



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR
CURSO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS

BICM

LINA DE PÁDUA SOUZA GUIMARÃES

**Digestão anaeróbia de glicerol residual sob elevada carga orgânica
volumétrica utilizando um sistema automatizado de monitoramento *online***

FORTALEZA

2014

LINA DE PÁDUA SOUZA GUIMARÃES

**Digestão anaeróbia de glicerol residual sob elevada carga orgânica volumétrica
utilizando um sistema automatizado de monitoramento *online***

Monografia apresentada ao Curso de
Ciências Ambientais do Instituto de
Ciências do Mar da Universidade Federal
do Ceará, como requisito parcial para
obtenção do Título de Bacharel em
Ciências Ambientais.

Orientador: Prof.MSc. Michael Barbosa
Viana

FORTALEZA

2014

Digestão anaeróbica de glicerol residual sob elevada carga orgânica volumétrica utilizando um sistema automatizado de monitoramento online

Monografia apresentada ao Curso de Ciências Ambientais do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Ciências Ambientais.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Rui Simões de Menezes

G979d Guimarães, Lina de Pádua Souza.

Digestão anaeróbica de glicerol residual sob elevada carga orgânica volumétrica utilizando um sistema automatizado de monitoramento online / Lina de Pádua Souza Guimarães – 2014.

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

Monografia (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Curso de Ciências Ambientais, Fortaleza, 2014.

Orientação: Prof^o. Msc. Michael Barbosa Viana.

1. Biogás. 2. Glicerina. 3. Efluentes industriais. I. Título.

CDD 665.776

Ac - 142602
Ec - 14123865

FORTELEZA

SOJA

LINA DE PÁDUA SOUZA GUIMARÃES

BICM

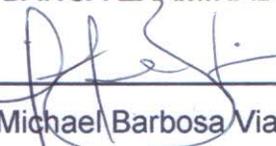
Digestão anaeróbia de glicerol residual sob elevada carga orgânica volumétrica utilizando um sistema automatizado de monitoramento *online*

Monografia apresentada ao Curso de Ciências Ambientais do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Ciências Ambientais.

Orientador: Prof. MSc. Michael Barbosa
Viana

Aprovada em: 16/06/14.

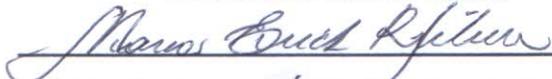
BANCA EXAMINADORA



Prof. MSc Michael Barbosa Viana (Orientador)



Dr. Renato Carrá Leitão



Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva

AGRADECIMENTOS

AO CNPQ, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Prof. MSc. Michael Barbosa Viana, pela paciência e excelente orientação.

À Profa. Dra. Sandra Tédde Santaella pelo conhecimento repassado, pela orientação e pela indicação da bolsa.

Ao Dr. Renato Carrhá Leitão por ter me recebido no laboratório, por ter compartilhado comigo um pouco da sua vasta experiência, por todos os conselhos e “puxões de orelha”.

Ao Prof. Dr. Marc Á. Boncz pela importante contribuição no desenvolvimento da pesquisa.

À Embrapa, principalmente ao Laboratório de Tecnologia da Biomassa, pelo fornecimento da estrutura laboratorial necessária pra a elaboração desse estudo.

À técnica de laboratório Lilian Chain por ter sido como uma mãe e a todos os meus companheiros, parceiros e amigos de laboratório.

Às minhas amigas, companheiras diárias, da faculdade pelo apoio moral e por serem responsáveis pelos sorrisos e momentos de relaxamento durante a tensão.

À secretária do curso de ciências ambientais Eunice Menezes e ao assistente da biblioteca do Labomar Murilo Costa, por serem como anjos nas nossas vidas.

RESUMO

O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) do Brasil estabeleceu que, desde 2010, o percentual mínimo obrigatório de biodiesel adicionado ao óleo diesel deveria ser de 5%. Considerando que, para cada quilo de biodiesel produzido, aproximadamente 100 gramas de glicerol são gerados como subproduto da reação de transesterificação, cerca de 300.000 toneladas de glicerol residual foram geradas pelas usinas brasileiras de biodiesel no ano de 2013. Este glicerol, por sua vez, possui cerca de 20% de impurezas, que dificulta o seu processamento industrial. Para dar novos usos ao glicerol residual, este estudo avaliou sua digestão anaeróbia sob elevada carga orgânica volumétrica (COV). Foi utilizado um reator anaeróbio do tipo UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*) com altura de 1,82 m, volume útil de 14,85 L, e separador trifásico modificado em forma de "Y". A COV aplicada ao sistema foi aumentada gradativamente, utilizando um sistema de monitoramento *online* (Guardian®) que aumentava ou diminuía a vazão das bombas de alimentação e recirculação em função do valor de pH. O Guardian® foi capaz de operar em condições estáveis sob COV de 42 kgDQO/m³.d. A eficiência média de remoção de matéria orgânica foi de 92% e a concentração efluente igual a 4 gDQO/L. Baseando-se em legislações estaduais brasileiras, é necessário que haja etapas de pós-tratamento deste efluente para atender aos padrões ambientais de lançamento. A produção de biogás foi igual a 240 L/d e, considerando que o biogás era constituído de 69% de CH₄, o reator foi capaz de gerar 0,166 m³CH₄/d, que equivale a 0,504 m³ CH₄/ m³ glicerol.

Palavras chave: biogás, energia limpa, glicerina, reator UASB, tratamento de efluente industrial.

ABSTRACT

Since 2010, the Brazilian National Energy Policy Council (CNPE) established the minimum required percentage of biodiesel added to diesel oil should be 5%. Whereas, for every kilogram of biodiesel produced, approximately 100 grams of glycerol are generated as a byproduct of the transesterification reaction, nearly 300,000 tonnes of residual glycerol were generated by Brazilian biodiesel plants in 2013. This glycerol, on the other hand, has about 20% impurities, which difficult their industrial processing. To give new uses to the residual glycerol, this study evaluated its anaerobic digestion under high organic loading rate (OLR). An Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor (UASB) with a height of 1.82 m, working volume of 14.85 L, and modified in a "Y" three-phase separation system was used. The applied OLR was gradually increased using an *online* monitoring system (Guardian[®]) that increased or decreased rotation of the feed and recirculation pumps as a function of pH. The Guardian[®] was able to operate in stable conditions under OLR of 42 kgDQO/m³.d. The average removal efficiency of organic matter was 92% and the effluent concentration equal to 4 gCOD / L. Based on Brazilian state laws, there must be secondary treatment to this effluent to meet environmental discharge standards. Biogas production was equal to 240 liters L / d. Considering the biogas was composed of 69% CH₄, the reactor was capable of generating 0,166 m³CH₄/d, which is equivalent to 0,504 m³ CH₄/ m³ glicerol.

Keywords: biogas, clean energy, glycerine, UASB reactor, industrial wastewater treatment.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo geral	3
2.2. Objetivos específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1. Glicerol.....	3
3.1.1. Bioquímica da fermentação de glicerol	4
3.1.2. Digestão anaeróbia de glicerol	5
3.2. Fatores que afetam a digestão anaeróbia	10
3.2.1. pH e ácidos graxos voláteis	10
3.2.2. Alcalinidade e capacidade de tamponamento	11
3.3. Sistemas de monitoramento online de águas residuais.....	12
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	13
4.1. Origem e produção do glicerol residual	13
4.2. Reator UASB	14
4.2.1. Parâmetros de dimensionamento e equipamento	14
4.2.2. Inóculo	15
4.2.3. Partida e operação do reator UASB.....	16
4.2.4. Guardian®	16
4.2.5. Monitoramento do reator UASB.....	17
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
5.1. Sistema Guardian® de monitoramento online	18
5.2. Carga orgânica volumétrica (COV).....	22
5.3. Demanda química de oxigênio (DQO).....	23
5.4. pH, alcalinidade e ácidos graxos voláteis (AGV)	26
5.5. Biogás.....	27
5.6. Energia	28
6. CONCLUSÕES	28
7. REFERÊNCIAS	29

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AESBE Associação das Empresas Estaduais de Saneamento Básico

AGCL Ácidos graxos de cadeia longa

AGV Ácidos graxos voláteis

AI Alcalinidade intermediária

AP Alcalinidade parcial

CAGECE Companhia de Água e Esgoto do Ceará

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONSEMA Conselho Estadual do Meio Ambiente

COPAM Conselho de Política Ambiental

COV Carga orgânica volumétrica

CNPE Conselho Nacional de Política Energética

CNTP Condições normais de temperatura e pressão CSTR (reator anaeróbio de mistura completa)

DBO Demanda biológica de oxigênio

DQO Demanda química de oxigênio

ETE Estação de tratamento de esgoto

FBP Filtro biológico percolador

GLP Gás liquefeito de petróleo

GN Gases naturais

SABESP Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

SID Sólidos inorgânicos dissolvidos

Rpm Rotação por minuto

UASB upflowanaerobic-sludgeblanket

UBQ Usina de biodiesel de Quixadá

APRESENTAÇÃO

BICM

Este trabalho faz parte de um projeto maior intitulado "Produção de hidrogênio e metano a partir do glicerol oriundo do biodiesel", aprovado no Edital MCT/CNPq 14/2011 – Universal, com processo de nº 473352/2011-7, sob a coordenação do Dr. Renato Carrhá Leitão (Embrapa), com ação de financiando de equipamentos e materiais de consumo. Esse projeto também foi financiado pela Rede Cooperativa em Recuperação de Áreas Contaminadas por Atividades Petrolíferas - RECUPETRO – 2007, sob coordenação do Prof. Dr. Mario Takayuki Kato (UFPE) e da Profa. Dra. Sandra Tédde Santaella (UFC), com ação de financiando de equipamentos, custeio e bolsas de DTI e ITI. Integrantes do projeto: Michael Barbosa Viana, Quézia Maia Viana, Eduardo Augusto Felipe de Vasconcelos, Rayanne Claudino e Alexsandro Freitas.

Ao longo do período de desenvolvimento desta pesquisa, houveram duas fontes de financiamento de bolsa: AT- NM (Nível Médio), com processo N° 503107/2010-7, aprovado no Edital MCT/CNPq 10/2010, sob a coordenação da Prof. Dra. Sandra Tédde Santaella, no período de 01/06/2011 a 31/07/2012; e PIBIC/CNPq/Embrapa, sob orientação do Dr. Renato Carrhá Leitão (Embrapa), no período de agosto/2012 a Março/2013.

1. INTRODUÇÃO

O consumo mundial de energia aumentou 27% desde o ano 2000 até atualmente tanto para fins industriais, como domésticos (DW, 2013). A maior parte dessa demanda é cumprida por fontes de energia convencionais, quase totalmente dependentes da energia fóssil, particularmente o petróleo e seus combustíveis derivados como: gasolina, óleo diesel e gás liquefeito de petróleo (GLP). Estas fontes são finitas e, em taxas de uso corrente, serão consumidas totalmente (MEHER; SAGAR; NAIK, 2004). Demanda por carvão cresceu dez vezes mais do que a de energias renováveis na última década. Os números também são duas vezes maiores do que os referentes ao consumo de petróleo e três vezes maiores do que os de gás (DW, 2013).

Os principais problemas causados pela queima de combustíveis fósseis são: poluição do ar, efeito estufa e chuva ácida. Para sanar estes problemas, torna-se necessário o desenvolvimento de fontes de energia renováveis, de duração ilimitada e de menor impacto ambiental, como: geotérmica, hidrelétrica, solar, oceânica, eólica e de biomassa (ex: biogás) (GOLDEMBERG; LUCON, 2008). Um combustível alternativo ao diesel de petróleo deve ser tecnicamente viável, economicamente competitivo, ambientalmente aceitável, e facilmente disponível. Essa corrente de combustível Diesel alternativo pode ser denominada de biodiesel, uma alternativa possível para os combustíveis fósseis, de origem vegetal, como óleos vegetais e árvores oleaginosas (MEHER; SAGAR; NAIK, 2004).

A legislação brasileira, através da Política Energética Nacional, estabelece que o biodiesel seja adicionado na matriz energética brasileira (BRASIL, 2005), sendo o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel de 3% em 2008 (BRASIL, 2008) e aumentado para 5% em 2010 (BRASIL, 2009).

A produção nacional de biodiesel, entre janeiro e junho de 2013, teve um crescimento de 12,9%, atingindo a produção de 1,4 bilhão de litros. A principal matéria-prima para a produção do biodiesel continua sendo o óleo de soja, com participação de 74%, seguido do sebo bovino (19%) e do óleo de algodão (2%). As demais fontes somam 5% (PRETONOTÍCIAS, 2013).

O biodiesel, por ser um biocombustível de fontes renováveis, favorece a redução das emissões de gases responsáveis pelo efeito estufa, emitidas por combustíveis de fontes fósseis, assim como possibilita a redução da importação de diesel derivado de petróleo, proporcionando a agregação de valor às matérias-

primas oleaginosas de origem nacional e o desenvolvimento da indústria nacional de bens e serviços, com efetivos ganhos na Balança Comercial (BRASIL, 2009). Este combustível é biodegradável, não tóxico e tem um perfil baixo de emissão, em comparação com o diesel de petróleo. Usar biodiesel pode melhorar os níveis de emissões de alguns poluentes e deteriorar outros. No entanto, para quantificar o efeito do biodiesel, é importante ter em conta vários outros fatores, como sua matéria-prima, seu ciclo de condução e a tecnologia dos veículos. O uso de biodiesel permitirá um equilíbrio entre a agricultura, o desenvolvimento econômico e o meio ambiente. (MEHER; SAGAR; NAIK, 2004).

Porém na reação de transesterificação, diferentes tipos de óleos (triglicerídeos) reagem com um álcool, em geral o metanol ou o etanol, na presença de um catalisador alcalino, para produzir ésteres (biodiesel) e acabam gerando glicerol como subproduto (CHI *et al.*, 2007).

Para cada quilo de biodiesel produzido, aproximadamente 100 gramas de glicerol são gerados como subproduto dessa reação de transesterificação (Figura1), acarretando em um excesso de glicerol gerado pelas usinas de biodiesel (YAZDANI; GONZALEZ, 2007). Estima-se que em 2013, 300.000 toneladas desse subproduto foram geradas pelas usinas brasileiras de biodiesel (BRASIL, 2014).

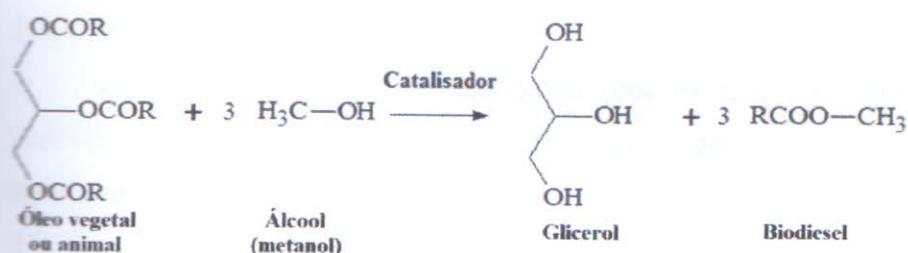


Figura 1 – Reação de transesterificação de óleos para obtenção de biodiesel (adaptado de MA & HANNA, 1999).

O glicerol é uma fonte de carbono de baixo custo e abundante, devido à sua geração como subproduto inevitável na produção de biodiesel. O crescimento da indústria de biodiesel criou um excedente de glicerol que resultou em uma diminuição drástica nos preços do glicerol bruto. A conversão de fluxos de glicerol de baixo preço para produtos de maior valor tem sido proposta como um caminho para diversificar a cadeia produtiva da indústria de biocombustíveis (YAZDANI; GONZALEZ, 2007). Tais tecnologias podem ser facilmente integradas em instalações de biodiesel existentes, estabelecendo, assim, verdadeiras biorrefinarias

e revolucionando a indústria de biodiesel, melhorando consideravelmente a sua economia (YAZDANI; GONZALEZ, 2008).

Visando dar novos usos ao glicerol residual e manter a viabilidade econômica da indústria de biodiesel, a digestão anaeróbia de glicerol, com consequente produção de metano, vem sendo estudada por diversos autores, tais como: Bodík *et al.* (2008), Hutňan *et al.* (2009), Viana (2011), Vlassis (2012), Siles López *et al.* (2009) e Hutnan *et al.* (2012), que entre eles, alcançaram uma maior COV igual a 12 kgDQO/m³.d. Em condições de operação com elevadas COVs é digerida uma maior quantidade de matéria orgânica por volume de reator, já que a COV é um parâmetro que varia em função da carga de matéria orgânica (kgDQO/d) aplicada e a unidade de volume do reator.

Porém, esse aumento da COV pode gerar um acúmulo de ácidos orgânicos voláteis, já que é digerida uma maior quantidade de matéria orgânica, gerando assim uma maior concentração de ácidos orgânicos (acidogênese), que são consumidos em uma taxa relativamente lenta pelas *archaeas metanogenicas*, o que faz o pH ser reduzido a valores que podem interferir negativamente no processo de digestão. Para evitar o colapso do sistema foi utilizado um software automatizado de controle e monitoramento *online*.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a digestão anaeróbia de glicerol residual sob elevada carga orgânica volumétrica (COV) utilizando um sistema de operação automatizado de monitoramento *online*;

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar o Guardian[®] em aumentar a COV do reator;
- Determinar as condições operacionais (vazão afluyente, DQO afluyente e diluição do glicerol) que permitem o reator UASB trabalhar com a maior COV possível;
- Avaliar a eficiência de um reator UASB em remover matéria orgânica do glicerol residual;
- Avaliar a produção específica de metano a partir do glicerol residual;
- Determinar o potencial energético a partir do biogás produzido pelo reator UASB em escala de laboratório.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Glicerol

Glicerol* (glicerina ou 1,2,3-propanetriol) é um álcool, sem cor e sem odor, viscoso, não tóxico, que se liquefaz em 17,8°C (PACHAURI; HE, 2006). O glicerol puro (com mais de 95% de pureza) possui várias aplicações na indústria de alimentos e bebidas; no ramo farmacêutico; na higiene pessoal; e na produção de polímeros (Miller-Klein, 2006). Já o glicerol oriundo da produção de biodiesel, contém muitas impurezas (óleos, ácidos graxos de cadeia longa, metanol, sais e outros), sendo economicamente inviável purificá-lo para ser usado na indústria (ETHIER *et al.*, 2010). Esse glicerol, se disposto no meio ambiente sem tratamento adequado, pode causar problemas de intoxicação, formação de espumas, mau cheiro, e variações nas características naturais de um determinado ecossistema (VIANA, 2011).

O glicerol residual pode ser utilizado como substrato orgânico para a síntese biológica de diversos produtos, como: 1,3-propanediol, ácido propiônico, dihidroxiacetona, etanol (SILVA; MACK; CONTIERO, 2009), formiato (JARVIS *et al.*, 1997), ácido butírico e acético (FORREST *et al.*, 2010), butanol (BIEBL *et al.*, 2001) e em hidrogênio (ITO *et al.*, 2005).

3.1.1. Bioquímica da fermentação do glicerol

As rotas metabólicas fermentativas do glicerol podem ocorrer por via redutora ou por via oxidativa (BIEBL *et al.*, 1999). Pela via redutora o glicerol é reduzido a 1,3-16 propanediol (1,3-PDO), através da enzima *1,3-propanediol desidrogenase*. Já a rota oxidativa consiste em desidrogenar o glicerol e convertê-lo 2,3-butanediol, lactato, butirato, etanol, formiato, acetato, hidrogênio e dióxido de carbono via piruvato, dependendo das condições ambientais e dos micro-organismos que atuam no processo (SILVA; MACK; CONTIERO, 2009). Alguns destes subprodutos, por sua vez, são convertidos a CH₄ e CO₂ para finalizar o processo de digestão anaeróbia.

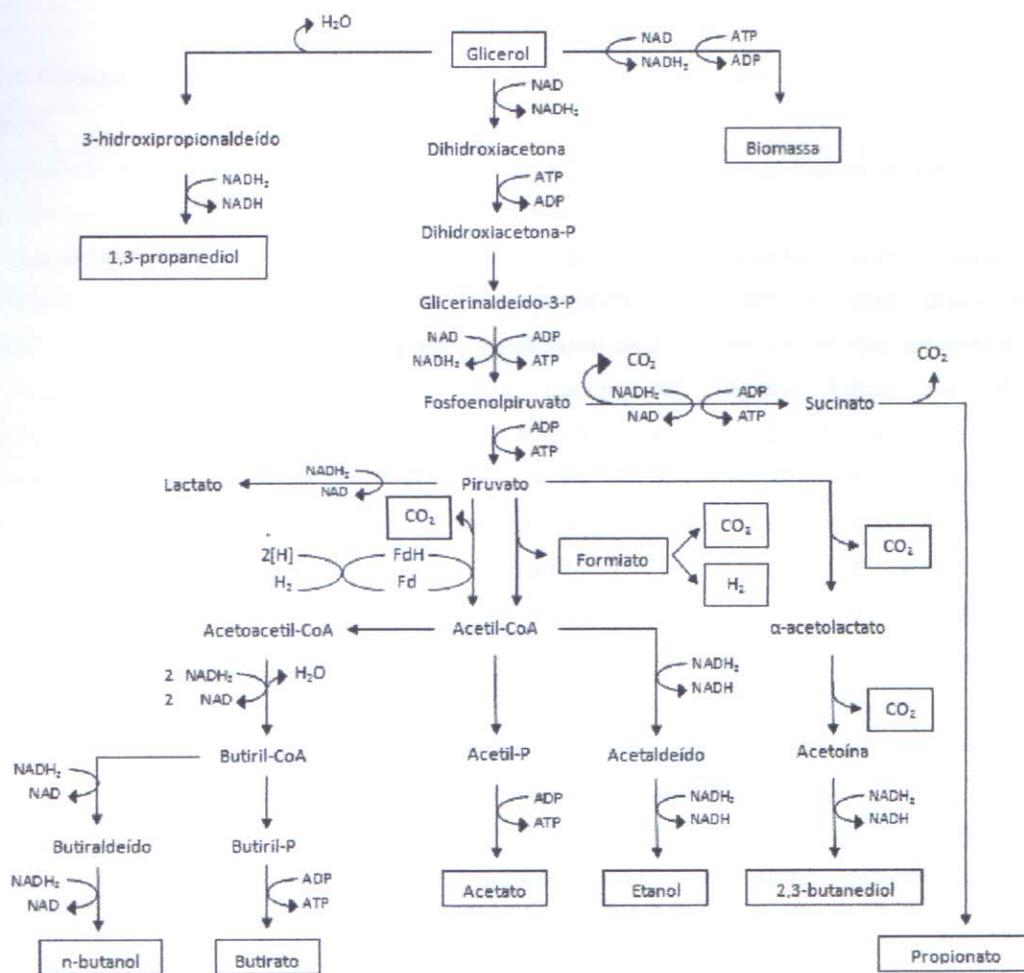


Figura 2 - Rotas metabólicas de fermentação de glicerol até compostos mais simples
 Fonte: (VIANA, 2011).

3.1.2 Digestão anaeróbia de glicerol

As diversas características favoráveis da tecnologia anaeróbia (Tabela 1) conferem aos reatores anaeróbios um grande potencial de aplicabilidade, principalmente no Brasil devido às condições climáticas, e, de fato, o país assume posição de vanguarda no cenário mundial, em relação à aceitação e à disseminação de reatores anaeróbios, em especial dos reatores de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) (CHERNICHARO, 1997).

Tabela 1- Principais vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> •Baixa produção de sólidos; •Baixo consumo de energia; •Baixa demanda de área; •Baixos custos de implantação; •Produção de metano (gás combustível de elevado teor calorífico); •Possibilidade de preservação de biomassa, sem alimentação do reator, por vários meses; •Tolerância a elevadas cargas orgânicas; •Aplicabilidade em pequena e grande escala; •Baixo consumo de nutrientes. 	<ul style="list-style-type: none"> •Remoção de nitrogênio, fósforo e patógenos insatisfatória; •Produção de efluente com aspecto desagradável e usualmente com qualidade insuficiente para atender os padrões ambientais. Em decorrência, alguma forma de pós-tratamento é normalmente necessária; •Possibilidade de distúrbios devido a choques de carga orgânica e hidráulica, presença de compostos tóxicos ou ausência de nutrientes; •A bioquímica e microbiologia da digestão anaeróbia são complexas e ainda precisam ser mais estudadas; •A partida do reator pode ser lenta, na ausência de lodo de semente adaptado; •Possibilidade de geração de maus odores e de problemas de corrosão, porém controláveis.

Fonte: adaptado de Chernicharro, 1997.

Basicamente, a digestão anaeróbia acontece em quatro etapas:

- a) hidrólise: degrada material orgânico insolúvel e compostos de elevado peso molecular, tais como lípidos, polissacáridos, proteínas e ácidos nucleicos, em substâncias orgânicas solúveis (açúcares, aminoácidos, peptídeos);
- b) acidogênese: onde os componentes formados durante a hidrólise são convertidos em ácidos graxos voláteis (AGV), álcoois e cetonas, por bactérias (acidogênicas), juntamente com gás carbônico (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S);
- c) acetogênese: bactérias sintróficas acetogênicas oxidam os compostos orgânicos produzidos em substrato apropriado para os microrganismos metanogênicos (acetado, CO₂ e H₂);
- d) metanogênese: onde o acetato é utilizado como fonte de carbono e de energia pelas *Methanogênicas acetoclásticas*, produzindo CO₂ e metano (CH₄) e onde as *Methanogênicas hidrogeotróficas* utilizam o CO₂ como fonte de carbono eceptor final e o hidrogênio como fonte de energia. (APPELS *et al.*, 2008).

A vantagem da digestão anaeróbia é a geração de metano, que por ter elevado teor calorífico (CHERNICHARRO, 1997), pode ser convertido em energia. A

degradação de um quilograma (kg) de metano tem o potencial teórico de produção de $0,426 \text{ m}^3\text{CH}_4$, sob condições normais de temperatura e pressão (CNTP). Porém, na prática, nem sempre esse potencial teórico é alcançado, devido às condições ambientais, operacionais e a presença de compostos tóxicos que podem interferir neste resultado. (VIANA, 2011).

Bodík *et al.* (2008) estudaram a biodigestão anaeróbia de glicerol oriundo da produção de biodiesel em um reator anaeróbio de escala laboratorial de 4L de volume. O reator alcançou estavelmente uma carga orgânica volumétrica (COV) de $4 \text{ KgDQO/m}^3\text{.d}$, com uma produção de cerca de 980 mL de biogás por mL de glicerol. Ao aumentar a COV em torno de $8 - 10 \text{ KgDQO/m}^3\text{.d}$, houve acúmulo de AGV passando de 500 mg/L para em torno de 1720 mg/L, que resultou na queda do pH para 6,0, levando a inibição da atividade metanogênica. Durante as primeiras quatro semanas após o azedamento do reator, doses mais baixas de substrato foram adicionados ao reator e a concentração AGV reduziu para em torno de 500 mg/L, enquanto que a concentração de DQO no interior do sistema diminuiu gradualmente de 5500 mg/l para menos de 2000 mg/L. A COV voltou a $4 \text{ KgDQO/m}^3\text{.d}$ e este valor de carga volumétrica foi mantido. O tempo de adaptação entre as mudanças de dose foi curto e o aumento da dose foi muito rápido, sendo provavelmente esta a principal razão para o colapso do reator anaeróbio logo após o 70º dia de operação. Já na presente pesquisa, o software controlava o aumento da COV através do valor de pH, sendo assim respeitado o tempo de estabilização do reator.

Hutnan *et al.* (2009), para analisarem as possibilidades de tratamento anaeróbio de glicerol em bruto, operaram dois reatores UASB em escala laboratorial, com 3,7 litros de volume, operados à temperatura mesófila na faixa de (37°C), sendo um com biomassa suspensa e outro com biomassa granulada. O reator com biomassa suspensa operou estavelmente a uma COV igual a $3,45 \text{ kgDQO/m}^3\text{.d}$ sem que concentração de ácidos graxos voláteis (AGV) afetasse o desempenho do sistema. Ao aumentar a COV para $4,3 \text{ kgDQO/m}^3\text{.d}$, houve uma grande flotação de lodo, a concentração de AGV aumentou chegou até 860 mgAGV/L e a taxa de produção de biogás decresceu. Devido isso, a operação foi suspensa. Já o reator com biomassa granulada alcançou uma COV máxima de $6,4 \text{ kgDQO/m}^3\text{.d}$, onde o funcionamento do reator e a produção de biogás mantiveram-se estáveis e a produção específica de biogás aumentou com a dose crescente de glicerol. Os autores concluíram que a degradação anaeróbia de glicerol bruto como único

substrato orgânico é viável; porém a operação é muito sensível à elevadas concentrações de DQO e a inoculação do reator UASB com biomassa em suspensão revelou que este tipo de lodo não é adequado para este propósito devido à flotação durante o funcionamento do reator. A ocorrência acentuada de flotação de lodo foi provavelmente causada pela concentração elevada de Ácidos graxos de cadeia longa (AGCL) presentes no glicerol utilizado. Estes AGCL podem aderir-se à parede celular bacteriana, impedindo que os nutrientes sejam transferidos para o interior da célula ou fazendo com que o agregado bacteriano flote por diferença de densidade (HWU *et al.*, 1998).

Hutnan *et al.* (2012) analisaram a digestão de diferentes tipos de glicerol bruto diluídos e não diluídos em reatores UASB com biomassa suspensa e com biomassa granulada. Tratando glicerol bruto não diluído em uma biomassa granular, atingiram uma COV máxima de 6,49 KgDQO / m³ d, com essa COV, as concentrações de AGV e DQO dissolvida aumentaram, o pH caiu, e a atividade dos micro-organismos anaeróbios cessou. A principal causa para o colapso foi a elevada concentração de sólidos inorgânicos dissolvidos (SID) no reator, que atingiram cerca de 30 g/L. Os mesmos autores também analisaram a digestão de glicerol não tratado e tratado por acidificação, diluído em uma biomassa granular. A digestão de glicerol bruto pré-tratado por acidificação demonstrou melhores propriedades, pois não provocou a formação de sabões precipitados após a sua diluição com água. Uma COV máxima de 15,83 kgDQO / m³d foi alcançada, no entanto nesta COV, o processo não se manteve estável e o sistema mostrou sinais de sobrecarga, com diminuição da produção de biogás e do pH (alcançando valores abaixo de 4,5), e aumento nas concentrações de DQO e AGV. Para evitar colapso do reator, a COV foi reduzida para a 12 kgDQO / m³ d e foi adicionada uma dose maior de NaHCO₃ até os parâmetros estabilizarem.

Vlassis *et al.* (2012) estudaram digestão anaeróbia de glicerol em um CSTR (reator anaeróbio de mistura completa) para produção de biogás. Inicialmente operou a uma COV igual a 0,25 kgDQO / m³ d, com concentração de DQO de 0,25 g DQO/L e com eficiência de remoção de DQO de 95%. Na sequência, a COV foi duplicada com o objetivo de investigar a resposta do reator a COVs superiores. A produção de metano e biogás diminuiu gradualmente, acompanhada por um elevado aumento das concentrações de DQO e AGV. Acumulação de AGV de 0.25 para acima de 3 (g/L) causou uma queda do pH para abaixo de 6,7, causando a inibição

das *archeas metanogênicas* e a produção de metano foi cessada. Em seguida, a COV foi reduzida para 0,375 kgDQO / m³ d, mas o reator não se recuperou. Assim, a COV foi redefinida para o 0,25 g kgDQO / m³ d e foi mantida até o final do experimento. Vlassis *et al.* (2012) não relataram nenhuma explicação para esse acúmulo de AGVs que impediu o aumento da COV e também não há indícios das possíveis justificativas. Porém, Bodík *et al.* (2008), Hutnan *et al.* (2009), Hutnan *et al.* (2012) e Viana (2011) mostraram que é possível uma digestão anaeróbia de glicerol em condições de COVs maiores. Yang *et al.* (2008) também operaram com COV baixa, no máximo 1 kgDQO/m³.d, ao estudarem a produção de metano em reatores anaeróbios de leito fixo, operados de forma semi-contínua, e alimentados com efluente sintético contendo glicerol como única fonte de substrato. No entanto, os pesquisadores não avaliaram o comportamento do reator diante de uma COV maior que 1 kgDQO/m³.d. Esse aumento provavelmente não afetaria o desempenho do sistema, como mostrado por Bodík *et al.* (2008), Hutnan *et al.* (2009), Hutnan *et al.* (2012) e Viana (2011).

Viana (2011) analisou a digestão anaeróbia de glicerol em um reator UASB, semelhante ao desta pesquisa, visando alcançar a menor diluição de glicerol sob uma COV de 10 kgDQO/m³.d. O reator não conseguiu operar com COV maior que 6,0 kgDQO/m³.d, apresentando desempenho instável, com queda da eficiência na remoção de matéria orgânica (de 92% para 63%), acúmulo de ácidos orgânicos, alcançando 1.815 mg AGV/L e conseqüente aumento na relação AGV/Alcalinidade, que era de 0,22, passando a valores de 1,42. A COV foi gradativamente diminuída para 3 kgDQO/m³.d até que o sistema se estabilizasse. Os problemas de instabilidade, ao aumentar a COV, ocorreram devido à falta de nutrientes. Então a solução de nutrientes foi substituída por outra mais concentrada e o reator foi capaz de operar sob condições estáveis até a COV de 10,0 kgDQO/m³.d. A eficiência na remoção de DQO aumentou de 61% para 84%, com redução da concentração de AGV's. A COV foi mantida em 10,0 kgDQO/m³.d e a diluição de glicerol foi diminuída gradativamente até 1:5 (v/v). O reator se manteve estável e sem acúmulo significativo de AGV's, mantendo a remoção de matéria orgânica quase sempre acima de 90%. Com essa diluição de 1:5 a concentração de cloretos foi igual a 14 g/L, mostrando que o consórcio metanogênico foi capaz de se adaptar ao meio contendo elevada salinidade.

Siles López *et al.* (2009) avaliaram o desempenho e a estabilidade do processo de digestão anaeróbia de glicerol pré-tatado por acidificação e por destilação, em seis reatores em batelada (volume útil de 1L). Os reatores foram inoculados diferentemente com biomassa granular e lodo não-granular. Inicialmente os reatores foram alimentados com uma solução sintética composto de glicose, acetato de sódio e ácido láctico, em concentrações de 50 g / L, 25 g / L e 20,8 mL / L, respectivamente. Durante este período inicial, a carga orgânica adicionada aos reatores foi aumentada gradualmente 0,25-1,00 kgDQO/m³.d. Após esta etapa, a aclimatização da biomassa foi realizada, sendo alimentados com 1 g de DQO, em que a percentagem de glicerol utilizado na DQO foi aumentada de 25% a 100%. A carga orgânica foi aumentada gradualmente 1,0-1,5 e 2,0 kgDQO/m³.d. com glicerol destilado e 1,0-1,5, 2,0 e 3,0 kgDQO/m³.d. com glicerol acidificado.

3.2. Fatores que afetam a digestão anaeróbia.

Diversos fatores ambientais podem afetar a digestão anaeróbia, já que o processo requer uma interação entre os microorganismos fermentativos e os metanogênicos. Sendo os metanogênicos os mais vulneráveis às mudanças das condições ambientais. Esses fatores são: nutrientes (nitrogênio, fósforo, enxofre e micronutrientes), temperatura, pH, alcalinidade e ácidos voláteis. E alguns materiais podem ser tóxicos a microbiota, entre eles: sais (cálcio, magnésio, potássio e sódio), amônia, sulfeto e alguns metais pesados (cobre, zinco e níquel) (CHERNICHARO, 1997). Entretanto apenas pH, ácidos graxos voláteis, alcalinidade e capacidade de tamponamento serão abordados nesse tópico, pois são os que possuem influência direta.

3.2.1. pH e ácidos graxos voláteis (AGV).

pH é um dos requisitos ambientais mais importantes, pois afeta diretamente a atividade metanogênica, já que as *archeas metanogênicas* tem um crescimento ótimo dentro de uma faixa ideal de pH, entre 6,3 e 7,8 (HAANDEL; LETTINGA, 1994). A digestão pode prosseguir, além desses limites, porém com menor eficiência. A valores de pH abaixo de 6,3, o rendimento cai rapidamente, e as condições ácidas podem se tornar bastantes tóxicas para as *archeas metanogênicas* (McCARTY, 1964).

O pH é uma variável de processo que indica mudanças no equilíbrio químico, quando ácidos, ânions e cátions estão sendo produzidos ou removidos como resultado da atividade metabólica. A queda do pH do reator pode ser causada por

uma possível variação da capacidade de tamponamento do sistema, devido ao desequilíbrio na relação entre ácidos graxos voláteis e alcalinidade. Isso pode ocorrer como resposta a uma condição de elevada carga orgânica. (LIU; OLSSON; MATTIASSON, 2004).

Como mostrado anteriormente no tópico 3.1.2, os ácidos voláteis são compostos intermediários formados durante o tratamento anaeróbio de materiais orgânicos complexos. As *archeas metanogênicas* são responsáveis pela destruição dos ácidos voláteis, e se elas forem afetadas por condições adversas, seu metabolismo irá diminuir e a concentração de ácidos irá aumentar. Sendo um dos primeiros indicadores de desequilíbrio do processo de digestão e muitas vezes indica o aparecimento de condições adversas muito antes que qualquer um dos outros parâmetros sejam afetados. Pode-se dizer assim, que o acúmulo de AGVs, é resultado de um tratamento desequilibrado e não a causa (McCARTY, 1964).

3.2.2. Alcalinidade e capacidade de tamponamento.

Os dois principais fatores que afetam o pH são o ácido carbônico e os ácidos voláteis. A concentração de ácido carbônico (H_2CO_3) está relacionada com a percentagem de dióxido de carbono no biogás e é formado pela seguinte equação (CHERNICHARO, 1997):



Onde a concentração de íons de bicarbonato (HCO_3^-) forma uma parte da alcalinidade total no sistema. A concentração de íons de bicarbonato ou de alcalinidade de bicarbonato é equivalente à alcalinidade total da maioria dos resíduos, quando a concentração de ácido volátil é baixa. Quando a concentração de ácidos voláteis aumenta, eles são neutralizados pela alcalinidade de bicarbonato, e em seu lugar se forma a alcalinidade dos ácidos voláteis (CHERNICHARO, 1997; McCARTY, 1964).

Uma alcalinidade de bicarbonato na faixa de 2.500 a 5.000 mg/L fornece uma ótima "capacidade tampão", de modo que uma quantidade acumulada de ácidos voláteis possa ser tratada com uma queda mínima de pH. Porém se um aumento nessa concentração diminuir a concentração de bicarbonato, como mostrado na equação 2, o valor do pH poderá cair abaixo da faixa ideal, sendo necessário um controle dessa alcalinidade. Esse controle pode ser conseguido através da redução na alimentação ou por meio da adição de compostos alcalinos, como bicarbonato de sódio (McCARTY, 1964).

$$AB = AT - 0,85 \times 0,83 \times AGV = AT - 0,71 \times AGV \quad (2)$$

Na qual AB= alcalinidade bicarbonato; AT= alcalinidade total; AGV = concentração dos ácidos voláteis; 0,85 = 85% de ionização dos ácidos (fator de correção) e 0,83 = fator de conversão de ácido acético em alcalinidade.

3.3. Sistemas de monitoramento *online* de águas residuais.

As exigências sobre a qualidade de água se tornaram mais rigorosas, exigindo sistemas de tratamento mais avançados capazes de cumprir as normas ambientais não só para o carbono orgânico, mas também para os níveis de nitrogênio e fósforo (nutriente). Assim, os sistemas de tratamento, cada vez mais complexos, devem ser capazes de produzir efluentes de melhor qualidade (VANROLLEGHEM; LEE, 2003).

O desempenho e a confiabilidade de muitos sensores *online* de controle do processo em estações de tratamento de águas residuais melhoraram notavelmente durante a última década e hoje podem ser usados diretamente em muitas estratégias diferentes de controle (JEPPSSON *et al.*, 2002).

Os sistemas de sensores disponíveis na indústria possuem as seguintes funcionalidades: controle automático; monitoramento com prestação de informações aos operadores sobre o estado da operação no dia-a-dia; e calibração dos modelos que serão posteriormente utilizados para otimização de processos ou avaliação de cenários de atualização, por consultores em auditoria nas estações de tratamento (PETERSEN *et al.*, 2002a).

É importante a instalação de eletrodos de pH em uma estação de tratamento, pois trata-se de uma variável crítica na digestão anaeróbia, já que pode levar a acidificação e falha no processo, sendo necessária a sua medição e controle. No entanto, no caso de efluentes com alta capacidade de tamponamento, medições de pH podem ser pouco sensíveis para indicar mudanças de processo não sendo aconselháveis para supervisão e controle. Em tais casos, podem ser substituídos por sistemas de medição de bicarbonato (VANROLLEGHEM; LEE, 2003).

Van Vooren *et al.* (2001) desenvolveu um sensor avançado de titulação *online* para o monitoramento simultâneo de bicarbonato e ácidos graxos voláteis. Onde a titulação é realizada ao longo de todo o intervalo de pH e, em seguida, a capacidade de tampão, ou seja, a quantidade de ácido / base necessária por unidade de alteração do pH, é calculada.

Nielsen *et al.*(2007) estudaram um sistema de infravermelho próximo como ferramenta de monitoramento da co-digestão anaeróbica de glicerol em três biorreatores com 5 litros. Cada um dos fermentadores era conectado a um sistema *online* de circuito recorrente, possibilitando a análise de medição *online* com um Transflexive Embedded Near InfraRed Sensor (TENIRS). O sistema media a quantidade de ácidos graxos produzidos por adição de glicerol. Os ensaios mostraram que a adição de glicerol em níveis de concentração em torno de 30 g/L tornavam o processo instável, com acúmulo de AGVs (18,0 g / L).

Liu *et al.* (2004) analisaram um sistema de monitoramento *online* em um reator anaeróbio de leito fixo de fluxo ascendente com volume de trabalho de 1,2 L e com separador de gás-líquido. O sistema foi implementado com as seguintes variáveis de processo de medição *online*: pH, taxa de fluxo de gás e conteúdo de metano. Uma placa de aquisição de dados (AQD) foi utilizada juntamente com um PC padrão para AQD e processamento de dados. O software de aquisição de dados e controle foi programado no LABVIEW v6i (National Instruments). A temperatura do reator foi mantida a 35°C, o afluente a ser tratada era um efluente sintético diluído cinco vezes com água da torneira (8,3 g DQO/L) e a única variável realmente manipulando o processo era a vazão da bomba afluente. Após 221,8 horas, a DQO afluente aumentou de 8,3 para 17,2 g DQO/L, como consequência o pH do reator começou a diminuir. O sistema de controle reagiu rapidamente a esta mudança, diminuindo a vazão afluente até que o processo se estabilizasse. A DQO_{afluente} foi aumentada novamente de 17,2 para 33,5 g DQO/L, e uma reação similar a anterior foi observada. Para testar o sistema de controle, uma elevada quantidade de DQO foi adicionada causando um choque de carga, o sistema respondeu a essa perturbação zerando a vazão da bomba afluente até que o processo se restabilizasse. Este sistema de controle provou ser aplicável para um digestor anaeróbico alimentado com um substrato líquido com um grande potencial para a implementação em uma variedade de aplicações.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Origem e produção do glicerol residual

Como substrato, foi utilizado glicerol residual oriundo da usina de biodiesel de Quixadá (UBQ), proveniente da reação de transesterificação da mistura de óleo de soja com de algodão que continha cerca de 20% de impurezas (Figura 3). A sua caracterização físico química está mostrada na Tabela 2.



Figura 3 - Glicerol residual utilizado nesta pesquisa

Tabela 2 – Características físico-químicas do glicerol residual

Parâmetro	Concentração
DQO ^a	1.260,0
DBO ^a	851,0
Cloretos ^a	46,1
Teor de glicerol ^b	82,4
Cinzas ^b	6,2
Umidade ^b	10,0
Metanol ^b	0,048
Teor de MONG ^b	1,4
Densidade Absoluta a 20°C ^c	1,26
pH ^d	5,5

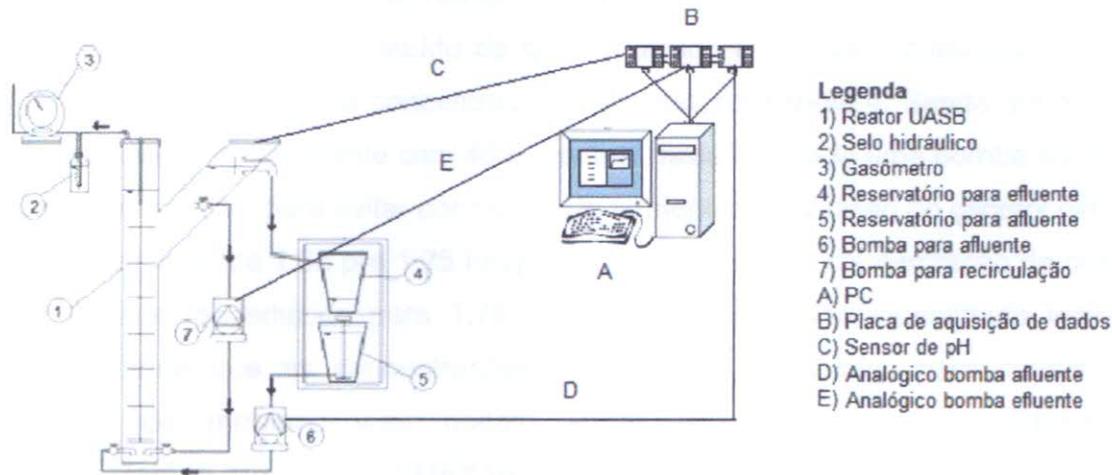
Nota: (a) g/L; (b) % (m/m); (c) kg/L, a 20°C; (d) adimensional.

4.2. Reator UASB

4.2.1. Parâmetros de dimensionamento e equipamento

Para este trabalho, foi utilizado um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente do tipo UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*), confeccionado em PVC, com altura de 1,82 m, volume útil de 14,85 L, e separador trifásico modificado em forma de "Y" (Figura 4), de acordo com van Haandel *et al.* (2006). O reator possuía 8 torneiras posicionadas verticalmente no reator, distanciadas em 15 cm, para retirada de amostras de lodo e duas torneiras localizadas na parte inferior do reator, uma de cada lado, sendo uma utilizada para alimentação do reator, e a outra para a entrada do efluente tratado, que era recirculado por uma bomba peristáltica.

O biogás era coletado na parte superior e quantificado através de um gasômetro Ritter, modelo TG05/05. Antes que o biogás chegasse ao gasômetro, o mesmo passava por um selo hídrico contendo água destilada com a finalidade de controlar a pressão de gás no "head-space" do reator e visualizar a produção de gás pelo borbulhamento do biogás na água contida no recipiente.

**Legenda**

- 1) Reator UASB
- 2) Selo hidráulico
- 3) Gasômetro
- 4) Reservatório para efluente
- 5) Reservatório para efluente
- 6) Bomba para afluente
- 7) Bomba para recirculação
- A) PC
- B) Placa de aquisição de dados
- C) Sensor de pH
- D) Analógico bomba afluente
- E) Analógico bomba efluente

Figura 4 – Esquema do reator UASB

4.2.2. Inóculo

O reator foi inoculado com uma mistura de diferentes lodos: da estação de tratamento de esgoto (ETE) da indústria cervejeira FEMSA, que trata efluente da cervejaria; da ETE da Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE), que trata esgoto doméstico; e de um reator UASB em escala de laboratório alimentado com efluente sintético composto por sacarose e nutrientes, conforme descrito em Leitão *et al.* (2009). O volume de cada lodo utilizado para compor o volume total de inóculo no reator UASB foi igual a 4,95 L. Recebendo assim uma biota mais diversificada durante a operação do sistema, para que ocorresse seleção natural e, assim, houvesse estímulo para o predomínio dos organismos mais adaptados às condições aplicadas ao sistema. A caracterização dos lodos e da mistura encontra-se na Tabela abaixo.

Tabela 3 - Caracterização de cada lodo componente do inóculo e da mistura entre eles.

Origem	Alimentação	Tipo de lodo	Concentração (gSSV/L)	AME (KgDQO/KgSSV.d)	Substrato
ETE FEMSA	Efluente de cervejaria	Granular	68	0,430	Glicose
ETE CAGECE	Esgoto doméstico	Floculento	25	0,439	Glicose
Reator de bancada	Efluente sintético	Floculento	24	0,492	Glicose
Mistura ^a	—	Granular + floculento	44	0,721	Glicose

Nota: ^a Mistura utilizada como inóculo para o UASB, composta pelos outros três lodos citados no quadro.

4.2.3. Partida e operação do reator UASB

O afluente era constituído de glicerol diluído em água, bicarbonato de sódio (tampão) e nutrientes em concentrações descritas na Tabela 4. Sendo armazenado e mantido em um recipiente com 45 L, no qual havia instalada uma bomba submersa homogeneizadora para evitar deposição de nutrientes. A diluição do glicerol diminuiu gradativamente de 1:63 pra 1:25 (v/v), com essa diluição a concentração de cloretos no afluente foi reduzida para 1,74 gCl⁻/L, não sendo uma quantidade inibidora, considerando que as concentrações de cloretos necessárias para causar forte inibição da metanogênese podem variar de 5 a 9 gCl⁻/L (RIFFAT & KRONGTHAMCHAT, 2006; VIJAYARAGHAVAN & RAMANUJAM).

Tabela 4- Solução de estoque de nutrientes e micronutrientes

Nutriente	Concentração (g/L)	Micronutriente	Concentração (g/L)
NH ₄ Cl	36,92	FeCl ₂ .4H ₂ O	4,05
K ₂ HPO ₄	24,72	H ₃ BO ₃	0,16
MgSO ₄ .7H ₂ O	11,02	ZnCl ₂	0,06
CaCl ₂ .2H ₂ O	33,15	CuCl ₂ .2H ₂ O	0,05
Extrato de levedura	1,84	NiCl ₂ .6H ₂ O	0,12
Solução de 100		MnCl ₂ .4H ₂ O	1,02
micronutrientes mL/L		(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	2,10
		AlCl ₃ .6H ₂ O	4,44
		CoCl ₂ .6H ₂ O	2,00
		Na ₂ SeO ₃ .5H ₂ O	0,19
		EDTA	0,57

No início do monitoramento com o sistema automatizado, o reator encontrava-se adaptado a uma COV de 10 kgDQO/d que foi aumentada gradativamente. Para o controle e monitoramento do reator, foi utilizado um software de processamento de dados e controle do processo por meio da aquisição de dados *online* (Guardian[®]).

4.2.4. Guardian[®]

O Guardian[®] é um software responsável pelo monitoramento, controle e aquisição de dados *online*, projetado e instalado pelo Prof. Dr. Marc Á. Boncz, do DHT/CCET/UFMS. Nesta pesquisa, a aquisição de dados foi realizada com a utilização de sensores acoplados ao reator, no gasômetro, no pHmetro, e nas

bombas. Os sensores eram controlados através de uma placa de interface externa, que fazia as conversões de sinais entre os sensores e o computador. Os sinais de saída analógicos dos aparelhos de medição eram convertidos em unidades de medida reais através de funções de calibração programáveis (lineares ou exponenciais).

O Guardian[®] era responsável em manter o reator equilibrado sob elevadas cargas orgânicas volumétricas (COV), parâmetro que relaciona a carga de matéria orgânica (kgDQO/d) e unidade de volume do reator. Em condições de operação com elevadas COVs. Uma das formas de se aumentar a COV é aumentando a vazão afluente. Porém, sem um controle minucioso desse parâmetro, o reator pode sofrer um colapso ocasionado pela acidificação do meio.

O Guardian[®] era programado para regular as vazões das bombas afluente e de recirculação de acordo com o pH. À medida que o pH reduzia de valor, a rotação da bomba de alimentação também diminuía, enquanto a bomba de recirculação aumentava sua rotação. Com isso, o efluente recirculado, ainda com elevado teor de alcalinidade, tamponava o sistema, elevando o pH a valores adequados à digestão anaeróbia. Quando o pH do reator se reestabelecia, a vazão da bomba de alimentação aumentava e a de recirculação diminuía

4.2.5. Monitoramento do reator

A medição de vazão (Q) era feita diariamente, quantificando o volume de efluente a cada 24h. As análises de DQO afluente e efluente seguiram os procedimentos descritos em APHA (2005). As coletas das amostras do afluente eram feitas a cada alimentação do reator, enquanto que as do efluente (filtrada e bruta) eram realizadas coletando-se uma amostra representativa coletada de um intervalo de 24 horas.

A determinação da composição do biogás foi realizada em um cromatógrafo gasoso, modelo 450CG, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Para essa determinação foram utilizadas duas colunas preenchidas com sílica (fase estacionária) e com dimensões de 10(m)x0,53(mm)x0,70(mm), sendo uma para determinar CH₄ e N₂ (modelo Varian CP7620) e outra para CO₂ (modelo Varian CP7429). O gás de arraste e o gás combustível eram o nitrogênio e o ar sintético, respectivamente. As temperaturas do forno, do injetor e do detector eram 45, 100 e 120°C, respectivamente.

As amostras de efluente para determinação de AGV e alcalinidade eram coletadas imediatamente antes das análises para que o valor destas variáveis não se modificasse até a leitura e seguiam a metodologia descrita por Buchauer (1998).

Tabela 5 – Programa de monitoramento do reator

Parâmetros	Método	Frequência
Vazão afluente	Relação volume/tempo	Diária
DQO afluente e efluente	Titulométrico	3 x semana
Volume de biogás	Gasometria	Diária
Composição de biogás	Cromatográfico	Semanalmente
Alcalinidade total e à bicarbonato pH	Titulométrico pHmêtro	2 x semana
pH	pHmêtro	Diária

A produção de biogás e o pH do reator eram monitorados de maneira *online* pelo software Guardian[®], como descrito anteriormente no tópico 4.2.4.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Sistema Guardian[®] de monitoramento *online*

A Figura 5 apresenta os gráficos com as variações de COV, pH, vazão da bomba afluente, vazão da bomba efluente e vazão de biogás, ao longo do período de operação do reator UASB. A Tabela 6 mostra os valores médios obtidos pelo Guardian[®] para cada variável de acordo com cada etapa de operação do reator UASB. As etapas foram separadas de acordo com as variações das curvas de calibração do Guardian[®] apresentadas nesse tópico.

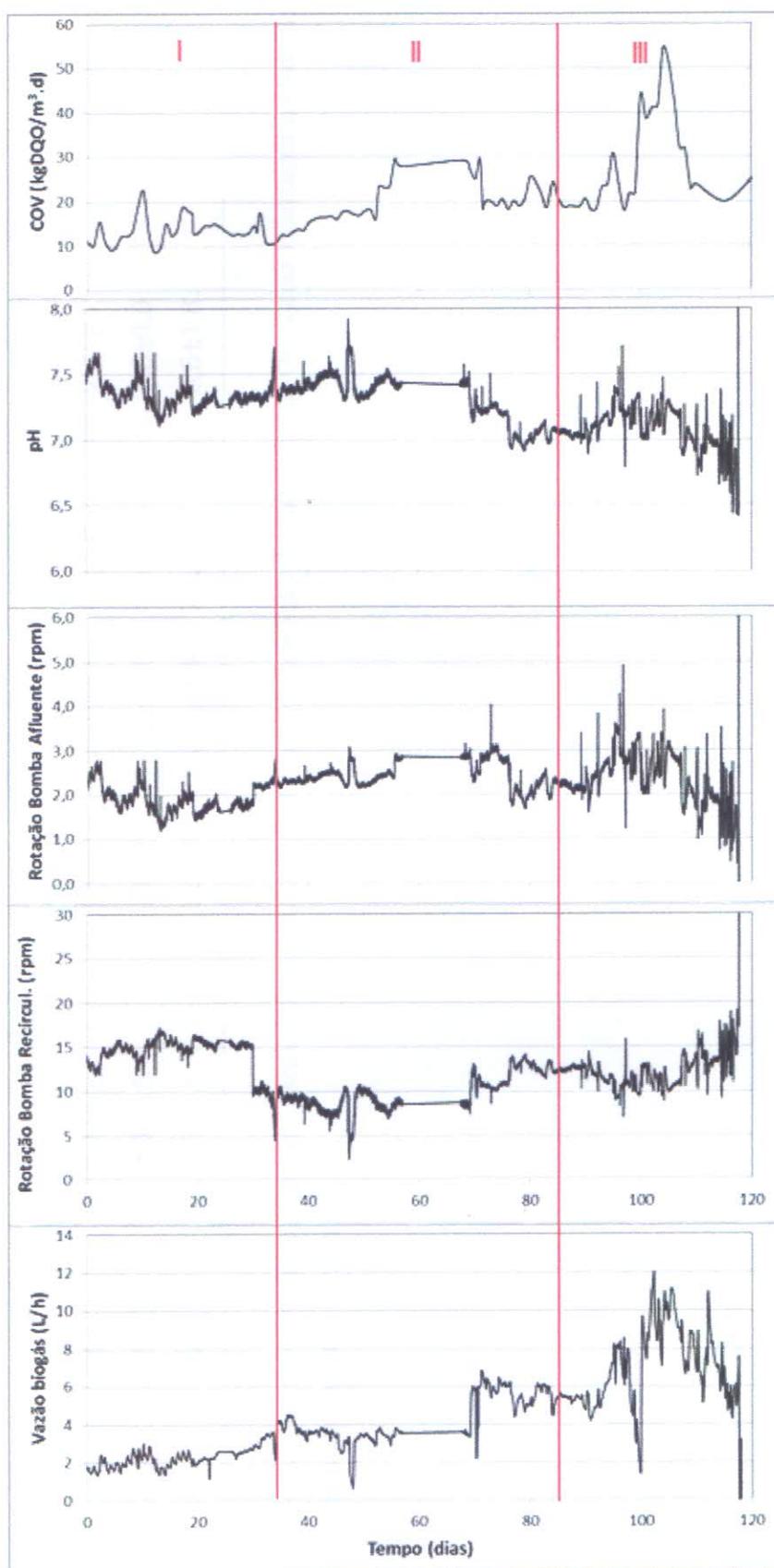


Figura 5 – Variações de COV, pH, rotação da bomba afluente, rotação da bomba efluente e vazão de biogás ao longo do período de operação.

Etapa	Tempo (dias)	Tempo acumulado (dias)	Q afl _{med} Guardian (L/d)	DQO afl _{med} (g/L)	AGV _{med}	COV _{med} Guardian (Kg/m ³ .d)	Biogás _{med} Guardian (L/h)
I	35	35	8,6±2,2	22,86±5	6865±657	13±3,6	2,2±0,7
II	50	85	9,6±1,6	27,39±4,9	1435±161	18±5,8	3,6±0,9
III	40	125	9,5±1,8	39,62±8,6	1453±1644	25±8,0	6,5±1,8

Tabela 6 – Valores médios obtidos para cada variável de acordo com cada etapa de operação do reator UASB. Os valores localizados ao lado do valor médio representam o desvio padrão.

Uma curva de calibração, que variava de acordo com o pH do reator, estabelecia as variações das vazões das bombas. Ao longo da operação, três curvas de calibração foram utilizadas para controle dos parâmetros operacionais do reator, que foram programadas para que houvesse aumento da vazão de alimentação e, conseqüentemente, aumento da COV, de uma maneira segura sem alterar a faixa de pH ideal. As curvas de calibração estão mostradas na Figura 6, sendo as duas de segundo grau e a terceira exponencial.

A primeira curva, era muito sensível a variação do pH, diminuindo a vazão da bomba afluente a uma leve redução do pH. Com isso, não houve aumento da vazão e nem da COV. A segunda curva era um pouco menos sensível a variação do pH, aumentando de uma maneira muito suave a vazão afluente e a COV.

A terceira curva (exponencial) foi caracterizada por ser menos sensível à redução do pH, diferentemente das curvas lineares que reduziam a rotação da bomba afluente em um taxa mais elevada, e mais acentuadamente, logo que o pH se reduzia para a faixa ácida. Com isso, houve um aumento da vazão afluente e conseqüente aumento da COV.

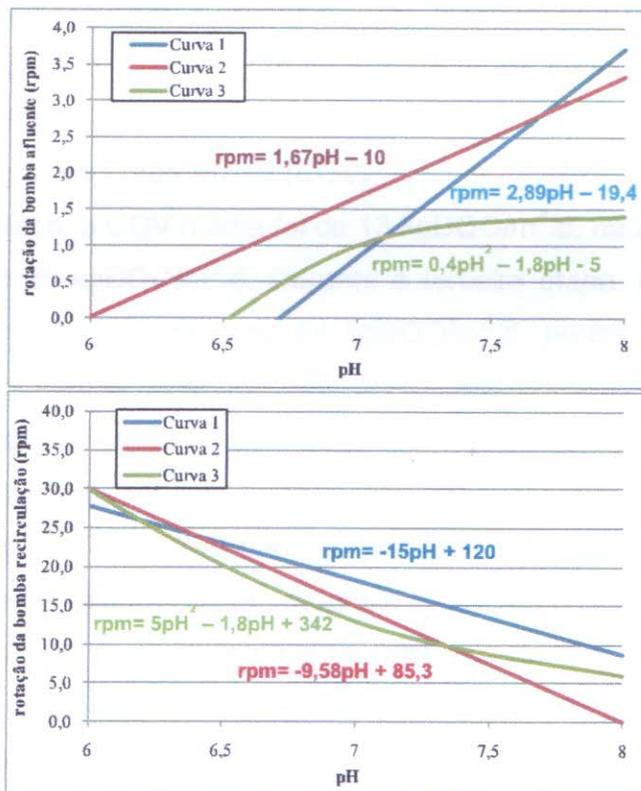


Figura 6- curvas de calibração das bombas de alimentação e de recirculação

de carga, elevando a rotação da bomba de recirculação e diminuindo a da afluyente, evitando assim a acidificação do sistema.

Porém, em torno do dia 120, observou-se que o gasômetro não registrou produção de biogás, problema ocasionado pelo entupimento da mangueira por onde passava o biogás. Também se observou grande quantidade de espuma na saída do efluente, onde era localizado o pHmetro, fazendo com que o pH aumentasse para valores extremos (em torno de 14). Neste momento, o software aumentou a rotação das bombas para rotação máxima, aumentando assim a velocidade ascendente para valores exageradamente altos, resultando em uma vazão de 200 L/d, lavando todo o lodo do sistema. Este problema foi ocasionado por uma limitação de programação do software que aumenta a rotação das bombas nessa situação.

Para que esse tipo de problema não venha a acontecer novamente, é necessária uma atualização do software para que a resposta a uma queda ou aumento do pH a valores extremos não ocasione em um elevação exagerada da rotação das bombas de alimentação e de recirculação.

Apesar deste problema o Guardian é recomendando para monitoramento e aumento da COV. Serejo e Boncz (2008), Bezerra (2007) e Boncz *et al.* (2012) também utilizaram o Guardian[®] para aquisição de dados *online* e não relataram nenhum tipo de problema.

5.2. Carga orgânica volumétrica (COV)

Na 1ª etapa, a COV média foi de 13 kgDQO/m³.d, na 2ª foi de 18 kgDQO/m³.d e na 3ª foi de 25 kgDQO/m³.d. Durante a terceira etapa, em torno do dia 102, o reator atingiu COVs em torno de 54 kgDQO/m³.d, porém o reator ao operar sob essas elevadas cargas orgânicas, apresentou instabilidade e a COV decresceu até que se estabilizasse em torno de 20 kgDQO/m³. Neste período, notou-se que o pH reduziu de 7,5 para 6,7, ocasionado por uma elevada concentração de ácidos graxos voláteis (AGV) de 290 para 2616 mg/L. Desta forma, o sistema diminuiu a rotação da bomba afluyente (como resposta a queda do pH), reduzindo a entrada de DQO no sistema e conseqüentemente ocasionando em uma queda na COV. No entanto, logo após essa redução da COV, ocorreu o problema de aumento da rotação das bombas, impedindo que o reator se reestabelecesse. Diante disso, considera-se que o reator foi capaz de operar com COV de 42 kgDQO/m³.d, mesmo que em pouco tempo de operação.

Até então, nenhuma pesquisa em escala laboratorial com o uso de glicerol bruto como substrato para a digestão anaeróbia chegou a uma COV tão alta. Isso se deve ao fato de o Guardian[®] ter funcionado como uma eficiente ferramenta para aumento da COV, através da elevação da vazão afluyente, entrando mais matéria orgânica, sem que houvesse colapso do sistema (controle do pH).

Bodík *et al.* (2008), Hutnan *et al.* (2009) e Hutnan *et al.* (2012) ao estudarem a digestão anaeróbia de glicerol tiveram problemas com acúmulo de AGVs ao aumentarem a COV. Alcançaram uma COV máxima de 4 KgDQO/m³.d, 6,4 kgDQO/m³.d e 12 kgDQO / m³, respectivamente. Esse acúmulo de AGVs pode ser explicado por um curto tempo de adaptação entre as mudanças de cargas e pelas características do glicerol utilizado, como por exemplo: elevada concentração de ácidos graxos de cadeia longa (AGCL) presentes no glicerol utilizado.

Vlassis *et al.* (2012) estudaram digestão anaeróbia de glicerol em um CSTR (reator anaeróbio de mistura completa) para produção de biogás. E não conseguiram operar com uma COV maior que 0,25 kgDQO / m³ d, devido acumulação de AGVs. Os autores não relataram nenhuma explicação para esse acúmulo de AGVs que impediu o aumento da COV e também não há indícios das possíveis justificativas. Yang *et al.* (2008) também operaram com COV baixa, de no máximo 1 kgDQO/m³.d, ao estudarem a produção de metano em reatores anaeróbios de leito fixo, operados de forma semi-contínua. Porém, Bodík *et al.* (2008), Hutnan *et al.* (2009), Hutnan *et al.* (2012) e Viana (2011) mostraram que é possível uma digestão anaeróbia de glicerol em condições de COVs maiores.

Viana (2011) analisou a digestão anaeróbia de glicerol em um reator UASB, semelhante ao desta pesquisa, visando alcançar a menor diluição de glicerol sob uma COV de 10 kgDQO/m³.d. Inicialmente teve problemas com acúmulos de AGV ao aumentar a COV acima de 6,0 kgDQO/m³.d. Esse problema de instabilidade, ocorreu devido à falta de nutrientes. Ao substituir a solução por uma mais concentrada o reator foi capaz de operar sob condições estáveis com COV de 10,0 kgDQO/m³.d.

5.3. Demanda química de oxigênio (DQO)

A Figura 7 apresenta o gráfico com as variações de DQO afluyente e efluyente e de eficiência de remoção de matéria orgânica, ao longo do período de operação do reator UASB. A Tabela 7 apresenta os valores de DQO planejada, e os valores

médios de concentração de DQO afluente, DQO efluente e da eficiência de remoção de matéria orgânica, durante as etapas de operação.

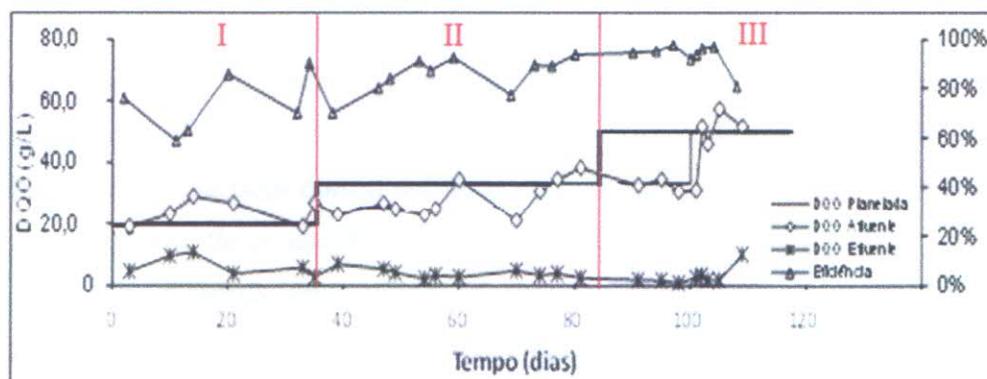


Figura 7- Variações de DQO afluente e efluente e de eficiência de remoção de matéria orgânica, ao longo da operação.

Etapa	Tempo (dias)	Tempo acumulado (dias)	DQO planejada (g/L)	DQO afl _{med} (g/L)	DQO efl _{med} (g/L)	Eficiência
I	35	35	20	22,86	7,17	69%
II	50	85	35	27,39	4,14	85%
III	40	125	50	39,62	4,00	92%

Tabela 7- Valores de DQO planejada, da variação das concentrações de DQO_{med} afluente, DQO_{med} efluente e da eficiência de remoção de matéria orgânica.

A concentração de matéria orgânica aplicada ao reator (DQO_{afl.}) aumentou progressivamente de 20gDQO/L (etapa I) para 50gDQO/L (etapa IV), sem diminuir a eficiência do reator, que ao final do processo alcançou em média de 92%, que é um valor alto se comparado com Bodik *et al.* (2008) e Hutnan *et al.* (2009) que alcançaram uma eficiência de 54% e 65%, respectivamente, operando em COV igual a 4 e 3,45 kgDQO/m³.d. No entanto, ao aumentarem a COV para 4 kgDQO/m³.d e 8 kgDQO/m³.d, respectivamente, os respectivos autores tiveram aumento da concentração de DQO efluente, juntamente com o acúmulo de AGVs, e a diminuição na eficiência de remoção. Essa diferença na eficiência de remoção pode ser explicada por esta pesquisa ter tido um tempo de adaptação entre a mudanças de cargas e de operação. Por sua vez, Viana (2011) obteve resultados bem semelhantes ao do presente trabalho, chegando a uma eficiência de remoção em torno de 90%, ao operar com COV igual 10 kgDQO/m³.d. Vlassis *et al.* (2012)

também alcançaram uma alta eficiência de remoção (94%), porém operaram um reator CSTR sob baixíssima COV, igual a 0,25 kgDQO/m³.d.

Observa-se que ao longo do processo houve um aumento na eficiência de remoção, mesmo havendo um aumento de carga aplicada ao sistema. O aumento da quantidade de produção de biogás pode ser explicado pela adaptação gradual da biomassa anaeróbia com o substrato e pela homogeneização do conteúdo do reator pelo aumento da produção de biogás. (BODIK *et al.*, 2008)

Os reatores anaeróbios dificilmente produzem efluentes que atendem aos padrões estabelecidos pela legislação ambiental, tornando-se necessário a aplicação de um pós-tratamento desse efluente, como uma forma de adequá-lo aos requisitos das legislações ambientais e propiciar a proteção dos corpos d'água receptores, visando complementar a remoção de matéria orgânica, e organismos patogênicos (CHERNICHARO, 1997).

A legislação estadual SEMACE, nº 154, de 22 de Julho de 2002, que dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, estabelece o limite máximo de lançamento de demanda química de oxigênio (DQO) de 200,0 mg/L. A nível de comparação podemos citar as seguintes legislações:

De acordo com a Deliberação Normativa COPAM nº 32, de 18 de dezembro de 1988 do estado de Minas Gerais, efluentes só podem ser lançados nas Coleções de águas com Demanda Química de Oxigênio (DQO) de no máximo 90mg/L. A SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo junto com a AESBE - Associação das Empresas Estaduais de Saneamento Básico estabelecem que o efluente de estações de tratamento de esgotos deve ter uma DQO máxima de 180 mg/L. A Resolução CONSEMA nº 128/2006 do estado do Rio Grande do Sul estabelece para efluentes líquidos de fontes poluidoras, exceto efluentes líquidos domésticos, a variação do padrão de emissão de DQO entre 150 a 400 mg/L.

Ao final da operação, a DQO média efluente era de 4,0g/L, que equivale a 4.000 mg/L, valor acima do estabelecido pela SEMACE, existindo a necessidade de um pós-tratamento. Podem ser operados reatores UASB em série ou aplicadas outras técnicas de pós-tratamento do efluente do reator, como por exemplo: lagoas de polimento, aplicação no solo, filtro biológico percolador (FBP), biofiltro aerado submerso, lodos ativados, filtro anaeróbio, flotação por ar dissolvido e terras úmidas construídas (Wetlands) (CHERNICHARO, 1997).

5.4. pH, alcalinidade e ácidos graxos voláteis (AGVs)

Ao longo da operação o reator se manteve em média em um pH de 7,3, que está dentro da faixa ideal para digestão anaeróbia, entre 6,3 e 7,8 (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994 & VAN HAANDEL, 1994). O pH manteve-se sempre na faixa ideal por ter sido administrada junto com a alimentação uma quantidade de bicarbonato de sódio (Na_2HCO_3) com relação média de 0,4 $\text{gNa}_2\text{HCO}_3/\text{gDQO}$ e pela atuação do Guardian[®] em diminuir excessos de carga orgânica e aumentar a recirculação do efluente tamponando o sistema. É possível se conseguir estabilidade numa faixa mais ampla de pH, entre 6,0 e 8,0, porém valores de pH abaixo de 6,0 e acima de 8,0 podem inibir por completo os microrganismos formadores de metano (CHERNICHARO, 1997).

Tabela 8— Valores médios de AGV e pH, durante cada operação.

Etapa	Tempo (dias)	Tempo acumulado (dias)	pH _{med}	Al/AP	AGV _{med}
I	35	35	7,34	0,7±0,1	6865±657
II	50	85	7,4	0,2±0,02	1435±161
III	40	125	7,09	0,6±0,5	1453±1644

Durante a etapa I a relação média de Al/AP foi igual a 0,7, na etapa II 0,2 e na etapa III 0,6 (tabela 8). A produção de ácidos graxos deve estar contrabalançada com a alcalinidade presente no meio, com relação média de Al/AP até 0,3 para manter a estabilidade, onde Al trata-se da alcalinidade intermediária equivalente à dos ácidos voláteis e AP significa alcalinidade parcial equivalente à alcalinidade bicarbonato (RIPLEY, 1986). Já Foresti (1994) afirma que é possível que a estabilidade do processo ocorra para valores de Al/AP diferentes de 0,3, sendo prudente a verificação para caso em particular, como a exemplo deste trabalho onde a relação Al/AP média foi igual a 0,5, sem ter ocorrido colapso do sistema. Isso pode ser explicado pela atuação do Guardian[®], que tinha a capacidade de diminuir a rotação da vazão afluente, diminuindo a carga orgânica aplicada ao sistema; de aumentar a recirculação, aumentando a alcalinidade, conseqüentemente, diminuindo a relação Al/AP. E por conter fosfato (K_2HPO_4) na solução de nutrientes e ser adicionado bicarbonato de sódio (gNa_2HCO_3) na alimentação.

Na primeira etapa, a concentração de AGV média foi de 6865 mg/L, com desvio padrão de 657,9, na segunda etapa foi de 1435 mg/L, com desvio padrão de 161,5 e 1485 na terceira etapa com desvio padrão de 1164 (tabela 6). Em torno do dia 106 (etapa III), houve um acúmulo de AGV de 290 para 2616 mg/L, ocasionado por uma elevada concentração de matéria orgânica, que fez com que o pH caísse de 7,4 para 6,7. O Guardian[®] diminui a entrada de matéria orgânica até que o reator se estabilizasse novamente (em torno do dia 112). Bodík *et al.* (2008) e Hutňan *et al.* (2009) tiveram valores máximos de 1720 mg/L e 860 mg/L, respectivamente. Ambos tiveram colapso do reator, pois diferente desde trabalho, eles não utilizaram nenhuma solução tampão, regularmente e não possuíam um software de controle e monitoramento *online*, que tamponava o sistema (como mencionado no parágrafo anterior).

Viana (2011) inicialmente apresentou problemas com acúmulo de AGVs de até 2.468 mgAGV/L, ao operar com COVs superiores a 4 kgDQO/m³.d. A escassez de nutrientes foi a principal causa do acúmulo de AGVs, já que ao substituir a solução de nutrientes por uma mais concentrada e contendo fosfato (K₂HPO₄), a concentração de AGV's caiu de 2.302 para 469 mg/L em duas semanas. Com isso, relação AGV/Al_{CHCO₃} passou de 0,96 para 0,14, mantendo-se abaixo de 0,35 até o final da operação.

5.5. Biogás

A produção média de biogás na 1^a etapa foi de 2,2 L/h, na 2^a de 3,6 L/h e na 3^a de 6,5 L/h. A produção estava aumentando, chegando a 12 L/h, entre os dias 100 e 110, porém, logo após esse período, houve um decaimento da produção, ocasionado por um acúmulo de AGVs, como citado no item 4.4. A produção máxima de biogás foi em torno de 240 litros por dia que equivale a 551mL de biogás por mL de glicerol. Considerando que o biogás era constituído de 69% de CH₄, o reator foi capaz de gerar 0,301 m³CH₄/kg glicerol (165 L CH₄/d). Valor abaixo do potencial teórico de produção de metano (0,426 m³CH₄/kg glicerol). Porém, na prática, nem sempre esse potencial teórico é alcançado, devido às condições ambientais, operacionais e a presença de compostos tóxicos que podem interferir neste resultado. (VIANA, 2011).

Bodík *et al.* (2008) tiveram uma produção específica de metano igual a 0,568 m³CH₄/kg glicerol, enquanto que Hutňan *et al.* (2009) produziram até 0,513 m³CH₄/kg de glicerol, ambos trabalhos com um percentual de 61,1% de metano.

Hutňan *et al* (2013) obtiveram $0,319 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kg}$ de glicerol, com 70% de CH_4 no biogás. Vlassis *et al.* (2012) teve uma produção de máxima de biogás igual a $0,42 \text{ L/gDQO}$ com 71% de metano $0,30 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kg}$ glicerol operando a uma COV igual a $0,25 \text{ g kgDQO/ m}^3 \text{ d}$. Siles López *et al.* (2009) com COV $2,0 \text{ kgDQO/m}^3 \cdot \text{d}$. digerindo glicerol destilado com lodo granular teve produção de metano de $0,411 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kg}$ de glicerol.

Esses valores mais elevados podem ser explicados por uma maior eficiência de remoção de DQO, que pode ser reflexo de uma operação menos estressante, que esta pesquisa, para as *archeas metanogenicas* com COVs menores. Já que com COVs maiores a concentração de ácidos tende a aumentar. Viana (2011) operando com uma COV de aproximadamente $10,0 \text{ kgDQO/m}^3 \cdot \text{d}$, teve uma produção de biogás em média de 60 L/d com percentual médio de CH_4 no biogás em torno de 63% e 50%. Esse baixo percentual de metano pode ser explicada pelo aumento da concentração de cloretos no afluente (14 g/L) e pelo aumento da carga orgânica que pode ter sobrecarregado o sistema, causando aumento da concentração de AGV's, ambos inibidores da metanogênese.

5.6. Energia

O reator foi capaz de gerar 240 L de biogás/d, com uma $\text{DQO}_{\text{afluente}}$ igual a 50 g/L , produzindo assim 504 L de biogás/L de glicerol, com 69% de CH_4 em sua constituição. Em uma estimativa preliminar, pode-se utilizar os dados da usina de biodiesel de Quixadá, pertencente a Petrobrás S.A, localizada em Quixadá – CE, que gera aproximadamente 25.000 L de glicerol/d, para calcular o potencial energético a partir da digestão anaeróbia do glicerol. Tendo como base os resultados obtidos nesta pesquisa, esta usina produzirá $8.694 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{d}$ e, considerando que cada m^3 de CH_4 gera 36.033 kJ de energia, a usina será capaz de produzir $313.270.902 \text{ kJ}$. Considerando que será utilizado um motor de ciclo Otto alimentado a metano, que é um investimento de baixo custo, porém com baixa eficiência (25%), então serão gerados 21.755 kW de energia, suficientes para abastecer 4.051 famílias brasileiras, considerando que cada família consuma em média $5,4 \text{ kWd}$ (RESENHA, 2013).

6. CONCLUSÕES

- Guardian[®] mostrou potencial no monitoramento e controle da operação, pois aumentou gradativamente a vazão da bomba afluente, e conseqüentemente a COV,

sendo digerida uma maior quantidade de matéria orgânica sem ocasionar uma acidificação do meio;

- O reator UASB de 14,85 litros pode ser operado com COV máxima de 42 kgDQO/m³.d, com vazão afluyente de 12L/d, alimentado com glicerol residual diluído 1:25 a uma DQO afluyente de 50 g/L. Com estes parâmetros operacionais, o reator converteu 92% da matéria orgânica contida do afluyente, produzindo 240 L de biogás por dia, sendo 69% dele constituído de CH₄ (165 L/d);
- Com remoção de 92%, a DQO do efluyente foi 4 g/L, valor acima do padrão ambiental, existindo a necessidade de um pós-tratamento;
- O reator foi capaz de gerar 0,166 m³CH₄/d, que equivale a 0,504 m³ CH₄/ m³ glicerol. Com base nesses dados, uma usina de biodiesel que gera em média 25.000 L de glicerol por dia, produzirá 8.694 m³CH₄/d, equivalente a 21.755 kW, energia suficiente para abastecer 4.051 famílias brasileiras.

7. REFERÊNCIAS

APPELS, Lise *et al.* Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. Progress In **Energy And Combustion Science**, [s.l], n. 34, p.755-781, 12 jun. 2008.

BEZERRA, Leonardo Pinheiro. Desenvolvimento de um sistema on line, para a aquisição de parâmetros de projetos de reatores anaeróbios. 2007. 83 f.

Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Tecnologias Ambientais, Departamento de Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, MS, 2007.

BIEBL, H. Fermentation of glycerol by *Clostridium pasteurianum*-batch and continuous culture studies. **Journal of industrial microbiology & biotechnology**, v. 27, n. 1, p. 18-26, 2001.

BIEBL, H.; MENZEL, K.; ZENG, A P.; DECKWER, W. D. Microbial production of 1,3-propanediol. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 52, n. 3, p. 289-97, 1999.

BIODIESELBR.COM. Produção mundial de biodiesel deve crescer 6,3% este ano. Disponível em:

<<http://www.biodieselbr.com/noticias/biocombustivel/negocio/producao-mundial-biodiesel-crescer-63-ano-050913.htm>> Acesso em: 10 ago. 2013.

Bodík, I *et al.* Anaerobic treatment of biodiesel production wastes. In **Proceedings of the 5th International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes and Energy Crops**, 25–28 May 2008 (CD-Rom). Hammamet, Tunis.

BRASIL, 2005. Lei n.º 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, de 14/01/2005, n.10, s.1, p.8. 2005.

BRASIL, 2008. Resolução de 13 de março de 2008. Estabelece em três por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, nos termos do art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, de 14/03/2008, n.51, s.1, p.82. 2008.

BRASIL, 2009. Resolução nº 6, de 16 de setembro de 2009. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, de 26/10/2009, n.204, s.1, p.99. 2009.

BRASIL, 2014. Relatório mensal do biodiesel. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?pg=70553&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1399676907804>> Acessado em 07/05/2014> Acessado em: jun.2014.

BUSWELL, A. M.; MUELLEPI, H. F. Mechanism of methane fermentation. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 550-552, 1952.

CHERNICHARO, C. A. DE L. **Reatores Anaeróbios**. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 1997.

CHI, Zhanyou *et al.* A laboratory study of producing docosaheptaenoic acid from biodiesel-waste glycerol by microalgal fermentation. **Process Biochemistry**, n. 42, p.1537-1545, 23 ago. 2007.

DW NOTÍCIAS. Aumenta consumo mundial de combustíveis fósseis. Disponível em: <<http://www.dw.de/aumenta-consumo-mundial-de-combust%C3%ADveis-f%C3%B3sseis/a-16654031>> Acesso em: 08 jun. 2013.

ETHIER, Shannon *et al.* Continuous culture of the microalgae *Schizochytrium limacinum* on biodiesel-derived crude glycerol for producing docosahexaenoic acid. **Bioresource Technology**, n. 102, p.88-93, 6 maio 2010.

FORREST, A. K.; SIERRA, R.; HOLTZAPPLE, M. T. Effect of biodiesel glycerol type and fermentor configuration on mixed-acid fermentations. **Bioresource technology**, v. 101, p. 9185-9, 2010.

FORESTI, E. Fundamentos do processo de digestão anaeróbio. In: M. Muxi (Ed.). Tratamento anaeróbio. **Montevideo: Universidad de la Republica**. p.97-110, 1994.

FORESTI, E. Anaerobic treatment of domestic sewage: established technologies and perspectives. **Water science and technology**, v. 45, n. 10, p. 181-6, 2002.

GOLDEMBERG, José; LUCON, Oswaldo. Energia, meio ambiente e desenvolvimento. Editora da Universidade de São Paulo, 2008.

HUTŇAN, Miroslav *et al.* Possibilities of anaerobic treatment of crude glycerol from biodiesel production. **36th International Conference Of Ssche**, Tatranské Matliare, Slovakia, n. 4, p.156-156, 25 maio 2009.

HUTŇAN, Miroslav *et al.* Long-term monodigestion of crude glycerol in a UASB reactor. **Bioresource Technology**, n. 130, p.88-96, 12 dezembro 2012.

HWU, C.; TSENG, S.-K.; YUAN, C.-Y.; KULIK, Z.; LETTINGA, G. Biosorption of long-chain fatty acids in UASB treatment process. v. 32, n. 5, p. 1571-1579, 1998.

ITO, T *et al.* Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process. **J. Biosci. Bioeng.**, v. 100, n. 3, p. 260-265, 2005.

JARVIS, G. N.; MOORE, E. R.; THIELE, J. H. Formate and ethanol are the major products of glycerol fermentation produced by a *Klebsiella planticola* strain isolated from red deer. **Journal of applied microbiology**, v. 83, p. 166-74, 1997.

JEPPSSON, U. Status and future trends of ICA in wastewater treatment: A European perspective. **Water Science. Tech.**, p. 485-494. 2002

LETTINGA, Gatzke. Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. **Kluwer Academic Publishers**, Holanda, n. 67, p.3-28, 16 ago. 1994.

LIU, Jing; OLSSON, Gustaf; MATTIASSON, Bo. Monitoring and control of an anaerobic upflow fixed bed reactor for high loading rate operation and rejection of disturbances. **Wiley InterScience**, 8 jun. 2004.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.

MARCHETTI, J.m.; MIGUEL, V.u.; ERRAZU, A.f..Possible methods for biodiesel production.**Renewable And Sustainable Energy Reviews**, n. 11, p.1300-1311, 24 ago. 2005.

McMARTY, PERRY L. Anaerobic waste treatment fundamentals: part two: Environmental requirements and control. **Public works**, octob. 1964.

MEHER, L C; SAGAR, D. Vidya; NAIK, S. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review.**Renewable And Sustainable Energy Reviews**, n. 10, p.248-268, 15 set. 2004.

MILLER, Klein Associates. Impact of Biodiesel Production on the Glycerol Market, 2006.

NIELSEN, Jens Bo Holm *et al.* *Online* near infrared monitoring of glycerol boosted anaerobic digestion processes: Evaluation of process analytical technologies. **Wiley InterScience**, 11 jul. 2007.

PACHAURI, Naresh; HE, Brian. Value-added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities. **Asabe**, Portland, Oregon, 9 dez. 2006.

Petersen, B. Evaluation of an ASM1 model calibration procedure on a municipal-industrial wastewater treatment plant. **Journal Hydroinformatics**, v. 4,p. 15–38. 2002

PRETONOTÍCIAS. Produção brasileira de biodiesel bate recorde no primeiro semestre. Disponível em: <<http://www.petronoticias.com.br/archives/35869>>. Acesso em: 30 ago. 2013.

Resolução CONAMA N° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. **Publicação DOU nº 92, de 16/05/2011**, pág. 89.

RIFFAT, R.; KRONGTHAMCHAT, K. Specific methanogenic activity of halophilic and mixed cultures in saline wastewater. **International journal of Environmental Science and Technology**, v. 2, n. 4, p. 291-299, 2006.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. **Water Pollution Control Federation**, v. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.

SEREJO, Mayara Leite; BONCZ, Marc Árpád. Estudo de otimização de condições para digestão anaeróbio de vinhaça e outros rejeitos de uma usina de açúcar e álcool, visando à produção de biogás, 2008.

SILES LÓPEZ, J. A *et al.* A. Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing. **Bioresource technology**, v. 100, n. 23, p. 5609-15, 2009.

SILVA, G. P. DA; MACK, M.; CONTIERO, J. Glycerol: a promising and abundant carbon source for industrial microbiology. **Biotechnology advances**, v. 27, n. 1, p. 30- 9, 2009.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, GATZE. **Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande: Epgraf, 1994.

VAN HAANDEL *et al.* Anaerobic reactor design concepts for the treatment of domestic wastewater. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 5, p. 21-38, 2006.

VANROLLEGHEM, P.A.; LEE, D.S. *Online* monitoring equipment for wastewater treatment processes: state of the art. **Water Science and Technology**, v. 47, n. 2, p. 1-34, 2003.

Van Vooren, L. Automatic buffer capacity model building for the purpose of water quality modeling. **Water Science and Technology**, p. 105-113. 2001.

VLASSIS, T. *et al.* Anaerobic treatment of glycerol for methane and hydrogen production. **Global NEST Journal**, v. 14, n. 6, p. 149 -156, 09 março 2012.

VIANA, Michael Barbosa. Produção de biogás a partir de glicerol oriundo de biodiesel Versão Corrigida São Carlos, SP 2011. 2011. 130 f. **Dissertação (Mestrado)** - Departamento de Saneamento e Hidráulica, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, Sp, 2011.

VIJAYARAGHAVAN, K.; RAMANUJAM, T. K. Effect of chloride and condensable tannin in anaerobic degradation of tannery wastewaters. **Bioprocess Engineering**, v. 20, n. 6, p. 499, 1999.

VON SPERLING, M.; MASCARENHAS L.C.A.M. Performance of very shallow ponds treating effluents from UASB reactors. In: Proc. **6th IWA International Conference on Waste Stabilisation Ponds**. IWA. Avignon, France. 2004.

YANG, Y.; TSUKAHARA, K.; SAWAYAMA, S. Biodegradation and methane

production from glycerol-containing synthetic wastes with fixed-bed bioreactor under mesophilic and thermophilic anaerobic conditions. **Process Biochemistry**, v. 43, n. 4, p. 362-367, 2008.

YAZDANI, Syed Shams; GONZALEZ, Ramon. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. **Biotechnology**, n. 18, p.213-219, 25 maio 2007.

YAZDANI, Syed Shams; GONZALEZ, Ramon. Engineering Escherichia coli for the efficient conversion of glycerol to ethanol and co-products. **Metabolic Engineering**, n. 10, p.340-351, 13 ago. 2008.