. Strategies for recovering inhibition caused by long chain fatty acids on anaerobic thermophilic biogas reactors. **Bioresource technology**, v. 100, n. 20, p. 4588–96, out. 2009.

PALATSI, J. et al. Long-chain fatty acids inhibition and adaptation process in anaerobic thermophilic digestion: batch tests, microbial community structure and mathematical modelling. **Bioresource technology**, v. 101, n. 7, p. 2243–51, abr. 2010.

PALENZUELA-ROLLON, A. **Anaerobic digestion of fish processing wastewater with special emphasis on hydrolysis of suspended solids**. Wageningen tructural, Hydraulic and Environmental Engineering.. april 1999.

PATTERSON, T. et al. An evaluation of the policy and techno-economic factors affecting the potential for biogas upgrading for transport fuel use in the UK. **Energy Policy**, v. 39, n. 3, p. 1806–1816, mar. 2011.

PORTAL BRASIL, Ministro da Pesca e Aquicultura fala sobre Plano Safra da Pesca, disponível em: <https://brasil.gov.br/zmi/economia-eemprego/2014/02/ministro-fala-sobre-plano-safra-da-pesca-e-aquicultura-1> acesso em 15 de maio de 2014.

PRASERTSAN, P.; JUNG, S.; BUCKLE, K. A. Anaerobic filter treatment of fishery wastewater. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 10, n. 1, p. 11–3, jan. 1994.

RAJAGOPAL, R.; MASSÉ, D. I.; SINGH, G. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. **Bioresource technology**, v. 143, p. 632–41, set. 2013.

SANTAL, A. R.; SINGH, N. P. Biodegradation of Melanoidin from Distillery Effluent: Role of Microbes and Their Potential Enzymes. **Intech**. Agricultural and Biological Sciences - "Biodegradation of Hazardous and Special Products", Rosenkranz, ISBN 978-953-51-1155-9, Published: June 14, 2013.

SANTOS, F. F. P. et al. Production of biodiesel by ultrasound assisted esterification of *Oreochromis niloticus* oil. **Fuel**, v. 89, n. 2, p. 275–279, fev. 2010.

SCHAUB, S. M. Composting: An alternative waste management option for food processing industries. **Trends in Food Science & Technology**. v. 71, n. August, 1996.

SDA- Secretaria de Desenvolvimento Agrário do Estado do Ceará. disponível em <http://www.sda.ce.gov.br/> . acesso em 15 de maio de 2014.

SINGH, A.; SMYTH, B. M.; MURPHY, J. D. A biofuel strategy for Ireland with an emphasis on production of biomethane and minimization of land-take. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 277–288, jan. 2010.

Souza, M. A. **Eficiência do Processo de Ultrafiltração Seguido de Biodigestão Anaeróbia no Tratamento de Efluente de Frigorífico de Tilápia**. Tese (doutorado) – Centro de Aquicultura da Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal. 76f. 2010.

SPEECE, R.E. **Anaerobic Biotechnology and Odor/Corrosion Control: For Municipalities and Industries Tennessee (USA)**, 2008.

SPERLING, MARCOS VON. **Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Princípios básicos do tratamento de esgotos**. Volume 2. 2. Ed. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 2005. 211p

STRIK, D. P. B. T. B.; DOMNANOVICH, A. M.; HOLUBAR, P. A pH-based control of ammonia in biogas during anaerobic digestion of artificial pig manure and maize silage. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 6, p. 1235–1238, jun. 2006.

THEMELIS, N. J.; ULLOA, P. A. Methane generation in landfills. **Renewable Energy**, v. 32, n. 7, p. 1243–1257, jun. 2007.

TIEHM, A; NICKEL, K.; NEIS, U. The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 11, p. 121–128, 1997.

TORRES M.L., LLORÉNSM.C.E. effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solids wastes. *Waste Management* 28 2229-2234 2008.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. Disponível em <http://www.epa.gov/region9/organics/ad/> . Acesso em 15 de maio de 2014.

VIDAL J.M.A. **Utilização dos resíduos da filetagem da tilápia do Nilo (Oreochromis Niloticus) na obtenção de concentrado protéico de peixe: caracterização físico-química e aceitação sensorial** Dissertação de Mestrado Departamento de Tecnologia de Alimentos Universidade Federal do Ceará 2007.

VOGEL. **Análise Química Quantitativa** (tradução da versão americana). Rio de Janeiro: LTC, 2002.

YENIGÜN, O.; DEMIREL, B. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review. **Process Biochemistry**, v. 48, n. 5-6, p. 901–911, maio 2013.

ZAMALLOA, C.; BOON, N.; VERSTRAETE, W. Anaerobic digestibility of *Scenedesmus obliquus* and *Phaeodactylum tricornutum* under mesophilic and thermophilic conditions. **Applied Energy**, v. 92, p. 733–738, abr. 2012.