

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CAMPUS CASCAVEL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA DE GLICERINA BRUTA E EFLUENTE DE FECULARIA

ANDREA CHRISTINA LARSEN

CASCAVEL – PARANÁ - BRASIL

Julho – 2009

ANDREA CHRISTINA LARSEN

CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA DE GLICERINA BRUTA E EFLUENTE DE FECULARIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração **Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental**.

Orientador: Prof. Dr. Benedito Martins Gomes

CASCADEL – PARANÁ - BRASIL

Julho – 2009

L332c Larsen, Andrea Christina
Co-digestão anaeróbia de glicerina bruta e efluente de fecularia/
Andrea Christina Larsen — Cascavel, PR: UNIOESTE, 2009.
41 f. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Benedito Martins Gomes
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do
Paraná.
Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Agrícola,
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas.
Bibliografia.

1. Biodiesel. 2. Biogás. 3. Glicerol. 4. Manipueira. I. Universidade
Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.

CDD 21ed. 628.74

Bibliotecária: Jeanine da Silva Barros CRB-9/1362

ANDREA CHRISTINA LARSEN

“Co-digestão anaeróbia de glicerina bruta e efluente de fecularia”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação “Stricto Sensu” em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, **aprovada** pela seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Benedito Martins Gomes
Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE

Prof^a. Dr^a. Simone Damasceno Gomes
Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE

Prof. Dr. Ajadir Fazolo
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Cascavel, 23 de julho de 2009.

BIOGRAFIA

Andrea Christina Larsen, natural de Cascavel – PR, nascida em 28/11/1984.

Graduada em Engenharia Civil pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE em dezembro de 2006, atua como Engenheira Civil na MCK Construtora de Obras Ltda.

Ingressou no Mestrado em Engenharia Agrícola em 2007, orientada pelo professor Benedito Martins Gomes.

“A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por aqui estar;

Aos meus pais Clair e Marinez, ao meu irmão Marcos e ao Leandro, pelo apoio e incentivo;

Ao Professor Dr. Benedito Martins Gomes, pela orientação e dedicação;

À Professora Dra. Simone Damasceno Gomes, pela contribuição com seus conhecimentos, atenção e amizade;

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná;

Aos demais professores, colegas, estagiários e funcionários, que colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, lançado pelo Governo Federal, introduz o biodiesel na matriz energética brasileira com a perspectiva de aumento da oferta de glicerina, co-produto gerado na produção do biodiesel. Uma vez que, para cada 100 L de biodiesel são produzidos 10 kg de glicerina bruta, isto implica o desenvolvimento de estudos para o aproveitamento economicamente viável da glicerina. O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a adição de glicerina bruta na digestão anaeróbia de efluente de fecularia, em reator de fluxo semi-contínuo horizontal de uma fase, em escala de laboratório. Foi utilizado reator com volume útil de 8,77 L, com meio suporte em conduítes de PVC, temperatura de $26 \pm 1^\circ \text{C}$, alimentado com manipueira e glicerina, com tempos de detenção hidráulica de 4 e 5 d e cargas orgânicas de 3,05, 9,32, 14,83 e 13,59 g DQO $\text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$, nesta ordem, obtidas com a adição de glicerina aos níveis de 0, 2, 3 e 2%, respectivamente. A produção de biogás por volume de reator aumentou com a adição de 2% de glicerina em relação ao tratamento controle. Porém, nos tratamentos seguintes, a produção de biogás diminuiu com o aumento da carga orgânica. A maior produção média de biogás por volume de reator foi de 1,979 L biogás $\text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$, para a carga de 9,32 g DQO $\text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$. As maiores produções médias de biogás por g DQO e g STV consumidos foram de 0,397 e 0,661 L, para o tratamento controle, sem adição de glicerina. A maior remoção de DQO, 98,69%, ocorreu para o tratamento com 2% de glicerina e carga de 9,32 g DQO $\text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$, seguida de 96,41% para o tratamento controle. As maiores remoções de ST e STV ocorreram para o tratamento controle, para o tratamento com 2% de glicerina e carga de 9,32 g DQO $\text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$, na ordem de 81,19 e 75,47% de ST e 90,21 e 81,18% de STV para os respectivos tratamentos. Assim, o reator avaliado neste trabalho pode ser utilizado para o tratamento de efluente de fecularia com adição de glicerina bruta como forma de dar destinação correta a essa última, sem a utilização de neutralizantes e nutrientes.

Palavras-chave: biodiesel, biogás, glicerol, manipueira.

ABSTRACT

The National Biodiesel Production and its Application Program, created by the Federal Government, introduces biodiesel in the Brazilian energetic matrix, bringing along the perspective to improve glycerin offer, a co-product of biodiesel production. Since for each 100 L of biodiesel, 10 kg of raw glycerin are produced, this implies on the development of studies for an economically viable use of glycerin. So, the main objective of this paper was to evaluate the addition of raw glycerin in anaerobic digestion of cassava starch production wastewater, in a semi-continuous-flux reactor of one-phase in bench scale. A 8.77 L reactor, with useful volume, was used, with PVC conduit as a support medium, temperature of $26\pm 1^{\circ}$ C, supplied with cassava starch production wastewater and glycerin, with hydraulic detention times of 4 and 5 d and organic loads of 3.05, 9.32, 14.83 e 13.59 g COD L⁻¹ d⁻¹, in this order, obtained with the addition of glycerin at 0, 2, 3 and 2%, respectively. The biogas production per reactor volume increased with the 2% glycerin addition with regard to the control treatment. However, in the next treatments, biogas production decreased when organic load increased. The major average biogas production per reactor volume was 1.979 L biogas L⁻¹ d⁻¹, for the organic load of 9.32 g COD L⁻¹ d⁻¹. The major averages of biogas production per g COD and g TVS consumed were 0.397 and 0.661 L, for the control treatment, without glycerin addition. The best COD removal, 98.69%, occurred for 2% glycerin treatment and 9.32 g COD L⁻¹ d⁻¹ organic load, followed by 96.41% for the control treatment. The major removal of TS and TVS occurred for the control treatment, for 2% glycerin treatment and organic load of 9.32 g COD L⁻¹ d⁻¹, by 81.19 and 75.47% TS and 90.21 and 81.18% TVS for the respective treatments. Thus, the evaluated reactor in this trial can be used for the treatment of cassava starch production wastewater with crude glycerin addition as a way of giving a correct destination to the last one, without using neutralizers and nutrients.

Keywords: biodiesel, biogas, cassava wastewater, glycerol.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
3	REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1	O BIODIESEL E SEU CO-PRODUTO: GLICERINA.....	4
3.1.1	MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	4
3.1.2	PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL	5
3.1.3	A GLICERINA	7
3.2	A MANIPUEIRA	9
3.3	DIGESTÃO ANAERÓBIA E PRODUÇÃO DE GÁS.....	10
3.4	ESTUDOS EM BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS PROCESSADORAS DE RAÍZES DE MANDIOCA	11
3.5	ESTUDOS EM TRATAMENTO DE GLICERINA DO BIODIESEL	14
4	MATERIAL E MÉTODOS	18
4.1	LOCALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO	18
4.2	MANIPUEIRA.....	18
4.3	GLICERINA BRUTA.....	18
4.4	ENSAIO DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA EM REATOR DE FLUXO SEMI- CONTÍNUO	18
4.4.1	O BIODIGESTOR EM ESCALA DE LABORATÓRIO	18
4.4.2	CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO	21
4.4.3	MONITORAMENTO DO REATOR.....	21
4.4.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA	22
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA	23
5.2	CARACTERIZAÇÃO DA MANIPUEIRA	24
5.3	REDUÇÃO DE CARGA ORGÂNICA.....	25
5.4	REDUÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS.....	28
5.5	REDUÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS.....	29
5.6	PRODUÇÃO DE BIOGÁS POR VOLUME DE REATOR.....	30

5.7	PRODUÇÃO DE BIOGÁS POR DQO CONSUMIDA.....	31
5.8	PRODUÇÃO DE BIOGÁS POR STV CONSUMIDOS	32
5.9	RELAÇÃO ACIDEZ VOLÁTIL / ALCALINIDADE TOTAL.....	33
6	CONCLUSÕES.....	36
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	37
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição de manipueira proveniente do processamento de farinha.	10
Tabela 2 - Cargas orgânicas utilizadas no experimento.	21
Tabela 3 – Metodologias de análises das variáveis em estudo.	22
Tabela 4 – Composição média da glicerina bruta coletada na indústria de biodiesel em Toledo – PR.....	23
Tabela 5 – Composição média do glicerol puro, bruto e de alta condutividade e composição teórica.....	23
Tabela 6 – Composição média da glicerina bruta.	24
Tabela 7 – Composição média dos lotes 01, 02 e 03 de manipueira coletada na fecularia em Toledo – PR.....	24
Tabela 8 – Comparativo da caracterização parcial da manipueira utilizada no presente trabalho e a de diversos autores.	24
Tabela 9 – Comparação de médias de redução de DQO para as cargas orgânicas testadas	25
Tabela 10 – Comparativo de médias de redução de DQO para diferentes cargas orgânicas de entrada, entre diversos autores.....	27
Tabela 11 – Comparação de médias de redução de ST para as cargas orgânicas testadas.....	28
Tabela 12 – Comparação de médias de redução de STV para as cargas orgânicas testadas	29
Tabela 13 – Comparação de médias de produção de biogás por volume de reator, para as cargas orgânicas testadas	30
Tabela 14 – Comparação de médias de produção de biogás por g de DQO consumida, para as cargas orgânicas testadas	31
Tabela 15 – Comparação de médias de produção de biogás por g de STV consumidos, para as cargas orgânicas testadas	32
Tabela 16 – Médias de alcalinidade total, acidez volátil e pH para as cargas orgânicas testadas.....	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de transesterificação para produção de biodiesel.	6
Figura 2 - Processo de produção do biodiesel.	6
Figura 3 – Representação da molécula de glicerina.....	7
Figura 4 – Sistema de tratamento contínuo.....	19
Figura 5 - Representação de conduíte utilizado como meio suporte.	19
Figura 6 - Relação AV/AT e Redução de DQO para as cargas orgânicas testadas	35

LISTA DE SÍMBOLOS

ABAM	Associação Brasileira de Produtores de Amido de Mandioca
APHA	American Public Health Association
AT	Alcalinidade Total
AV	Acidez Volátil
°C	Grau Centígrado
CH ₄	Gás metano
C/N	Relação Carbono / Nitrogênio
CO ₂	Gás Carbônico
C.V.	Coefficiente de variação
DQO	Demanda Química de Oxigênio
H ₂	Gás Hidrogênio
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
KOH	Hidróxido de Potássio
L ⁻¹ d ⁻¹	Litro de reator por dia
NAE	Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República
O ₂	Gás oxigênio
pH	Potencial Hidrogeniônico
PVC	Policloreto de Vinila
rpm	Rotações por minuto
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>

1 INTRODUÇÃO

Embora as mudanças climáticas na Terra possam ter origem em causas naturais, o consenso científico identifica o aumento do volume de gases de efeito estufa de origem antropogênica como a maior influência no fenômeno. O IPCC concluiu que, muito provavelmente, a atividade humana é responsável pelos aumentos do efeito estufa e da concentração dos gases-estufa. Não há, no entanto, teorias comprovadas capazes de concluir o que realmente está provocando o aquecimento global, que é, sem dúvida, um fato.

Diante das alterações climáticas percebidas no Planeta, faz-se necessário buscar soluções que amenizem o impacto do fenômeno. O Protocolo de Kyoto, de 1997, prevê a adoção de medidas de precaução no Planeta, principalmente nas nações desenvolvidas, responsáveis pela maior parte das emissões de gases.

A adoção de fontes de energia alternativas e o uso de combustíveis fósseis de modo mais eficiente são algumas das formas de se reduzir a emissão de CO₂. Nesse sentido, buscam-se novas alternativas para mitigar tais emissões e dar maior sustentabilidade à matriz energética. Hoje, muitas pesquisas estão voltadas ao desenvolvimento de combustíveis renováveis e menos poluentes, como o biodiesel.

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, lançado pelo Governo Federal em 06 de dezembro de 2004, introduz o biodiesel na matriz energética brasileira e fixa um percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel, que chegará a 5%, em volume, em 2010.

Porém, com o lançamento do Programa há também a perspectiva de aumento da oferta de glicerina, co-produto gerado na produção do biodiesel. Uma vez que, para cada 100 L de biodiesel são produzidos 10 kg de glicerina bruta, estima-se que a oferta de glicerina crescerá rapidamente. Provavelmente, o mercado não conseguirá absorver essa superprodução, o que implica o desenvolvimento de estudos para o aproveitamento economicamente viável da glicerina.

Devido à composição rica em carbono de fácil degradação, a glicerina possui propriedades favoráveis à co-digestão anaeróbia, aproveitando resíduos orgânicos disponíveis regionalmente.

As regiões Noroeste e Oeste do Paraná e Sul dos Estados do Mato Grosso do Sul e São Paulo concentram indústrias processadoras de mandioca, que produzem diariamente milhões de litros de manipueira diluída e, quando tratados em lagoas de estabilização, geram gases de efeito estufa e maus odores.

Por outro lado, este resíduo constitui substrato passível de ser utilizado na digestão anaeróbia, bem como a glicerina bruta, cujas características físico-químicas demonstram

elevado conteúdo energético. Assim, a co-digestão anaeróbia de manipueira e glicerina se torna interessante por dar destinação adequada a esses resíduos.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o de avaliar o processo de digestão anaeróbia de glicerina oriunda da produção de biodiesel em associação com efluente de fecularia, em digestor de fluxo semi-contínuo horizontal de uma fase, em escala de laboratório.

Os objetivos específicos são:

Avaliar a composição físico-química da glicerina bruta e do efluente de fecularia;

Avaliar o efeito da adição de glicerina bruta, em diferentes proporções, ao efluente de fecularia na produção de biogás;

Avaliar o desempenho do processo em termos de redução de carga orgânica e redução de sólidos totais e sólidos totais voláteis.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 O BIODIESEL E SEU CO-PRODUTO: GLICERINA

3.1.1 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O biodiesel é definido pela Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005 (BRASIL, 2005), como combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

A Resolução 042 de 24 de novembro de 2004 da Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2004) define o biodiesel – B 100 – como combustível composto de alqui-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais.

Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos, podem ser transformados em biodiesel (FREITAS & PENTEADO, 2006). Dessa forma, o biodiesel pode ser produzido com óleos vegetais de caroço de algodão, polpa de dendê, soja, baga de mamona, canola, palma, semente de girassol, amendoim e pinhão manso (NAE, 2004; SEBRAE, 2007). Também poderiam constituir matéria-prima para produção de biodiesel: semente de colza, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, amêndoa de coco da praia, etc. (FREITAS & PENTEADO, 2006).

As gorduras animais, por sua estrutura química semelhante aos óleos vegetais, também podem ser transformadas em biodiesel. São exemplos os sebos bovino, suíno, de aves e óleo de peixe (FREITAS & PENTEADO, 2006; METHANOL INSTITUTE & GLOBAL BIOFUELS CENTER, 2007).

Além dos óleos e gorduras virgens, constituem-se também matéria-prima para a produção de biodiesel os óleos e gorduras residuais provenientes tanto da indústria alimentícia quanto de cozinhas domésticas (FREITAS & PENTEADO, 2006).

Ademais, existem fontes alternativas, ainda em desenvolvimento, como o biodiesel, provenientes de algas (TEIXEIRA, 2007).

O biodiesel é produzido na forma pura (100% biodiesel ou B100), porém é comumente misturado com diesel em baixos níveis, entre 2% (B2) e 20% (B20) nos Estados Unidos, porém em níveis mais altos em outras partes do mundo, particularmente na Europa, onde misturas com altos níveis até B100 são utilizadas (METHANOL INSTITUTE & GLOBAL BIOFUELS CENTER, 2007).

A história do biodiesel nasce junto com a criação dos motores a diesel no final do século XIX. Rudolf Diesel desenvolveu, em 1895, um motor à combustão interna, construído para operar com diversas variedades de óleos vegetais. Nos 30 anos seguintes, houve descontinuidade do uso de óleos vegetais como combustível, provocada, principalmente, pelo baixo custo do óleo diesel de fonte mineral, por alterações políticas no governo francês, incentivador inicial e por razões técnicas (SEBRAE, 2007).

O verdadeiro renascimento do biodiesel começou nos anos 90, na Europa, quando plantas comerciais foram inauguradas na França, Alemanha, República Checa, Suíça e Áustria. Os países europeus hoje, particularmente a Alemanha, permanecem como os maiores produtores e consumidores de biodiesel (METHANOL INSTITUTE & GLOBAL BIOFUELS CENTER, 2007).

Acompanhando o movimento mundial e apoiado em suas experiências anteriores, o Brasil dirigiu sua atenção, no final dos anos 90, para os projetos destinados ao desenvolvimento do biodiesel.

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, lançado em 06 de dezembro de 2004 pelo Governo Federal, apoia-se na crescente demanda por combustíveis de fontes renováveis e no potencial brasileiro para atender à parte expressiva dessas necessidades. Tem como objetivos a geração de empregos e renda na agricultura familiar, a redução de disparidades regionais e a contribuição para a economia de divisas e para melhorar as condições ambientais.

A Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005 (BRASIL, 2005), introduz o biodiesel na matriz energética brasileira. Estabelece um percentual mínimo obrigatório de 5%, em volume, de adição de biodiesel ao óleo diesel, a ser atingido em oito anos. No dia 1º de janeiro de 2008, entrou em vigor a obrigatoriedade da adição de 2%, em volume, de biodiesel ao óleo diesel. E, de acordo com a Resolução nº 06 de 16 de setembro de 2009, a partir de 1º de janeiro de 2010 será obrigatória a adição de 5% de biodiesel ao óleo diesel, o que antecipa o prazo previsto na Lei 11.097 (BRASIL, 2009).

3.1.2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO BODIESEL

Um dos processos para a produção do biodiesel é baseado em uma reação química de transesterificação, que é, sinteticamente, a reação de um óleo vegetal com um álcool simples, em geral, metanol ou etanol. A reação é catalisada por um ácido ou uma base. Nessa reação, as moléculas principais dos óleos e gorduras, os chamados triacilgliceróis, são separados em ácidos graxos e glicerina. Os ácidos graxos são reagrupados e formam uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel), dependendo do álcool utilizado (ROBRA, 2006). Sob o ponto de vista técnico e econômico, a reação via

metanol é muito mais vantajosa que a reação via etanol (FREITAS & PENTEADO, 2006).

A Figura 1 mostra a reação de transesterificação, em que R1, R2 e R3 são cadeias longas de átomos de carbono e hidrogênio. A Figura 2 mostra o fluxograma do processo de produção do biodiesel.

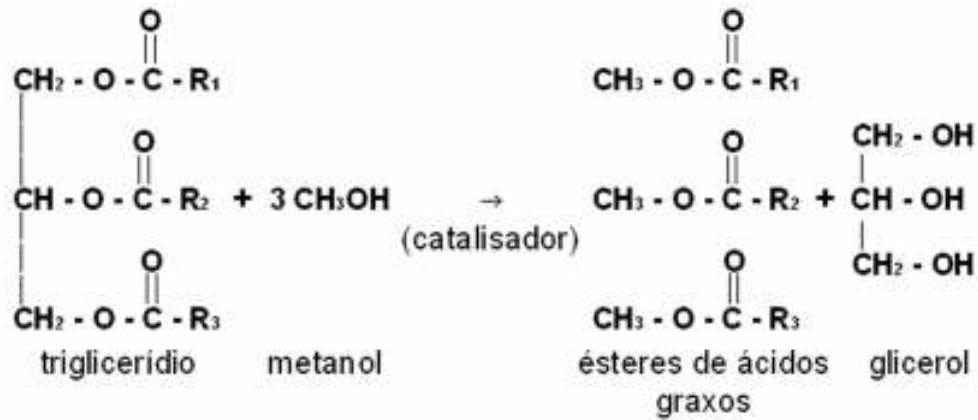


Figura 1 – Reação de transesterificação para produção de biodiesel
 Fonte: Adaptado de GERPEN et al. (2004)

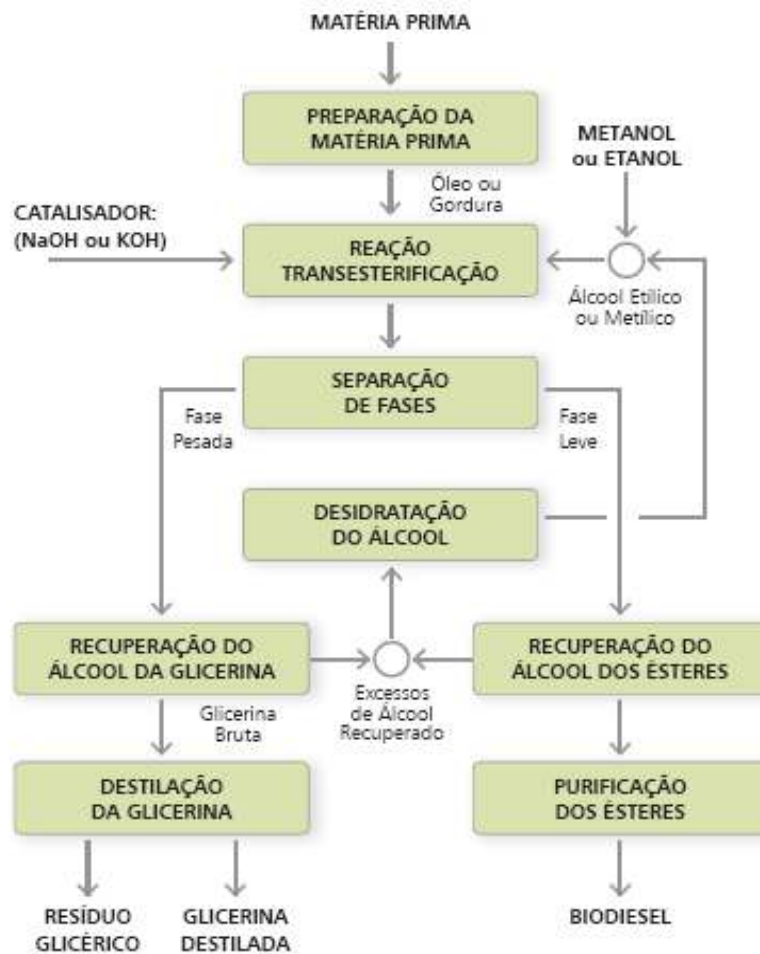


Figura 2 - Processo de produção do biodiesel
 Fonte: PARENTE (2003)

3.1.3 A GLICERINA

Como subproduto do biodiesel é gerada a glicerina, em uma proporção de 100 kg de glicerina para 1 m³ de biodiesel (PARENTE, 2003; FREITAS & PENTEADO, 2006; ROBRA, 2006; SEBRAE, 2007).

A glicerina em estado puro é um líquido viscoso, incolor, inodoro e higroscópico. Os termos glicerina ou glicerol são usados alternadamente na literatura, mas seu nome oficial pela IUPAC é propano-1,2,3-triol. A molécula de glicerina, cuja representação pode ser verificada na Figura 3, tem três grupos hidroxílicos que são responsáveis por sua solubilidade em água. Seu ponto de fusão é 17,8 °C e evapora com decomposição a 290 °C (s.a., 2008).

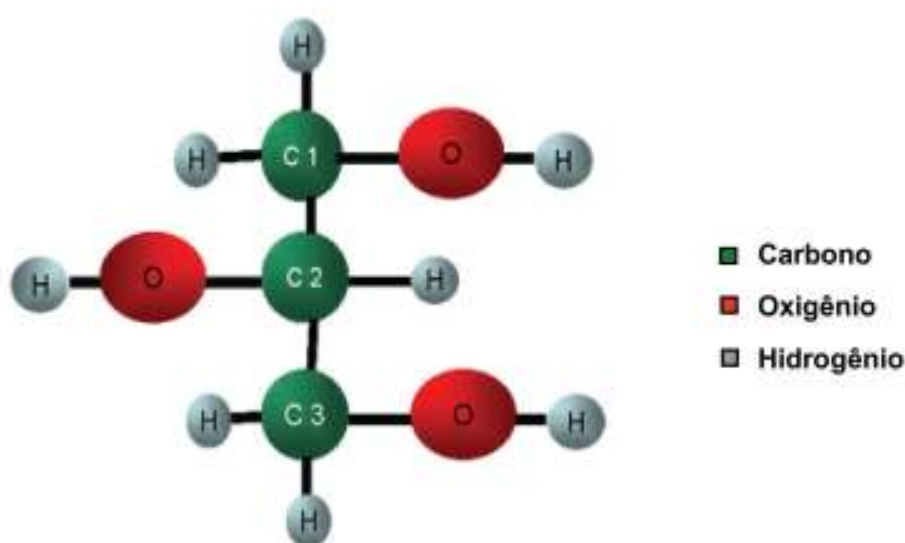


Figura 3 – Representação da molécula de glicerina

Fonte: ARRUDA et al., 2007

A glicerina tem uma gama de aplicações. É utilizada na indústria farmacêutica na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes, antibióticos e anti-sépticos. É aplicada como emoliente e umectante em pastas de dente, cremes de pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens. Amacia e aumenta a flexibilidade das fibras têxteis. É empregada no processamento de tabaco, na composição dos filtros de cigarros e como veículo de aromas. É utilizada como lubrificante de máquinas processadoras de alimentos, na fabricação de tintas e resinas, na fabricação de dinamites, etc.

Na indústria alimentícia é utilizada como umectante e para conservar bebidas e alimentos. Outro mercado importante, que provavelmente vai se desenvolver com a maior oferta de glicerina será a aplicação dessa para a síntese de moléculas de alto valor agregado como o propanodiol para uso em plásticos (NAE, 2004). A mesma também pode ser utilizada na produção de hidrogênio (H₂) em alternativa ao uso de combustíveis fósseis (ADHIKARI et al., 2008), na produção de etanol (YAZDANI & GONZALEZ, 2008) e até

mesmo na produção de superabsorventes para o solo (LEITINHO & FEITOSA, 2006).

Entretanto, a glicerina obtida no processo de produção de biodiesel vem misturada à água, aos ácidos graxos e sabões (DINIZ, 2005). Após a reação de transesterificação, a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação ou centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água, e de impurezas inerentes à matéria-prima. A glicerina oriunda do processamento do biodiesel, cuja concentração é 88% é denominada comercialmente glicerina loura (FREITAS & PENTEADO, 2006).

Só depois de purificada a glicerina pode ser utilizada na área de química fina e no setor alimentício. Mas, a tecnologia exigida para extração das impurezas tem custo elevado e é dominada por apenas algumas empresas brasileiras.

Os custos de implantação de uma fábrica para purificação da glicerina bruta são maiores que os necessários para instalação da própria planta de produção do biodiesel. Além disso, o processo precisa ser supervisionado continuamente e necessita de 15 a 20 empregados. Em contrapartida, é possível operar a produção de biodiesel com 2 a 3 funcionários. Além disso, o faturamento obtido com a purificação de todos os componentes presentes na glicerina bruta gera apenas de 10 a 15% do volume de negócios do biodiesel. Fábricas com capacidade de produção menor que 50.000 a 70.000 t ano⁻¹ de biodiesel, em geral, não conseguem cobrir os custos de produção, investimento e capital com a venda da glicerina refinada (GLACONCHEMIE, 2008).

Segundo o NAE (2004), os excedentes de glicerina derivada do biodiesel poderão levar a grandes reduções no preço, eliminando parte da produção de glicerina de outras fontes. Na Europa, o aumento de biodiesel, para atingir apenas alguns pontos percentuais do diesel, cobriria grande parte da demanda atual por glicerol. A produção de glicerol foi de 800.000 t ano⁻¹ em 2000; a produção advinda de biodiesel (Europa e EUA), em 2000, já era de 10% do total.

Diante do exposto, justifica-se a busca por alternativas de aproveitamento da glicerina bruta para que essa não se torne um problema ambiental e econômico na cadeia de produção do biodiesel.

Algumas das alternativas são a compostagem da glicerina bruta junto a outros resíduos orgânicos, de preferência sólidos, para a produção de adubo orgânico com teor de potássio elevado, devido à recuperação do hidróxido de potássio (KOH) usado como catalisador na transesterificação; ou a geração de biogás através da biodigestão da glicerina bruta junto a outros resíduos líquidos ou pastosos de fácil degradabilidade microbiana (ROBRA, 2006).

3.2 A MANIPUEIRA

O Estado do Paraná é o principal pólo de industrialização de mandioca, o qual contribuiu com 65% da fécula (amido de mandioca) produzida no Brasil em 2006. O amido é o principal produto obtido da mandioca, pois dele se produz o maior número de aplicações e subprodutos. É empregado nas indústrias química, alimentícia, metalúrgica, papelreira, têxtil, farmacêutica, plástica, em lamas para perfuração de poços de petróleo, lavanderias, etc. Ele pode ser modificado por processo físico-químico e, no estado natural e apresenta certa estabilidade em água fria (ABAM, 2006).

Nas fecularias, extrai-se o amido existente nas raízes, separando-o da matéria nitrogenada, normalmente constituída de glúten. Esta operação é obtida pela lavagem dos tubérculos moídos, sendo que o amido sedimenta rapidamente, deixando um sobrenadante com as matérias protéicas dispersas na água. Este despejo constitui a parte mais importante dos resíduos líquidos (BRAILE & CAVALCANTI, 1979).

São considerados despejos líquidos industriais a manipueira diluída, nas indústrias de extração de fécula de mandioca e fabricação de fécula fermentada: água de lavagem das raízes e água residual da prensagem da massa ralada na fabricação de farinha. Os volumes gerados, em média, são de aproximadamente $2,62 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$ de raízes para água de lavagem das raízes e $3,68 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$ de raízes para água de extração da fécula (CEREDA, 2001b).

A água de lavagem das raízes é originária dos lavadores/descascadores, carrega em suspensão a terra e as cascas, que podem ser separados por decantação e peneiragens. O subproduto líquido constituído pela água de extração de fécula de mandioca é composto pela mistura da água captada pela indústria com o líquido de constituição da raiz de mandioca. Constitui, pois, uma diluição da água de constituição da raiz, denominada tecnicamente de manipueira. A água de prensa ou água vegetal carrega a maioria dos solúveis, incluindo a linamarina, responsável pela liberação do cianeto da mandioca. Sendo equivalente à água de constituição da raiz, a manipueira caracteriza-se por conter a maioria das substâncias solúveis e algumas insolúveis em suspensão (CEREDA, 2001b).

A manipueira merece atenção especial devido ao seu potencial tóxico, em virtude da presença da linamarina, um glicosídeo cianogênico que é enzimaticamente hidrolisado a cianeto. Esse possui afinidade com o ferro, promove a combinação da hemoglobina para formar a cianohemoglobina a fim de inibir o transporte de oxigênio no sangue e conseqüentemente na cadeia respiratória. A manipueira constitui um poluente com elevada carga orgânica, comum a efluentes amiláceos, responsáveis por grandes danos à fauna e à flora, quando inadequadamente lançados (PAGANINI et al. 2002). O teor de matéria orgânica da manipueira pode chegar a 100 g DQO L^{-1} e a concentração de cianeto a 140 mg L^{-1} (BARANA, 2001).

Na Tabela 1 encontra-se a composição de manipueira proveniente do processamento de fécula, avaliada por diferentes autores.

Tabela 1 – Composição de manipueira proveniente do processamento de farinha.

Componentes (ppm)	FERNANDES JÚNIOR (1989)	CEREDA & FIORETTO (1982)
Nitrogênio	681	150
Fósforo	300	219
Potássio	2052	1675
Cálcio	230	225
Magnésio	444	366
Enxofre	195	-
Ferro	8,7	22
Zinco	4,2	-
Cobre	1,3	1,0
Manganês	5,9	1,5
Boro	5,0	-

Fonte – CEREDA (2001a)

O teor de nitrogênio e fósforo do efluente geralmente é suficiente para manter a vida de microrganismos para fins de tratamento biológico. O pH das águas protéicas está situado entre 4,5 e 6,5 (BRAILE & CAVALCANTI, 1979).

Uma alternativa de tratamento para a manipueira, de maneira a reduzir a carga orgânica e de cianeto, é a digestão anaeróbia.

3.3 DIGESTÃO ANAERÓBIA E PRODUÇÃO DE GÁS

A digestão anaeróbia é um processo biológico no qual um consórcio de diferentes tipos de microrganismos, na ausência de oxigênio molecular, promove a transformação de compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas e lipídios) em produtos mais simples como metano e gás carbônico (FORESTI et al., 1999).

Nos reatores anaeróbios, a formação de metano é altamente desejável, uma vez que a matéria orgânica, geralmente medida como demanda química de oxigênio (DQO), é efetivamente removida da fase líquida, pois o metano apresenta baixa solubilidade em água (FORESTI et al., 1999).

O grupo potencial das matérias-primas para a produção de biogás engloba todos os resíduos orgânicos de fácil degradabilidade bacteriana, como resíduos agroindustriais (ROBRA, 2006) e efluentes de indústrias processadoras de amido (BARANA, 2001).

Os microrganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica são comumente divididos em dois grupos: o primeiro hidrolisa e fermenta compostos orgânicos

complexos para ácidos orgânicos simples; o segundo grupo converte os ácidos orgânicos, formados pelo primeiro, em gás metano e gás carbônico. As bactérias responsáveis por esta transformação são estritamente anaeróbias (BRAILE & CAVALCANTI, 1979).

A digestão anaeróbia se realiza em quatro etapas distintas (FORESTI et al., 1999). Na hidrólise, o material orgânico particulado é convertido em compostos dissolvidos de menor peso molecular. Na acidogênese, os compostos dissolvidos, gerados no processo de hidrólise, são absorvidos nas células das bactérias fermentativas e, após a acidogênese, excretados como substâncias orgânicas simples como ácidos graxos voláteis de cadeia curta, álcoois, ácido lático e/ou compostos minerais. Na acetogênese há a conversão de produtos da acidogênese em compostos que formam os substratos para a produção de metano: acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. Na metanogênese o metano é produzido por bactérias acetotróficas, a partir da redução de ácido acético, ou pelas bactérias hidrogenotróficas, a partir da redução de dióxido de carbono.

A produção de gás indica que a matéria orgânica inicial foi degradada até o limite possível de anaerobiose. A composição do biogás varia de acordo com o material que lhe deu origem, porém sua composição básica é de 60 a 70% de metano, 30 a 40% de gás carbônico e traços de nitrogênio, hidrogênio e gás sulfídrico (SGANZERLA, 1983).

O volume de metano produzido é um indicador do bom ou mau funcionamento do processo de digestão anaeróbia. Quando ocorre um desbalanceamento do processo, o primeiro sinal é a redução na quantidade de gases produzidos, o que ocorre antes mesmo da elevação na concentração de ácidos voláteis.

A tendência de uso do reator anaeróbio como principal unidade de tratamento biológico de esgoto deve-se, principalmente, à constatação de que fração considerável do material orgânico (em geral, próxima de 70%) pode ser removida, nessa unidade, sem o dispêndio de energia ou adição de substâncias químicas auxiliares (FORESTI et al., 1999).

3.4 ESTUDOS EM BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS PROCESSADORAS DE RAÍZES DE MANDIOCA

Recentemente observa-se uma tendência nas publicações de experimentos sobre biodigestão para priorizar a otimização da eficiência dos processos para a produção de biogás.

BARANA & CEREDA (2000) avaliaram a biodigestão anaeróbia de manipueira utilizando reator de duas fases. Os autores estudaram a fase acidogênica, realizada em processo de batelada, com reator de 60 L, temperatura de 25 °C e pH corrigido com NaOH entre 5,5 e 6,0; e a metanogênica, em biodigestor anaeróbio de fluxo ascendente e leito fixo, com volume de 9,33 L, temperatura de 32 ± 1°C e TDH de três dias. As cargas orgânicas de

entrada variaram entre 0,33 e 8,48 g DQO L⁻¹ d⁻¹. A maior produção de metano, 80,9%, ocorreu com carga de entrada de 0,33 g, e a maior remoção de DQO foi de 88,89%, para carga orgânica de 2,25 g.

PAGANINI et al. (2002) utilizaram um reator anaeróbio tipo *plug-flow* de fluxo ascendente para tratamento de manipueira. O reator possuía volume útil de 1,97 L, preenchido com feixe de mangueiras de polipropileno no sentido vertical. A temperatura foi mantida em 30 °C ± 2, com TDH fixo em dez dias. A manipueira teve pH ajustado entre 7,8 e 8,0 com solução de NaOH. A carga orgânica de entrada foi de 0,42 g DQO L⁻¹ d⁻¹. A máxima redução de DQO foi de 53,98%.

BARANA et al. (2002) estudaram o tratamento de manipueira em dois reatores, um do tipo *plug-flow* e o outro, um filtro biológico de fluxo ascendente. O reator *plug-flow* possuía 2 L de volume útil e foi preenchido com feixe de mangueiras disposto longitudinalmente. O filtro anaeróbio possuía volume útil de 1,34 L e foi preenchido com anéis de polipropileno. Ambos foram mantidos a 32°C, com TDH de oito dias e carga orgânica de entrada de 600 mg DQO L⁻¹ d⁻¹. O pH foi corrigido com NaOH para entre 7,0 e 7,5. A maior redução de DQO foi de 77% no filtro biológico e 49% no reator *plug-flow*. Os resultados indicaram que o filtro anaeróbio foi mais eficiente na redução de carga orgânica que o reator *plug-flow*.

MULYANTO & TITIRESMI (2002) utilizaram reator de leito fixo na biodigestão anaeróbia de efluente de fecularia, com capacidade de 2.250 L. A máxima carga orgânica utilizada foi de 7,8 g DQO L⁻¹ d⁻¹. As eficiências de remoção foram de 76% para a DQO e de 95,8% para a DBO. A produção de biogás foi de 1,2 L L⁻¹ de efluente, com teor de metano entre 53,5 e 71%.

RIBAS & BARANA (2003) estudaram o processo de partida de um reator tipo *plug-flow* de uma fase no tratamento de manipueira. O processo foi realizado de duas maneiras: diminuiu-se gradativamente o TDH até 4 d ou manteve-se o TDH fixo em 4 d e aumentou-se gradativamente a concentração do afluente. O biodigestor, com capacidade de 1,98 L, foi mantido à temperatura de 32 °C ± 1 e teve o pH ajustado entre 5,5 e 6,0. A primeira etapa foi caracterizada empregando-se TDH de 16,6; 13,6; 11,6 e 9,6 dias e 3,1; 2,0; 2,3 e 2,9 g DQO L⁻¹ d⁻¹ de carga orgânica, respectivamente.

Na segunda etapa, manteve-se o TDH fixo em quatro dias, com cargas orgânicas de 0,48, 0,86, 1,65 e 2,46 g DQO L⁻¹ d⁻¹. Na primeira etapa, foram observados melhores resultados com TDH 9,6 dias e carga orgânica 2,9 g DQO L⁻¹ d⁻¹, com redução de DQO, ST e STV de 60, 44 e 60%, respectivamente. Na segunda etapa, o TDH de quatro dias apresentou melhores resultados. Empregando-se carga orgânica de 0,86 g DQO L⁻¹ d⁻¹, houve redução de 71, 58 e 79% de DQO, ST e STV, respectivamente. Concluiu-se que a partida do biodigestor *plug-flow*, tratando manipueira, pode ser realizada tanto com a diminuição o TDH, quanto ao se manter fixa e aumentar a concentração do afluente.

CHAIPRASERT et al. (2003) realizaram tratamento de manipueira de feccularia com suplemento de minerais em reatores híbridos de fluxo ascendente com meio suporte de fibras de *nylon*. Foram utilizados três reatores com diferentes densidades de fibras. A carga orgânica utilizada foi de 4 g DQO L⁻¹ d⁻¹ e o TDH de 5,4 d. Obteve-se redução de DQO de 80%, produção de biogás de 0,27 L g⁻¹ de DQO consumida, com teor de metano de 68%. O meio suporte reteve biomassa ativa e isto aumentou a produção de biogás.

PONTELLO (2005) avaliou o efeito da cobertura plástica no desempenho de lagoa anaeróbia no tratamento de efluente de feccularia. Foram construídos dois reatores com volume útil de 15.980 L cada, alimentados com água residuária proveniente da lavagem das raízes e água vegetal, sem correção de nutrientes ou pH. O TDH utilizado foi de dez dias e o substrato foi utilizado à temperatura ambiente. Um dos reatores foi coberto com lona plástica, sendo que esse apresentou temperaturas maiores que o reator descoberto. Além disso, as remoções de DQO e DBO foram de 10 e 15% maiores, respectivamente, no reator coberto.

BANU et al. (2006) estudaram o tratamento anaeróbio de efluente de indústria processadora de sagu. Os autores utilizaram um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) com volume de 5,6 L e enchimento de espuma de poliuretano, alimentado com efluente sintético, com cargas variando de 10,7 a 24,7 g DQO L⁻¹ d⁻¹. A remoção de DQO variou entre 87 e 91%, a remoção de sólidos totais entre 57 e 61% e a de sólidos totais voláteis entre 67 e 70%.

CAMPOS et al. (2006) avaliaram a eficiência de lagoas de tratamento na redução da carga poluidora de resíduos líquidos de feccularia. Foram coletadas amostras na entrada do sistema em cada uma das sete lagoas da feccularia. O sistema apresentou redução de 96,3% de DQO e 96,4% de DBO, sendo que as lagoas anaeróbias tiveram o melhor desempenho na redução desses fatores. Os autores concluíram que o sistema de lagoas de estabilização em série é eficiente para a redução da carga poluidora da feccularia.

MAI (2006) utilizou reator UASB no tratamento anaeróbio de efluente de feccularia. O reator possuía volume de 2,10 L e foi operado à temperatura ambiente, entre 27 e 34°C. Concluiu-se que o processo de partida que apresentou melhores resultados se deu com concentração de DQO de 1.500 mg L⁻¹, TDH entre 8 e 10 dias, com eficiência de remoção de DQO de 93 a 96%, atingida depois de treze semanas. Além disso, observou-se que 1 kg de DQO foi convertido em 330 litros de biogás.

RAJASIMMAN & KARTHIKEYAN (2007) realizaram o tratamento de efluente de feccularia em um reator de leito fluidificado de três fases com suporte de biomassa de baixa densidade. O suporte era constituído de partículas de polipropileno. Foram utilizadas cargas orgânicas de entradas de 2.250, 4.475, 6.730 e 8.910 mg L⁻¹ e tempos de retenção hidráulica de 8, 16, 24, 32 e 40 h. A altura ótima do leito para a maior remoção de DQO foi de 80 cm. A maior remoção de DQO, 93,8%, se deu com concentração inicial de substrato

de 2.250 mg L⁻¹ e TDH de 24 h.

MOVAHEDYAN et al. (2007) utilizaram água residuária da produção de farinha de trigo para avaliar o desempenho de um reator anaeróbio compartimentado. O reator era constituído por cinco compartimentos e tinha capacidade de 13,5 L. Foi utilizado TDH de 72 horas e temperatura de aproximadamente 35°C. Para a carga orgânica de entrada de 1,2 g DQO L⁻¹ d⁻¹, foi observada uma redução de 61% de DQO. O melhor desempenho do reator foi obtido com uma carga orgânica de 2,5 g DQO L⁻¹ d⁻¹ e TDH de 2,45 d, com redução de 67% da DQO.

COLIN et al. (2007) avaliaram o efeito do bambu como meio suporte de microrganismos em filtro de fluxo horizontal na fermentação de manipueira proveniente de indústria de polvilho azedo. Para a máxima carga orgânica de 11,8 g DQO L⁻¹ d⁻¹, a redução foi de 87% com produção de 3,7 L de biogás por litro de manipueira adicionada. A produção média de biogás foi de 0,36 L g⁻¹ de DQO consumida, com teor de metano entre 69 e 81% e redução de sólidos suspensos totais de 67%.

KUCZMAN (2007) estudou o tratamento de efluente de fecularia em reator horizontal de uma fase, com volume útil de 16,2 L e temperatura de 33 ± 1°C. O reator foi alimentado com manipueira sem correção de pH ou nutrientes, com cargas orgânicas de 1,28; 1,57; 2,68 e 1,18 g DQO L⁻¹ d⁻¹, para tempos de retenção hidráulica de 12,96; 8,27; 6,59 e 15 dias, respectivamente. Para os TDH's de 8,27 e 6,59 dias, os sólidos totais foram reduzidos, em média, em 98 e 77%, os sólidos totais voláteis em 99 e 90% e a DQO em 96 e 95%, com produções de metano de 0,817 e 0,604 L g⁻¹ DQO consumida, respectivamente. A melhor produção específica média de biogás foi de 0,654 L gás L⁻¹ d⁻¹, para o TDH de 8,27 d, com carga orgânica aplicada de 1,57 g DQO L⁻¹ d⁻¹.

DIAS (2007) avaliou o tratamento de efluente de fecularia em reator horizontal de uma fase, com volume útil de 16,2 L. Foram utilizadas cargas orgânicas de entrada de 2,68 e 2,93 g DQO L⁻¹ d⁻¹, com TDH's de 6,59 e 6,23 dias, respectivamente. Para o TDH de 6,59 dias, foi obtida uma remoção de 95,31% da DQO e para o TDH de 6,23 dias, foi obtida uma remoção de 96,16% da DQO. A carga limite no reator foi de 2,68 g DQO L⁻¹ d⁻¹. Após isto, verificou-se a acidificação do mesmo.

3.5 ESTUDOS EM TRATAMENTO DE GLICERINA DO BIODIESEL

A glicerina bruta resultante da produção de biodiesel tem sido alvo de estudos para seu aproveitamento na síntese de novos produtos, queima para produção de energia, tratamentos biológicos para destinação ecologicamente correta etc. Dentre os tratamentos biológicos, estuda-se a compostagem da glicerina junto a outros materiais orgânicos e a sua

adição em reatores anaeróbios para aumento da produção de biogás.

ROBRA (2006) estudou o uso de glicerina em biodigestão anaeróbia. A glicerina utilizada no trabalho foi proveniente da transesterificação metílica alcalina do óleo de mamona, utilizando metóxido de sódio como catalisador. A composição típica da glicerina foi obtida na literatura, qual seja: 44% de impurezas, sendo 14% sabão e hidróxidos, 18% éster metílico, 10% metanol e 2% água e outros.

Foram utilizados reatores UASB com volume total de 5 L cada, alimentados com estrume de gado e diferentes proporções de glicerina (0, 5, 10 e 15% m/m), perfazendo quatro tratamentos. A carga de alimentação do reator foi fixada em 3 g STV L⁻¹ d⁻¹. O biodigestor-controle apresentou uma produção de 16,4 mL de gás por g de STV adicionados. No tratamento com 5% de glicerina, obteve-se aumento de 207% na produção de biogás, com teor de metano de 9,5%. Para 10% de glicerina, um aumento de 207% de biogás, com teor de metano de 14,3%. E para 15% de glicerina, aumento de 44% de biogás com teor de metano de 14,6%. O tratamento com adição de 15% (m/m) de glicerina bruta foi interrompido devido ao colapso do processo.

ROBRA et al. (2006) estudaram a compostagem da glicerina bruta associada a outros resíduos orgânicos. O experimento foi conduzido em um hotel utilizando-se os resíduos gerados no local: corte de grama do campo de golfe, restos de alimentos cozidos e resíduos crus das cozinhas, palha de coqueiro, lodo ativado da estação de tratamento de esgotos e composto maturado como inóculo. Foram montadas doze pilhas de aproximadamente 400 kg (1,4 m³), adicionando-se três proporções (5, 10 e 15% m/m) de glicerina oriunda da produção de biodiesel. As pilhas sem adição de glicerina apresentaram um aumento brusco da temperatura média, até atingirem a temperatura máxima de 75 °C. Observou-se que nas pilhas, com adição de 5% de glicerina bruta, as temperaturas subiram mais lentamente e não atingiram temperaturas acima de 72 °C. E as pilhas com concentração entre 10 e 15% de glicerina apresentaram uma curva de temperatura dentro da faixa considerada ideal. O experimento revelou que a compostagem de glicerina e outros resíduos orgânicos é tecnicamente viável e poderá ser uma alternativa utilizada para o aproveitamento da glicerina bruta como adubo.

AMON et al. (2006) estudaram a digestão anaeróbia de uma mistura de silagem de milho, grãos de milho, esterco de porco e farelo de colza com adição de diferentes porcentagens de glicerina. A suplementação com glicerina sempre resultou em aumento da produção de metano e um efeito de co-fermentação foi observado. A produção de metano da mistura suplementada com glicerina foi maior que a soma das produções de metano dos substratos analisados em separado. O efeito de co-fermentação foi especialmente elevado com adições de glicerina de 3 a 6%. A suplementação com 6% de glicerina resultou em um aumento da produção de metano de aproximadamente 19%.

HOLM-NIELSEN et al. (2008) estudaram a digestão anaeróbia de uma mistura de

esterco, resíduos de indústrias alimentícias e glicerol em reatores com volume útil de 4 L, agitação de 30 rpm e temperatura de 53 °C. A glicerina foi adicionada aos reatores de maneira gradual: 0% de 1 a 7 dias, 0 a 1% de 8 a 12 dias, 1 a 3,5% de 13 a 15 dias e 3,5 a 6,5% de 16 a 19 dias. No início da adição de glicerol, nenhuma acumulação foi observada, o que indicou que os microrganismos foram capazes de degradá-lo a biogás. O aumento no nível de alimentação ao 12º dia, entretanto, resultou em uma lenta acumulação que ficou mais pronunciada quando o nível foi aumentado ainda mais no dia 16.

A acumulação de glicerol do 16º ao 19º dia do experimento foi de aproximadamente 5 para mais de 30 g L⁻¹, indicando uma severa sobrecarga orgânica. As concentrações de ácidos graxos voláteis nos reatores aumentaram simultaneamente e ainda mais rapidamente que o aumento na concentração de glicerol, indicando que a sobrecarga orgânica se deu devido a uma inibição da etapa metanogênica. Os autores afirmam que a adição de glicerol pode aumentar a produção de biogás se não exceder à concentração limite de 5 a 7 g L⁻¹ nos reatores.

CHEN et al. (2008) investigaram a co-digestão de esterco bovino e a glicerina em reatores anaeróbios do tipo batelada e em reator anaeróbio de estágio único com mistura completa. Os experimentos nos reatores contínuo e em batelada foram conduzidos a 35 ± 2°C. Nos experimentos em batelada, foram utilizadas duas misturas, a Mistura 1 contendo 60% de glicerina e a Mistura 2 contendo 45% de glicerina, com base nos sólidos totais voláteis. As duas misturas tinham uma relação C/N de 19,9 e 15,1, respectivamente.

Após 14 dias de digestão, os rendimentos de biogás foram de 0,67, 0,19, 0,51 e 0,37 L g⁻¹ STV para glicerina, esterco bovino e Misturas 1 e 2, respectivamente e os correspondentes rendimentos de metano de 0,35, 0,14, 0,31 e 0,22 L g⁻¹ STV. A digestão em reator contínuo da mistura de glicerina e esterco bovino foi realizada com um TDH de vinte dias. A digestão da Mistura 1 foi bem sucedida para a carga orgânica de 0,5 gSTV⁻¹ d⁻¹, resultando em uma produção média de biogás de 0,43 L g⁻¹ STV. Entretanto, para a carga orgânica de 1,0 g STV d⁻¹, o pH do reator caiu para 6,32 e a produção de biogás caiu para 0,37 L g⁻¹ STV. Consequentemente, o substrato foi alterado para a Mistura 2. Como resultado, o pH do reator subiu para 6,84 e a produção de biogás subiu para 0,47 L g⁻¹ STV. Aumentou-se, então, a carga orgânica para 6,0 g STV d⁻¹, sem quedas significativas no pH e na produção de metano. O conteúdo médio de metano no biogás e a redução de STV ficaram entre 63-70% e 58-67%, respectivamente.

MA et al. (2008) avaliaram a digestão anaeróbia de três tipos diferentes de glicerol (puro, bruto e de alta condutividade) e de água residuária do processamento de batatas em reatores UASB, a 33 ± 2 °C. Foram obtidas altas eficiências de remoção de DQO, em torno de 85%, para os reatores controle e para os suplementados com glicerol. Adicionando-se 2mL de glicerol por L de água residuária, a produção de biogás pode ser aumentada em torno de 0,74 L de biogás por mL de glicerol adicionado. Além disso, foi observada maior

produção de biomassa no reator suplementado com glicerina em relação ao reator-controle, o que sugere um efeito positivo do glicerol no crescimento do lodo.

WOHLGEMUT (2009) testou a adição de glicerol na digestão anaeróbia de esterco suíno. Foram utilizados quatro digestores anaeróbios de mistura completa em escala de laboratório, com temperatura controlada a 35 °C e adição de 0 a 4% (m/m) de glicerol. O uso de 2% de glicerol produziu a maior quantidade de metano e biogás, porém o tempo de estabilização foi relativamente alto e a remoção de nutrientes no substrato pareceu decrescer. A adição de 4% de glicerol resultou em uma sobrecarga de DQO e colapso do reator. A adição de 1% de glicerol duplicou a produção de metano e biogás e o período de aclimatação foi relativamente curto. Pareceu não haver efeito prejudicial ao se utilizar glicerina bruta de biodiesel ao invés da glicerina pura. Os testes em batelada confirmaram que a adição de menores quantidades de glicerol (0,5% e 1%) produziu os maiores rendimentos de biogás e metano.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 LOCALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO

O experimento foi realizado no Laboratório de Saneamento da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, *Campus Cascavel*.

4.2 MANIPUEIRA

A manipueira foi coletada no tubo de entrada da lagoa de sedimentação do sistema de tratamento de efluentes de fecularia do município de Toledo, PR.

As amostras simples foram transportadas até o Laboratório de Saneamento da Unioeste, *Campus Cascavel*, homogeneizadas e conservadas por congelamento a -18 °C até o uso.

4.3 GLICERINA BRUTA

A glicerina bruta foi coletada em uma usina de biodiesel de uma propriedade rural localizada no município de Toledo - PR. A glicerina é proveniente da transesterificação metílica do óleo de soja e foi armazenada em tambor plástico à temperatura ambiente.

4.4 ENSAIO DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA EM REATOR DE FLUXO SEMI-CONTÍNUO

4.4.1 O BIODIGESTOR EM ESCALA DE LABORATÓRIO

Para a condução do experimento, foi utilizado um biodigestor laboratorial que já vinha sendo empregado para o tratamento de manipueira.

O reator utilizado para a digestão anaeróbia foi construído com tubo de PVC de diâmetro de 200 mm e comprimento de 60 cm, na proporção 3:1, o que resultou em um volume total de aproximadamente 18,85 L, conforme a Figura 4.

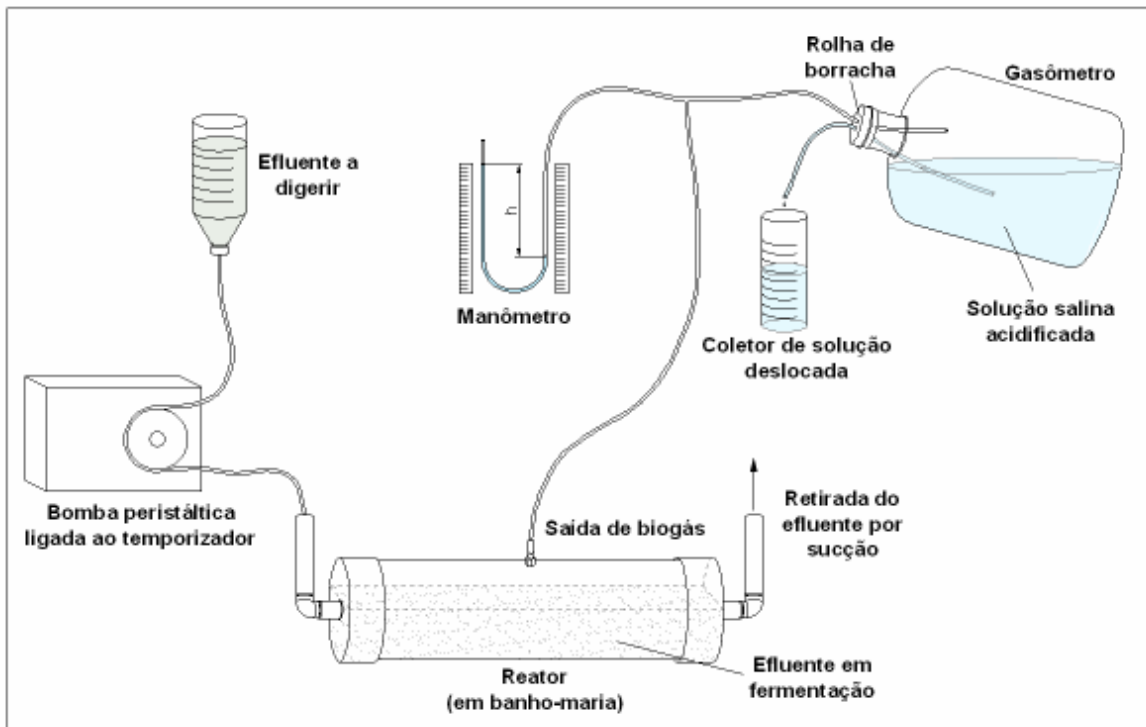


Figura 4 – Sistema de tratamento semi-contínuo

As duas extremidades do tubo foram vedadas com conexões cap de PVC, onde foram instalados tubos de PVC de 20 mm para entrada e saída de efluente. A temperatura foi mantida em $26 \pm 1^\circ\text{C}$ por banho-maria. O reator foi submerso até o nível do substrato e operado em posição horizontal.

O volume útil do reator foi fixado em 8,77 L, e controlado pela altura da coluna de efluente em fermentação, sendo essa conferida diariamente. Como suporte para as bactérias, utilizaram-se anéis de PVC com 20 mm de diâmetro externo, 15,4 mm de diâmetro interno e 4 cm de comprimento, conforme Figura 5.

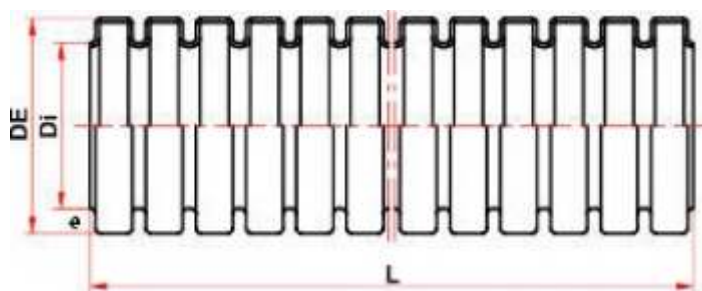


Figura 5 - Representação de conduíte utilizado como meio suporte

A alimentação do digestor foi feita diariamente pelo tubo de alimentação com auxílio de uma bomba peristáltica elétrica. A frequência de operação foi controlada por temporizador. A alimentação foi distribuída ao longo do tempo para aproximar-se da

contínua geração de efluente que ocorre nas indústrias de fécula. A retirada do efluente foi feita diariamente, em quantidade correspondente à quantidade de substrato adicionada, por sucção através de mangueira plástica.

Foi instalada ainda uma terceira mangueira de PVC de 10 mm na parte superior do reator para a saída de biogás. Essa mangueira foi conectada a um gasômetro construído com um galão de PVC de 20 L, contendo solução salina acidificada. O volume de gás produzido foi medido pelo deslocamento da solução para fora do gasômetro.

A solução salina acidificada de 25% de cloreto de sódio e 3% de ácido sulfúrico serve como selo d'água para evitar a saída do biogás e impedir a dissolução do CO₂ contido no gás. O volume do gás gerado foi corrigido para as CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão). Para tanto, foram instalados um manômetro de coluna líquida em forma de U para medir a pressão e um termômetro de mercúrio escala 0 – 80 °C para medir a temperatura do biogás. Também foram instalados termômetros para medirem a temperatura ambiente e a temperatura do banho-maria.

A determinação do volume de biogás produzido foi realizada pela medida de líquido deslocado do gasômetro. Fez-se a correção desse volume com relação à umidade, relacionada a um fator F, temperatura e pressão, aplicando-se a Equação 1, para se obter o volume do gás nas CNTP, conforme BARANA (2000):

$$\frac{P_0 \times V_0}{T_0} = \frac{P_1 \times V_1}{T_1} \times F \quad \text{Eq. (1).}$$

em que:

P₀ – pressão nas CNTP (mmHg);

V₀ – volume nas CNTP (L);

T₀ – temperatura nas CNTP (K);

P₁ – pressão local de Cascavel – PR (mmHg);

V₁ – volume medido (L);

T₁ – temperatura medida (K);

F – fator de correção de umidade.

A quantidade de metano contida no biogás foi avaliada por cromatografia gasosa no laboratório da Unioeste *Campus* Cascavel, em cromatógrafo CG-2010 Shimadzu, com coluna Supel Q-PLOT 30 m x 0,53 mm. O forno foi aquecido a 35° C por 6 min, e depois se aumentou a temperatura na razão de 25° C min⁻¹ até 200° C. Foi utilizado hélio como gás de arraste na vazão de 3 mL min⁻¹ e o tempo de análise foi de 12,6 min. A temperatura utilizada no injetor foi de 150° C e volume de injeção foi de 10 microlitros. O detector utilizado foi o TCD, a 250° C.

4.4.2 CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO

O reator foi alimentado com manipueira e glicerina, sem correção de nutrientes e pH. Na Tabela 2 estão as cargas orgânicas utilizadas no experimento, na ordem em que foram aplicadas no reator.

Tabela 2 - Cargas orgânicas volumétricas utilizadas no experimento.

Carga orgânica de entrada (g DQO L ⁻¹ d ⁻¹)	TDH (d)	% manipueira	% glicerina
3,05	4	100	0
9,32	5	98	2
14,83	5	97	3
13,59	4	98	2

O início da coleta das amostras do reator se deu sempre após um período igual ao TDH em estudo para eliminar a influência do TDH anterior. As amostras foram coletadas diariamente durante 15 dias para cada tratamento.

4.4.3 MONITORAMENTO DO REATOR

A manipueira foi avaliada quanto ao pH, à Demanda Química de Oxigênio (DQO), aos Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF) e Sólidos Totais Voláteis (STV). Com relação à glicerina, foram avaliados os parâmetros: pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO), perda por dessecação (umidade) e perda por incineração (cinzas).

A mistura de glicerina e manipueira para alimentação dos reatores foi avaliada quanto ao pH, à Demanda Química de Oxigênio (DQO), aos Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF) e Sólidos Totais Voláteis (STV).

As amostras de saída dos reatores tiveram os seguintes parâmetros monitorados: pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF) e Sólidos Totais Voláteis (STV), Acidez Volátil (AV) e Alcalinidade Total (AT).

O teor de metano no biogás foi analisado por cromatografia gasosa.

Além disso, foram monitoradas as temperaturas do biogás, do banho-maria e do ambiente com termômetros de mercúrio escala 0 – 80 °C.

Na Tabela 3 estão apresentadas as metodologias utilizadas para a avaliação das variáveis monitoradas.

Tabela 3 – Metodologias de análises das variáveis em estudo.

Parâmetro	Método
pH	Potenciométrico
Temperatura	Direto - termômetro
Demanda química de oxigênio (DQO)	5220D APHA (1999) - colorimétrico
Acidez volátil (AV)	SILVA (1977) – volumétrico
Alcalinidade Total (AT)	SILVA (1977) – volumétrico
Sólidos totais (ST)	2540B APHA (1999) - gravimétrico
Sólidos totais fixos (STF)	2540B APHA (1999) - gravimétrico
Sólidos totais voláteis (STV)	2540B APHA (1999) - gravimétrico
Perda por dessecação (umidade)	012/IV – INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985) -
Resíduo por incineração (cinzas)	018/IV – INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985) -
Metano	2720C – APHA (1999) – gás-cromatográfico

4.4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O experimento foi realizado sob delineamento inteiramente casualizado. Foram realizadas análises de variância e comparação de médias pelo método de Tukey ao nível de 5% de significância, com a utilização do *software* Sisvar 5.0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA

A glicerina bruta, tal como coletada na usina de biodiesel, apresentou as características mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição média da glicerina bruta coletada na indústria de biodiesel em Toledo – PR.

Parâmetro	Valor
pH	8,77
Demanda química de oxigênio (DQO)	1.900 g O ₂ L ⁻¹
Perda por dessecação (umidade)	79,96% (m/m)
Resíduo por incineração (cinzas)	4,35% (m/m)

Como se pode observar, a glicerina bruta apresentou pH alcalino, o que pode ser explicado pela presença de NaOH residual, utilizado como catalisador na produção de biodiesel.

Observa-se, ainda, que a quantidade de matéria orgânica da glicerina, medida em termos de DQO, é alta. Assim, a adição de pequenas quantidades de glicerina eleva muito a carga orgânica do resíduo a ser digerido.

Além disso, por sua característica viscosa, a adição de apenas 3% de glicerina (m/m) à manípueira ocasionou entupimento do sistema de alimentação do reator em escala de laboratório.

MA et al. (2008) utilizaram três tipos de glicerol (bruto, puro e de alta condutividade) na digestão anaeróbia de água residuária de processamento de batatas, cujas características estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Composições médias do glicerol puro, bruto, de alta condutividade e composição teórica.

Parâmetro	Teórico	Puro	Bruto	Alta condutividade
DQO (g O ₂ L ⁻¹)	1540	1200	1120	925
Densidade (kg L ⁻¹)	1,26	1,21	1,22	1,23
Ácidos graxos voláteis (mg L ⁻¹)	-	145	337	394

- dados não disponíveis

Fonte – MA et al. (2008)

WOHLGEMUT (2009) utilizou glicerol puro e glicerina bruta na digestão anaeróbia de esterco suíno. As composições médias da glicerina bruta utilizada no trabalho estão

apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Composições médias da glicerina bruta.

Componentes	Quantidades
Sódio (mg L ⁻¹)	10000
Cálcio (mg L ⁻¹)	6,95
Magnésio (mg L ⁻¹)	4,03
Potássio (mg L ⁻¹)	7,52
Metanol (%)	>1

Fonte - WOHLGEMUT (2009)

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MANIPUEIRA

Neste experimento, foram utilizados três lotes diferentes de manipueira, cujas características são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Composições médias dos lotes 01, 02 e 03 de manipueira coletada na fecularia em Toledo – PR.

Parâmetro	Lote 01 – 02/09	Lote 02 – 03/09	Lote 03 – 04/09
pH	-	4,08	4,04
Demanda química de oxigênio (DQO)	12.194 mg O ₂ L ⁻¹	6.981 mg O ₂ L ⁻¹	14.937 mg O ₂ L ⁻¹
Sólidos totais (ST)	9.670 mg.L ⁻¹	6.480 mg.L ⁻¹	7.560 mg.L ⁻¹
Sólidos totais fixos (STF)	1.805 mg.L ⁻¹	1.862 mg.L ⁻¹	1.361 mg.L ⁻¹
Sólidos totais voláteis (STV)	7.865 mg.L ⁻¹	5.119 mg.L ⁻¹	6.199 mg.L ⁻¹

- dados não disponíveis

Na Tabela 8, estão apresentadas as comparações da caracterização parcial da manipueira entre diversos autores.

Tabela 8 – Comparações da caracterização parcial da manipueira utilizada no presente trabalho e a de diversos autores.

Autor	Parâmetro				
	pH	DQO (mg.L ⁻¹)	ST (mg.L ⁻¹)	STF (mg.L ⁻¹)	STV (mg.L ⁻¹)
Presente estudo	4,04-4,08	6.981-14.937	6.480-9.670	1.361-1.862	5.119-7.865
DIAS (2007)	-	17.649-18.240	7.982-12.522	1.600-1.637	6.345-10.922
KUCZMAN (2007)	4,37	15.720	9.544	2.034	7.510

RAJASIMMAN & KARTHIKEYAN (2007)	4,5-4,8	8.560-8.910	7.275-7.815	-	5.000-5.230
COLIN et al (2007)	5,5	5.100	3.670	-	-
PONTELLO (2005)	5,08	9.285	6.131	491	5.640
CHAIPRASERT et al (2003)	4,0-4,5	15.000-22.000	-	-	-

- dados não disponíveis

A manipueira utilizada neste trabalho é proveniente de diferentes coletas em diferentes épocas do ano, aproximando-se da realidade da empresa. Este fato pode explicar a grande variação da composição do substrato entre os lotes utilizados. O teor de DQO variou entre 6.981 e 14.937 mg L⁻¹. Não foi possível estabelecer uma correlação entre os valores de sólidos totais, sólidos totais voláteis e DQO. DIAS (2007) e KUCZMAN (2007) utilizaram a manipueira da mesma fecularia de Toledo – PR, cujas concentrações de DQO se mostraram bastante altas, variando entre 15.720 e 18.240 mg L⁻¹.

A manipueira utilizada por CHAIPRASERT et al (2003) também apresentou alta concentração de DQO, com variação entre 15.000 e 22.000 mg L⁻¹. COLIN et al (2007) e PONTELLO (2005) obtiveram as menores concentrações de DQO nas manipueiras utilizadas. A tecnologia aplicada no processo industrial pode interferir na composição da manipueira.

5.3 REDUÇÃO DE CARGA ORGÂNICA

As cargas orgânicas de alimentação do reator foram utilizadas na seguinte ordem: 3,05; 9,32; 14,83 e 13,59 g DQO L⁻¹ d⁻¹. No quarto tratamento avaliado, o reator apresentou sinais de sobrecarga ao final do período de coleta de dados, verificado com o aumento da relação AV/AT e diminuição da produção de biogás.

Apesar disso, nos quatro tratamentos avaliados, o reator apresentou boa remoção de DQO, que variou entre 91,54 e 98,69%. Na Tabela 9 está a comparação das médias de redução de DQO para as cargas orgânicas testadas.

Tabela 9 – Comparação de médias de redução de DQO para as cargas orgânicas testadas

Carga (g DQO L ⁻¹ d ⁻¹)	Concentração de glicerina (%v/v)	Variável	DQO (mg L ⁻¹)		Remoção (%)
			Afluente	Efluente	
3,05	0%	Média	12.195	437,6	96,41 b

		Desvio padrão	0	85,4	-
		C.V. (%)	0	19,5	-
		Média	46.609	610	98,69 c
9,32	2%	Desvio padrão	0	151,6	-
		C.V. (%)	0	24,9	-
		Média	74.141	1.044	98,59 c
14,83	3%	Desvio padrão	0	83,5	-
		C.V. (%)	0	8,0	-
		Média	54.406	4.600,1	91,54 a
13,59	2%	Desvio padrão	0	1.977,9	-
		C.V. (%)	0	43,0	-

Letras minúsculas iguais, na mesma coluna, correspondem a médias iguais ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Para os tratamentos com carga orgânica de entrada de 9,32 e 14,83 g DQO L⁻¹ d⁻¹, as médias de remoção de DQO não diferiram estatisticamente ao nível de 5% de significância, pelo teste de Tukey. E as remoções foram maiores que a remoção de DQO do tratamento controle, sem adição de glicerina.

A menor média de remoção, 91,54%, se deu para a carga orgânica de 13,59g DQO L⁻¹ d⁻¹ e TDH de 4 d, explicada pelo aumento da relação AV/AT no reator.

MA et al. (2008) obtiveram redução de DQO em torno de 85% no tratamento de água residuária de processamento de batatas com adição de glicerol, em reator UASB, para a adição de 2 mL de glicerol por L de água residuária. A remoção de DQO caiu para 73% após 44 dias de experimento, provavelmente pelo aumento da concentração de DQO da água residuária utilizada.

WOHLGEMUT (2009) realizou testes em batelada para avaliar a adição de glicerina bruta e de glicerol puro na digestão anaeróbia de esterco suíno. Obteve a maior redução de DQO, 57%, para a adição de 1% (m/m) de glicerol puro no reator. Em reator anaeróbio semi-contínuo, o autor obteve a maior redução de DQO, 74%, também para a adição de 1% (m/m) de glicerol puro.

BARANA & CEREDA (2000), ao avaliarem um reator anaeróbio de duas fases, tratado manipueira, com correção de pH, obtiveram a maior remoção de DQO, 88,89% para carga orgânica de 2,25 g DQO L⁻¹ d⁻¹ e TDH de 3 d.

PAGANINI et al. (2002) avaliaram o tratamento de manipueira em um reator anaeróbio tipo *plug-flow* de fluxo ascendente, preenchido com feixe de mangueiras de polipropileno no sentido vertical, com correção de pH. A máxima redução de DQO foi de 53,98% para a carga orgânica de entrada de 0,42 g DQO L⁻¹ d⁻¹, com TDH de 10 dias.

BARANA et al. (2002) estudaram o tratamento de manipueira em dois reatores: um do tipo *plug-flow*, preenchido com feixe longitudinal de mangueiras e o outro é um filtro

biológico de fluxo ascendente, ambos com correção de pH. Para um TDH de 8 dias e carga orgânica de entrada de 6 g DQO L⁻¹ d⁻¹, a maior redução de DQO foi de 77% no filtro biológico e 49% no reator *plug-flow*.

RIBAS & BARANA (2003) estudaram um reator tipo *plug-flow* de uma fase no tratamento de manipueira. A maior remoção de DQO, 71%, foi observada ao se empregar carga orgânica de 0,86 g DQO L⁻¹ d⁻¹, para o TDH de 4 dias.

CHAIPRASERT et al. (2003) realizaram tratamento de manipueira de fecularia com suplemento de minerais em reatores híbridos de fluxo ascendente com meio suporte de fibras de *nylon*. A maior redução de DQO foi de 80% para a carga orgânica de 4 g DQO L⁻¹ d⁻¹ e TDH de 5,4 d.

RAJASIMMAN & KARTHIKEYAN (2007) estudaram o tratamento de efluente de fecularia em um reator de leito fluidificado de três fases com suporte de biomassa de baixa densidade (partículas de polipropileno). A maior remoção de DQO, 93,8%, se deu com concentração inicial de substrato de 2,25 g L⁻¹ e TDH de 24 h.

MOVAHEDYAN et al. (2007) utilizaram água residuária da produção de farinha de trigo para a avaliação do desempenho de um reator anaeróbio compartimentado. O melhor desempenho do reator foi obtido com uma carga orgânica de 2,5 g DQO L⁻¹ d⁻¹ e TDH de 2,45 d, com redução de 67% da DQO.

COLIN et al. (2007) avaliaram o efeito do bambu como meio suporte de microrganismos em filtro de fluxo horizontal na fermentação de manipueira proveniente de indústria de polvilho azedo. A redução de DQO foi de 91,3% para a máxima carga orgânica aplicada de 5,3 g DQO L⁻¹ d⁻¹ e TDH de 9,2 h.

KUCZMAN (2007) estudou o tratamento de efluente de fecularia em reator horizontal de uma fase. A maior redução de DQO, 99,22%, se deu com o TDH de 12,96 dias para a carga orgânica de 1,28 g DQO L⁻¹ d⁻¹.

DIAS (2007) avaliou o tratamento de efluente de fecularia em reator horizontal de uma fase. A maior remoção de DQO, 96,16%, ocorreu com TDH de 6,23 dias e carga orgânica de 2,93 g DQO L⁻¹ d⁻¹.

A Tabela 10 apresenta um comparativo das médias de redução de DQO para os autores supracitados, de acordo com a carga orgânica de entrada.

Tabela 10 – Comparações de médias de redução de DQO para diferentes cargas orgânicas de entrada, entre diversos autores.

Autores	Carga orgânica (g DQO L ⁻¹ d ⁻¹)	TDH	Redução de DQO (%)
Presente estudo	9,32	5 d	98,69
BARANA & CEREDA (2000)	2,25	3 d	88,89
PAGANINI et al. (2002)	0,42	10 d	53,98

BARANA et al. (2002)	6	8 d	49,00
RIBAS & BARANA (2003)	0,86	4 d	71,00
CHAIPRASERT et al. (2003)	4	5,4 d	80,00
RAJASIMMAN & KARTHIKEYAN (2007)	2,25	1 d	93,80
MOVAHEDYAN et al. (2007)	2,5	2,45 d	67,00
COLIN et al. (2007)	5,3	9,2 h	91,30
KUCZMAN (2007)	1,28	12,96 d	99,22
DIAS (2007)	2,93	6,23 d	96,16

5.4 REDUÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS

Na Tabela 11 está apresentada a comparação de médias de redução de sólidos totais para as cargas orgânicas testadas.

Tabela 11 – Comparação de médias de redução de ST para as cargas orgânicas testadas

Carga (g DQO L ⁻¹ d ⁻¹)	Concentração de glicerina (%v/v)	Variável	ST (g L ⁻¹)		Remoção (%)
			Afluente	Efluente	
3,05	0%	Média	9.670	1.819,0	81,19 c
		Desvio padrão	0	260,3	-
		C.V. (%)	0	14,3	-
9,32	2%	Média	10.820	2.654,0	75,47 bc
		Desvio padrão	0	582,9	-
		C.V. (%)	0	21,9	-
14,83	3%	Média	14.907	4.652,9	68,79 ab
		Desvio padrão	0	616,4	-
		C.V. (%)	0	13,2	-
13,59	2%	Média	12.770	5.672,5	55,58 a
		Desvio padrão	0	326,5	-
		C.V. (%)	0	5,8	-

Letras minúsculas iguais, na mesma coluna, correspondem a médias iguais ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Pode-se observar que a taxa de remoção de ST decaiu ao longo dos tratamentos e chegou a apenas 55,58% para a carga orgânica de 13,59 g DQO L⁻¹ d⁻¹. A maior remoção, 81,19%, ocorreu para a carga orgânica de 3,05 g DQO L⁻¹ d⁻¹, em que não houve adição de glicerina ao substrato a ser digerido. Este valor é menor que o obtido por KUCZMAN (2007), 98,11%, que utilizou reator do tipo *plug-flow* no tratamento de manipueira da mesma

fecularia. Porém, a carga orgânica utilizada no presente trabalho, 3,05 g DQO L⁻¹ d⁻¹ foi maior que a utilizada pelo referido autor, 1,57 g DQO L⁻¹ d⁻¹.

RIBAS & BARANA (2003), ao avaliarem um reator tipo *plug-flow* de uma fase no tratamento de manipueira obtiveram a maior remoção de ST, 58%, ao empregarem a carga orgânica de 0,86 g DQO L⁻¹ d⁻¹, para o TDH de quatro dias.

BANU et al. (2006) estudaram o tratamento anaeróbio de efluente de indústria processadora de sagu em reator anaeróbio de manta de lodo (UASB), com enchimento de espuma de poliuretano. As cargas orgânicas variaram de 10,7 a 24,7 g DQO L⁻¹ d⁻¹, enquanto a remoção de sólidos totais variou entre 57 e 61%.

COLIN et al. (2007) avaliaram o efeito do bambu como meio suporte de microrganismos em filtro de fluxo horizontal na fermentação de manipueira proveniente de indústria de polvilho azedo, obtendo a redução de 67% de sólidos suspensos totais para a máxima carga orgânica de 5,3 g DQO L⁻¹ d⁻¹, com TDH de 9,2 h.

5.5 REDUÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS

Na Tabela 12 está a comparação de médias de redução de sólidos totais voláteis para as cargas orgânicas testadas.

Tabela 12 – Comparação de médias de redução de STV para as cargas orgânicas testadas

Carga (g DQO L ⁻¹ d ⁻¹)	Concentração de glicerina (%v/v)	Variável	STV (mg L ⁻¹)		Remoção (%)
			Afluente	Efluente	
3,05	0%	Média	7.865	770,3	90,21 c
		Desvio padrão	0	220,2	-
		C.V. (%)	0	28,6	-
9,32	2%	Média	7.470	1.406,0	81,18 bc
		Desvio padrão	0	271,2	-
		C.V. (%)	0	19,3	-
14,83	3%	Média	10.730	2.978,6	72,24 ab
		Desvio padrão	0	600,2	-
		C.V. (%)	0	20,2	-
13,59	2%	Média	8.800	3.392,5	61,45 a
		Desvio padrão	0	726,8	-
		C.V. (%)	0	21,42	-

Letras minúsculas iguais, na mesma coluna, correspondem a médias iguais ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Semelhante à redução de sólidos totais, a remoção de sólidos totais voláteis decaiu ao longo dos tratamentos. Novamente, a maior remoção se deu para a carga orgânica de 3,05 g DQO L⁻¹ d⁻¹, em que não houve adição de glicerina ao substrato a ser digerido.

CHEN et al. (2008) investigaram a co-digestão de esterco bovino e glicerina em reator anaeróbio contínuo com mistura completa. Para o tratamento com 45% de glicerina e 55% de esterco bovino, com TDH de 20 dias, os autores obtiveram redução de STV entre 58 e 67%.

RIBAS & BARANA (2003) obtiveram a maior remoção de STV, 79%, empregando a carga orgânica de 0,86 g DQO L⁻¹ d⁻¹, para o TDH de quatro dias, ao avaliarem um reator tipo *plug-flow* de uma fase no tratamento de manipueira.

BANU et al. (2006) estudaram o tratamento anaeróbio de efluente de indústria processadora de sagu em reator anaeróbio de manta de lodo (UASB), com enchimento de espuma de poliuretano. A remoção de sólidos totais voláteis variou entre 67 e 70%, com cargas orgânicas, cuja variação foi de 10,7 a 24,7 g DQO L⁻¹ d⁻¹.

KUCZMAN (2007) obteve a maior redução de STV, 99 %, com o TDH de 8,27 dias para a carga orgânica de 1,57 g DQO L⁻¹ d⁻¹, quando estudou o tratamento de efluente de fecularia em reator horizontal de uma fase.

5.6 PRODUÇÃO DE BIOGÁS POR VOLUME DE REATOR

Na Tabela 13 pode-se observar a comparação de médias de produção de biogás por volume de reator, para as cargas orgânicas testadas.

Tabela 13 – Comparação de médias de produção de biogás por volume de reator, para as cargas orgânicas testadas

Carga (g DQO L ⁻¹ d ⁻¹)	Concentração de glicerina (%v/v)	Variável	L biogás L ⁻¹ d ⁻¹
3,05	0%	Média	1,168 ab
		Desvio padrão	0,252
		C.V. (%)	21,6
9,32	2%	Média	1,979 c
		Desvio padrão	0,439
		C.V. (%)	22,2
14,83	3%	Média	1,305 b
		Desvio padrão	0,244
		C.V. (%)	18,7
13,59	2%	Média	0,861 a

Desvio padrão	0,322
C.V. (%)	37,4

Letras minúsculas iguais, na mesma coluna, correspondem a médias iguais ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Com a adição de 2% de glicerina no reator, a média de produção de biogás subiu de 1,168 para 1,979 L gás L⁻¹ d⁻¹, a maior produção média de biogás entre os tratamentos realizados. A análise do biogás ao final deste tratamento indicou a presença de 48,31% de metano.

Para a carga orgânica de 14,83 g DQO L⁻¹ d⁻¹, com adição de 3% de glicerina, a produção de biogás decresceu para 1,305 L gás L⁻¹ d⁻¹. Isto pode ter ocorrido pelo acúmulo de ácidos graxos voláteis ou glicerina no reator e consequente inibição das bactérias metanogênicas. O biogás apresentou 29,21% de metano ao final deste tratamento. Para o último tratamento testado, a produção de biogás foi reduzida a 0,861 L gás L⁻¹ d⁻¹ e já era observado o aumento da relação AV/AT no reator.

KUCZMAN (2007) obteve os melhores rendimentos médios de biogás, 0,654 e 0,627 L gás L⁻¹ d⁻¹, nos TDH's de 8,27 e 6,59 dias, com cargas orgânicas médias aplicadas de 1,57 e 2,68 g DQO L⁻¹ d⁻¹, respectivamente.

5.7 PRODUÇÃO DE BIOGÁS POR DQO CONSUMIDA

Na Tabela 14 pode-se observar a comparação de médias de produção de biogás por g de DQO consumida, para as cargas orgânicas testadas.

Tabela 14 – Comparação de médias de produção de biogás por g de DQO consumida, para as cargas orgânicas testadas

Carga (g DQO L ⁻¹ d ⁻¹)	Concentração de glicerina (%v/v)	Variável	L biogás g ⁻¹ DQO _{consumida}
3,05	0%	Média	0,397 c
		Desvio padrão	0,085
		C.V. (%)	21,4
9,32	2%	Média	0,025 a
		Desvio padrão	0,005
		C.V. (%)	22,19
14,83	3%	Média	0,089 b
		Desvio padrão	0,017
		C.V. (%)	18,69

		Média	0,069 b
13,59	2%	Desvio padrão	0,026
		C.V. (%)	36,8

Letras minúsculas iguais, na mesma coluna, correspondem a médias iguais ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

A maior produção de biogás por g de DQO consumida, 0,397 L, foi observada no tratamento com carga orgânica de entrada de 3,05 g DQO L⁻¹ d⁻¹. Nos demais tratamentos, em que foi adicionada glicerina ao substrato, a taxa de conversão de matéria orgânica em biogás foi menos eficiente.

WOHLGEMUT (2009) obteve o maior rendimento de metano, 0,41 m³ CH₄ kg⁻¹ DQO consumida, para a adição de 2% (m/m) de glicerol puro na digestão anaeróbia de esterco suíno, em reator semi-contínuo. Para os testes em batelada, o autor obteve as maiores produções de biogás para a adição de 0,5% (m/m) de glicerol puro: 0,61 m³ biogás kg⁻¹ DQO consumida, e para a adição de 2% (m/m) de glicerina bruta: 0,91 m³ biogás kg⁻¹ DQO consumida, com respectivas produções de metano de 0,11 e 0,29 m³ CH₄ kg⁻¹ DQOc.

CHAIPRASERT et al. (2003) estudaram tratamento de manipueira de feccularia com suplemento de minerais em reatores híbridos de fluxo ascendente com meio suporte de fibras de *nylon* e obtiveram produção de biogás de 0,27 L gás g⁻¹ de DQO consumida, com carga orgânica de 4 g DQO L⁻¹ d⁻¹ e TDH de 5,4 d.

MAI (2006) estudou o tratamento anaeróbio de efluente de feccularia em reator UASB e obteve 0,33 L gás g⁻¹ de DQO consumida, com concentração de DQO de entrada de 1.500 mg L⁻¹.

COLIN et al. (2007) obtiveram produção média de biogás de 0,36 L g⁻¹ de DQO consumida ao avaliarem um filtro de fluxo horizontal com meio suporte de bambu na fermentação de manipueira proveniente de indústria de polvilho azedo.

KUCZMAN (2007) estudou o tratamento de efluente de feccularia em reator horizontal de uma fase. A maior produção média de biogás foi de 0,817 L g⁻¹ de DQO consumida, para o TDH de 8,27 d e carga orgânica aplicada de 1,57 g DQO L⁻¹ d⁻¹.

5.8 PRODUÇÃO DE BIOGÁS POR STV CONSUMIDOS

Podo-se analisar, pela Tabela 15, a comparação de médias de produção de biogás por g de STV consumidos, para as cargas orgânicas testadas.

Tabela 15 – Comparação de médias de produção de biogás por g de STV consumidos, para as cargas orgânicas testadas.

Carga (g DQO L ⁻¹ d ⁻¹)	Concentração de glicerina (%v/v)	L biogás g ⁻¹ STV _{consumidos}
3,05	0%	0,661
9,32	2%	0,189
14,83	3%	0,097
13,59	2%	0,089

A maior produção de biogás por g de STV consumidos foi observada no tratamento com carga orgânica de entrada de 3,05 g DQO L⁻¹ d⁻¹, sem adição de glicerina ao reator. Com a adição de 2% de glicerina, a média de produção de biogás por L de reator subiu de 1,168 para 1,979 L gás L⁻¹ d⁻¹, resultando, porém, em uma menor produção de biogás por g de STVc: 0,189 L gás g⁻¹ STVc. Isto indica uma menor conversão de STV em biogás para os tratamentos com adição de glicerina em relação ao tratamento controle.

ROBRA (2006) estudou o tratamento de dejetos bovinos e glicerina em reator UASB. Para 0% de glicerina, obteve produção de 0,016 L gás g⁻¹ STVc; para 5%, 0,081 L gás g⁻¹ STVc; para 10%, 0,110 L gás g⁻¹ STVc e; para 15%, 0,062 L gás g⁻¹ STVc. Ou seja, a produção de biogás aumentou com a adição de glicerina no reator.

AMON et al. (2006) estudaram a digestão anaeróbia de uma mistura de 31% de silagem de milho, 15% de grãos de milho e 54% de esterco de porco com adição de diferentes porcentagens de glicerina (3%, 6%, 8% e 15%). A suplementação com 6% de glicerina resultou no aumento da produção de metano de quase 19% (439 m³ kg⁻¹ STVc).

CHEN et al. (2008) obtiveram, após 14 dias de digestão em reator batelada, rendimentos de biogás de 0,67; 0,19; 0,51 e 0,37 L g⁻¹ STV para glicerina, esterco bovino e Mistura 1 (60% de glicerina e 40% de esterco bovino) e Mistura 2 (45% de glicerina e 55% de esterco bovino), respectivamente, bem como rendimentos correspondentes de metano de 0,35; 0,14; 0,31 e 0,22 L g⁻¹ STV. A digestão em reator contínuo do tipo mistura completa, com TDH de 20 d, resultou em uma produção média de biogás de 0,43 L g⁻¹ STV para a carga orgânica de 0,5 g STV⁻¹ d⁻¹. Porém, para a carga orgânica de 1,0 g STV⁻¹ d⁻¹, o pH do reator caiu para 6.32 e a produção de biogás caiu para 0,37 L g⁻¹ STV. Ao se diminuir o volume de glicerina para 45% (Mistura 2), o pH do reator subiu para 6.84 e a produção de biogás subiu para 0,47 L g⁻¹ STV.

5.9 RELAÇÃO ACIDEZ VOLÁTIL / ALCALINIDADE TOTAL

Na Tabela 16 estão apresentadas as médias de alcalinidade total, acidez volátil e pH para as cargas orgânicas testadas.

Tabela 16 – Médias de alcalinidade total, acidez volátil e pH para as cargas orgânicas testadas

Carga	Concentração de glicerina (%v/v)	Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	Acidez Volátil (mg CH ₃ COOH L ⁻¹)	AV/AT	pH
3,05	0%	953,53	100,93	0,11	7,71
9,32	2%	673,00	281,70	0,43	7,48
14,83	3%	786,46	307,17	0,43	7,82
13,59	2%	993,43	4719,91	4,75	4,85

HOLM-NIELSEN et al. (2008) estudaram a digestão anaeróbia de uma mistura de esterco, resíduos de indústrias alimentícias e glicerol adicionado aos reatores de maneira gradual: 0% de 1 a 7 dias; 0 a 1% de 8 a 12 dias; 1 a 3,5% de 13 a 15 dias e 3,5 a 6,5% de 16 a 19 dias. Os autores observaram o acúmulo de glicerol e ácidos graxos voláteis no reator com a adição de 3,5 a 6,5% de glicerol (v/v).

A acumulação de glicerol do 16º ao 19º dia do experimento foi de quase 5 para mais de 30 g L⁻¹, indicando uma severa sobrecarga orgânica. Essa sobrecarga ocorreu devido a um estrangulamento no sistema, em que os processos mais lentos na cadeia de degradação estavam determinando a velocidade do processo, conseqüentemente acumulando o substrato no reator. As concentrações de ácidos graxos voláteis nos reatores aumentaram simultaneamente e ainda mais rapidamente que o aumento na concentração de glicerol. Tal fato indicou que a sobrecarga orgânica ocorreu devido a uma inibição da etapa metanogênica.

Segundo SILVA (1977), o acúmulo de ácidos orgânicos voláteis indica o desbalanceamento entre velocidades de consumo de matéria orgânica dos diferentes tipos de bactérias responsáveis pelo desempenho adequado do sistema de tratamento anaeróbio. Quando a concentração de ácidos voláteis ultrapassa cerca de 500 mg L⁻¹, ou melhor, quando não existe mais efeito tampão devido à ausência da alcalinidade ao bicarbonato, há probabilidade de ocorrência de problemas graves com o sistema de tratamento, devido à diminuição do pH.

Na Figura 6 está apresentada a relação acidez volátil/alcalinidade total e redução de DQO no reator, em função das cargas de entrada.

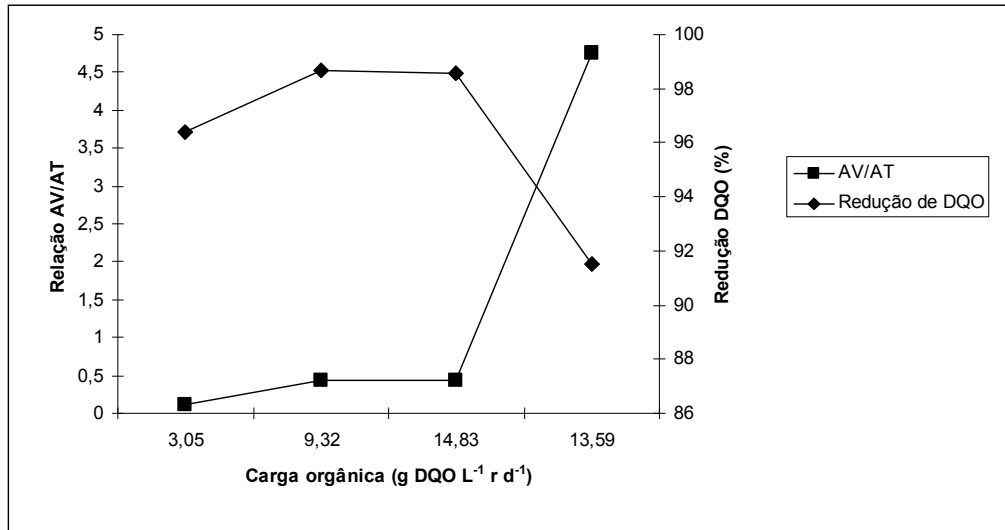


Figura 6 - Relação AV/AT e Redução de DQO para as cargas orgânicas testadas

Verifica-se que as maiores reduções de DQO ocorreram com valores de relação AV/AT abaixo de 1. Quando a relação AV/AT subiu para próximo de 5, a remoção de DQO diminuiu, indicando que as bactérias metanogênicas começavam a ser inibidas.

6 CONCLUSÕES

Os resultados mostram que o processo de digestão anaeróbia de manipueira com adição de glicerina se mostrou estável para as cargas de 3,05; 9,32 e 14,83 g L⁻¹ d⁻¹, bem como apresentou aumento de acidez no último tratamento para a carga de 13,59 g L⁻¹ d⁻¹, possivelmente pelo acúmulo de ácidos graxos voláteis e de glicerina no reator.

A adição de glicerina em pequena quantidade (2%) aumentou a produção de biogás por volume de reator em relação ao tratamento controle. Porém, para a adição de 3% de glicerina, a produção de biogás decresceu. Já a produção de biogás por g de DQO e STV consumidos foi maior para o tratamento controle que para os tratamentos com adição de glicerina, o que indica uma menor conversão de matéria orgânica em biogás nesses últimos.

A maior redução de carga orgânica em termos de STV ocorreu para o tratamento controle e a maior redução em termos de DQO ocorreu para os tratamentos com adição de 2% e 3% de glicerina e cargas de 9,32 e 14,83 g L⁻¹ d⁻¹. As menores remoções se deram para o último tratamento avaliado. Mesmo assim, a remoção de matéria orgânica em termos de DQO foi elevada para todos os tratamentos, variando entre 91,54 e 98,69%.

Assim, o reator avaliado neste trabalho pode ser utilizado para o tratamento de efluente de fecularia com adição de glicerina bruta como forma de dar uma destinação correta a essa última, sem a utilização de neutralizantes ou nutrientes.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para futuros trabalhos, sugere-se a execução de testes em batelada e contínuos com adições graduais de glicerina para observar a maior taxa suportada pelas bactérias, após aclimatação dessas.

Avaliar o acúmulo de ácidos graxos voláteis e glicerina no reator contínuo ao longo do tempo.

Prever um sistema de homogeneização do substrato, com conseqüente dissolução da glicerina, que impeça o entupimento do sistema de alimentação do reator quando da utilização de maiores quantidades de glicerina.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAM - Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca. **Produção – O amido de mandioca**. Disponível em: <<http://www.abam.com.br>>. Acesso em 22 jan. 2008.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. **Renewable Energy**, Mississippi, v.33, n.5, 2008, p.1097-1100.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Resolução no. 42, de 24 de novembro de 2004. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 09 dez. 2004, no. 236.

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

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 ed. Washington, 1999.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A.. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**. Dezembro 2006/Janeiro 2007, n. 26, p. 56-62.

BANU, J. R.; KALLIAPAN, S.; BECK, D. High rate anaerobic treatment of Sago wastewater using HUASB with PUF as carrier. **International Journal of Environmental Science and Technology**, Chennai, v. 3, n. 1, 2006, p. 69-77.

BARANA, A. C. **Avaliação de tratamento de manipueira em biodigestores fase acidogênica e metanogênica**. 2000, 95 p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu.

BARANA, A. C. Digestão anaeróbia de manipueira. In: CEREDA, M. P. (Coord.). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. p. 151-169.

BARANA, A. C.; BRAZ, M. V.; GUERRA, K. S. M.; PAGANINI, C.; STAHL, M. A. Avaliação de dois reatores anaeróbios para tratamento de manipueira: um *plug-flow* e um filtro biológico de fluxo ascendente. In: LATIN AMERICAN WORKSHOP AND SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 7, 2002, Mérida, Yucatán.p. 22-25.

BARANA, A. C.; CEREDA, M. P. Cassava wastewater (manipueira) treatment using a two-phase anaerobic biodigester. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 20, n.2, p.183-186, mai./ago. 2000.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. São Paulo: CETESB, 1979. 764 p.

BRASIL. **Lei no. 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis no. 9.478, de 6 de agosto de 1997, no. 9.847, de 26 de outubro de 1999 e no. 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras

providências. Brasília, DF.

BRASIL. **Resolução nº 06, 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 União, Brasília, DF, 26 out. 2009. Seção 1, p. 99.

CAMPOS, A. T.; DAGA, J.; RODRIGUES, E. E.; FRANZENER, G.; SUGUIY, M. M.; SYPERREC, V. L. G. Tratamento de águas residuárias de fecularia por meio de lagoas de estabilização. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 26, n.1, p.235-242, jan./abr.2006.

CEREDA, M. P. Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca. In: CEREDA, M. P. (Coord.). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001a. p. 13-37.

CEREDA, M. P. Valorização de subprodutos como forma de reduzir custos de produção. In: CEREDA, M. P. (Coord.). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001b. p. 305-320.

CHAIPRASERT, P.; SUVAJITTANONT, W.; SURARAKSA, B.; TANTICHAROEN, M.; BHUMIRATANA, S. Nylon fibers as supporting media in anaerobic hybrid reactors: its effects on system's performance and microbial distribution. **Water Research**, 37, p.4605-4612, 2003.

CHEN, X.; ROMANO, R. T.; ZHANG, R.; KIM, H. Anaerobic co-digestion of dairy manure and glycerin. In: 2008 ASABE ANNUAL MEETING, 2008, Providence, Rhode Island.

COLIN, X.; FARINET, J.-L.; ROJAS, O.; ALAZARD, D. Anaerobic treatment of cassava starch extraction wastewater using a horizontal flow filter with bamboo as support. **Bioresource Technology**, v.98, p.1602-1607, mai. 2007.

DIAS, A. R. P. **Digestão anaeróbia de manipueira da indústria de fécula de mandioca**. 2007, 32 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Agrícola) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel.

DINIZ, G. **De coadjuvante a protagonista: glicerina bruta obtida na produção de biodiesel pode ter muitas aplicações**. Disponível em <<http://cienciahoje.uol.com.br/controlPanel/materia/view/3973>>. Acesso em 19 nov. 2007.

FERNANDES JÚNIOR, A. Tratamentos físicos e biológicos da manipueira. In: CEREDA, M. P. (Coord.). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. p. 139-150.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; HAANDEI, A. V.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. F. Fundamentos do Tratamento Anaeróbio. In.: CAMPOS, J. R. (Coord.). **Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo**. 1. ed. Rio de Janeiro: RiMa Artes e Textos, 1999. p. 29-52.

FREITAS, C.; PENTEADO, M. **Biodiesel Energia do Futuro**. 1 ed. São Paulo: Letra Boreal, 2006. 146 p.

GERPEN, J. V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE G. **Biodiesel**

Production Technology. Colorado, 2004, 105 p.

GLACONCHEMIE, 2008. **The Crude Glycerin.** Disponível em <www.glaconchemie.de/english/start_en.htm>. Acesso em 15 jan. 2008.

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

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos.** 4 ed. 1 ed. digital. São Paulo, 2008.

KUCZMAN, O. **Tratamento anaeróbico de efluente de fecularia em reator horizontal de uma fase.** 2007, 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel.

LEITINHO, J. L.; FEITOSA, J. P. A. Utilização da glicerina do biodiesel na produção de superabsorvente. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17, 2006, Foz do Iguaçu.

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

MAI, H. N. P. **Integrated treatment of tapioca processing industrial wastewater.** 2006, 177 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Ambiental) - Wageningen University, Países Baixos.

METHANOL INSTITUTE & GLOBAL BIOFUELS CENTER. **A biodiesel primer: market and public policy developments, quality, standards and handling.** 1 ed. 2007. 34 p.

MOVAHEDYAN, H.; ASSADI, A.; PARVARESH, A. Performance evaluation of an anaerobic baffled reactor treating wheat flour starch industry wastewater. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 4, n. 2, 2007, p. 77-84.

MULYANTO, A.; TITIRESMI. Implementation of anaerobic process on wastewater from tapioca starch industries. In: APRCP CONFERENCE, 4, 2002, Yogyakarta, Indonesia.

NAE - NÚCLEO DE ASSUNTOS ESTRATÉGICOS DA PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. **Biocombustíveis.** Brasília, 2004, 234 p.

PAGANINI, C.; GUERRA, K. S. M.; STAHL, M. A.; BRAZ, M. V.; BARANA, A. C. Avaliação de um reator anaeróbico tipo Pug-Flow para tratamento de manipueira. In: SIMPÓSIO ÍTALO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 6., 2002, Vitória. Anais. p. 1-4.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado.** 1 ed. Fortaleza: Tecbio, 2003. 68 p.

PONTELLO, C. J. **Efeito da cobertura plástica no desempenho de uma lagoa anaeróbia tratando efluente de indústria de fécula de mandioca.** 2005, 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Cascavel, PR.

RAJASIMMAN, M.; KARTHIKEYAN, C. Aerobic digestion of starch wastewater in a fluidized bed bioreactor with low density biomass support. **Journal of Hazardous Materials**, Tamil Nadu, v. 143, p. 82-86, mai. 2007.

RIBAS, M. M. F.; BARANA. A. C. Start-up adjustment of a plug-flow digester for cassava wastewater (manipueira) treatment. **Scientia Agrícola**, v. 60, n.2, p.223-229, abr./jun. 2003.

ROBRA, S.; de ALMEIDA NETO, J. A.; da CRUZ, R. S. Usos alternativos para a glicerina resultante da produção de biodiesel: compostagem. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 1, 2006, Brasília. Anais. p 53-57.

ROBRA, S. **Uso da glicerina bruta em biodigestão anaeróbica: aspectos tecnológicos, ambientais e ecológicos**. 2006, 120f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente) – Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus.

S.A. Os Mercados da Glicerina. **Biodiesel**, Monte Alto - SP, n. 24, 39-40, jan. 2008.

SEBRAE - SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS. **Biodiesel**. 2007. 65 p.

SGANZERLA, E. **Biodigestor: uma solução**. Porto Alegre, RS: Editora Agropecuária, 1983. 86p.

SILVA, M. O. S. A. **Análises físico-químicas para controle de estações de tratamento de esgotos**. São Paulo, SP: CETESB, 1977. 226 p.

TEIXEIRA, C. M. Microalga como matéria-prima para a produção de biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 4, 2007, Varginha. Anais. p. 91-96.

WOHLGEMUT, O. **Co-digestion of hog manure with glycerol to boost biogas and methane production**. 2009, 90f. Dissertação (Mestrado) – Faculty of Graduate Studies, University of Manitoba, Winnipeg.

YAZDANI, S. S.; GONZALEZ, R. Engineering *Escherichia coli* for the efficient conversion of glycerol to ethanol and co-products. **Metabolic Engineering**. v. 10. p. 340-351. 2008.