

Utilização da borra de glicerina como co-substrato na geração de biogás

O. Konrad; J.F. Tonetto; M. Lumi; N.P. Schmeier; D.T. Brietzke

Centro de Ciências Exatas e Tecnológica (CETEC)/Laboratório de Biorreatores, UNIVATES, 95900-000, Lajeado – Rio Grande do Sul, Brasil

okonrad@univates.br

(Recebido em 30 de julho de 2013; aceito em 29 de janeiro de 2014)

A presente pesquisa teve como principal objetivo avaliar a utilização da borra de glicerina oriunda do processo de fabricação de produtos de higiene e limpeza como um co-substrato para suplementar a geração de biogás e o rendimento de metano. Para tanto, testou-se borra de glicerina nos percentuais de 2%, 4% e 6% a fim de avaliar qual percentual apresenta melhores condições para suplementação. O teste foi realizado no Laboratório de Biorreatores da UNIVATES, onde preparou-se 24 reatores contendo 600 mL de lodo de estação de tratamento de efluentes em cada um, sendo que estes foram divididos em triplicatas de acordo com as amostras que apresentassem melhor representatividade. Os reatores foram mantidos sob condições mesofílicas (35°C) com tempo de retenção hidráulica de aproximadamente 56 dias. O volume de biogás gerado foi controlado por um sistema automatizado para leitura em escala laboratorial e a qualidade do biogás (CH₄), medida a partir de um sensor específico denominado Advanced Gasmeter, produzido pela empresa PRONOVA Analysentechnik GmbH & Co. Os resultados obtidos demonstraram que a borra de glicerina tem potencial para suplementar a geração de biogás, sendo que a amostra que recebeu o tratamento 4% obteve maior rendimento de biogás (128,54%) e de metano (96,79%) em relação à triplicata controle e, além disso, que cargas orgânicas muito elevadas podem comprometer o processo de biodigestão afetando a qualidade do biogás.

Palavras-chave: biogás, borra de glicerina, metano.

Utilization the dregs of glycerin as a co-substrate in biogas generation

This study aimed to evaluate the use of dregs derived glycerin manufacturing process of cleaning and hygiene products as a co-substrate for additional generating biogas and methane yield. Therefore it was tested dregs of glycerin in the percentage of 2%, 4% and 6% in order to assess what percentage has the best conditions for supplementation. The test was performed in the Laboratory of Bioreactor UNIVATES where prepared 24 reactors containing 600 mL of sludge from wastewater treatment in each, and these were divided into triplicates according to the samples that presented better representation. The reactors were maintained under mesophilic conditions (35°C) with hydraulic retention time of about 56 days. The volume of biogas was controlled by an automated system for measuring and quality of the laboratory scale biogas (CH₄) measured from a specific sensor called Advanced Gasmeter, produced by PRONOVA Analysentechnik GmbH & Co. The results showed that the dregs glycerin has further potential for the generation of biogas, and the sample receiving treatment sludge 4% had a higher biogas yield (128.54%) and methane (96.79%) compared to triplicate control and moreover, very high organic loads may affect the process of digestion affecting the quality of the biogas.

Keywords: biogas, dregsof glycerin, methane.

1. INTRODUÇÃO

A geração anual de resíduos de glicerina vem aumentando desde 2006 e deve chegar a 8,8 bilhões de kg por ano até 2015¹. O aumento de resíduos provenientes da glicerina e a falta de subsídios econômicos para sua purificação tem levado a inserção desta como um co-substrato na digestão anaeróbia de resíduos orgânicos para geração de biogás^{2,3,4,5}.

A glicerina, subproduto da produção do biodiesel quando purificada, é utilizada como matéria prima em indústrias de cosméticos, fármacos, alimentos, plásticos, lubrificantes e explosivos^{6,7}. Porém, torna-se interessante encontrar novas aplicações para a glicerina excedente, tornando-se esta uma área de interesse para a pesquisa e desenvolvimento⁵.

Aliado a isso e sabendo que atualmente a borra de glicerina resultante na fabricação de produtos de higiene e limpeza está sendo destinada a aterros por caracterizar-se como resíduo pertencente à Classe II A⁸, se deseja utilizá-la como co-substrato na geração de biogás.

O incremento na geração de biogás está correlacionado com a adição de cargas orgânicas, sendo a glicerina uma opção interessante para estimular o crescimento da biomassa ativa no

sistema. Porém, deve ser levada em conta a quantidade ideal de glicerina a ser adicionada como co-substrato, pois isso depende de vários fatores como a caracterização do substrato, a temperatura do processo de digestão anaeróbia e também a composição da glicerina a ser digerida^{5,9}.

Um dos principais condicionantes da utilização da borra de glicerina como co-substrato é o fato de esta conter grandes quantidades de sódio pois este apresenta toxicidade causando efeito inibidor na atividade metanogênica devido ao acúmulo de sais e, portanto, os resíduos ficam propensos a sofrer inibição parcial ou completa da geração de metano¹⁰.

O estudo realizado por Fang et al. (2011)¹¹ comprova que altas concentrações de sódio afetam o processo de digestão anaeróbia. A degradação de glicerol residual com alta salinidade (21,3 g/L de sais inorgânicos dissolvidos) para geração de biogás foi testada juntamente com inóculo e obteve remoção de 65% da matéria orgânica presente¹². A toxicidade do sódio em biodigestores mesofílicos ou termofílicos pode ser reduzida através de glicina betaína presentes em folhas de gramíneas, utilizando-as como co-substrato no início do experimento¹⁰.

O uso de co-substratos, neste caso a glicerina residual, implica no rendimento de metano, pois conforme o estudo de Amon et al. (2006)¹³, foi constatado incremento de cerca de 22% no volume de metano quando suplementado com quantidades de 3% a 6% de glicerina residual (v/v) a resíduos de silagem de milho e dejetos suíno. Em se tratando da concentração de metano no biogás foram observados bons resultados, os quais apresentaram percentuais entre 61,1% e 69 %^{14, 15, 12}.

Muitos são os estudos que utilizam a glicerina residual como co-substrato ou matéria prima principal para a geração de biogás, porém existem poucos dados sobre a digestão anaeróbia da borra de glicerina e por isso nossa pesquisa tem como base os estudos realizados sobre a co-digestão da glicerina residual. A presente pesquisa teve como principal objetivo avaliar a utilização da borra de glicerina oriunda do processo de fabricação de produtos de higiene e limpeza como um co-substrato para suplementar a geração de biogás e o rendimento de metano.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O substrato utilizado é procedente de estação de tratamento de efluentes (ETE) de distintos processos industriais e a borra de glicerina é oriunda da fabricação de produtos de higiene e limpeza de uma empresa do estado do Rio Grande do Sul (sua composição pode ser vista na Tabela 1). Os ensaios foram realizados em batelada no Laboratório de Biorreatores da UNIVATES em Lajeado/RS.

Para a realização da pesquisa preparou-se 24 reatores contendo 600 mL de lodo em cada um. Após uma semana de experimentação, dividiram-se as amostras em quatro grupos representativos, sendo que estes se subdividiram em triplicatas: grupo controle (sem adição de borra de glicerina), grupo 2%, 4% e 6% de borra de glicerina. As dosagens de borra foram respectivamente de 12 mL, 24 mL e 36 mL, as quais foram feitas em cinco momentos distintos no decorrer do período de experimentação, levando-se em consideração o decréscimo na geração de biogás como critério para cada aplicação.

Tabela 1: Caracterização da borra de glicerina utilizada como co-substrato na geração de biogás.

Parâmetro	Valor
Cinzas (%)	29
Cloreto de Sódio (%) *	28,7
Ferro (mg/kg)	194,3
Glicerol (%) **	8,42
Matéria Orgânica (%)	70,8
Silica (mg/kg)	0,39
Umidade (%)	0,2

* % de Cinzas ** % de Matéria Orgânica

Pelo fato do co-substrato (borra de glicerina) ser um produto com característica sólida em temperatura ambiente, fez-se necessário fundir a borra em chapa aquecedora a 140°C para que fosse obtida uma consistência de borra viscosa, viabilizando a sua aplicação (Figura 1). Este procedimento foi adotado em cada suplementação.

*Figura 1: Borra de glicerina fundida em chapa aquecedora para viabilizar a aplicação.*

Os reatores permaneceram acondicionados em incubadora bacteriológica, ajustada a temperatura constante de 35°C durante 56 dias. A quantificação do biogás foi realizada através de um sistema de medição de gases baseado no deslocamento de fluidos, desenvolvido no próprio Laboratório de Biorreatores da UNIVATES que consiste em um circuito eletrônico que registra a passagem do biogás pelo sistema (Figura 2). O volume de biogás gerado foi determinado através da equação combinada dos gases ideais, que descreve que a relação entre temperatura, pressão e volume de um gás é constante¹⁶.



Figura 2: Sistema automatizado de medição de biogás acoplado a incubadora bacteriológica.

Considerou-se como parâmetro de caracterização do biogás, a concentração de metano realizada diariamente a partir de um sensor específico denominado Advanced Gasmitter, produzido pela empresa PRONOVA Analysentechnik GmbH & Co.

As análises físico químicas foram realizadas em dois momentos: antes das amostras passarem pelo processo de biorreação e no final deste tratamento. A determinação dos sólidos ocorreu conforme metodologia da *Association of Official Analytical Chemists, Official methods of analysis* (1995): para análise de pH utilizou-se pHmetro Digimed, modelo DM-20, enquanto que para a determinação da demanda biológica de oxigênio (DBO) fez-se o uso do Oxitop Wtw, modelo IS6. A análise de sódio foi realizada conforme metodologia *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 2005.

Os ensaios foram submetidos à análise de variância de medidas repetidas da geração de biogás, considerando 12 observações através do delineamento inteiramente casualizado. As comparações de médias foram efetuadas pelo teste Scott Knott (5%) e o programa estatístico utilizado foi o SISVAR 4.6.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Geração de Biogás

Os resultados apresentados a seguir referem-se às análises diárias das leituras de metano e dos registros diários da geração de biogás.

A Figura 3 representa a amostra controle, a qual não foi submetida a suplementações de borra de glicerina. Observa-se que a concentração de metano aumenta gradativamente durante os três dias iniciais da experimentação, estabilizando-se com teor de metano entre 60% e 70% durante aproximadamente quarenta dias, e à medida que a geração de biogás cessa a concentração de metano também apresenta decréscimo. O grupo controle apresentou concentração de metano de $58,07 \pm 14,29\%$ e geração de biogás de $109,01 \pm 187,92 \text{ mL.dia}^{-1}$. O total de biogás gerado foi de 6.072,52 mL, onde 3.807,38 mL correspondem ao metano ($R^2 = 0,396$).

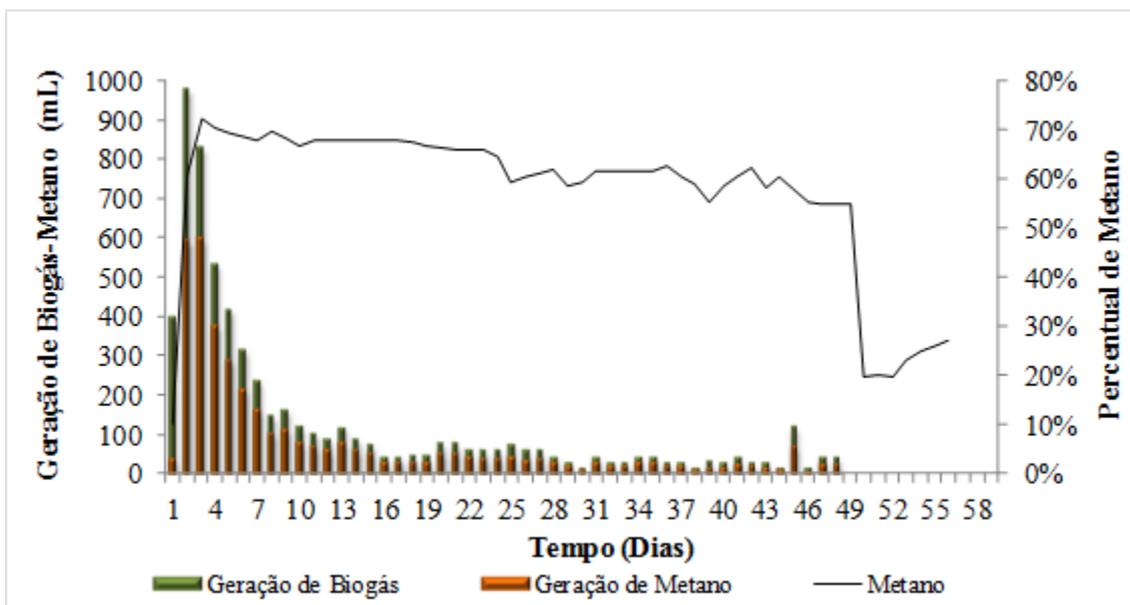


Figura 3. Geração diária de biogás (mL) e de metano (mL e %) da amostra Controle.

As aplicações de borra de glicerina (Figura 4, 5 e 6) foram feitas em cinco momentos distintos e estão indicadas nas figuras correspondentes em forma de flecha. Até o oitavo dia, todos os grupos apresentaram comportamento semelhante e, com base nas figuras 4, 5 e 6, visualiza-se claramente que a concentração de metano sofre acentuadas oscilações com a suplementação da borra de glicerina, apresentando decréscimo no percentual de metano um ou dois dias após a aplicação devido à sobrecarga orgânica, que volta a estabilizar-se nos dias subsequentes. Tal situação também foi constatada no estudo de Minho et al. (2012)¹⁷ ao suplementar 6% de glicerina residual a dejetos de aves poedeiras, o que nos leva a crer que a adição de co-substratos em biodigestores apresenta um comportamento padrão no que se refere a concentração de metano, independentemente do tipo de substrato.

Os grupos 2%, 4% e 6% obtiveram concentrações de metano de $59,07 \pm 6,53\%$, $53,11 \pm 9,92\%$ e $51,45 \pm 11,73\%$, respectivamente e R^2 igual a 0,5138, 0,4100 e 0,2578, enquanto que o R^2 da amostra controle foi de 0,5849. Tal análise reflete no comportamento da concentração de metano, pois observou-se que o grupo 2% apresentou estabilidade melhor se comparado aos demais percentuais de borra de glicerina aplicado. A análise mostra que a suplementação de cargas orgânicas elevadas pode afetar a qualidade do biogás gerado, pois a atividade das bactérias anaeróbias varia bastante durante as adições de carga orgânica.

O volume de metano nos grupos controle, 2%, 4% e 6% de borra de glicerina, foi respectivamente de $4.989,27 \pm 1.207,11 \text{ mL.dia}^{-1}$ ($R^2 = 0,3862$); $7.830,27 \pm 3.030,51 \text{ mL.dia}^{-1}$ ($R^2 = 0,4684$); $9.099,97 \pm 3.827,30 \text{ mL.dia}^{-1}$ ($R^2 = 0,5308$); $8.296,40 \pm 3.410,69 \text{ mL.dia}^{-1}$ ($R^2 = 0,4212$). O grupo 2% apresentou o melhor teor de metano, porém não o maior volume de metano. Quanto maior o percentual de borra de glicerina adicionado, maior foi a geração de biogás, porém observou-se que o percentual de metano foi diretamente afetado por causa das cargas orgânicas suplementadas. Tal fato pode ser decorrente de uma possível baixa capacidade tampão nos biodigestores, levando a uma diminuição no desempenho das bactérias metanogênicas decorrente do aumento no valor do pH ao adicionar a borra de glicerina.

A geração de biogás no grupo 2% foi de $180,48 \pm 207,46 \text{ mL.dia}^{-1}$, no grupo 4% de $174,07 \pm 244,18 \text{ mL.dia}^{-1}$ e no grupo 6%, $195,34 \pm 225,13 \text{ mL.dia}^{-1}$, sendo que o R^2 das respectivas amostras foi de 0,4095, 0,4587 e 0,3310, o que demonstra que a suplementação de 4% de borra apresentou maior estabilidade tanto na geração de biogás, quanto no volume de metano, o que indica que este percentual é ideal para que se tenha um bom rendimento de biogás e para que este seja de qualidade (CH_4).

Na Figura 5 percebe-se que a amostra que recebeu o tratamento 4% obteve maior rendimento de biogás (128,54%) e de metano (96,79%) em relação à triplicata controle. Entre os grupos 2%

e 6% de borra (Figuras 4 e 6), observa-se que a amostra 6% apresentou maior geração de biogás e volume de metano. Estes resultados indicam que para obter ganhos na geração de biogás, a inclusão de borra de glicerina deve ser entre 4% e 6%, pois fora deste limite a geração de biogás pode ficar comprometida.

No estudo realizado por Fountoulakis et al. (2010)⁵ a maior taxa diária de geração de biogás foi obtida ao adicionar 1% de glicerina bruta ao substrato ($1,253 \pm 163 \text{ mL.d}^{-1}$) e segundo Holm-Nielsen (2007)¹⁸ concentrações superiores a 5g/L de glicerol não apresentam qualquer sinal de sobrecarga orgânica. Deve-se observar que a adição de 1% de glicerina bruta foi feita por Fountoulakis et al. (2010)⁵ uma única vez, enquanto que na pesquisa em questão as suplementações foram realizadas em parcelas.

Em estudo realizado por Castrillón et al. (2011)⁹, melhores resultados foram obtidos adicionando 4% de glicerina como co-substrato em um processo mesofílico e Hutnán et al. (2009)¹² obteve melhor rendimento ao suplementar quantidades entre 3% e 6% (v/v) a resíduos de silagem de milho e de jeto suíno.

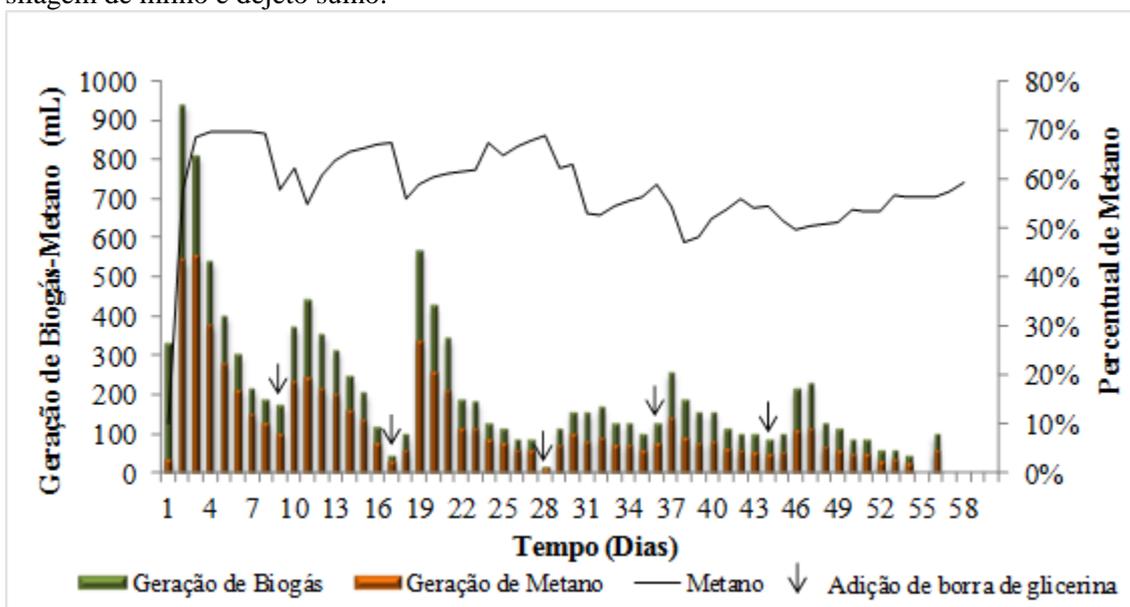


Figura 4. Geração diária de biogás (mL) e de metano (mL e %) da amostra 2% de borra de glicerina.

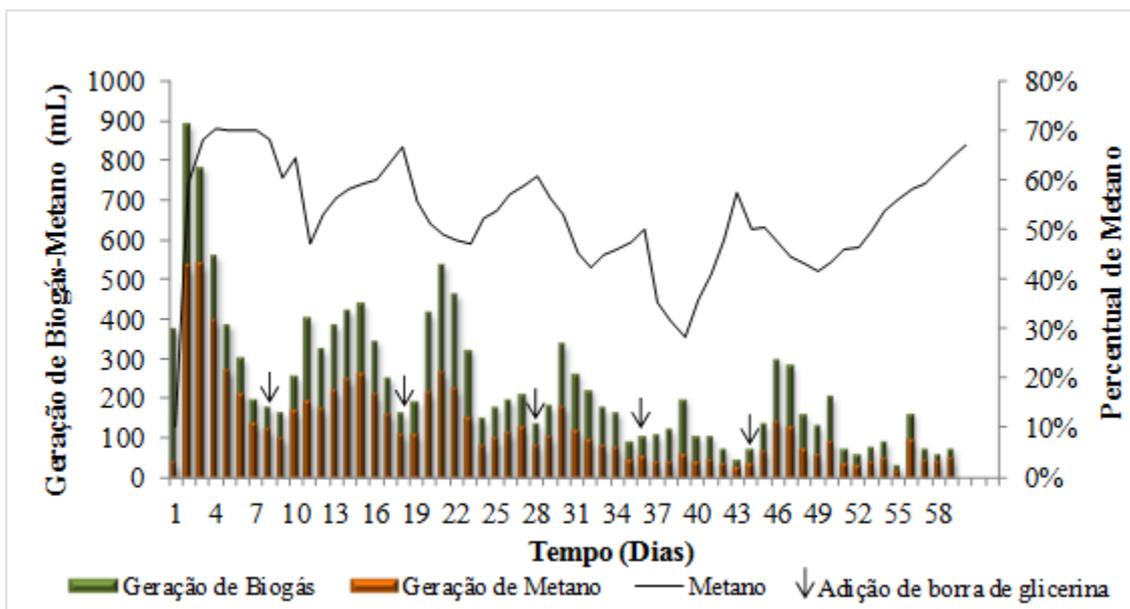


Figura 5. Geração diária de biogás (mL) e de metano (mL e %) da amostra 4% de borra de glicerina.

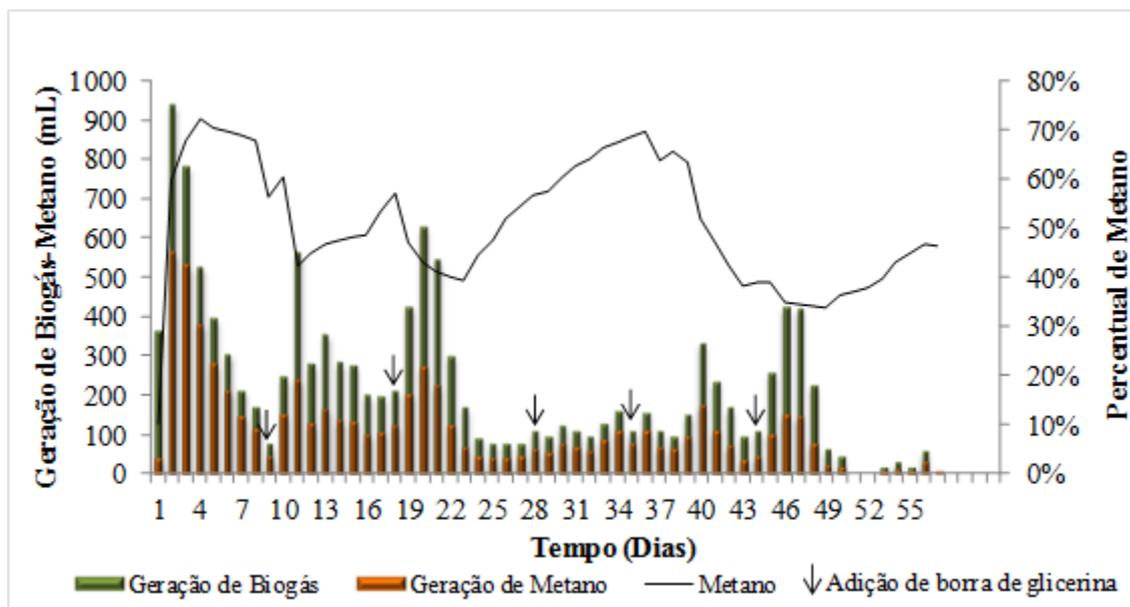


Figura 6. Geração diária de biogás (mL) e de metano (mL e %) da amostra 6% de borra de glicerina.

Os resultados obtidos demonstram que a borra de glicerina pode ser aplicada vantajosamente, mas, segundo Fountoulakis et al. (2010)⁵, uma estratégia de controle rigoroso é necessária para regular a quantidade adicionada, para evitar o risco de sobrecarga orgânica.

Conforme a Tabela 2 observa-se que os grupos que receberam borra de glicerina diferenciaram-se do grupo controle, porém não apresentaram diferença significativa entre si.

Tabela 2. Análise de variância da geração de biogás dos grupos Controle, 2%, 4% e 6% de borra de glicerol através do teste Scott-Knott.

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Controle	6.072.513.333	a1
2%	11.617.970.000	a2
6%	12.620.660.000	a2
4%	13.878.006.667	a2

Na coluna “Resultados do teste”, letras seguidos pelo mesmo número não diferem entre si.

Embora estatisticamente os grupos dopados com borra de glicerina não apresentaram diferença significativa entre si, é observável que a adição de 4% de borra de glicerina apresentou melhor rendimento tanto na geração de biogás, quanto no volume de metano. A quantidade de metano percentual pode ser afetada pela quantidade de borra de glicerina, podendo ser distinto do volume de metano em relação à geração de biogás, pois a inclusão de borra de glicerina pode desestimular a atividade dos microrganismos, fazendo com que estes não tolerem os níveis de carga orgânica adicionada ao sistema, a ponto de inibir o processo de digestão anaeróbia.

3.2. Análises Físico Químicas

Observa-se na Tabela 3 que o teor de sólidos totais (ST) diminuiu após o tratamento anaeróbio apenas no grupo Controle, sendo que houve aumento deste parâmetro nos grupos que receberam os percentuais de borra de glicerina e à medida que aumentou o percentual de borra também aumentou o teor de ST. Vale ressaltar que todos os experimentos que receberam a borra de glicerina tiveram aumento significativo no teor de ST e isto se deve em função da presença de 29% de cinzas presente na borra de glicerina. Quanto aos sólidos voláteis (SV), a concentração deste foi menor após o tratamento, o que indica que se teve degradação do material e que este foi passível de geração de biogás, enquanto que os sólidos fixos (SF) também apresentaram concentração superior a inicial em todos os grupos. Segundo Nielsen

(2010)¹⁹ ocorre aumento da concentração de SF com o passar do tempo devido ao acúmulo de sedimentos e compostos recalcitrantes no sistema. Os valores de sólidos obtidos estão de acordo com um processo de digestão anaeróbia estável.

Após o período de experimentação, observou-se que o grupo Controle apresentou pH superior aos demais grupos, o que pode ser à presença de borra de glicerina no sistema que influencia a formação dos ácidos acético e propiônico, gerando decréscimo de pH no meio²⁰. O pH manteve-se em proximidade com a faixa ideal recomendada entre 6,0 a 8,0²¹. Deorsola (2006)²² descreveu valores de pH mais altos do que os valores de pH iniciais em reatores anaeróbicos contendo NaCl. Provavelmente, isso deve-se ao fato de ter ocorrido amonificação no meio reacional. No entanto, o valor de pH manteve-se sempre na faixa recomendada para o tratamento biológico.

A maior remoção de DBO foi obtida no grupo Controle (80%), sendo que no grupo 2%, 4% e 6%, em função da borra de glicerina apresentar elevada carga orgânica, observa-se que houve aumento de DBO nestes grupos em comparação ao grupo Controle. Comportamentos similares foram observados por Konrad et al. (2010)²³ ao adicionar glicerina residual a lodo de estação de tratamento de efluentes, no qual as amostras suplementadas com glicerina apresentaram menor remoção de DBO.

Tabela 3. Análise dos parâmetros físico químicos avaliados pré e pós-experimentação: pH, sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), sólidos fixos (SF) e DBO.

		Pré tratamento		Pós tratamento			
			Controle	2%	4%	6%	
Parâmetros	pH	7,70	8,40	7,95	7,96	7,46	
	ST(%)	6,79	5,80	7,60	8,90	9,90	
	SV(%)	59,94	51,80	44,20	40,60	38,95	
	SF(%)	40,06	48,20	55,80	59,40	61,05	
	DBO (mg/L/O ₂)	12.500	2.500	5.500	9.500	19.000	

Na Tabela 4 visualizam-se os valores de sódio para a amostra da borra de glicerina utilizada durante o experimento, bem como os valores de sódio para o pré e pós tratamento considerando Controle, 2%, 4% e 6%. Fazendo-se relação entre a quantidade (mg/L) de sódio presente na borra de glicerina e o contido nos percentuais de borra adicionados ao substrato, pode-se dizer que as amostras 2%, 4% e 6% receberam ao final de cinco aplicações 387,15 mg/L, 774,312 mg/L e 1.161,47 mg/L de sódio, respectivamente.

Tabela 4. Análise de sódio da borra de glicerina e dos tratamentos pré e pós experimentação.

		Sódio (mg/L)			
Borra de Glicerina	Pré tratamento	Pós tratamento			
		Controle	2%	4%	6%
32.263,00	1979,85	10,64	34,70	38,45	60,04

Se levado em consideração o valor de sódio contido na amostra de início de experimento (Substrato) e os valores pós-tratamento (Controle, 2%, 4% e 6%), percebe-se redução de 99,46% para a amostra Controle, 98,24% para o grupo com 2%, 98,05% para o grupo 4% e 96,96% para o grupo com 6%. Porém, julgamos como pertinente a análise do final do experimento (2%, 4% e 6%) comparado à amostra controle, obtendo-se neste caso aumento no percentual de sódio que corresponde a 226,07% para o grupo 2%, 261,28% para o grupo 4% e 464,13% para o grupo 6%. O aumento do teor de sódio nestas amostras em relação à amostra controle após o período de experimentação, pôde ter se dado em função da carga considerável de sódio presente na borra de glicerina, sendo que quanto maior o percentual de borra adicionado ao sistema, maior foi o teor de sódio apresentado.

Deve-se mencionar que os resultados com relação aos valores de sódio não correspondem a sua degradação e sim sua mudança estrutural presente no sistema pode ser explicada pelo fato

de que os metais pesados podem estar envolvidos em muitos processos físico químicos, como precipitação de sulfuretos, carbonatos e hidróxidos; adsorção da fração sólida da biomassa ou partículas inertes e ainda, na formação de complexos na solução com compostos intermediários ou a partir de produtos da digestão anaeróbia^{24,25,26,27,28,29,30}. Além disso, o sódio pode ser importante na formação de trifosfato de adenosina ou na oxidação de NADH³¹.

4. CONCLUSÃO

O trabalho apresentado mostra a viabilidade do uso da borra de glicerina como co-substrato para incrementar a geração de biogás, sendo o uso de biodigestores anaeróbios uma interessante alternativa para o tratamento biológico de resíduos.

O grupo contendo 4% de borra de glicerina apresentou maior rendimento de biogás com valor de 128,54% superior ao experimento Controle.

Altas cargas orgânicas afetam a qualidade do biogás, bem como os valores resultantes dos parâmetros físico-químicos.

Sugere-se estudos sobre as principais alterações químicas provocadas pela borra de glicerina em tratamento biológico de resíduos e a utilização destes como biofertilizante em solo agrícola.

-
1. Ayoub M; Abdullah AZ. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable Sustainable Energy Rev*, v. 16, p 2671–2686, 2012
 2. Yaz-Dani SS; Gonzalez R. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *Curr. Opin.Biotechnol.*v.18, p.213– 219, 2007.
 3. Slinn M; Kendall K; Mallon C; Andrews J. Steam reforming of biodiesel by- product to make renewable hydrogen. *Bioresour.Technol.* v.99, p.5851–5858, 2008.
 4. Gu Y; Jérôme F. Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry. *Green Chem.* V.12, 1127–1138, 2010.
 5. Fountoulakis MS; Petousi I; Manios T. Co-digestion of sewage sludge with glycerol to boost biogas production. *WasteManage.* v.30, 1849–1853, 2010.
 6. Piá. J.A. Perspectivas do biodiesel no Brasil. *Indic. Econ. FEE, Porto Alegre*, v.30, n.2, p.179-190, 2002.
 7. Fernández Y; Arenillas A; Díez MA; Pis JJ.; Menendez, J.A. Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production. *Journal Anal ApplPyrol*, p.145–150, 2009.
 8. NBR 10004. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Norma brasileira de classificação de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.
 9. Castrillón L; Fernández-Nava Y; Ormaechea P; Marañon E. Optimization of biogas production from cattle manure by pre-treatment with ultrasound and co-digestion with crude glycerin. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 17, p. 7845-7849, 2011.
 10. Suwatsuwannoppadol GH; Ralf C. Overcoming sodium toxicity by utilizing grass leaves as co-substrate during the start-up of batch thermophilic anaerobic digestion. Faculty of Science & Engineering, Murdoch University, Western Australia 6150, Australia 2012.
 11. Fang C; Boe K; Angelidaki I. Anaerobic co-digestion of desugared molasses with cow manure focusing on sodium and potassium inhibition. *Bioresource Technology*, v.102, n.2, p.1005-1011, 2011.
 12. Hutňan M; Kolesárová N; Bodík I; Spalková V; Lazor M. Possibilities of anaerobic treatment of crude glycerol from biodiesel production. In: Markos J (ed). *International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering*, 36, 2009. *Tatranske. Anais... TatranskéMatliare: Slovak Society of Chemical Engineering*, p.156-1 – 156-13, 2009.
 13. Amon T; Amon B; Kryvoruchkok V; Bodiřova V; Patsch E; Zollitsch W. Optimising methane yield from anaerobic digestion of manure: effects of dairy systems and of glycerine supplementation. *Int. Cong. Ser.* 1293, 217–220, 2006.
 14. Contrim LHB. ASBR aplicado ao tratamento de efluente do processo de produção de biodiesel. *Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia Mauá, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, Brasil*, 2009. 171 f.
 15. Bodík I; Hutňan M; Petheřová T; Kalina A. Anaerobic treatment of biodiesel production wastes. In: *International Symposium on anaerobic digestion of solidwastes and energy groups*, 5, 2008, Tunisia: *Anais... Tunisia: Hammamet*, 2008.

16. Halliday D; Resnick R; Walker J. Fundamentos de Física 2. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, p.310.,2009.
17. Minho CV; Konrad O; Koch FF; Kleinschmitt AB; Casaril C; Lumi M. Uso da glicerina residual na geração de biogás a partir do lodo de estação de tratamento de efluentes e dejetos de aves poedeiras. *Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal*, v.9, n. 3, p. 041-050, 2012.
18. Holm-Nielsen CJ; Lomborg P; Oleskowicz-Popiel KHE. On-line near infrared monitoring of glycerol-boosted anaerobic digestion processes: evaluation of process analytical technologies. *Biotechnol. Bioeng.*, v. 99, p.302–313, 2007.
19. Nielsen S. Sludge treatment reed bed facilities – organic load and operation problems. In: 12th International Conference on wetland systems for water pollution control, 4 a 8 de outubro, Veneza – Itália, v.1, p.720-727, 2010.
20. Louzada AG. Avaliação da atividade metanogênica específica de lodos com condicionamento hidrolítico provenientes do sistema UASB e BFs. Dissertação de Mestrado. (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, 2006. 145 f.
21. Pérez FJM. Comportamiento Dinámico de Digestores Anaeróbios. Dissertação de Doutorado. (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de Santiago de Compostela, 2007. 250 f.
22. Deorsola AB. Influência dos Cátions (Sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio) no Tratamento Biológico de Efluentes. Tese de Doutorado. (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006. 162f.
23. Konrad O; Heberle ANA; Casaril CE; Kaufmann GV; Lumi M; Dall’Oglio M; Schmitz M. Avaliação da produção de biogás e geração de metano a partir de lodo de estação de tratamento de efluente e glicerina residual. *Revista Destaques Acadêmicos*, v. 2, n.4, 2010.
24. Lawrence AW; Mccarty PL. The role of sulfide in preventing heavy metal toxicity on anaerobic treatment *J. Water Pollut. Control Fed.*, v. 37, p. 392–405, 1965.
25. Mosey FE; Swanwick JD; Hughes DA. Factors affecting the availability of heavy metals to inhibit anaerobic digestion *Water Pollut. Control*, v.70, p.668–679, 1971.
26. Shen N; Kosaric RB. The effect of selected heavy metals (Ni, Co, and Fe) on anaerobic granules and their extracellular polymeric substances (EPS) *Water Res.*, v. 27, p. 25–33, 1993.
27. Shin HS; OH SE; Lee CY. Influence of sulfur compounds and heavy metals on the methanization of tannery wastewater *Water Sci. Technol.*, v. 35, p. 239–245, 1997.
28. Hayes TD; Theis TL. The distribution of heavy metals in anaerobic digestion *J. Water Pollut. Control Fed.*, v. 50, p. 61–69, 1978.
29. Hickey RF; Vanderwielen J; Switzenbaum MS. The effect of heavy metals on methane production and hydrogen and carbon monoxide levels during batch anaerobic sludge digestion. *Water Res.*, v. 23, p. 207–219, 1989.
30. Callander IJ; Barford JP. Precipitation, chelation, and the availability of metals as nutrients in anaerobic digestion. II. Applications *Biotechnol. Bioeng.*, v 25, p. 1959–1972, 1983.
31. Dimroth P; Thomer A. A primary respiratory Na^+ pump of an anaerobic bacterium: the Na^+ -dependent NADH: quinoneoxidoreductase of *Klebsiella pneumoniae* *Arch. Microbiol.*, v. 151, p. 439–444, 1989.