

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP  
**EXEMPLAR REVISADO**  
Data de entrada no Serviço: 23.10.00  
Ass.: *Amu*

**Avaliação da partida da digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos inoculados com percolado.**

**Deíza Maria Correa Lara Pinto**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Hidráulica e Saneamento

DEDALUS - Acervo - EESC



31100016605

**ORIENTADOR : Prof. Titular Jurandyr Povinelli**

São Carlos  
2000



Class. TESE-EESC
Orig. P 4471
Tombo T 0228100

31100014605

st 1102904

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento  
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

P659a Pinto, Deíza Maria Correa Lara  
Avaliação da partida da digestão anaeróbia da  
fração orgânica de resíduos sólidos domésticos  
inoculados com percolado / Deíza Maria Correa Lara  
Pinto. -- São Carlos, 2000.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São  
Carlos-Universidade de São Paulo, 2000.

Área: Hidráulica e Saneamento.

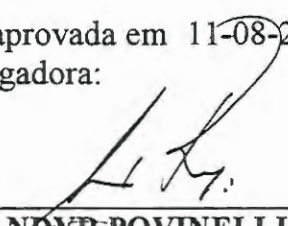
Orientador: Prof. Tit. Jurandyr Povinelli.

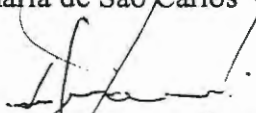
1. Biodigestão anaeróbia. 2. Resíduos sólidos.  
3. Percolado. 4. Inóculo. 5. Potencial metanogênico.  
6. Microbiologia. I. Título.

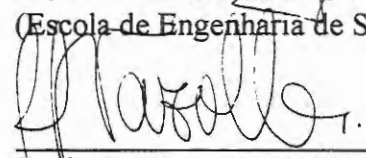
**FOLHA DE APROVAÇÃO**

Candidata: Engenheira **DEIZA MARIA CORRÊA LARA PINTO**

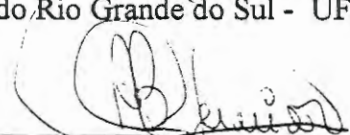
Tese defendida e aprovada em 11-08-2000  
pela Comissão Julgadora:


  
Prof. Titular **JURANDYR POVINELLI (Orientador)**  
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)

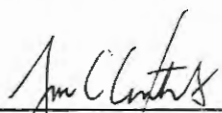
  
Prof. Titular **EUGENIO FORESTI**  
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)

  
Profa. Doutora **ROSANA FILOMENA VAZOLLER**  
(Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia "André Tosello")

  
Prof. Doutor **FRANCISCO RICARDO ANDRADE BIDONE**  
(Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS)

  
Prof. Doutor **ARMANDO BORGES DE CASTILHOS JUNIOR**  
(Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC)

  
Prof. Associado **EDUARDO CLETO PIRES**  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação  
em Hidráulica e Saneamento

  
**JOSÉ CARLOS A. CINTRA**  
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

*Dedico este trabalho:*

*À minha mãe NORLY (in memoriam) pelas inúmeras lições de vida que me deixou e que muito se esforçou para me dar boas condições de aprendizado e crescimento.*

*Ao meu Pai Benedicto, que com toda sua simplicidade sempre esteve ao meu lado, transmitindo amor, carinho e compreensão.*

*À minha irmã Dilênia e aos meus queridos sobrinhos Paulo Tarso e João Victor pelo carinho e presença mesmo estando distantes.....*



## Agradecimentos

A DEUS por me dar força, esperança, equilíbrio, proteção e muitos outros fatores de importância fundamental para o meu crescimento, moral, intelectual e espiritual.....

Ao meu orientador Prof. Jurandy Povinelli, pela total confiança depositada na realização do trabalho, pelo carinho e calorosa acolhida em São Carlos.

À amiga e companheira de trabalho, Viviana Baldochi, pela co-orientação, auxílio e oportunidade de aprendizagem ....muito obrigada!

À grande amiga, Silvia Cláudia, pelo carinho, confiança e pelo muito que vivemos e aprendemos nesses 4 anos.

Aos companheiros de trabalho e amigos, Regiane, Márcia Thel, Arthur e Aurélio pela imprescindível ajuda na caracterização dos resíduos sólidos e desmonte dos reatores.

À EMBRAPA – São Carlos, em especial ao técnico Gilberto Batista e sua equipe, que com toda boa vontade e “estômago” realizaram as análises elementares da FORSUDp, enriquecendo muito o trabalho.

Ao Prof. Eugênio Foresti, grande responsável pela realização deste trabalho.

A Profª Rosana Vazoller, pela amizade, e por tudo que aprendi sobre o mundo microbiológico.

A nossa grande amiga do Laboratório de Processos Biológicos, Bete Moraes, pela amizade, préstimos e auxílio tanto na correção do texto como pelas valiosas sugestões.

Ao Prof. Marcelo Zaiat pela contribuição e apoio.

Aos colegas do Laboratório de Processos Biológicos, Ivana, Ariuska, Dirlane, Patricia, Juan, Nélia, Juliana, André, Luciana, Eduardo, Eloísa, Mércia e Claudião pela amizade, companheirismo e apoio.

À Janja e Bernadete, pelo imprescindível apoio e auxílio nas realizações das análises cromatográficas e exames de microscopia.

Ao pessoal do Laboratório de Saneamento, Cidinha, Paulo e Júlio pelo apoio e auxílio na realização das análises físico-químicas e aos técnicos Roberto Bergamo e Wagner pela colaboração na montagem do experimento da quarta etapa.

À querida prima “Fafa” por tudo que me ensinou e proporcionou, desde a minha adolescência. Agradeço de coração.

Aos amigos que aqui encontrei, Denise, Renato, Juliana, Gláucia, Regininha, Bete Halfeld, Ruth, Mara, Edimara, Luciana, Bete e família, pelo amor, apoio, companherismo e pelos grandes momentos que me proporcionaram. Em especial aos amigos Gedson e Neyson pela valiosa contribuição na parte computacional.

À amiga Lú Gomes por ter me ajudado na decisão de realizar o Doutorado no momento certo e, principalmente, no local adequado. Realmente valeu!!!!

À MAGRA pelo apoio, carinho e presença no momento muito especial e importante.

Aos amigos de Brasília, Maria Cláudia, Bê, Léa, Cristina, Sergio, Guilherme, Wilson, C.Motta, Celso, Wagner, Marlene, pelo incentivo, apoio e confiança em todos os momentos.

Aos amigos da FINEP, Célia, Bete e Rogério pelo carinho e incentivo.

Ao pessoal do Departamento de Hidráulica e Saneamento pela amizade e apoio, em especial ao Prof. Fazal pelo incentivo e colaboração.

Ao CNPq por me conceder a oportunidade de realizar o treinamento e capacitação na minha área de formação (Proc. n<sup>o</sup>. 141963/96-4) e à FAPESP pelo financiamento deste trabalho (Proc. n<sup>o</sup>. 97/0836-0).

## ÍNDICE

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>VI</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....</b>	<b>X</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>XII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XIV</b>
<b>1- INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2- OBJETIVOS.....</b>	<b>6</b>
<b>3- REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>7</b>
3.1 - DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS .....	8
3.2 - ASPECTOS MICROBIOLÓGICOS .....	12
3.3 - FATORES QUE AFETAM O EQUILÍBRIO DA DIGESTÃO .....	17
3.3.1 - <i>Temperatura</i> .....	17
3.3.2 - <i>Potencial Hidrogeniônico (pH)</i> .....	20
3.3.3 - <i>Substâncias Tóxicas</i> .....	23
3.3.4 - <i>Nutrientes</i> .....	26
3.3.5 - <i>Umidade</i> .....	29
3.3.6 - <i>Tamanho das Partículas</i> .....	31
3.3.7 - <i>Potencial Oxi-redução</i> .....	32
3.4 - CONTROLE DO PROCESSO .....	35
3.5 - CINÉTICA .....	37
3.6 - SUBSTRATO .....	40
3.6.1 - <i>Composição e Características dos Resíduos Sólidos Urbanos Doméstico</i> .....	40
3.6.2 - <i>Biodegradação dos Compostos Orgânicos</i> .....	44
3.7 - PRODUÇÃO DE GÁS .....	49
3.8 - EXPERIÊNCIAS COM BIORREATORES APLICADOS À FORSU .....	52
3.8.1 - <i>Partida</i> .....	52
3.8.2 - <i>Inoculação</i> .....	56
3.8.3 - <i>Recirculação</i> .....	60
<b>4- MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>64</b>
4.1 - UNIDADES EXPERIMENTAIS .....	65
4.1.1 - <i>Primeira Etapa</i> .....	65
4.1.2 - <i>Segunda e Terceira Etapas</i> .....	65
4.1.3 - <i>Quarta Etapa</i> .....	65
4.2 - MEIO DE REAÇÃO.....	67
4.2.1 - <i>Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos Domésticos Padrão (FORSUDp)</i> . 67	67
4.2.2 - <i>Inóculo</i> .....	70
4.2.3 - <i>Preparação do Meio de Reação</i> .....	73
4.3 - PREPARO E OPERAÇÃO DOS BIORREATORES .....	75
4.3.1 - <i>Segunda Etapa</i> .....	75
4.3.2 - <i>Terceira Etapa</i> .....	77
4.3.3 - <i>Quarta Etapa</i> .....	78
4.4 - ANÁLISES E EXAMES .....	81
4.4.1 - <i>Análises</i> .....	83
4.4.2 - <i>Exames Microbiológicos</i> .....	86
4.4.3 - <i>Ensaio Biológico</i> .....	87

<b>5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>92</b>
5.1 - ETAPA 1 – ELABORAÇÃO DA FORSUDP .....	92
5.1.1 - <i>Meio de Reação</i> .....	92
5.1.2 - <i>Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos Domésticos padrão</i> .....	92
5.1.3 - <i>Inóculo</i> .....	100
5.2 - PREPARAÇÃO DA FORSUDP .....	105
5.3 - ETAPA 2 – ESCOLHA DO INÓCULO .....	106
5.4 - ETAPA 3 – PERCENTUAL DE INÓCULO (PERCOLADO) .....	118
5.5 - ETAPA 4 – REATOR DE MAIOR VOLUME (50 L) EMPREGANDO AS MELHORES CONDIÇÕES DE DIGESTÃO OBSERVADAS .....	134
<b>6 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>160</b>
<b>7 - RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>164</b>
<b>8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>166</b>



## Lista de Figuras

Figura 3.2.1 - Etapas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.....	13
Figura 3.3.1 - Atividade relativa de produção de metano em função da temperatura.....	18
Figura 3.3.5.1 - Influência da umidade na produção do biogás de resíduos sólidos urbanos doméstico.....	30
Figura 3.3.5.2 - Efeito da umidade na produção do metano em aterro sanitário.....	31
Figura 3.3.7.1 – Diagrama de energia livre de elétrons.....	34
Figura 3.6.1 - Esquema geral da sequência de degradação da matéria orgânica complexa e formação dos produtos em um aterro sanitário.....	45
Figura 3.8.1 - Potencial metanogênico obtido no teste de biodegradabilidade para as condições inoculado e não inoculado.....	62
Figura 4.1.1 - Biorreator utilizado na 4ª etapa.....	67
Figura 4.3.1 - Foto da caixa de recirculação com adaptação.....	80
Figura 5.1.1 – Produção acumulada de metano para o percolado nas três diferentes maneiras de preparo no teste da atividade metanogênica.....	104
Figura 5.3.1 – Produção acumulada de metano para vários inóculos, tamponados ou não obtidos na degradação da FORSUDp.....	109
Figura 5.3.2 – Evolução temporal da composição do biogás durante a digestão anaeróbia da FORSUDp.....	111
Figura 5.3.3 – Percentuais de degradação e consumo do biorreator RP.....	113
Figura 5.3.4 – Microscopia ótica de contraste de fase da amostra de percolado do biorreator P.....	117
Figura 5.4.1 - Produção acumulada de metano em CNTP para os biorreatores com diferentes percentuais de inóculo.....	121
Figura 5.4.2 – Evolução temporal da composição do biogás durante a digestão anaeróbia da FORSUDp.....	122
Figura 5.4.3 – Percentual de degradação de alguns componentes da matéria orgânica da FORSUDp nos diferentes biorreatores estudados.....	126
Figura 5.4.4 – Percentual de degradação de matéria orgânica e carbono da FORSUDp nos diferentes biorreatores estudados.....	127
Figura 5.4.5 – Percentual de consumo de macro nutrientes na digestão anaeróbia da FORSUDp em diferentes biorreatores estudados.....	127
Figura 5.4.6 – Fotos dos biorreatores contendo os meios de reação ao final do ensaio da etapa 3.....	131
Figura 5.4.7 – Microscopia ótica de fluorescência e contraste de fase das amostras de percolado dos biorreatores R1a;R1b e R2T –Etapa 3.....	133
Figura 5.5.1 – Produção acumulada de metano resultante da degradação da FORSUDp dos biorreatores RA e RB.....	137
Figura 5.5.2 - Produção de biogás e de metano nos biorreatores RA e RB durante os intervalos das amostragens.....	139
Figura 5.5.3 – Percentual de degradação e consumo dos componentes da FORSUDp nos biorreatores estudados nas mesmas condições.....	141
Figura 5.5.4 - Balanços de Massa de ST do Meio de Reação para os biorreatores A e B.....	143



Figura 5.5.5 – Foto da FORSUDp no começo e final do ensaio da etapa 4.....	143
Figura 5.5.6 - Comportamento da composição do biogás , ácidos voláteis e pH dos biorreatores .....	144
Figura 5.5.7a – Comportamento dos ácidos voláteis e pH no biorreator A .....	145
Figura 5.5.7b – Comportamento dos ácidos voláteis e pH no biorreator B .....	145
Figura 5.5.8 – Variação do potencial oxi-redução nos biorreatores da etapa 4 .....	146
Figura 5.5.9 – Variações das concentrações de DQO e de pH nos líquidos percolados dos biorreatores.....	147
Figura 5.5.10a – Evoluções temporais da ácidos voláteis e DQO nos líquidos percolados do biorreator RA.....	148
Figura 5.5.10b – Evoluções temporais da ácidos voláteis e DQO nos líquidos percolados do biorreator RB.....	148
Figura 5.5.11a – Ajuste do modelo cinético – reações em série 1ª ordem - RA.....	149
Figura 5.5.11b – Ajuste do modelo cinético – reações em série 1ª ordem - RB.....	150
Figura 5.5.12 – Variação das concentrações de Fósforo nos líquidos percolados dos biorreatores .....	151
Figura 5.5.13 – Variações das concentrações do Nitrogênio total Kjeldahl e Nitrogênio amoniacal nos líquidos percolados dos biorreatores.....	151
Figura 5.5.14 – Variações das concentrações de Alcalinidades total, a bicarbonato, e a ácidos voláteis nos biorreatores, com o tempo.....	152
Figura 5.5.15a - Microscopia de Varredura da amostra do percolado dos bioreatores da Etapa 4. ....	155
Figura 5.5.15b - Microscopia de Varredura da amostra do percolado dos bioreatores da Etapa 4. ....	1556
Figura 5.5.16a - Microscopia ótica de fluorescência e contraste de fase das amostras de percolado dos biorreatores Ra e Rb. – Etapa 4.....	157
Figura 5.5.16b - Microscopia de Varredura da amostra do percolado dos bioreatores da Etapa 4 .....	158

## Lista de Tabelas

Tabela 3.3.7.1 - Constantes de equilíbrio de processos de oxi-redução pertinentes à digestão anaeróbia, a 25 <sup>0</sup> C.....	33
Tabela 3.6.1.1 - Composição média dos resíduos sólidos urbanos encontrados no Brasil e seu respectivo percentual de umidade.....	41
Tabela 3.6.1.2 - Composição física dos resíduos sólidos urbano de São Carlos e classificação dos componentes segundo o grau de biodegradabilidade.....	41
Tabela 3.6.1.3 - Quantidade e composição química do lixo urbano e do lodo de esgoto sanitário (U.K.).....	43
Tabela 3.6.1.4-Composição química da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos.....	44
Tabela 3.6.2.1 - Biodegradabilidade dos constituintes orgânicos nos resíduos sólidos urbanos.....	47
Tabela 3.7.1 - Percentagens de distribuição de gases no aterro após o fechamento da célula.....	50
Tabela 3.8.2.1 – Atividade metanogênica de vários inóculos.....	59
Tabela 4.2.2.3.1 – Concentração das fontes de carbono e vitaminas utilizadas para a alimentação do biorreator.....	72
Tabela 4.3.1.1– Dados de preparações dos biorreatores da segunda etapa (F.I.=0,2).....	76
Tabela 4.3.2.1 – Dados de preparação dos biorreatores da terceira etapa.....	78
Tabela 5.1.2.1 – Valores percentuais de materiais recicláveis, folhas e matéria orgânica putrescível dos resíduos sólidos de São Carlos.....	93
Tabela 5.1.2.2 - Caracterização das frações orgânica e não reciclável encontradas nos resíduos sólidos urbanos doméstico da cidade de São Carlos.....	94
Tabela 5.1.2.3 – Composição da fração orgânica dos resíduos sólidos urbano doméstico (FORSUD) da cidade de São Carlos.....	95
Tabela 5.1.2.4 – Valores percentuais dos elementos utilizados na elaboração da FORSUDp.....	97
Tabela 5.1.2.5 – Características físicas e químicas da FORSUD da cidade de São Carlos-SP, realizado pela EMBRAPA/SC.....	98
Tabela 5.1.2.6 – Análise química elementar da FORSUDp realizada pelo Instituto de Química da USP/EESC.....	99
Tabela 5.1.3.1.1 – Composição gasosa do biogás após 1 <sup>a</sup> alimentação com fontes de carbono e extrato de levedura.....	101
Tabela 5.1.3.1.2 – Composição gasosa do biogás do biorreator após a 2 <sup>a</sup> alimentação com fontes de carbono e extrato de levedura ( 01/09/98).....	101
Tabela 5.1.3.1.3 - Composição gasosa do biogás após a 3 <sup>a</sup> alimentação com fontes de carbono e extrato de levedura (dia 29/10/98).....	101
Tabela 5.1.3.1.4 · Composição gasosa do biogás após a 4 <sup>a</sup> alimentação com fontes de carbono e extrato de levedura (dia 26/01/99).....	102
Tabela 5.1.3.1.5 – Composição gasosa do biogás após a 5 <sup>a</sup> alimentação com fontes de carbono e extrato de levedura (dia 29/03/99).....	102
Tabela 5.1.3.2.1 - Composição do material sólido do biorreator de 236 litros retido na peneira com diâmetro de 0,1 mm.....	103



Tabela 5.1.3.2.2 – Parâmetros físico-químicos da fase líquida e semi sólida.....	103
Tabela 5.1.3.2.3 – Resultado do teste de atividade metanogênica do percolado retirado do biorreator de 236 litros nas três diferentes maneiras de preparo .....	104
Tabela 5.2.1 - Composição química da FORSUDp determinadas pela EMBRAPA-São Carlos/SP em 11/97, 8/98 e 5/99.....	105
Tabela 5.3.1 – Valores médios das características físico químicas dos inóculos empregados na etapa 2 .....	107
Tabela 5.3.2 – Valores médios da caracterização química da FORSUDp.....	107
Tabela 5.3.3 – Valores de ST e STV do meio de reação (início do ensaio).....	108
Tabela 5.3.4 – Potencial metanogênico dos reatores .....	112
Tabela 5.3.5 – Produção teórica de metano .....	112
Tabela 5.3.6 – Produção de metano acumulada nos biorreatores.....	112
Tabela 5.3.7 – Valores de sólidos totais voláteis degradados em cada biorreator inoculado.....	113
Tabela 5.3.8 – Valores médios de ácidos voláteis ao final do ensaio.....	114
Tabela 5.3.9 – Observações microscópicas das populações bacterianas dos biorreatores inoculados.....	116
Tabela 5.4.1 - Características da FORSUDp e do inóculo empregados como meio de reação da etapa 3 .....	118
Tabela 5.4.2 – Valores médios das características físico-químicas da FORSUDp.....	119
Tabela 5.4.3 – Valores médios da análise química do meio de reação no início da etapa 3 para os biorreatores com diferentes percentuais de ST (R1=13%; R2=17%;R3=20%; R4=23% e R5=26%).....	119
Tabela 5.4.4 - Valores de ST e STV no início da etapa 3 para os biorreatores com diferentes percentuais de ST, tamponados (T) ou não. ....	120
Tabela 5.4.5 - Valores do potencial metanogênico dos biorreatores da etapa 3.....	123
Tabela 5.4.6 – Valores da produção teórica do metano.....	123
Tabela 5.4.7 – Volumes de metano (L) produzidos na degradação da FORSUDp nos biorreatores com diferentes percentuais de ST, tamponados ou não.....	124
Tabela 5.4.8 – Caracterização físico química do resíduo digerido nos biorreatores tamponados ou não.....	125
Tabela 5.4.9 – Valores percentuais de STV degradados nos biorreatores com diferentes percentuais de ST, tamponados ou não .....	126
Tabela 5.4.10 – Características físico-químicas do percolado dos biorreatores no final do ensaio .....	129
Tabela 5.4.11 – Concentrações finais (g/L) de ácidos voláteis nos biorreatores com diferentes percentuais de ST, tamponados ou não. ....	131
Tabela 5.5.1 - Características iniciais da FORSUDp e do inóculo (percolado), usados nos biorreatores de 50 litros.....	135
Tabela 5.5.2 – Composição química inicial da FORSUDp empregado como substrato dos biorreatores de 50 litros da etapa 4.....	135
Tabela 5.5.3 – Valores médios de vários parâmetros do meio de reação, utilizados no preparo dos biorreatores de 50 litros da etapa 4.....	136
Tabela 5.5.4 – Potenciais Metanogênicos dos reatores A e B.....	137
Tabela 5.5.5 – Características finais dos meios de reação (resíduo digerido) .....	140

Tabela 5.5.6 - Valores dos parâmetros cinéticos e equações resultantes da degradação da FORSUDp.....	150
--	-----

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- AI/AP** – Relação entre Alcalinidade intermediária e Alcalinidade parcial
- BMP** – Potencial bioquímico de metano
- CNTP** – Condições Normais de Temperatura e Pressão
- C:N** – Relação entre Carbono orgânico total e Nitrogênio total
- C:N:P** – Relação entre Carbono orgânico total, Nitrogênio total e Fósforo
- CH<sub>4</sub>** – Gás metano
- DQO** – Demanda Química de Oxigênio
- E<sub>H</sub>** – Potencial oxi-redução
- E.U.A** – Estados Unidos da America
- FORSUD** – Fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos domésticos
- FORSUD<sub>p</sub>** – Fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos domésticos padrão
- FDN** – Fibra em detergente neutro
- FDA** – Fibra em detergente ácido
- FI** – Fator de Inóculo
- IBGE** – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- NMP** – Número Mais Provável
- NTK** – Nitrogênio Total Kjeldahl
- N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>** - Nitrogênio amoniacal
- P<sub>met</sub>** – Potencial metanogênico
- P<sub>atm</sub>** – Pressão atmosférica
- RSUD** – Resíduos sólidos urbanos domésticos
- RSU** – Resíduos sólidos urbanos
- RP** – Reator inoculado com percolado
- RTP** – Reator inoculado com percolado e tamponado
- RLC** – Reator inoculado com lodo de esgoto doméstico
- RTL<sub>C</sub>** – Reator inoculado com lodo doméstico e tamponado
- RLN** – Reator inoculado com lodo de indústria de papel
- RTL<sub>N</sub>** – Reator inoculado com lodo de indústria de papel e tamponado



**STV** – Sólidos Totais Voláteis

**ST** – Sólidos Totais

**UK** – Reino Unido

**UASB** – Upflow Anaerobic Sludge Blanket

**V.F.J** – Resíduos de vegetal frutas e de jardim

**V<sub>CH<sub>4</sub></sub>** – Volume de gás metano

## RESUMO

PINTO, D.M.C.L. (2000). *Avaliação da partida da digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos inoculados com percolado*. São Carlos, 2000. p.192. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

O processo de digestão anaeróbia dos resíduos sólidos orgânicos pode ser otimizado e acelerado, se os aspectos básicos do processo de degradação forem melhor compreendidos, a partir da utilização de métodos que contribuam para a obtenção de uma partida rápida e equilibrada, como o uso de inóculos apropriados.

Neste trabalho, o potencial de aplicação do percolado, como inóculo, na digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos foi avaliado através de três experimentos.

Para evitar-se problemas de reprodutibilidade, característicos dos resíduos sólidos, empregou-se, como substrato, um resíduo padrão formulado a partir de dados de caracterização física dos resíduos sólidos domiciliares da cidade de São Carlos-SP.

Em meios tamponados ou não, contidos em reatores de 1 litro, comparou-se o desempenho de diferentes inóculos. Então, foram avaliadas as quantidades ideais do inóculo selecionado. Posteriormente, analisou-se o desempenho de um reator de 50 litros, utilizando-se as melhores condições operacionais obtidas nas etapas anteriores, procurando-se acompanhar o metabolismo microbiano, bem como verificar o efeito do aumento de escala do reator.

O reator de 1 litro inoculado com percolado apresentou partida mais equilibrada, com maior produção de metano, comparado aos demais inóculos testados. Os resultados do segundo experimento indicaram desempenho satisfatório na partida dos reatores com concentração de sólidos totais (ST) de 13%, sem tamponamento, e dos reatores com 17% de ST tamponados com 0,06 kg NaCO<sub>3</sub>/kg

ST. O experimento no reator de 50 litros foi realizado com 13% de ST, sem tamponamento, e os resultados indicaram uma partida rápida e equilibrada, com imediata e elevada produção de metano e degradação de ST superior a 50%, em um período de 180 dias. Nos exames microscópicos realizados nas amostras dos reatores inoculados com percolado, nos três experimentos, foi constatada a predominância de células bacterianas com características dos gêneros *Methanosarcina* e *Methanococcus*.

Conclui-se, portanto, que o emprego do percolado, como inóculo, pode ser uma alternativa vantajosa, pois reduz-se o tempo necessário para a degradação, minimizam-se os custos de tratamento e dos riscos de poluição do meio ambiente.

Palavras-chaves: biodigestão anaeróbia; resíduos sólidos; percolado; inóculo; potencial metanogênico; microbiologia metanogênicas

## ABSTRACT

**PINTO, D. M. C. L. (2000)** . Evaluation of start-up of anaerobic digestion of organic fraction of solid domestic waste seeded with the leachate. São Carlos, SP. p.192. Doctoral Thesis – São Carlos School of Engineering, University of São Paulo.

The anaerobic digestion process of organic solid waste can be improved and accelerated if the fundamental knowledges of the process are considered and adequate methods are employed in order to contribute to a fast and balanced start-up, for example, the use of appropriate inoculum.. In this study, the application of the leachate as a inoculum of anaerobic digestion of the organic fraction of domestic solid wastes was evaluate during three experimental set ups.

In order to improve the homogeneity of solid waste composition, a standard solid waste was formulated based on physical characterization data of domestic solid waste from São Carlos city, state of São Paulo.

The performance of different inocula were verified as well as its amounts, with and without buffer, using 1 L reactors. Afterward, the performance of a 50 L reactor was analysed using the best operational conditions indicated by previous experiments. Special care was taken to follow the microbial metabolism and the scale-up of the reactor.

The reactor that was inoculated with leachate showed a balanced start-up with higher production of methane if compared with the others inocula tested in this study. The results of the second experiment indicated a satisfactory performance in the start-up with solid concentration (TS) of 13% without buffer and of 17% with buffer (0,06 kg NaCO<sub>3</sub>/ kg TS). The experiment in 50 L reactor conducted with 13% of TS without buffer presented a fast and balanced start-up, soon and high methane production and TS decomposition of more than 50%, in 180 days.

Microscopic examinations of samples from leachate-added reactors revealed predominance of bacterial cells with characteristics similar to those of *Methanosarcina* and *Methanococcus*.

It was concluded that the use of leachate as inoculum of anaerobic organic solid waste degradation can be an advantage once it reduces the time for decomposition, minimizes treatment costs and risks of environmental contamination.

Keyword : anaerobic biodegradation, solid waste; leachate; methanogens.



## 1 - INTRODUÇÃO

O problema dos resíduos sólidos, verificado em todos os centros urbanos do país, tem gerado riscos potenciais à saúde pública e ao meio ambiente. O acentuado crescimento populacional e o aumento da concentração urbana, aliados ao desenvolvimento industrial e tecnológico e à mudança de hábitos da população, são indicados como os grandes responsáveis pelo aumento da produção de resíduos e suas variações qualitativas.

A geração de resíduos sólidos nos E.U.A, em 1993, foi estimada em 2 kg/ hab. dia. Aproximadamente 63% dos 206,9 milhões de toneladas de resíduos sólidos municipais gerados naquele período foram aterrados, 15,9% foram incinerados, o restante, 21,7% foram submetidos à reciclagem ou compostagem (**PALMISANO e BARLAZ**, 1996).

A Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, elaborada pelo IBGE em 1991, apresenta dados de produção diária de resíduos, no Brasil, da ordem de 241 mil toneladas (**Revista Cidades**, 1997<sup>1</sup>), incluindo resíduos domiciliares, industriais e de varrição. No município de São Paulo são coletados, diariamente, 10 mil toneladas de resíduos domiciliares (**LIMPURB** apud **PAULELLA** et al.,1996). A composição média dos resíduos sólidos da cidade de São Paulo em 1995, mostra que 78% dos resíduos coletados eram compostos de matéria orgânica putrescível; 11% de plástico duro; 2,9% de metal; 2,7% de couro, borracha e madeira; 1,7 % de vidro e 3,5% de trapo (**BIDONE e POVINELLI**, 1999).

---

<sup>1</sup> Revista Cidades – “Uma montanha cada vez maior. Setembro/97

Dados levantados no Brasil, por **PEREIRA NETO** apud **LEITE** (1997), apontaram que 0,1% dos resíduos coletados são incinerados, 1% são compostados, 9% são dispostos em aterros sanitários, 12 % seguem para aterros controlados e 75% são dispostos a céu aberto (lixões), sem as mínimas condições técnicas e ambientais, submetendo a população e o meio a graves riscos sanitários e provocando a deterioração dos recursos naturais.

Buscando solucionar os problemas gerados pelos resíduos sólidos urbanos (RSU), várias formas de disposição, pré-tratamento, tratamento e operação de sistemas vêm sendo estudadas e aplicadas, podendo-se destacar: incineração, pirólise, hidrólise térmica, combustão em leito catalítico, combustão em leito fluidificado, compostagem, lixiviação microbiana e físico-química, encapsulamento, secagem/desidratação, reciclagem e disposição em aterro sanitário.

Dentre as técnicas disponíveis, o aterro sanitário e a compostagem são os métodos de tratamento mais utilizados no Brasil.

O aterro sanitário reduz apenas parcialmente os resíduos (uma vez que parte dos resíduos sólidos aterrado não degradam), requer grandes áreas e é responsável pela emissão de vários poluentes. O principal problema relacionado ao aterro sanitário é a poluição das águas superficiais e dos aquíferos subterrâneos pelo chorume gerado na decomposição da matéria orgânica e pela percolação de outros materiais poluentes, muitas vezes perigosos, como os metais pesados.

O aumento da produção de resíduos tem tornado inviável a aplicação dessa prática nos grandes centros urbanos, principalmente, devido ao aumento no custo de gerenciamento.

Uma alternativa bastante atrativa para o gerenciamento de RSU é a realização da coleta seletiva que consiste na separação das várias frações existentes no lixo, visando a reciclagem de vários tipos de materiais como vidro, plástico, metais e outros. A parte restante, na sua grande maioria composta por matéria orgânica putrescível (restos de alimentos, podas de jardim), pode ser utilizada como condicionador de solo, ração animal, etc. Alguns processos têm sido utilizados para realizar o tratamento da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos, entre os quais destacam-se a compostagem, a vermicompostagem e a digestão anaeróbia.

A crescente quantidade de resíduos sólidos gerados na área urbana, aliada à diminuição de áreas adequadas para a sua disposição, têm apontado para o processo de digestão anaeróbia - compostagem - como uma alternativa atrativa para a estabilização biotecnológica da Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos (FORSU). Esse método de tratamento baseia-se na resposta da atividade microbiana, principalmente das bactérias anaeróbias e organismos metanogênicos que, através do seu metabolismo, transformam a matéria orgânica em produtos combustíveis como o gás metano e o hidrogênio. Dessa forma, oferece a vantagem de produzir biogás, além do composto que pode ser utilizado, de forma satisfatória, como condicionador do solo.

Uma das características interessantes do processo anaeróbio é a utilização de grande parte da energia contida na matéria orgânica, para formação do biogás; somente uma pequena parte é destinada à conversão da massa celular (formação de lodo).

**KLEIN (1972)** e **GORGATI (1993)** citaram que a digestão anaeróbia aplicada aos resíduos sólidos apresenta as seguintes vantagens: baixa formação da biomassa, reduzindo o volume para disposição final; conversão da matéria orgânica sem poluição do ar; produção de matéria estabilizada; produção do gás metano; menores necessidades nutricionais, se comparada ao processo aeróbio.

A digestão anaeróbia apresenta-se bastante promissora para o tratamento de águas residuárias e de lodos. Entretanto, autores como **BARLAZ et al. (1990)**, **BALDOCHI (1997)** e **BRUMMELER (1993)** ressaltaram que pouca atenção tem sido dada à pesquisa fundamental sobre a decomposição de resíduos sólidos. Há necessidade de estudos mais profundos referentes à microbiologia e bioquímica, principalmente da hidrólise e da fermentação da matéria complexa, visando propiciar um processo balanceado com elevada produção de metano.

Para o aprofundamento dos estudos sobre processos anaeróbios da digestão de resíduos sólidos, é fundamental a caracterização qualitativa e quantitativa da fração orgânica de partida, não só para uma melhor compreensão das rotas metabólicas, como também para se obter reprodutibilidade dos experimentos.



Até o momento, os resíduos sólidos urbanos empregados como fonte orgânica em experimentos foram caracterizados, basicamente, quanto aos componentes: matéria orgânica putrescível, papel, papelão, resíduos verdes, vidro, plástico, metais e inertes. A fração orgânica putrescível não tem sido caracterizada quanto aos seus elementos, dificultando o estudo das rotas metabólicas de sua decomposição, pois, dependendo do tipo de material a ser degradado, teremos diferentes rotas de decomposição

A diversidade de origem dos resíduos sólidos faz com que amostras apresentem uma variabilidade significativa de composição, limitando a sua aplicação para estudos em diferentes locais e em diferentes momentos.

Essas dificuldades inerentes aos estudos de processos biológicos de degradação dos resíduos sólidos podem ser contornadas pela utilização de um resíduo padrão, com características semelhantes ao obtido em um estudo de caracterização física da fração orgânica putrescível.

O uso de inóculo é outro fator de grande importância no estudo da degradação biológica dos resíduos sólidos. É conhecido que a decomposição biológica dos resíduos sólidos, resultando na formação de metano, não ocorre imediatamente após o seu aterramento ou deposição no solo. Períodos de meses e até anos são necessários para proporcionar condições de crescimento e equilíbrio desse ecossistema microbiológico (BARLAZ, 1998). A adição do inóculo é uma das técnicas utilizadas com sucesso, em laboratório, para acelerar o início e a taxa de produção de metano.

Pesquisas realizadas por BARLAZ (1998) e BRUMMELLER (1993) mostraram que a escolha do inóculo tem influência significativa no processo de digestão dos resíduos sólidos urbanos. Inóculos adaptados ao resíduo a ser degradado evitam custos adicionais ao tratamento e reduzem o período de degradação. BARLAZ (1998), por exemplo, relatou que o uso do lodo de esgoto acelera a produção do metano, porém, estimula o acúmulo de ácidos carboxílicos e, conseqüentemente, requer o uso de grande quantidade de agente tamponante. Segundo o autor, não está claro que a adição de lodo reduz a fase ácida do processo de degradação.

No presente trabalho, foram estudadas as transformações físico-químicas e microbiológicas ocorridas durante a degradação anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos domésticos frente a diferentes tipos e concentração de inóculos. O trabalho foi dividido em quatro etapas, iniciando-se com um estudo de caracterização dos resíduos sólidos urbanos domésticos, e a elaboração da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos domésticos padrão (FORSUDp) a ser utilizada neste trabalho.

Na segunda etapa foram realizados ensaios em reatores de pequeno porte (1 litro), para escolha do inóculo mais adaptado ao resíduo estudado. Em uma terceira etapa foi testada a melhor concentração de inóculo, buscando-se aquela de melhor rendimento para as interações microbianas. Finalmente, utilizando-se reatores de 50 litros, monitorou-se e analisou-se as respostas do metabolismo microbiano, verificando-se o efeito do aumento de escala do reator.

Procurou-se obter, na presente pesquisa, dados que possam contribuir para um melhor conhecimento do processo anaeróbio de degradação da fração orgânica de resíduos sólidos, principalmente os relacionados à partida dos reatores, buscando formas de operação que permitam alcançar o equilíbrio das interações microbianas, promovendo assim a estabilidade do processo de digestão, com uma partida mais rápida e eficiente na produção de metano.



## 2 - OBJETIVOS

- (1)-Caracterizar a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos domésticos e elaboração de um padrão da fração orgânica dos resíduos sólidos domésticos (FORSUDp);
- (2)- Monitorar e analisar as respostas do metabolismo microbiano em sistemas anaeróbios mesofílicos, durante a degradação da FORSUDp;
- (3)- Escolher um inóculo que resulte em uma partida eficiente de um reator anaeróbio tratando a FORSUDp, operado sob condições mesofílicas;
- (4)-Determinar o percentual mínimo de inóculo necessário para se obter uma partida rápida e equilibrada da digestão anaeróbia da FORSUDp;
- (5)-Avaliar o desempenho do processo anaeróbio mesofílico, em um biorreator de 50 litros, tratando a FORSUDp, utilizando a melhor relação FORSUDp/inóculo, promovendo-se a recirculação do percolado até a estabilização da fase metanogênica.

### 3 - REVISÃO DA LITERATURA

Nesta revisão, foi observado que o número de trabalhos referentes à digestão anaeróbia de resíduos sólidos é bastante limitado, principalmente os relacionados à microbiologia e bioquímica do processo de digestão. Observou-se também a considerável redução de publicações a partir de 1992.

No Brasil, a maior parte dos trabalhos na área de resíduos sólidos está relacionada com os métodos de coleta e disposição, de reciclagem e de compostagem aeróbia. A digestão anaeróbia dos resíduos sólidos ainda não despontou como uma tecnologia viável, talvez devido à falta de divulgação e de conhecimento.

A grande maioria dos trabalhos referentes à digestão anaeróbia dos resíduos sólidos foi realizada no exterior, em especial na Europa, onde estão previstas, para o ano 2000, cerca de 53 estações tratando a matéria orgânica dos resíduos sólidos por processos anaeróbios, sob condições mesofílica e termofílica (DE BAERE, 1999). Nos últimos oito anos, os trabalhos sobre digestão anaeróbia de resíduos sólidos têm-se tornado mais abrangentes; ênfase maior tem sido dada ao tratamento de lodo, aos processos termo-fílicos e aos pré-tratamentos. Trabalhos relacionados com sistemas já existentes de digestão anaeróbia de resíduos como os processos Valorga, Dranco e Biocel não fornecem informações suficientemente seguras sobre as condições apropriadas de partida e de operação, provavelmente por razões comerciais.

As características dos resíduos sólidos produzidos no Brasil tornam necessárias pesquisas fundamentais para ampliar os conhecimentos sobre as rotas metabólicas de degradação, a bioquímica e microbiologia, fornecendo dados reais que

possam ser aplicados na tecnologia da digestão anaeróbia de resíduos sólidos coerentes com a realidade brasileira.

Nesta revisão foram abordados vários aspectos sobre a digestão anaeróbia dos resíduos sólidos; (1) os tipos de sistemas de conversão de RSU e modelo de decomposição dos resíduos em aterro; (2) os aspectos microbiológicos, apresentando as etapas metabólicas e as interações entre os microrganismos durante o processo de degradação; (3) os principais fatores que podem influenciar o equilíbrio da digestão, tais como: temperatura, pH, substâncias tóxicas, nutrientes, umidade, tamanho das partículas e potencial de oxi-redução; (4) o controle do processo, mostrando a sua importância, assim como o método mais simples e usual para se realizá-lo; (5) uma breve noção sobre a cinética das conversões microbianas; (6) informações sobre os substratos, como dados de composição e características dos resíduos sólidos urbanos domésticos, biodegradação dos compostos orgânicos e subprodutos da degradação, em suas várias etapas, (7) dados qualitativos e quantitativos sobre a produção de gás e, (8) experiências realizadas com biorreatores tratando a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (F.O.R.S.U.) relacionadas a sua operação (partida, inoculação e recirculação).

### **3.1 - Digestão anaeróbia de resíduos sólidos**

De acordo com LIMA (1995), os processos biológicos de conversão de resíduos sólidos urbanos podem ser classificados, genericamente, em dois grupos: sistemas fechados e sistemas abertos.

Os sistemas abertos, ou aterros, podem ser considerados como processos em regime permanente ou contínuo, com geração de gás apropriado para consumo, a partir de 1,5 a 2 anos (MALONE et al., 1983).

Os sistemas fechados, também denominados digestores ou biodigestores anaeróbios, podem ser de três tipos, conforme a operação: contínuos, intermitentes ou em batelada (LIMA, 1995).

Os digestores contínuos são caracterizados pelo fluxo direto, onde a carga orgânica é adicionada diariamente e parte do substrato, já digerido, é removido. Os intermitentes trabalham em regime transitório, digerindo uma carga por vez.

Segundo **PALMISANO et al.**(1996), os mecanismos da biodegradação de resíduos sólidos urbanos em digestores anaeróbios são similares àqueles observados em aterros e outros ambientes anaeróbios.

Vários modelos descrevem a decomposição dos resíduos sólidos em aterro. O desenvolvido por **BARLAZ et al.** (1989 b) descreveu as características químicas e microbiológicas da decomposição dos resíduos sólidos.

Com base no modelo descrito por **BARLAZ et al.**(1989b), **BARLAZ** (1996) e nos estágios da digestão anaeróbia apresentados por outros autores, pode-se descrever as fases do processo da seguinte maneira:

Fase I - denominada aeróbia, é a fase de ajustamento inicial, quando os componentes orgânicos biodegradáveis dos resíduos sólidos começam a sofrer a decomposição microbiana, logo após a sua deposição no aterro. A decomposição, nessa fase, ocorre em condições aeróbias, pois uma certa quantidade de ar é aterrado com o resíduo. Oxigênio e nitrato são consumidos, os açúcares solúveis servem como fontes de carbono para as atividades microbianas. O gás será composto praticamente de  $\text{CO}_2$ , e o pH, em torno de 7,0, cai rapidamente com o consumo do oxigênio e o início da fermentação.

Todos os grupos microbianos requeridos para a metanogênese dos resíduos sólidos (organismos celulolíticos, acetoclásticos e metanogênicos) têm sido encontrados no resíduo fresco, com populações entre 100 a 1000 células/g ST (**BARLAZ**, 1998).

Em seguida, dá-se início à Fase II - anaeróbia ácida, quando condições anaeróbias desenvolvem-se. Como o aterro torna-se anaeróbio, nitrato e sulfato, que podem servir como aceptores de elétrons nas reações de conversão biológica, são reduzidos a  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . A atividade microbiana iniciada na fase anterior acelera-se, produzindo quantidades significativas de ácidos carboxílicos e, conseqüentemente, queda do pH abaixo de 6,0. No início dessa fase, ocorre a hidrólise enzimática dos compostos de massas moleculares mais elevadas (lipídios, proteínas e polissacarídios), formando



compostos mais simples (açúcares, aminoácidos, ácidos graxos), respectivamente, passíveis de serem utilizados pelos microrganismos como fontes de energia. Esses compostos mais simples são então convertidos a outros intermediários, como ácidos acético, propiônico, butírico, gás carbônico e hidrogênio (acidogênese). Numa terceira etapa dessa fase, a acetogênese, os compostos intermediários são convertidos a hidrogênio, ácido acético e gás carbônico, este, o principal gás gerado nessa fase. O pH do percolado cai para valores em torno de 5,0 ou menores, devido ao acúmulo dos ácidos intermediários gerados na fermentação de açúcares, resultado do baixo consumo de ácidos pelas populações metanogênicas e acetogênicas e pela elevada concentração de CO<sub>2</sub> no aterro. A DQO solúvel e a condutividade do percolado aumentam significativamente devido à dissolução dos ácidos orgânicos no percolado. Muitos nutrientes essenciais são também removidos do sistema, através do percolado, se o mesmo não for recirculado.

Embora em condições ácidas, a população microbiana permanece ativa. As populações anaeróbias aumentam em fatores de 100, e as hemicelulolíticas em 10. Tanto as populações metanogênicas utilizadoras de acetato (acetoclásticas), como as utilizadoras de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (hidrogenotróficas) aumentam 4 vezes durante essa fase, embora o pH esteja entre 5,7 a 6,0, faixa considerada bem abaixo do pH ótimo para as metanogênicas. Não ocorre aumento das populações acetogênicas e celulolíticas.

Na Fase III, denominada fase acelerada de produção de metano, ocorre principalmente a conversão de ácido acético e hidrogênio, produzidos na fase ácida, a CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, pelas archaea metanogênicas. Em alguns casos, esses grupos de microrganismos começam a se desenvolver mais ativamente antes do final da fase anterior. A formação de ácidos e a de metano ocorrem simultaneamente, entretanto, a taxa de formação de metano é significativamente menor no início, provocando um acúmulo de ácidos. A taxa de produção de metano eleva-se gradualmente durante essa fase, com a concomitante redução da concentração de ácidos orgânicos e elevação do pH para valores entre 6,2 e 7,9. Durante essa fase, ocorre pouca hidrólise de sólidos.

A produção de metano chega a atingir o seu limite máximo, de 50 a 70 % em volume.

Ocorrem poucas mudanças nas populações anaeróbias. A população metanogênica atinge o seu maior nível, e as populações acetogênicas e celulolíticas apresentam-se em maior número.

A Fase IV, denominada fase de produção desacelerada de metano, ocorre após a matéria orgânica facilmente degradável ter sido convertida a  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ . A taxa de produção de gás diminui, pois muitos nutrientes disponíveis foram utilizados nas fases anteriores, e o substrato remanescente no aterro é de difícil degradação. Essa fase é caracterizada pelo decréscimo da taxa de produção de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , permanecendo constante em torno de 60 e 40%, respectivamente. Esse decréscimo está relacionado com a redução da concentração de ácidos carboxílicos para valores abaixo de 100 mg/L, provocando um aumento do pH do sistema. A taxa de decomposição da celulose e hemicelulose, nessa fase, é maior que a das anteriores. A produção de metano é controlada pela hidrólise de sólidos, uma vez que nessa fase não há muita disponibilidade de substrato solúvel (ácidos carboxílicos acumulados).

As populações anaeróbias hemicelulolíticas e metanogênicas não exibem mudanças significativas em número, entretanto a população acetogênica continua a aumentar.

Segundo LIMA(1988), dependendo da forma de fechamento do aterro, pequenas quantidades de nitrogênio e oxigênio podem ser encontradas no gás do aterro devido a uma progressiva intrusão do ar atmosférico, a medida que o metano e dióxido de carbono vão sendo exauridos.

A duração de cada fase, como também a qualidade e quantidade de chorume e gás produzidos, dependem de vários fatores, como por exemplo: natureza do resíduo, distribuição espacial dos componentes orgânicos no aterro, disponibilidade de nutrientes, grau de compactação inicial, características químicas do resíduo, fechamento das células e fechamento final do aterro. Assim, em um aterro, a evolução das fases pode variar de célula para célula, dependendo das condições físicas, químicas e microbiológicas desenvolvidas em cada seção com o tempo (POHLAND e HARPER,1985).

### 3.2 - Aspectos microbiológicos

A decomposição de matéria orgânica dos resíduos sólidos urbanos é um processo mediado pela ação microbiana, através da atividade conjunta de vários grupos de células anaeróbias, em diferentes níveis tróficos, cada um executando uma determinada classe de reações a partir de polímeros biológicos como celulose, hemicelulose e proteínas (ZHENDER, 1978).

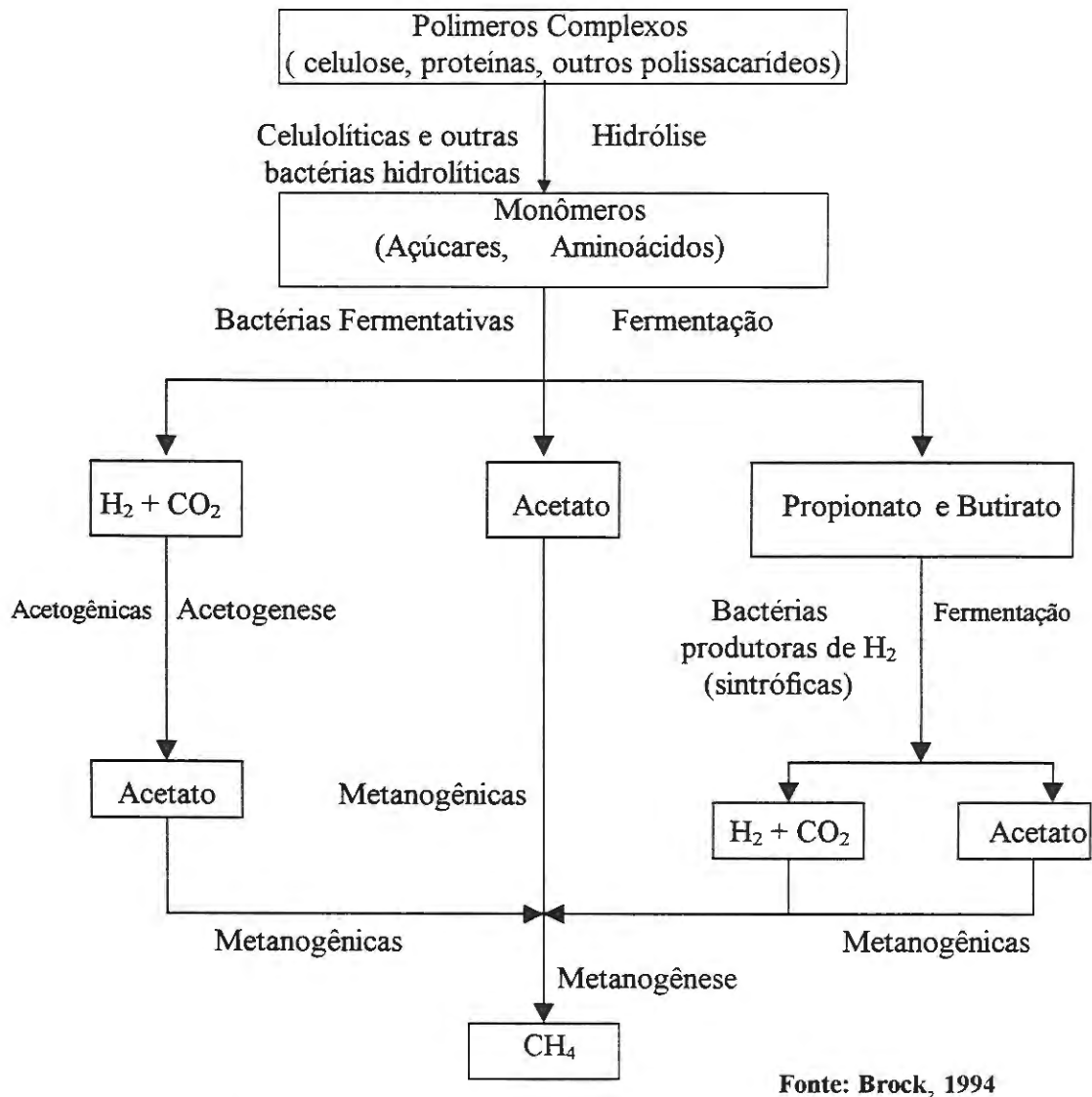
A Figura 3.2.1, desenvolvida por BROCK et al. (1994), mostra um diagrama das etapas metabólicas envolvidas na digestão anaeróbia de polímeros complexos e a interação dos microrganismos. BARLAZ (1996) descreveu as etapas metabólicas da seguinte maneira:

Na primeira etapa verifica-se a hidrólise de polímeros complexos pelas bactérias hidrolíticas (carboidratos, lipídios e proteínas). Os produtos da hidrólise são açúcares, ácidos carboxílicos de cadeias longas e glicerol.

Na etapa seguinte, os microrganismos fermentativos transformam os produtos da hidrólise em ácidos carboxílicos de cadeias curtas, como valérico, butírico e propiônico, e também em dióxido de carbono e hidrogênio. O acetato, um precursor direto do metano, é formado em pequenas quantidades. Dependendo das condições do meio, ácido lático ou etanol também começam a ser formados.

A terceira etapa consiste na conversão dos produtos da fermentação, pelas bactérias denominadas acetogênicas redutoras obrigatórias de prótons. Elas oxidam os produtos da fermentação, incluindo o propionato e butirato, para acetato, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. A oxidação dos ácidos propiônico e butírico somente é termodinamicamente favorável sob concentração muito baixa de hidrogênio. Assim, as bactérias acetogênicas redutoras obrigatórias de prótons agem somente em associação sintrófica com as utilizadoras de hidrogênio, tais como as hidrogenotróficas ou as redutoras de sulfato.





**Figura 3.2.1 - Etapas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia**

Na quarta etapa, metanogênese, ocorre a formação do metano através da descarboxilação do acetato pelas metanogênicas acetotróficas, e da hidrogenação do dióxido de carbono pelas metanogênicas hidrogenotróficas.

Cálculos termodinâmicos mostram que 70% do metano é produzido pela descarboxilação de acetato e 30%, pela hidrogenação de dióxido de carbono (KASPAR et al. apud BRUMMELER, 1993).



Segundo **KROEKER** (1979), as várias etapas de degradação ocorrem simultaneamente e a sua estabilidade resulta da manutenção do equilíbrio do balanço bioquímico entre as bactérias formadoras de ácidos e as produtoras de metano.

**VAZOLLER NOVAES** (1986) relatou que o grupo das bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio é essencial para a degradação, pois, cataboliza o propionato e outros ácidos orgânicos, maiores que o acetato, álcoois e certos compostos orgânicos para acetato e CO<sub>2</sub>. O grupo das bactérias fermentativas responsáveis pela hidrólise e acidogênese, também merece uma atenção especial devido ao importante papel que desempenham na etapa inicial do processo de degradação, com a quebra dos compostos orgânicos complexos (celulose, hemicelulose, pectina, amido, etc)

O papel das bactérias homoacetogênicas tem sido enfatizado como uma importante etapa da digestão anaeróbia, devido ao seu produto final, o acetato, indicado como o maior precursor do metano. Esse grupo de bactérias desempenha, no ambiente anaeróbio, um papel que sugere uma competição com os organismos utilizadores de hidrogênio, metanogênicos e redutores do íon sulfato (**VAZOLLER NOVAES**, 1986).

Os microrganismos metanogênicos desenvolvem-se efetivamente na faixa de pH compreendida entre 6,2 e 7,4, e em duas faixas de temperaturas, a mesofílica, de 30 a 40°C, e a termofílica, de 50 a 60°C (**FORESTI**, 1996). Esses microrganismos são mais sensíveis que os formadores de ácidos, no que diz respeito às condições ambientais como temperatura, pH e presença de compostos tóxicos. As bactérias fermentativas apresentam alta tolerância para baixos valores de pH (inferiores a 6,0). As diferenças na fisiologia e sensibilidade, segundo **ZEHNDER et al** (1981), podem ser explicadas pelo fato dos organismos metanogênicos pertencerem ao domínio Archaea, enquanto que os outros três grupos pertencem ao domínio Bactérias.

**VAZOLLER NOVAES** (1986) comentou que, de modo geral, o crescimento microbiano anaeróbio ocorre em meios de cultura que contêm amônia e sulfeto ou cisteína como fontes de nitrogênio e enxofre, respectivamente. Com fontes específicas de carbono, tais como o acetato, formiato e dióxido de carbono.

Um trabalho sobre bioquímica dos organismos metanogênicos, realizado por **OREMLAND** (1988), apresentou dados sobre as espécies metanogênicas e seus

repectivos substratos. De forma resumida, o autor citou que o gênero *Methanotherix* utiliza apenas acetato como substrato. Várias espécies de organismos metanogênicos como: *Methanobacteriumthermoautotrophicum*, *M. bryantii* e *Methanobrevibacter arboriphilus*, utilizam somente o hidrogênio e dióxido de carbono. Com exceção da *M. thermoautotrophicum*, que é autótrofa obrigatória, as outras espécies do gênero também utilizam formiato. O gênero *Methanococcus*, com algumas excessões, cresce na presença de hidrogênio, dióxido de carbono e formiato. O gênero *Methanosarcina* é o mais versátil, com habilidade de utilizar hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, acetato, metanol e metalaminas.

Segundo SPEECE (1996), dois gêners de organismos metanogênicos metabolizam acetato para produzir metano, *Methanosaeta* ( também conhecido como *Methanotherix*), que apresenta alta afinidade por acetato ( $K_s = 20$  mg/L), com taxa de utilização específica máxima relativamente baixa ( $K_{m\acute{a}x} = 2$  a  $4$  g DQO/g SSV.d), e *Methanosarcina*, cuja afinidade pelo acetato é muito baixa ( $K_s = 400$  mg/L), porém apresenta alta taxa de utilização específica máxima ( $K_{m\acute{a}x} = 6$  a  $10$  gDQO/gSSV.d). Dessa forma, segundo o autor, pode-se afirmar que a predominância da *Methanosaeta* será favorecida em baixas concentrações de acetato, e a da *Methanosarcina* sob altas concentrações.

Através de fotomicrografias da biomassa presentes em reatores anaeróbios, SPEECE (1996) afirmou que em concentrações de acetato abaixo de aproximadamente 70 mg/L, *Methanosaeta* apresenta vantagem na competição; acima desse nível, a vantagem tenderá a ser da *Methanosarcina*. Todavia, o autor relatou que outros fatores podem influenciar na predominância da *Methanosarcina*, como por exemplo, a biodisponibilidade de metais. Na ausência de oligonutrientes, o crescimento filamentoso da *Methanosaeta* predomina, mesmo em concentrações de acetato acima de 1000 mg/L . Infelizmente o autor não cita as concentrações adequadas dos metais para o crescimento do gênero *Methanosaeta*.

Em estudos realizados por BRUMMELER (1993), com a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU), inoculada com lodo de esgoto, foi observada a mudança da biomassa metanogênica do gênero *Methanotherix* para o gênero *Methanosarcina*, além da formação de zonas (microambientes) com condições ótimas



para a formação de metano, durante o período de sobrecarga (baixo pH e altas concentrações de ácidos voláteis).

**FINLAY et al.** apud **PALMISANO et al.** (1996) identificaram, em resíduo sólido aterrado, um protozoário em simbiose com as arqueas metanogênicas, sugerindo a ocorrência de uma interação positiva entre esses microrganismos. O protozoário pôde produzir gás hidrogênio por redução da hidrogenase presente em hidrogenossomas, o que é então capturado e oxidado pelos microrganismos metanogênicos.

Em pesquisa realizada sobre contagem de microrganismos anaeróbios pelo método NMP, **CORREA** (2000) utilizou amostras retiradas de um biorreator de 1,0 L, tratando a fração orgânica dos resíduos sólidos doméstico padrão (FORSUDp), inoculado com lodo granulado anaeróbio em digestão. A autora empregou três procedimentos para tratamento das amostras, tendo observado o predomínio de bacilos delgados (fluorescentes), bacilos menores, cocos e filamentos. Os teores de metano foram bastante baixos e em 65 dias atingiram apenas a fase ácida, caracterizada pela presença de grande quantidade de CO<sub>2</sub>, por baixos valores de pH e pelas morfologias observadas.

Em um segundo experimento, a autora utilizou amostras retiradas de dois biorreatores de 2,0 L, tratando a FORSUDp, inoculados com percolado proveniente de um reator tratando resíduos sólidos urbanos (RSU). Os dois biorreatores foram incubados a  $35 \pm 1^{\circ}$  C, durante 52 dias, quando a temperatura foi alterada para  $40^{\circ}$  C. Os biorreatores foram realimentados, repondo-se uma quantidade de resíduo à medida que se retiravam amostras para análise. Após a terceira realimentação, os biorreatores foram reinoculados com uma mistura de lodo anaeróbio granulado macerado e percolado retirado de um reator anaeróbio tratando a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos. Durante o ensaio foram realizadas sete amostragens. Os tipos morfológicos observados mostraram-se compatíveis com as fases de biodegradação, tendo sido observado, no início do processo, predominância de bacilos retos, curvos, delgados não fluorescentes, característicos da fase hidrolítica-fermentativa e, na fase de produção acelerada de metano, predominância de morfologias semelhantes a sarcinas fluorescentes.

### 3.3 - Fatores que afetam o equilíbrio da digestão

Uma vez que a digestão anaeróbia da matéria orgânica complexa é extremamente dependente do equilíbrio dinâmico entre as bactérias formadoras de ácido e as archaeas metanogênicas, e sendo estas últimas organismos muito sensíveis, todas as condições ambientais no reator devem proporcionar condições ideais à metanogênese. Os principais fatores que influenciam no processo são apresentados a seguir .

#### 3.3.1 - Temperatura

Existem duas faixas de temperatura nas quais os organismos metanogênicos desenvolvem-se naturalmente, a mesofílica (30 a 40°C) e a termofílica (50 a 60°C).

Segundo **ZEHNDER** et al. (1981), contrariamente ao que ocorre com outros sistemas químicos e bioquímicos, no processo de digestão anaeróbia não existe uma relação biunívoca entre aumento de temperatura e aumento da taxa de reação, na faixa compreendida entre 30 e 60°C; Esse comportamento, segundo o autor, pode ser explicado através da análise da Figura 3.3.1 que mostra as curvas de atividades relativas, em função da temperatura, de várias espécies metanogênicas, obtidas em diferentes ambientes (digestor de lodo e sedimento de lago).

A ocorrência de faixas ótimas de temperatura na digestão anaeróbia de lodo de esgoto, substrato que apresenta composição complexa, pode ser explicada considerando-se a grande variedade de espécies presentes no meio. É de esperar-se que cada espécie responda de maneira distinta, às variações de temperatura, e atinjam a atividade máxima em temperaturas diferentes. Assim, a resposta da comunidade microbiana ao aumento da temperatura, sendo a somatória de todas as respostas individuais, é uma função que apresenta mais de um máximo (**FORESTI**, 1996) .

**BUIVID**, **EHRIG** e **SCHARF** apud **CHRISTENSEN** e **KJELDSEN** (1989), simulando em laboratório o processo de degradação em aterro, verificaram que a taxa de produção de metano foi significativamente maior quando a temperatura aumentou de 20 para 30 e 40°C.



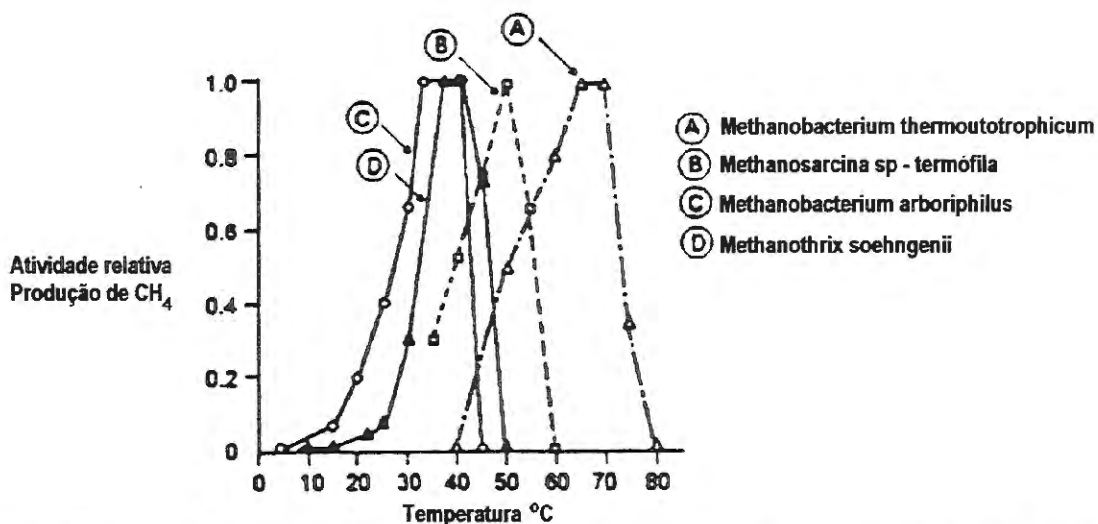


FIGURA 3.3.1- Atividade relativa de produção de metano em função da temperatura  
Fonte: ZEHNDER et al. (1981).

Como comentado anteriormente, no consórcio anaeróbio, os organismos metanogênicos são mais sensíveis que os acidogênicos e portanto, poderá ocorrer desbalanceamento por queda da temperatura, uma vez que as acidogênicas produzirão ácidos voláteis com velocidade maior que a atingida pelos microrganismos metanogênicos para converterem-nos a metano (SPEECE, 1996).

Em pesquisa realizada por O'ROURKE apud FORESTI (1996), foi constatado que a decomposição de lipídios é a etapa limitante do processo de digestão de lodo de esgoto, e que a velocidade de degradação é diretamente proporcional à temperatura entre 15 e 35<sup>o</sup> C . Dessa forma, FORESTI (1996) afirma que o abaixamento da temperatura, durante a digestão anaeróbia de águas residuárias, pode afetar o desempenho de reator através de: (a). desbalanceamento entre a produção e consumo de produtos intermediários (principalmente dos ácidos voláteis); (b). diminuição da taxa específica de utilização do substrato das populações metanogênicas, no caso de reatores operando com o tempo de detenção celular próximo ao mínimo; (c). diminuição brusca e significativa da taxa de hidrólise de proteínas, lipídios e particulados, com conseqüente diminuição da eficiência global do sistema.

Trabalhando com resíduos sólidos orgânicos em reatores de mistura completa, na faixa de temperatura entre 35 a 60<sup>0</sup> C, **PFEFFER** (1974) obteve resultados que indicaram a ocorrência de processos de digestão otimizados em duas temperaturas distintas, uma a 42<sup>0</sup> C, considerado na faixa mesofílica, e outro a 60<sup>0</sup> C, na faixa termofílica, este com maior produção gasosa.

**CHRISTENSEN et al.** (1989) relataram que a taxa de degradação anaeróbia dos resíduos é altamente afetada pela temperatura, e que somente os microrganismos mesofílicos são relevantes em um aterro. Esta afirmação, segundo **BALDOCHI** (1997), pode ser justificada pelo fato da maioria dos aterros sanitários, em climas temperados, não apresentarem temperaturas acima de 30<sup>0</sup> C, como também pela escassez de resultados na literatura sobre a influência da temperatura em aterros localizados em regiões de climas tropical e semi-árido.

A influência da temperatura nos reatores anaeróbios tratando fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (35% ST), com inóculo mesofílico, foi estudada por **BRUMMELER**(1993), apresentando os seguintes resultados:

- Temperatura de 14<sup>0</sup>C - a taxa de degradação foi muito baixa, e a produção do biogás cessou após 30 dias, com apenas 20% da produção potencial.

- Temperatura de 20<sup>0</sup>C - a produção do metano chegou a 40% da produção potencial e a concentração de ácidos orgânicos e pH foram similares aos obtidos com temperatura de 14<sup>0</sup>C.

- Temperatura 40<sup>0</sup>C - pouco ou nenhum hidrogênio foi detectado no biogás. A digestão permaneceu balanceada, com baixa concentração de ácidos orgânicos (< 1g DQO/L do percolado) e pH na faixa de 7,0 - 8,0.

- Temperatura 55<sup>0</sup>C - ocorreu pequena hidrólise e a taxa de digestão foi reduzida, talvez devido ao inóculo mesofílico utilizado nesse experimento, cuja atividade metanogênica é menor em temperaturas maiores que 42<sup>0</sup>C, demonstrando a importância de compatibilizar-se o inóculo com a temperatura a ser aplicada na digestão.

Esse trabalho mostrou ainda, que a taxa de formação do metano é mais afetada pela temperatura, que as de ácidos e de hidrogênio, devido à alta sensibilidade dos organismos metanogênicos às mudanças de temperatura.

### 3.3.2 - Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH do meio anaeróbio está diretamente relacionado com as concentrações dos alcális e dos ácidos no sistema. Bruscas alterações do pH afetam consideravelmente a atividade dos organismos metanogênicos.

As bactérias fermentativas apresentam maior tolerância a menores valores de pH que as archaea metanogênicas (POHLAND et al.,1971).

Segundo KAYHANIAN et al. (1991), um aspecto muito importante a ser considerado no processo de tratamento anaeróbio, é o balanceamento entre as produções de ácidos e de metano para manutenção do pH na faixa entre 6,6 e 7,4, considerada ótima, principalmente para os microrganismos metanogênicos. Muitos problemas na operação da digestão podem ser devidos ao desbalanceamento entre essas etapas.

O desbalanceamento pode levar o sistema a baixos valores de pH, devido ao acúmulo de ácidos, se a capacidade de tamponamento for insuficiente para manter o pH na faixa neutra, provocando a inibição dos microrganismos metanogênicos (KUGELMAN et al. ,1971).

A concentração máxima de acetato ou outros ácidos voláteis permitida em um digestor anaeróbio tem sido motivo de algumas controvérsias. Alguns autores verificaram que as altas concentrações de ácidos voláteis, como, acético, propiônico e butírico, coincidindo com baixos valores de pH, resultam da inibição da formação de metano, e não são causadas por elas (McCARTY e McKINNEY; KUGELMAN e CHIN apud BRUMMELER,1993).

Vários autores como KROEKER et al, 1979; ANDERSON et al.,1982 ; ATAL et al,1988 apud BRUMMELER (1993), sugeriram que, de maneira geral, a principal razão para a inibição dos reatores, deve-se à toxicidade dos ácidos orgânicos não dissociados, em valores acima da faixa de 0,005- 0,010 moles/L.

Segundo ZOETEMEYER et al. apud BALDOCHI (1997), é possível que os ácidos voláteis, na sua forma não dissociada (molecular), permeiem facilmente a membrana celular. Se o pH intracelular for baixo, dissociam-se abaixando ainda mais o pH interno, criando condições fisiologicamente desfavoráveis, que ativam o



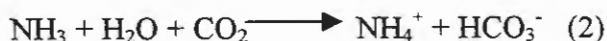
mecanismo de troca de prótons possivelmente por ions potássio e sódio, consumindo energia destinada à síntese de biomassa, inibindo, conseqüentemente, o crescimento.

Na pesquisa realizada por **BRUMMELER** (1993) sobre a digestão anaeróbia de resíduos sólidos, empregando como inóculo a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos compostados, a concentração máxima calculada de ácidos orgânicos não dissociados foi de 0,2 moles/L, significativamente maior que a faixa indicada, na literatura, para prevenir a inibição da formação de metano. Apesar das condições desfavoráveis, o autor relatou que o processo de digestão permitiu a formação de metano, porém, foi observado decréscimo na velocidade de crescimento. Ainda segundo o autor, a formação do metano sob essas condições pode ser resultado de:

- seleção da população metanogênica predominada pela *Methanosarcina* (suportam maiores concentrações de ácidos orgânicos e pH mais baixo);
- existência de zonas (micro ambientes) onde prevaleceram baixas concentrações de ácidos e maiores valores de pH.

Como a digestão de substratos complexos resulta na produção de ácidos intermediários, é importante que a alcalinidade do sistema seja suficiente para manter o pH na faixa considerada ótima. A alcalinidade pode ser gerada durante o processo de digestão, pela produção de amônia, e caso essa produção não atinja valores suficientes, deve-se adicionar alcalinizantes capazes de aumentar a capacidade tampão do meio (SPEECE, 1981).

Segundo o mesmo autor, as principais fontes de alcalinidade em um despejo são as proteínas que, ao serem hidrolisadas, liberam o gás  $\text{NH}_3$ , que em solução aquosa e em presença de gás carbônico gera bicarbonato, conforme as reações:

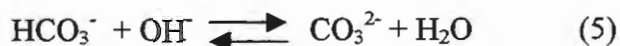


Os sais de ácidos orgânicos fracos, tais como o acético, também são responsáveis pela geração de alcalinidade, porém, não utilizável para neutralizar os ácidos gerados na digestão anaeróbia.



A alcalinidade a bicarbonato é a responsável pelo efeito de tamponamento na faixa de pH situado entre 6,0 e 8,0, conforme as reações abaixo:





Em processos anaeróbios, o pH não é considerado um bom parâmetro de controle, pois não expressa a magnitude da ocorrência de eventuais falhas (LEITE,1997).

FORESTI (1987) relatou que o controle dos digestores, a partir da medida do pH não é eficiente por dois motivos principais: o pH é uma função logarítmica, e como tal, não reflete as flutuações na alcalinidade a bicarbonato (por exemplo, quando o pH varia de 7,1 para 6,9 há um decréscimo da alcalinidade de 3600 mg/L para 2500 mg/L); além disso o valor do pH nada informa sobre problemas incipientes, apenas informa que o problema já ocorreu.

Uma pesquisa realizada por NYNS et al apud BALDOCHI (1997), com reatores de mistura completa, mostrou que resíduos com baixa alcalinidade podem provocar acúmulo de ácidos voláteis e conseqüentemente, redução da produção de metano.

EHRIG apud BALDOCHI (1997), realizando medidas de alcalinidade e de ácido acético em aterros sanitários, verificou que o início da metanogênese estava associado a uma relação menor que 0,8 entre as concentrações de ácido acético e de alcalinidade.

KASALI et al (1989) verificaram que a adição de 84 mg de  $\text{NaHCO}_3$  por grama do resíduo seco acelerou a acidogênese e a metanogênese .

A correção do pH com produtos químicos, tais como o  $\text{NaOH}$ , deve ser efetuada com cautela, uma vez que, dependendo da dosagem aplicada, pode inibir a formação do metano, em maior proporção que a provocada pelo ácido acético (BRUMMELER ,1993).

O mesmo autor empregou vários agentes tamponantes, tais como:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , visando acelerar a partida de reatores anaeróbios tratando a FORSU, inoculado com lodo de esgoto. O melhor resultado foi obtido com  $\text{NaHCO}_3$  a uma taxa de 0,06 kg/kg de ST. Resultado semelhante também foi obtido por BALDOCHI (1997), na digestão anaeróbia da FORSU inoculada com percolado.

Estudo de toxicidade do cátion  $\text{Na}^+$ , realizado por **KUGELMAN et al.** apud **BARLAZ et al.** (1989a), mostrou que concentrações variando de 6900 a 8000 mg/L não provocaram inibição no sistema, desde que a concentração do sódio aumentasse lentamente e existissem outros cátions presentes.

Segundo **SPEECE** (1996), altas concentrações do íon  $\text{Na}^+$  são tóxicas para biomassas anaeróbias não aclimatadas, todavia, a questão mais importante é o potencial de aclimação da biomassa e como as características de aclimação são mantidas com o tempo de digestão. O autor apresentou gráficos mostrando aclimações características de biomassas metanogênicas para concentrações do íon sódio na faixa de 0 a 20000 mg/L, usando acetato como substrato primário. A análise dos dados mostraram que o aumento na concentração de sódio resulta em um maior tempo para o início da produção efetiva do biogás, isto é, para concentração de sódio de 0 g/L a produção de biogás foi imediata, já para concentrações de 20 g/L, a produção efetiva de biogás ocorreu após, aproximadamente, 100 dias. Esses estudos mostram a necessidade de adaptação dos microrganismos às cargas consideradas tóxicas.

Dados apresentados por **ZEHNDER et al.**(1981), mostraram que, a biomassa metanogênica com predominância do gênero *Methanothrix* possui um nível de tolerância a concentrações de prótons bem menor que aquela dominada por *Methanosarcina*, uma vez que a primeira apresenta maior crescimento numa faixa de pH mais estreita (7,0-8,2).

### 3.3.3 - Substâncias tóxicas

O resíduo sólido urbano apresenta uma composição bastante diversificada e pode conter substâncias inibitórias ao processo de digestão anaeróbia, tais como: ácidos, óleos, metais, amônia, antibióticos, compostos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, detergentes, etc.

Estudos realizados por **McCARTY** (1964) mostraram que concentrações de ácidos graxos voláteis de 6000 a 8000 mg/L não têm efeito tóxico sobre o processo de digestão anaeróbia, desde que o pH no meio seja mantido próximo da neutralidade.

**CHRISTENSEN et al.** (1989) relataram que, em ambiente de aterro, a concentração de ácidos voláteis dificilmente atingirá níveis capazes de inibir os microrganismos metanogênicos.

Pouco se sabe sobre os efeitos de detergentes no processo de digestão anaeróbia. Alguns trabalhos realizados por **BRUCE et al.** apud **LIMA**(1995) mostraram que detergentes reduzem a taxa de conversão da matéria orgânica. Verificaram ainda, que detergentes biodegradáveis são resistentes à ação dos microrganismos anaeróbios, sendo tóxicos em determinadas concentrações, cujos valores, lamentavelmente, não foram apresentados no trabalho.

Existe controvérsia sobre os limites de toxicidade de sulfetos. Em princípio, concentrações da ordem de 100 a 150 mg/L de sulfetos são consideradas inibitórias aos processos anaeróbios (**FORESTI**, 1987). O limite de operação de um digestor está situado entre 0,5% a 6% de gás sulfídrico na atmosfera do reator (**FORESTI**, 1996).

A formação da amônia dá-se em meios anaeróbios contendo proteína ou uréia, podendo estar presente na forma de íon  $\text{NH}_4^+$  ou de gás  $\text{NH}_3$  dependendo do pH do meio. Em pH ácido, há predominância da espécie  $\text{NH}_4^+$ , menos tóxica que a espécie  $\text{NH}_3$  predominante em meio alcalino. Segundo **FORESTI** (1996), concentrações da amônia da ordem de 50 a 200 mg/L são benéficas ao processo. Na faixa de 200 a 1000 mg/L, praticamente não afetam o processo; de 1100 a 3000 mg/L podem inibir, se o pH for maior que 7,6; acima de 3000 mg/L podem ser consideradas tóxicas para culturas não adaptadas. Culturas adaptadas podem suportar concentrações maiores que 8000 mg/L, sem que efeitos tóxicos se manifestem.

**CHYNOWETH et al.** (1977) observaram que culturas mistas podem adaptar-se facilmente ao meio tóxico, podendo até mesmo degradar certos antibióticos.

Oxigênio é um composto tóxico, em potencial, para os microrganismos estritamente anaeróbios, em especial para as bactérias acidogênicas e alguns organismos metanogênicos.

Existem organismos metanogênicos (*Methanobacterium AZ*) que são resistentes a determinadas concentrações de oxigênio, entretanto, a produção de metano e o crescimento ocorrem exclusivamente sob condições anaeróbias estritas,



em meio reduzido (ZEHNDER, 1978). Cabe ressaltar que os organismos metanogênicos não possuem enzimas como a catalase e a peroxidase que quebram o oxigênio; desta forma, as archaeas podem suportar o oxigênio por um determinado período de tempo, cuja duração dependerá da constituição celular de cada espécie.

Os metais pesados são encontrados freqüentemente no resíduos sólidos urbanos. Quanto mais industrializado for o centro urbano, maior será a contaminação dos resíduos por metais pesados, principalmente na ausência de coletas seletivas ou especiais.

Pesquisas realizadas por POHLAND et al. (1984), em lisímetros tratando RSU oriundos de um aterro de resíduos sólidos urbanos codispostos com lodos de esgoto contendo compostos de Cr, Cd, Ni e Zn, e por MERBACH Jr. (1989), em amostras obtidas em um aterro piloto, mostraram que as altas concentrações iniciais, apresentaram uma queda com o tempo, até se estabilizarem em valores baixos. A recirculação do percolado, provocou aumento do contato entre os sólidos e acelerou a estabilização diminuindo os níveis de concentração de metais pesados. Provavelmente, a presença de substâncias húmicas decorrente da degradação da celulose seja a responsável pelas formações de substâncias complexas (metal-humatos) que mobilizariam os ions metálicos.

Recente pesquisa realizada com resíduos sólidos, por LEITE (1997), mostrou que no início da degradação os metais são carreados junto ao percolado e, a medida que se realiza a recirculação, esses metais ficam retidos na massa de resíduos. Isto indica que o percolado formado no início do processo de degradação pode apresentar uma quantidade significativa de metais, que deve ser considerada ao se programar o início e a taxa de recirculação.

Pesquisa realizada por ROUSSEAU (1988) mostrou que as baterias são as maiores responsáveis pela contaminação pelos metais do lixo produzido na França. Além disso, plástico é a maior fonte de Cd (67 a 77%), os metais ferrosos, as principais fontes de Pb (30 a 50%) e de Cu ( 15 a 50%) , a borracha é a responsável por 32 a 37% de Zn, e do papel originam-se de 10 a 14% do Pb.

A concentração de metais pesados considerada prejudicial às atividades metanogênicas depende de vários fatores, dentre eles, por exemplo, a presença de



sulfeto, responsável pela precipitação de muitos metais, provocando antagonismo (redução do efeito tóxico de uma substância pela presença de outra).

Acreditava-se que a presença de substâncias tóxicas em reator causava a inativação dos microrganismos metanogênicos, quando cessava a produção do gás, levando o sistema ao colapso. Recentes estudos com substâncias tóxicas presentes em despejos industriais, mostraram que o efeito da grande maioria dos tóxicos sobre os microrganismos metanogênicos é bacteriostático, nas concentrações usualmente encontradas nesses despejos, sendo reversíveis (FORESTI,1996).

Culturas adaptadas suportam concentrações de tóxicos superiores que as não adaptadas. A resposta de um reator a certas cargas de tóxicos, em culturas não adaptadas, mantendo-se o pH constante, é a diminuição ou mesmo a paralisação da produção de metano. Após um período de adaptação, que deve ser proporcional à concentração aplicada de tóxico, o reator pode voltar a exibir o mesmo desempenho da fase anterior à exposição do tóxico (PARKIN et al. 1983).

Na maioria dos casos, as substâncias tóxicas, quando presentes em baixas concentrações, podem estimular os processos biológicos. Dessa forma, pode-se afirmar que o efeito de uma substância nos processos anaeróbios está relacionado com sua concentração, podendo inibir ou estimular o processo de digestão e depende também, de diversos fatores como temperatura, pH e presença de outras substâncias, devido à complexidade das reações que ocorrem no interior dos reatores (Mc CARTY,1964).

Conclui-se, diante do exposto, que o tratamento anaeróbio da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos deve ser precedido de estudos sobre suas características, para evitar que eventuais agentes inibidores presentes no resíduo comprometam o processo.

### 3.3.4 - Nutrientes

A importância dos nutrientes na digestão anaeróbia está relacionada com a taxa de crescimento microbiano, o que pode ser evidenciada observando-se o modelo de MONOD (1949).

O conhecimento sobre as necessidades nutricionais dos microrganismos ainda é bastante restrito. Além disso, a grande maioria dos estudos sobre as necessidades nutricionais dos microrganismos, em processos anaeróbios, são relacionados ao processo de tratamento de águas residuárias, sendo poucos os trabalhos sobre os resíduos sólidos.

Pesquisa realizada por **SPEECE** (1981), com águas residuárias, mostraram que culturas mistas apresentam melhores condições de suprir suas necessidades nutricionais que as puras .

Experiências sobre estimulação da metanogênese, realizadas por **SPEECE** (1981), demonstraram a importância de nutrientes tais como: Nitrogênio, Enxofre, Fósforo, Ferro, Cobalto, Níquel, Molibdênio, Selênio, Riboflavina e Vitamina B<sub>12</sub>.

Segundo **STUCKEY et al.** (1978), os microrganismos acetogênicos e metanogênicos apresentam maiores necessidades nutricionais que os organismos que atuam na fase hidrolítica e fermentativa .

A determinação dos complexos orgânicos que estimulam o crescimento dos microrganismos é reconhecidamente difícil, dada a variedade e peculiaridade das populações envolvidas no processo anaeróbio e as relações que guardam entre si, muitas das quais, pouco conhecidas. Todavia, alguns aspectos relacionados às necessidades nutricionais puderam ser esclarecidos a partir de estudos da bioquímica do processo (**FORESTI**,1987).

A necessidade nutricional do nitrogênio pode ser determinada através da relação C:N. Segundo **SILVA** (1977), a relação C:N deve ser maior que 20, pois se for muito menor, o carbono pode ser insuficiente para a conversão do nitrogênio disponível, sendo o último liberado para a atmosfera; por outro lado, essa relação deve ser menor que 35 para que o processo se desenvolva rapidamente.

**SOUZA** (1984) relatou que a necessidade nutricional dos organismos atuantes no processo de digestão anaeróbia são satisfeitas quando o substrato possui relações C:N de 30/1 e C:P de 150/1.

Estudos realizados por **BROWN et al.** apud **KAYHANIAN et al.** (1991) indicaram a ocorrência de processo normal de digestão anaeróbia quando a relação

C:N esteve abaixo de 25. Acima deste valor, ocorreu predominância das bactérias formadoras de ácidos.

Em estudos de digestão anaeróbia da FORSU, desenvolvidos por **KAYHANIAN et al.** (1991), com a relação C:N ajustada entre 25-30 (baseada no carbono biodegradável e nitrogênio total) a operação foi estável e o pH permaneceu em 7,2.

**VISWANATH et al.** apud **BENINCASA** (1997), estudando a digestão anaeróbia de diferentes tipos de frutas, observaram que relações ótimas de C:N para geração do biogás variaram entre 20 e 30.

A partir das concentrações de nutrientes presentes na biomassa, **BRUMMELER** (1993) estimou que a relação ótima de C:N:P é aproximadamente de 24:4:1.

**BALDOCHI** (1997) obteve bons resultados trabalhando com a FORSU em biorreator inoculado com percolado metanogênico e utilizando a relação C:N de 21:1.

Relações C:N presentes na fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU), geralmente maiores que as indicadas, poderão ser reduzidas eliminando-se parte da matéria carbonácea ou adicionando-se fontes de nitrogênio. No caso dos resíduos sólidos, como o papel (pobre em nitrogênio) é a principal fonte de carbono, a redução da matéria carbonácea pode ser realizada pela remoção de uma fração desse material, que poderá ser reciclado.

A determinação da relação C:N baseada na massa seca total da matéria orgânica, pode não ser um parâmetro apropriado para a FORSU porque nem todo carbono orgânico é biodegradável (por ex. organoalogenados como o pentaclorofenol); Entretanto, todo nitrogênio na matéria orgânica está disponível para conversão à amônia, via metabolismo microbiano. Assim, a relação C:N pode ser determinada baseada na quantidade de nitrogênio contida na massa orgânica total e a de carbono no conteúdo da massa orgânica biodegradável, ou seja, massa de material orgânico que pode ser convertido em  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , sob condições ambientais ótimas (**KAYHANIAN et al.**, 1991).



**SPEECE** (1981) relatou que a necessidade de nitrogênio no processo anaeróbio é de 6 kg/1000 kg DQO e a de fósforo, de 1/7 desse valor. Esse autor afirmou que as necessidades de enxofre para os microrganismos metanogênicos, não foram suficientemente esclarecidas, sendo inclusive difíceis de ser determinadas, pois diversos mecanismos removem sulfetos dos digestores anaeróbios, tais como : perda na forma de  $H_2S$ , juntamente com o gás, precipitação por metais pesados , na forma de biomassa sintetizada e além das espécies dissolvidas na parte líquida ( $HS^-$  e  $S^{2-}$ ).

Segundo **FORESTI** (1996), os microrganismos metanogênicos apresentam crescimento ótimo com 11 mg/L de  $HS^-$ , o que corresponde a 0,5% de  $H_2S$  no biogás.

**CHRISTENSEN et al.** (1989) relataram que as quantidades de nitrogênio e fósforo presentes em um aterro homogeneizado, em geral, são suficientes para suprir as necessidades dos microrganismos presentes.

### 3.3.5 - Umidade

O teor de umidade é considerado um parâmetro de grande influência na degradação dos resíduos e na taxa de geração de biogás, uma vez que propicia o crescimento dos microrganismos que participam do processo de degradação, solubilizando nutrientes, substrato, realizando também o transporte de enzimas e de outros metabólitos importantes ao processo de decomposição.

Segundo **TCHOBANOGLIOUS et al.** (1993), a umidade do lixo varia em função de diversos fatores, tais como: clima, composição, método de coleta, entre outros, sendo a maior parcela encontrada na fração orgânica putrescível.

Os teores de umidade e de matéria orgânica representam os principais requisitos básicos para o início do crescimento dos microrganismos (**LIMA**, 1988).

Estudos realizados por **FARQUHAR et al.** (1973) mostraram a influência da umidade na produção do biogás. Segundo esses autores, para obter-se a máxima produção de biogás, os resíduos devem apresentar teores de umidade próximos à saturação; teores maiores retardam a produção do gás.

A influência do aumento da umidade nas etapas de degradação anaeróbia dos R.S.U. foi estudada por **KASALI et al.** (1990), que observaram maiores produções



de metano em substratos com teores de umidade crescentes na faixa de 60 a 75%, e uma queda significativa na produção de metano quando a umidade chegou a 80%. Observaram, também, no início do experimento, que o acréscimo da umidade provocou o aumento das concentrações dos ácidos acético, propiônico, butírico e isobutírico.

SUFLITA et al. apud BALDOCHI (1997) verificaram que amostras de aterro sanitário, coletadas em diferentes profundidades, produziram metano em quantidades diretamente proporcionais aos seus teores de umidade (10 a 75%, em massa).

Dados experimentais demonstrando a influência da umidade na geração do biogás foram reunidos por REES (1980b) e ilustrados nas Figuras 3.3.5.1 e 3.3.5.2 .

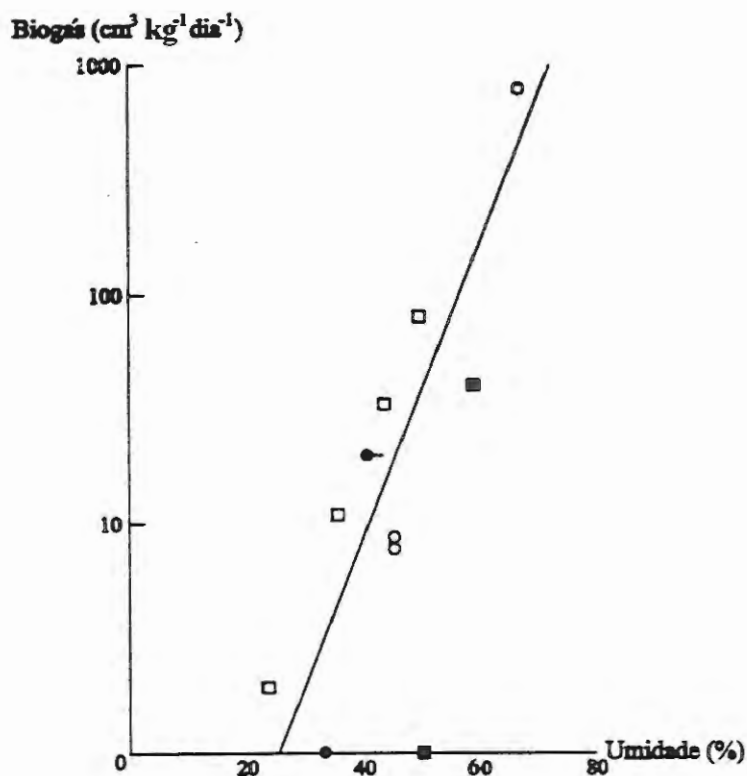


Figura 3.3.1 - Influência da umidade na produção do biogás de resíduos sólidos urbanos doméstico

Fonte: Rees (1980b)

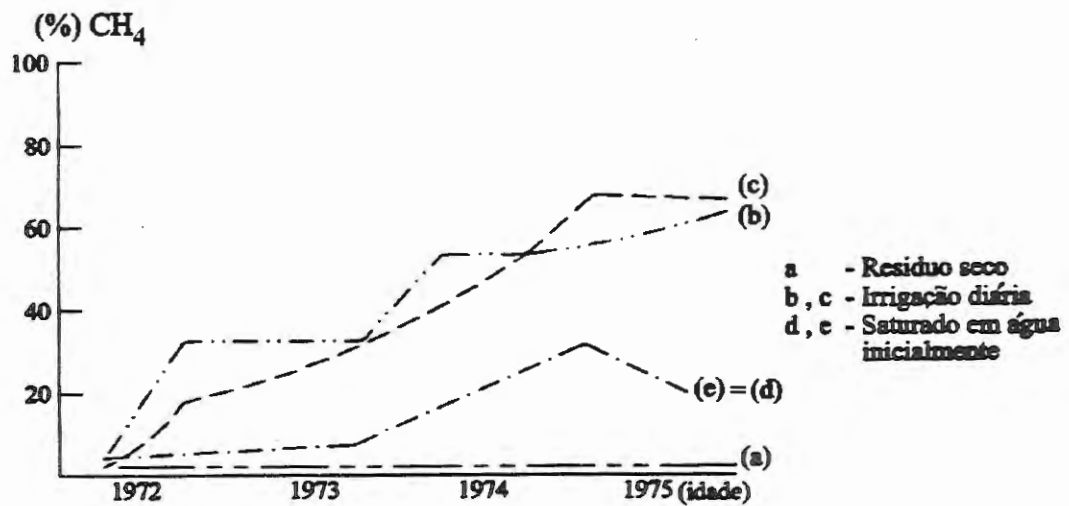


Figura 3.3.2 - Efeito da umidade na produção do metano em aterro sanitário

Fonte: Rees (1980b)

### 3.3.6 - Tamanho das partículas

KAYHANIAN et al. (1991) relataram que a redução do tamanho das partículas influencia o processo biológico, destruindo as barreiras naturais que impedem o ataque microbiano dos substratos a serem decompostos e aumentando a área superficial do resíduo para o ataque bacteriano ou atividade química. O estudo realizado por esses autores, utilizando papel com diferentes tamanhos, mostrou um aumento de 25% na produção do gás quando o diâmetro das partículas foi reduzido de 215 mm para 41 mm.

Pesquisa realizada por DEWALLE et al. (1978) também confirmou o aumento da taxa de produção de gás pela redução do tamanho das partículas dos resíduos sólidos de 250 para 25 mm, entretanto, o principal gás obtido foi o  $\text{CO}_2$ , sugerindo ser devido à alta atividade das bactérias acidogênicas.

Os resultados das pesquisas realizadas por BUIVID et al. apud CASTILHOS JR. (1988) mostraram que a produção de metano em digestor contendo partículas de resíduos sólidos urbanos, entre 25 a 35 mm, foi 32% maior que em digestor contendo partículas de 10 a 15 mm. Partículas menores resultam em maior atividade hidrolítica

fermentativa e, conseqüentemente, maior concentração de ácidos, podendo resultar na desestabilização da digestão e redução na produção de metano.

Em reatores com alta concentração de sólidos, tratando a FORSU, **BALDOCHI** (1997) utilizou partículas com dimensões máximas de 50 mm. Este tamanho de partícula não foi considerado, pelo autor, como prejudicial ao processo.

### 3.3.7 - Potencial de Oxi-redução

Os processos de decomposição da matéria orgânica são realizados através de reações de oxi-redução.

Há uma analogia conceitual entre as reações ácido-base e as de oxi-redução: sendo ácidos e bases definidos, respectivamente, como doadores e receptores de prótons, redutores e oxidantes o são como doadores e receptores de elétrons. Como não existem elétrons livres, oxidação e redução são simultâneas, assim, para que um elemento ou substância perca elétron, outra deve recebê-lo (**STUMM e MORGAN**, 1981).

Semelhante ao pH, o parâmetro  $p\epsilon$  é definido, hipoteticamente, como a tendência relativa de um componente de uma reação a aceitar ou transferir elétrons:

$$p\epsilon = -\log \{e^-\} \quad (6)$$

Esse potencial relaciona-se ao potencial de oxi-redução de equilíbrio  $E_H$  (volts- escala do hidrogênio), através da equação:

$$p\epsilon = -\log \{e^-\} = E_H / 2,3 RTF^{-1} \quad (7)$$

onde:

R = constante dos gases

T = temperatura absoluta

F = Faraday (96.400 C mol<sup>-1</sup>)

RTF<sup>-1</sup> = 0,059 Vmol<sup>-1</sup>, a 25° C

A relação termodinâmica do  $E_H$  com a composição de uma solução é conhecida como a equação de NERNST

$$E_H = E_H^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[\text{oxidante}]}{[\text{redutor}]} \quad (8)$$



onde;

$$E_H^0 = \text{potencial padrão (t = 25}^\circ\text{C)}$$

n- número de elétrons envolvidos no processo

Poucos elementos (C, N, H, S, Fe e Mn) são participantes predominantes em processos naturais de oxidação-redução. A Tabela 3.3.7.1 apresenta as constantes de equilíbrio que podem ser utilizadas para prever quais reações são termodinamicamente possíveis nos processos anaeróbios (FORESTI, 1996).

A degradação inicia-se pela redução de  $O_2$  ( $p_e = 13,8$ ), seguida pela de  $NO_3^-$  e  $NO_2^-$ . Como mostrado na Figura 3.3.7.1, a sucessão dessas reações ocorrem a níveis decrescentes de  $p_e$ . Quando níveis de  $p_e$  suficientemente negativos forem alcançados, reações de fermentação e redução de  $SO_4^{2-}$  e  $CO_2$  podem ocorrer quase simultaneamente.

**Tabela 3.3.7.1 - Constantes de equilíbrio de processos de oxidação-redução pertinentes à digestão anaeróbia, a 25°C**

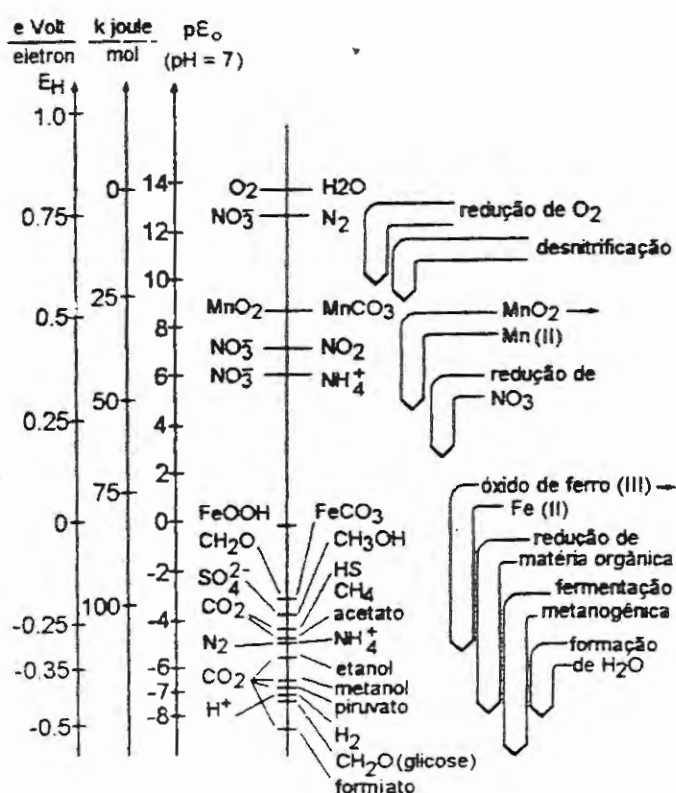
REAÇÃO	$P_e^0$ ( $\equiv \log K$ )
1. $\frac{1}{4} O_2(g) + H^+ + e = \frac{1}{2} H_2O$	+20,75
2. $\frac{1}{5} NO_3^- + \frac{6}{5} H^+ + e = \frac{1}{10} N_2(g) + \frac{3}{5} H_2O$	+21,05
3. $\frac{1}{2} NO_3^- + H^+ + e = \frac{1}{2} NO_2^- + \frac{1}{2} H_2O$	+14,15
4. $\frac{1}{8} NO_3^- + \frac{5}{4} H^+ + e = \frac{1}{8} NH_4^+ + \frac{3}{8} H_2O$	+14,90
5. $\frac{1}{6} NO_2^- + \frac{4}{3} H^+ + e = \frac{1}{6} NH_4^+ + \frac{1}{3} H_2O$	+15,14
6. $\frac{1}{2} CH_3OH + H^+ + e = \frac{1}{2} CH_4(g) + \frac{1}{2} H_2O$	+9,88
7. $\frac{1}{4} CH_2O + H^+ + e = \frac{1}{4} CH_4(g) + \frac{1}{4} H_2O$	+6,94
8. $\frac{1}{2} CH_2O + H^+ + e = \frac{1}{2} CH_3OH$	+3,99
9. $\frac{1}{6} SO_4^{2-} + \frac{4}{3} H^+ + e = \frac{1}{6} S(s) + \frac{2}{3} H_2O$	+6,03
10. $\frac{1}{8} SO_4^{2-} + \frac{5}{4} H^+ + e = \frac{1}{8} H_2S(g) + \frac{1}{4} H_2O$	+5,25
11. $\frac{1}{8} SO_4^{2-} + \frac{9}{8} H^+ + e = \frac{1}{8} HS^- + \frac{1}{2} H_2O$	+4,25
12. $\frac{1}{2} S(s) + H^+ + e = \frac{1}{2} H_2S(g)$	+2,89
13. $\frac{1}{8} CO_2(g) + H^+ + e = \frac{1}{8} CH_4(g) + \frac{1}{4} H_2O$	+2,89
14. $\frac{1}{6} N_2(g) + \frac{4}{3} H^+ + e = \frac{1}{3} NH_4^+$	+2,87
15. $\frac{1}{2} (NADP^+) + \frac{1}{2} H^+ + e = \frac{1}{2} (NADPH)$	-2,0
16. $H^+ + e = \frac{1}{2} H_2(g)$	-2,0
17. $\frac{1}{2} HCOO^- + \frac{3}{2} H^+ + e = \frac{1}{2} CH_2O + \frac{1}{2} H_2O$	0,0
18. $\frac{1}{4} CO_2(g) + H^+ + e = \frac{1}{4} CH_2O + \frac{1}{4} H_2O$	+2,82
19. $\frac{1}{2} CO_2(g) + \frac{1}{2} H^+ + e = \frac{1}{2} HCOO^-$	-1,20

Fonte : FORESTI, 1996 (adaptado de STUMM e MORGAN, 1981)

A sequência descrita seria a esperada se as reações tendessem a ocorrer, na ordem de suas possibilidades termodinâmicas. A matéria orgânica (reduzidor) irá suprir

elétrons ao mais baixo nível eletrônico desocupado ( $O_2$ ); com mais elétrons disponíveis, os níveis sequenciais:  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $MnO_2(s)$  e etc, serão supridos (STUMM e MORGAN, 1981).

Como as reações consideradas (com as possíveis exceções das reduções de  $MnO_2(s)$  e  $FeO(OH)(s)$ ) são mediadas biologicamente, à sequência das reações químicas, teoricamente, segue paralela, uma sucessão ecológica de microrganismos (acidogênicos, acetogênicos, metanogênicos).



**Figura 3.3.7.3 – Diagrama de energia livre de elétrons**

Fonte : (ZEHNDER e STUMM apud FORESTI, 1996)

Na digestão anaeróbia da FORSUD, inoculada com percolado e submetida à recirculação, materiais orgânicos de diversas origens são degradados a diferentes velocidades, proporcionando, portanto, a ocorrência simultânea de múltiplas reações de oxi-redução e a coexistência de várias espécies de bactérias.

Pelo fato de muitas reações de oxi-redução em sistemas aquosos não se acoplarem rapidamente uma com outra, diferentes níveis de oxi-redução aparentes

existem no mesmo local; então um eletrodo ou qualquer outro sistema indicador não pode medir um único  $E_H$  ou  $pE$ , mas sim um conjunto, indicando o sentido do fluxo de elétrons no meio.

A transferência de elétrons é um importante instrumento na compreensão do caminho da decomposição, e tem sido usada como ferramenta para o conhecimento da atividade microbiana e, de forma limitada, como um parâmetro de medida de desempenho de digestores anaeróbios (GUPTA et al. apud CHYNOWETH e PULLAMANNAPPALLI, 1996).

Segundo LIMA (1988), a decomposição dos resíduos sólidos em um aterro sanitário tem início com valores do potencial oxidação-redução ( $E_H$ ) positivos (+200mV) correspondentes à fase aeróbia. A medida que as reações ocorrem, o valor do potencial vai diminuindo. O autor observou que a produção de metano ocorreu em valores de  $E_H$  negativos (-100 a - 600 mV), e a fase metanogênica ocorreu em valores de potenciais na faixa de - 300 a - 600 mV, demonstrando que os organismos metanogênicos requerem meios reduzidos para o seu crescimento.

Conforme relatado por ZEHNDER (1978), o crescimento dos organismos metanogênicos só ocorre em potencial oxidação-redução inferior a -330mV.

As causas de erro da medida de potencial de oxidação-redução ( $E_H$ ) estão relacionadas à possibilidade de exposição da amostra ao oxigênio durante a coleta e a medida, como também a incrustações no eletrodo; por esses motivos, as medidas de potencial oxidação-redução ( $E_H$ ) devem ser feitas em células fechadas e com limpezas intermitentes do eletrodo.

### 3.4 - Controle do processo

Um parâmetro freqüentemente utilizado para avaliar o processo é a concentração de ácidos graxos voláteis, visando verificar o balanço entre as atividades das bactérias formadoras de ácidos e os organismos metanogênicos.

Segundo KAYHANIAN et al. (1991), sob condições de equilíbrio, uma certa concentração de ácidos voláteis é alcançada e mantida, com pequenas flutuações, pelas bactérias formadoras de ácidos e os microrganismos metanogênicos. Se o



balanço for perturbado, os microrganismos metanogênicos podem não conseguir manter o equilíbrio com as acidogênicas, conduzindo a um acúmulo de ácidos voláteis, que pode superar a capacidade tampão do sistema, resultando em queda do pH e na acidificação do digestor.

Por outro lado, um crescimento acelerado dos organismos metanogênicos e uma baixa produção de ácidos pelas acidogênicas pode provocar outro desbalanceamento, podendo levar o pH a valores acima de 8,0. Essa situação é usualmente auto corrigível e menos problemática que a condição citada anteriormente.

Conforme foi mencionado no item 3.3.2, o controle do processo é mais eficaz através do monitoramento dos parâmetros: alcalinidade a bicarbonato e a ácidos voláteis.

**RIPLEY et al.** apud **FORESTI** (1996) desenvolveram um método de monitoramento de sistemas anaeróbios mesofílicos, baseado na relação entre a alcalinidade e a concentração de ácidos totais. Esse método consiste em titular-se as amostras inicialmente com  $H_2SO_4$  até o pH 5,75, e em seguida, até o pH 4,3 e calcular os valores das alcalinidades parcial (AP) e intermediária (AI), respectivamente. A alcalinidade parcial, segundo os autores, representa praticamente quase a totalidade da alcalinidade a bicarbonato, enquanto que a alcalinidade intermediária representa quase a totalidade da alcalinidade a ácidos voláteis. Os experimentos realizados pelos autores mostraram que a relação AI/AP constitui-se em parâmetro extremamente útil, além de simples e preciso, para indicar a ocorrência de distúrbios no processo, pois o desbalanceamento da produção de ácidos voláteis provoca aumento dessa relação. Os autores obtiveram estabilidade do processo para relações AI/AP próximas de 0,3; valores superiores estiveram associados à instabilidade do processo.

É provável que a estabilidade do processo ocorra a valores AI/AP diferentes de 0,3, sendo aconselhável a verificação caso a caso. Entretanto, esse valor constitui-se em uma referência importante (**FORESTI**, 1996).

Conforme relatado por **CHYNOWETH et al.** (1996), o conteúdo de metano do gás é também um bom indicador de estabilidade. Uma vez que a atividade dos

microrganismos metanogênicos é um indicador de desequilíbrio, uma redução do conteúdo do gás metano é uma importante resposta para avaliar a eficiência do reator. A concentração de metano no biogás tem sido empregada como parâmetro de controle on-line.

### 3.5 - Cinética

Tendo em vista tratar-se de um assunto bastante complexo e muito abrangente, procurar-se-á apresentar apenas uma breve noção sobre a cinética das conversões microbianas, visando dar subsídios ao trabalho proposto.

A cinética da biotecnologia anaeróbia tem sido indicada, por **SPEECE** (1995), como um importante parâmetro para assegurar a estabilidade do processo.

A taxa de degradação da FORSU pode ser estimada através de estudos cinéticos das conversões microbianas. A equação de Monod tem sido frequentemente empregada para tal estudo, principalmente em conversões anaeróbias específicas (substrato simples). Essa equação fornece a relação entre a concentração limitante do substrato e a taxa real de crescimento de microrganismos;

$$\mu = \mu_{\text{máx}} S / K_s + S \quad (09)$$

onde :

$\mu$  = taxa específica real de crescimento de microrganismos ( $d^{-1}$ )

$\mu_{\text{máx}}$  = taxa específica máxima de crescimento de microrganismos ( $d^{-1}$ )

$S$  = Concentração do substrato (mol/L)

$K_s$  = Constante de saturação (mol/L)

Muito embora essa equação tenha sido extremamente usada em estudos de digestão anaeróbia, ela só tem validade para sistemas com substrato solúvel, tais como a glicose e ácidos graxos (**BRUMMELER**, 1993).

Estudos realizados por **EASTMAN et al.** apud **BRUMMELER** (1993), sobre a digestão de lodo de esgoto sanitário, mostraram que para substratos na forma particulada, tais como: proteínas, lipídios e celulose, a cinética de primeira ordem para remoção do substrato é a mais adequada, sendo dada pela expressão:

$$r = dC/dt = - kC \quad (10)$$

onde;

$r$  = velocidade da reação

$dC/dt$  = taxa de utilização de substrato ( $g \cdot L^{-1} \cdot dia^{-1}$ )

$k$  = constante de velocidade de primeira ordem ( $d^{-1}$ )

$C$  = concentração do substrato ( $g \cdot L^{-1}$ ).

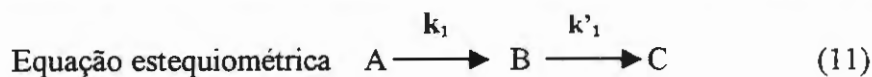
A velocidade de reação de hidrólise da fração celulolítica particulada, segundo **PFEFFER** (1974) é a responsável pela etapa limitante do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos triturados. Entretanto, pouco se sabe a respeito da cinética da hidrólise na digestão anaeróbia dos resíduos complexos.

**NOIKE et al.** (1985) relataram que, sob condições anaeróbias, os componentes do substrato apresentaram diferentes taxas de degradação, porém, todos seguiram a cinética de primeira ordem. Os autores citaram que dois tipos de compostos parecem regular a taxa de degradação da matéria orgânica biodegradável: os compostos facilmente biodegradáveis, como açúcares e aminoácidos, que são convertidos rapidamente a hidrogênio e ácidos voláteis, e outro tipo, consistindo principalmente de compostos celulolíticos, com taxas de degradação relativamente menores.

O processo de digestão anaeróbia dos resíduos sólidos envolve reações múltiplas, as quais precisam de mais de uma equação estequiométrica e mais de uma equação cinética para a sua descrição (**SILVEIRA**, 1996).

Ainda segundo esse autor, os produtos formados, inicialmente, no processo de degradação, sofrem reações subseqüentes para dar outros produtos. No transcurso da reação são formadas quantidades significativas, tanto de produtos intermediários como de produtos finais. Essa seqüência é denominada reações em série.

A caracterização matemática de reações em série de primeira ordem, com um produto intermediário, é o tipo mais simples, sendo descrito como segue:



$$\text{Equação cinéticas} \quad (-r_A) = \frac{-dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (12)$$

$$(r_B) = \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k'_1 C_B \quad (13)$$



$$(r_C) = \frac{dC_C}{dt} = k'_1 C_B \quad (14)$$

Para conhecer as variações das concentrações dos diversos componentes do sistema reacional em função do tempo e determinar os valores de  $k_1$  e  $k'_1$ , é necessário resolver as equações diferenciais 12, 13 e 14. Desta forma, o comportamento das concentrações de A, B e C em função do tempo são descritos pelas equações:

$$C_A = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t} \quad (15)$$

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k'_1 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k'_1 t})$$

$$C_B = \ddot{c} (e^{-k_1 t} - e^{-k'_1 t}) \quad (16)$$

$$C_C = C_{A0} + \frac{k_1 C_{A0} e^{-k'_1 t} - k'_1 C_{A0} e^{-k_1 t}}{k_1 - k'_1} \quad (17)$$

onde:

$k$  = constante de primeira ordem ( $\text{dia}^{-1}$ )

$t$  = tempo (dia)

$C_{A0}$  = concentração inicial do substrato ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Tal modelo pode ser útil no tratamento cinético de sistemas sólidos. O resíduo sólido pode ser representado por A, o percolato por B e o biogás por C. Nesse caso, o modelo contemplaria dois estágios do processo de degradação: hidrólise e conversão de líquido à biogás.

### 3.6 - Substrato

#### 3.6.1 - Composição e características dos resíduos sólidos urbanos doméstico

A heterogeneidade é a característica principal dos resíduos sólidos urbanos. Sua composição exata é difícil de ser avaliada, tendo em vista a diversidade dos materiais constituintes e a existência de diferentes protocolos de amostragem e caracterização.

Essas variações são geralmente funções da situação geográfica, dos hábitos da população, do clima, dos modos de consumo, das mudanças tecnológicas, etc. As particularidades citadas trazem um problema delicado, do ponto de vista experimental, uma vez que se deve trabalhar com toneladas desses resíduos, de composições mal conhecidas, existindo diferentes procedimentos de amostragem. Essas características impedem, evidentemente, o trabalho com amostras coletadas estatisticamente, a partir de resíduos urbanos reais.

Para resolver os problemas citados, **CASTILHOS JÚNIOR (1989)** sugeriu que a composição média dos resíduos sólidos urbanos doméstico (RSUD) deve ser reconstituída em laboratório, com as seguintes características:

- apresentar um comportamento no laboratório o mais próximo possível de um resíduo urbano real; poder ser realizado de maneira repetitiva em todos os lugares e por diferentes proporções relativas de cada componente;
- poder ser analisado completamente, em qualquer estado de sua evolução, para permitir a elaboração de balanços de massa;
- reagrupar num pequeno volume os compostos fundamentais, em quantidades tais que se possa medir seu impacto, quando dos estudos em laboratório;
- apresentar granulometria regular.

A Tabela 3.6.1.1 apresenta a composição média do lixo do Brasil, preparada por **CASTILHOS JÚNIOR (1989)** a partir de resultados de análises da composição do lixo de 20 cidades brasileiras. Apesar das limitações relativas às dificuldades citadas, no que se refere à caracterização, essa tabela fornece uma indicação satisfatória da composição do lixo brasileiro.

**Tabela 3.6.1.1 - Composição média dos resíduos sólidos urbanos encontrados no Brasil e seu respectivo percentual de umidade**

Materiais	%	Umidade do componente (%)
Matéria orgânica e agregado fino	59 ± 15	65
Papel(84%); Papelão(16%)	21 ± 7	50
Plástico duro (20%); mole (80%)	5,5 ± 1,5	3
Tecido	3 ± 1	60
Couro	1 ± 0,5	1
Borracha	1 ± 0,5	1
Vidro	3 ± 1	-
Metais ferrosos (90%); Metais não ferrosos (10%)	3 ± 1	-
Cerâmica, Pedras	2 ± 1	-
Madeira	1,5 ± 1	-
Umidade	60 ± 10	

Fonte: Castilhos Jr.(1989)

A Tabela 3.6.1.2 apresenta o resultado da pesquisa realizada por GOMES (1989), utilizando resíduos sólidos da cidade de São Carlos. Apesar das diferenças dos protocolos de amostragem, quanto ao critério seleção e volume amostrado, a percentagem dos diversos componentes dos resíduos sólidos dessa cidade enquadra-se perfeitamente na média brasileira. A autora desenvolveu seu trabalho nos períodos de verão e de inverno, verificando que a composição dos resíduos sólidos não variou significativamente em função dessas estações do ano.

**Tabela 3.6.1.2 - Composição física dos resíduos sólidos urbano de São Carlos e classificação dos componentes segundo o grau de biodegradabilidade.**

COMPONENTE	Composição Média Final (%)	Grau de Biodegradabilidade	
		Classificação	% Total
Matéria Orgânica	56,7	Fácilmente degradável	56,7
Papel	21,3	Moderadamente degradável	21,3
Trapo	3,4	Difícilmente degradável	5,7
Madeira, Couro e Borracha	2,3		
Vidro	1,4	Não degradável	16,3
Plástico	8,5		
Metal	5,4		
Inertes	1,3		

Fonte: Gomes (1989)



Tradicionalmente, os resíduos sólidos urbanos têm sido classificados de acordo com as categorias visuais, sempre separando a matéria orgânica dos outros elementos como papel, borracha, tecido e couro, sem levar em conta que esses também fazem parte do grande grupo da matéria orgânica.

Com base nos dados da literatura, podemos dizer que grande parcela dos resíduos sólidos produzidos no Brasil é constituída por cerca de 61% de matéria facilmente degradável, 21% de moderadamente degradável e 18% de material inerte.

**RODRIGUES et al. (1997)** relataram que a produção de resíduos domésticos no Brasil é de cerca de 500 g/hab.dia, sendo a metade correspondente a sobras de alimentos, caracterizando-o como um resíduo predominantemente orgânico. Uma comparação feita entre diversos países do mundo, segundo esses autores, indicou que o lixo domiciliar brasileiro possui uma das taxas mais elevadas de resíduos orgânicos em sua composição. Por exemplo, calcula-se que aproximadamente a quinta parte das frutas e hortaliças que chegam às cidades seja perdida durante a fase de coleta e de comercialização.

Para a definição da composição de “Resíduo Sólido Urbano Padrão”, segundo **CASTILHOS JÚNIOR (1988)**, devem ser consideradas duas frações principais de componentes:

Fração biodegradável:	Fração não biodegradável
.resíduos de alimentos	.inertes: plásticos, vidros, poeiras
.resíduos de jardim	.metais
.papéis	.sais e compostos hidrosolúveis
.etc	

Fonte: Castilhos Jr. (1988)

A fração biodegradável tem um papel determinante, devido às transformações sofridas durante a decomposição. Essa fração deve, portanto, ser identificada e reproduzida com a maior precisão possível. A fração não biodegradável não tem um papel essencial do ponto de vista do processo de degradação (**CASTILHOS JÚNIOR, 1989**)

Segundo **BARLAZ et al. 1996**, a classificação visual dos resíduos sólidos é útil para estudos de reciclagem, e a sua composição orgânica, para estudos de biodegradação.

A composição química dos polímeros fermentáveis do lixo diferem significativamente dos presentes em lodo de esgoto. REES (1980b) elaborou estudo, mostrado na Tabela 3.6.1.3, comparando a composição química dos resíduos domésticos, com 21% de umidade, a do lodo de esgoto sanitário. Nesse estudo, o autor mostra que a concentração de carboidratos no lixo é aproximadamente 20% superior à encontrada no lodo de esgoto sanitário porém, as concentrações de lipídios e de proteínas são menores, resultando em uma relação C:N de 50:1. Cabe lembrar que a quantidade de matéria orgânica no resíduo sólido no Reino Unido é significativamente menor que a do Brasil e, portanto, os resultados obtidos por REES poderão não ser adequados a nossa realidade.

**Tabela 3.6.1.3 - Quantidade e composição química do lixo urbano e do lodo de esgoto sanitário (U.K.)**

Lodo de esgoto sanitário (seco)		Resíduos municipais (Umidade-21%)	
Componentes	% Massa seca	Componentes	% Massa seca
Hemicelulose	6,15	Celulose,açúcar,amido	58,8
Celulose	34,48	Lipídios	5,7
Lipídios	14,01	Proteínas	2,6
Proteínas	18,98	Plásticos	1,5
Cinzas	34,88	Cinzas,metal,vidro	31,4

**Fonte:Rees(1980b)**

Segundo **BARLAZ et al.** (1989b), os resíduos sólidos municipais são constituídos, basicamente, por 40 a 50% de celulose, 10 a 15% de lignina, 12% hemicelulose e 4% de proteínas.

A composição química da fração orgânica de resíduo sólido doméstico (FORSD) realizada por **PERES et al.** (1990), na cidade de São Paulo, mostrou, em termos percentuais de sólidos totais, a presença de 32,9% de celulose, 12,5% de lignina, 9,61% de proteínas, 5,94% de lipídios e 5,1% de hemicelulose .

As composições químicas da fração orgânica de resíduos sólidos, obtidas por vários autores, incluindo os dados anteriormente citados, foram reunidas por **CHYNOWETH et al** (1996) e apresentadas na Tabela 3.6.1.4.

**Tabela 3.6.1.4-Composição química da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos**

Constituinte	Massa seca <sup>a</sup> (%)	Sólidos voláteis <sup>b</sup> (%)	Massa seca <sup>c</sup> (%)
Sólidos Voláteis	78.6	-	73
Celulose	51.2	40	32.9
Hemicelulose	11.9	-	5.2
Proteínas	4.2	5.6	9.6
Lignina	15.2	27.3	12.5
Lipídios	-	6	5.9
Amido+Açúcar solúvel	0.5	3.3	-
Pectina	< 3	-	-
Açúcar Solúvel	0.35	-	-

Fonte: CHYNOWETH et al. (1996)

obs: <sup>a</sup> Barlaz et al.(1990) <sup>b</sup> ; Brummeler (1991) ; <sup>c</sup> Perez et al. (1992)

Mais recentemente, tem-se utilizado a relação massa de celulose e hemicelulose por massa de lignina. Embora esta relação não possa proporcionar uma avaliação absoluta da atividade microbiana, fornece informações sobre o estado relativo de decomposição da amostra do resíduo (BARLAZ, 1998).

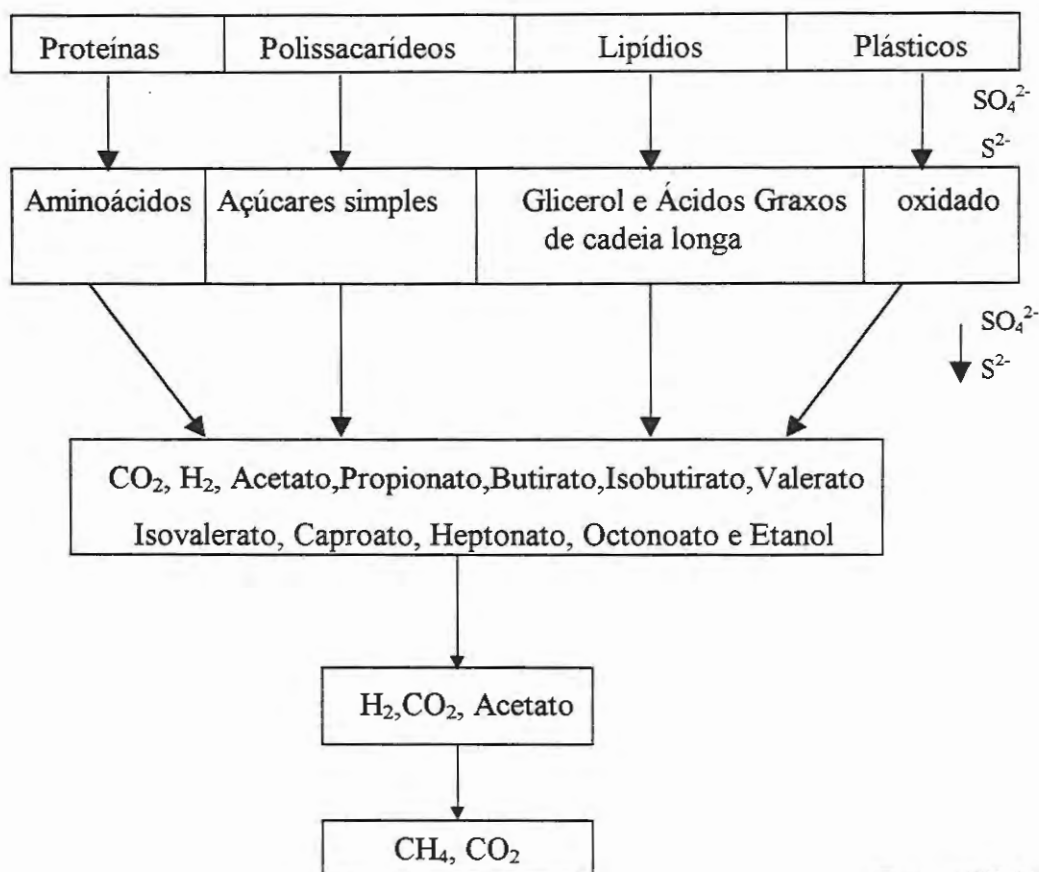
### 3.6.2 - Biodegradação dos compostos orgânicos

A velocidade de degradação dos resíduos sólidos é muito influenciada pela qualidade e quantidade de material presente. Por exemplo, a atuação das bactérias responsáveis pela degradação da grande quantidade de celulose presente nos resíduos sólidos é lenta, devido, principalmente, à complexidade da sua estrutura molecular. O tempo requerido para a degradação da celulose é, portanto, muito maior que para a degradação de proteínas. A seguir será apresentado uma breve descrição dos principais componentes presentes nos resíduos sólidos e suas principais características, visando facilitar a compreensão do estudo da degradação.

O metabolismo dos resíduos sólidos domésticos, em aterro sanitário, é dominado pelo metabolismo dos carboidratos, já que proteínas e lipídios, juntos, representam somente 8% do lixo em massa seca (REES, 1980b). Este autor elaborou



um esquema, apresentado na Figura 3.6.2.1, que proporciona uma ampla visão dos compostos comumente observados em amostras de chorume e de gases de aterros.



Fonte: REES(1980b)

**Figura 3.6.1 - Esquema geral da sequência de degradação da matéria orgânica complexa e formação dos produtos em um aterro sanitário**

Nos resíduos sólidos urbanos, os carboidratos podem estar representados por mono, oligo e polissacarídeos, que provavelmente, compõem a maior parte da matéria orgânica biodegradável. Os carboidratos mais simples são os monossacarídeos, como a glicose e a frutose, enquanto os polissacarídeos mais frequentes são o amido e a celulose, esta abundante no lixo, proveniente, em parte, de restos de alimentos, papel e papelão e outras partes dos vegetais (crús), madeiras, etc (IPT,1983). Lignina e hemicelulose encontram-se sempre associadas à celulose.

De acordo com REES (1980b), a celulose é a maior fonte de carboidratos encontrados nos resíduos sólidos urbanos doméstico (RSUD). A biodegradabilidade dos diversos materiais celulolíticos varia, dependendo do grau de cristalização e

lignificação e de como foram processados. Assim, a biodegradabilidade da celulose encontrada nos RSUD é provavelmente muito maior que a natural (celulose não tratada). Esse pesquisador sugere que a biodegradabilidade dos RSUD provenientes de resíduos de papel e comida é comparável à encontrada no lodo de esgoto, pois a estrutura primária da celulose foi destruída por cozimento. Já, a biodegradabilidade de resíduos de jardim é comparável à do conteúdo rúmen, cuja celulose encontra-se, principalmente, nas formas cristalina e lignificada.

Segundo **REES** (1980b), em condições anaeróbias, a celulose é hidrolisada a celubiose e glicose, através de um complexo enzimático que, no seu conjunto são chamadas de celulases, por exemplo, endoglicanase, exoglicanase e celubiase. Estas enzimas estão presentes em microrganismos como: protozoários, fungos e bactérias. A celobiose e a glicose são, por sua vez, fermentadas a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, etanol, acetato, propionato, butirato, valerato, etc .

O percentual de degradação anaeróbia da celulose, para digestores tratando a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU), com tempo de detenção hidráulico de 30 dias e temperatura de 35<sup>o</sup> C, foi estimado em 74% por **PFEFFER** apud **LIMA** (1988).

A hemicelulose é um polissacarídeo de baixa massa molecular, formada a partir de diversos açúcares. Esse polissacarídeo é degradado mais rapidamente que a celulose, por microrganismos anaeróbios, devido a sua estrutura simples, não ramificada e com ligações mais fracas com o complexo lignocelulósico. Apesar da despolimerização da hemicelulose ser um processo fácil, a complexidade do sistema de enzimas hemicelulolíticas é muito maior que o das enzimas celulolíticas, pois a hemicelulose é composta por maior variedade de monômeros (**BARLAZ**, 1998).

A lignina é considerada o segundo polímero mais abundante na natureza; encontra-se associada à celulose nos tecidos vegetais, sendo derivada de três precursores primários: álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico e álcool trans-paracumárico. Esse polímero é recalcitrante, sob condições anaeróbias, e interfere fisicamente na decomposição da celulose e hemicelulose, impedindo o acesso microbiano a esses carboidratos degradáveis, (**BARLAZ**, 1998).

Embora recalcitrante, a estrutura química da lignina pode alterar-se durante a decomposição (EFFLAND apud BARLAZ, 1996).

A lignina não deve ser considerada como uma substância química única, mas sim uma classe de materiais correlatos, uma vez que ocorrem mudanças na sua constituição em diferentes plantas (GASI et al. apud VILLAS-BOAS, 1990).

A parcela referente à lignina e os complexos de lignocelulose apresentam baixas taxas de degradação anaeróbia (GLAUSER et al., 1987).

Os trabalhos realizados até o momento sobre a digestão anaeróbia da lignina são poucos elucidativos devido à complexidade desse polímero.

A Tabela 3.6.2.1 mostra a biodegradabilidade de vários constituintes orgânicos encontrados no lixo, baseados no conteúdo de lignina.

**Tabela 3.6.2.5 - Biodegradabilidade dos constituintes orgânicos nos resíduos sólidos urbanos.**

Componente do resíduo orgânico	Conteúdo de lignina (CL) %	Fração biodegradável % de SV*
Alimentos	0,4	0,82
Jornal	21,9	0,22
Papel Ofício	0,4	0,82
Papelão	12,9	0,47
Resíduo de jardim	4,1	0,72

Fonte: Tchobanoglous et al (1993)

\*fração biodegradável =  $0.83 - (0.028) \times CL$ , onde CL = % de SV

Dois tipos de moléculas de amido existem na natureza, a amilose e a amilopectina, e são facilmente degradadas. A hidrólise do amido é feita por múltiplas enzimas que agem sinergicamente.

Conforme relatado por CHYNOWETH e PULLAMMANAPPALI (1996), os ácidos graxos são os principais constituintes da fração de lipídios encontrados nos resíduos. Os lipídios são hidrolisados a glicerídeos, que na sequência, são fermentados a ácidos graxos de cadeia longa, e, em seguida, a acetato e hidrogênio ou a acetato, propionato e hidrogênio dependendo do número de carbonos presentes na cadeia.



Proteínas são substâncias nitrogenadas formadas pela combinação de vinte aminoácidos diferentes e cujo número e sequência na molécula polimérica confere propriedades específicas a cada proteína (LEHNINGER, 1995).

As proteínas são mais facilmente utilizadas pelas células através de suas menores unidades, os peptídeos e aminoácidos. Segundo CHYNOWETH e PULLAMMANAPPALI (1996), as proteínas são hidrolisadas por enzimas proteolíticas a peptídeos, aminoácidos, estes, rapidamente fermentados a ácidos graxos, amônia e CO<sub>2</sub>. A degradação de aminoácidos derivados da hidrólise de proteínas é um processo complexo, uma vez que, alguns aminoácidos necessários aos microrganismos são assimilados diretamente, enquanto outros são rapidamente fermentados com a liberação de amônia (HUNGATE apud VILLAS-BOAS, 1990).

Pesquisas realizadas por BREURE et al. apud SCHIAVUZZO (1997) mostraram que a degradação de gelatina (proteína) foi progressivamente retardada com o aumento na concentração de carboidratos quando usado como segundo substrato para populações mistas de bactérias adaptadas à gelatina, levando-os a concluir que, os açúcares eram os substratos preferidos por aqueles organismos.

BALDOCHI (1990), acompanhando as variações qualitativas e quantitativas dos ácidos voláteis em amostras de percolado provenientes de dois aterros piloto, observou que, em termos quantitativos, os ácidos mais significativos, em ordem decrescente foram: acético, propiônico, butírico, isobutírico, valérico e isovalérico, representando cerca de 98% da DQO solúvel encontrada nas amostras do percolado.

Em outra pesquisa realizada por BALDOCHI (1997) sobre a digestão anaeróbia da FORSU, foram utilizados dois reatores, um inoculado com percolado de aterro sanitário e outro sem inoculação. No reator sem inoculação, os ácidos quantitativamente mais significativos presentes no percolado, em ordem decrescente foram: acético, butírico, propiônico, valérico, isovalérico e isobutírico. Para o reator inoculado, foram observadas concentrações levemente superiores e um acúmulo mais prolongado do ácido propiônico em relação ao ácido butírico, atribuídos a uma maior atividade hidrolítica fermentativa propiciada pela inoculação.

### 3.7 - Produção de gás

Os gases produzidos em um processo de digestão anaeróbia são genericamente chamados de biogás, com valor de energia térmica por volta de 26 MJ/m<sup>3</sup>. Esses gases consistem, principalmente, de uma mistura de metano e dióxido de carbono, com pequenas quantidades de outros gases incluindo H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e hidrocarbonetos de baixa massa molecular (KAYHANIAN et al., 1991).

Um dos parâmetros que indica o equilíbrio da digestão anaeróbia é a produção alta e estável de CH<sub>4</sub>. A otimização da produção de CH<sub>4</sub>, segundo REES (1980b), apresenta como vantagens:

- . a diminuição da poluição dos cursos d'água e águas subterrâneas pelo chorume, que contém altas concentrações de ácidos graxos;
- . a diminuição dos problemas de odores;
- . o custo do tratamento do chorume será significativamente reduzido;
- . as reações bioquímicas que ocorrem no aterro serão completadas mais rapidamente;
- . os locais do aterro serão seguramente recuperados para agricultura ou para recreação;
- . a utilização do CH<sub>4</sub> será mais atrativa economicamente.

O sucesso na geração do CH<sub>4</sub>, segundo esse autor, deve-se a dois fatores principais: (a) conteúdo de água (55%) e (b) densidade absoluta do resíduo sólido (0,5 a 1,0 ton/m<sup>3</sup>). O conteúdo de água melhora consideravelmente a mistura, a disponibilidade geral de nutrientes e estimula diretamente o crescimento bacteriano, além de diluir os inibidores de crescimento e metabólitos. Entretanto, quantidades muito elevadas poderão ser prejudiciais ao processo de decomposição, principalmente, no início do processo, quando existe um desbalanceamento entre os organismos fermentativos e os metanogênicos, uma vez que, os últimos, são mais escassos no resíduo sólido fresco. Alta densidade do resíduo sólido tenderá a inibir a sua decomposição e, conseqüentemente, tornará o carbono menos acessível aos microrganismos. Um correto balanço entre esses dois fatores permite fermentação e hidrólise controladas e uma produção de CH<sub>4</sub> eficiente.

Segundo **KAYHANIAN et al. (1991)**, a principal impureza encontrada no biogás é o gás sulfídrico.

A Tabela 3.7.1 apresenta valores de percentagens de distribuição dos principais gases encontrados em um aterro novo, nos Estados Unidos.

**Tabela 3.7.1 - Percentagens de distribuição de gases no aterro após o fechamento da célula**

Intervalo de tempo após completar a célula (meses)	Média da percentagem por volume		
	Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	Metano (CH <sub>4</sub> )
0-3	5.2	88	5
3-6	3.8	76	21
6-12	0.4	65	29
12-18	1.1	52	40
18-24	0.4	53	47
24-30	0.2	52	48
30-36	1.3	46	51
36-42	0.9	50	47
42-48	0.4	51	48

**Fonte: Tchobanoglous et al (1993)**

**OKAMOTO et al. (2000)**, estudando a degradação anaeróbia individual de sete componentes da FORSU, verificaram que a maior parte do biogás produzido na degradação de proteínas era constituída por CO<sub>2</sub>.

A quantidade de biogás produzida na digestão anaeróbia da fração orgânica “in natura”, oriunda da CEASA da cidade de Ribeirão Preto, tratada em biodigestor anaeróbio (batelada), operado à temperatura ambiente variando em torno de 30<sup>o</sup>C, inoculado como efluente de um digestor tratando estrume bovino, foi de 0,41 m<sup>3</sup>/kg SV adicionados, equivalendo a 0,86 m<sup>3</sup>/kg de resíduo “in natura” (**BENINCASA,1997**).

De acordo com **CHYNOWETH et al. (1996)**, uma produção típica de biogás gerado da FORSU é de 0,4 m<sup>3</sup>/kg SV adicionado, e a sua composição é de 55% de metano e 45% de CO<sub>2</sub> (CNTP).

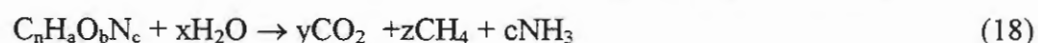


**BALDOCHI** (1997), trabalhando com a digestão anaeróbia da FORSU inoculada com percolado e incubado em temperatura controlada de  $35 \pm 1^{\circ} \text{C}$ , obteve uma produção de biogás de  $0,212 \text{ m}^3/\text{kg SV}$  degradado, em 288 dias de digestão.

Trabalhando com a digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos inoculado com lodo de esgoto (80:20%), **LEITE** (1997) obteve, como resposta, uma produção de metano de  $0,067 \text{ m}^3/\text{kg SV}$  degradado, após 15 meses de operação.

No contexto de balanço de massa, a redução na matéria orgânica pode ser calculada pela redução dos S.V. ou da DQO. Uma produção de metano típica para a fração orgânica de resíduos sólidos urbanos é de  $0,2 \text{ m}^3/\text{kg SV}$ , o que corresponde a uma redução de 50% de SV, determinada a partir de ensaios do Potencial Bioquímico de Metano de vários componentes do resíduo sólido urbano (**CHYNOWETH et al.**, 1996). Ainda, segundo esses pesquisadores, a taxa de produção de metano para resíduos sólidos urbanos é uma medida do processo cinético, frequentemente determinado pela relação: volume de metano por volume do reator por dia (vvd), e encontra-se na faixa de 1 a 5 vvd.

De acordo com **TCHOBANOGLIOUS et al.** (1993), o volume de gases produzido durante a decomposição anaeróbia pode ser estimado usando a equação 18, baseada no conhecimento da composição química do resíduo e assumindo a completa conversão do resíduo orgânico biodegradável a  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ .



Onde,

$$x = [n - (a/4) - (b/2) + 3(c/4)]$$

$$y = [(n/2) - (a/8) + (b/4) + (c/8)]$$

$$z = [(n/2) + (a/8) - (b/4) - 3(c/8)]$$

Ainda, segundo esse autor, nem todo o material orgânico é convertido a  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , existindo uma certa parcela não biodegradável, dependente do conteúdo de lignina. Apesar das limitações, é possível, através da equação 18, obter-se uma estimativa da quantidade máxima de gás que pode ser esperada da fração facilmente degradável.

Conforme relatado por **PALMISANO e BARLAZ** (1996), em biorreatores anaeróbios contendo resíduos sólidos urbanos, somente 50% da matéria orgânica, medida em termos de sólidos totais voláteis, são despolimerizados.

### **3.8 - Experiências com biorreatores aplicados à FORSU**

#### **3.8.1 - Partida**

Estudos realizados por **GANDOLLA** apud **BRUMMELER** (1993), em aterro sanitário, mostraram que o processo de degradação pode ser acelerado por duas vias:

a primeira, denominada pré-tratamento, favorece a decomposição no início da disposição, através da utilização de algumas técnicas como: trituração do lixo para aumento da superfície específica e inoculação ou mistura com lodo de esgoto; a segunda, denominada pós-tratamento, utiliza os microrganismos da parte mais antiga do aterro para tratar a parte mais recente, através da reciclagem do chorume (cru e biologicamente tratado), inoculação de lodo de esgoto, e adição de soluções tampão e de nutrientes.

Várias pesquisas relataram que a partida do processo da digestão anaeróbia de batelada de RSU passa por características típicas de desbalanceamento dos produtos formados: ácidos, hidrogênio e metano. Buscando alcançar uma digestão balanceada, vários procedimentos de partida da digestão têm sido apresentados na literatura. **BRUMMELER** (1993) reuniu os principais métodos de partida, podendo-se destacar:

Adição de inóculo metanogênico - tendo em vista que, no início do processo de degradação, a quantidade de ácidos e hidrogênio é maior em função da taxa de geração das bactérias formadoras de ácido, a adição de uma quantidade suficiente de organismos metanogênicos pode prevenir o desbalanceamento. Normalmente são usados como inóculos, os seguintes materiais: lodo de esgoto digerido, lodo de UASB, estrume digerido e resíduo digerido .

Por outro lado, **BARLAZ** (1998) relatou que o uso do lodo de esgoto como inóculo no processo de degradação dos resíduos sólidos, estimula o acúmulo de ácidos carboxílicos e, conseqüentemente requer o uso de quantidade substancial de tampão. Além disso, segundo o autor, não está claro que a adição de lodo reduz a fase lag do processo de degradação.

Adição de tampão - Geralmente usada quando a taxa de formação de ácidos excede a do seu consumo, e a capacidade de tamponamento natural não é suficiente para manter o pH ao redor de 7,0.

Reciclagem e neutralização- Envolve adição de umidade suficiente no resíduo durante o preenchimento do reator, permitindo drenagem de líquido no sistema de coleta. Esse líquido, neutralizado e recirculado, promove a mudança da fase anaeróbia ácida para a de produção do metano em 1 ou 2 meses (**BARLAZ**, 1998).

Diluição do resíduo - A adição de composto, ao resíduo sólido urbano, diminui a formação de ácidos, resultando em processos mais equilibrados e dispensando a adição do inóculo metanogênico, conforme foi constatado por **STEGMANN** apud **BRUMMELER** (1993).

Pré-tratamento aeróbio - A grande quantidade de ácidos formados na partida da digestão, gerando, muitas vezes, o desbalanceamento do processo, é originada pela degradação de parte dos sólidos voláteis. Um pré-tratamento aeróbio, segundo **JEWEL et al.** (1981), pode reduzir a taxa de produção de ácidos durante o subsequente processo da digestão, pois acredita-se que, nessa etapa, a fração facilmente degradável será processada, permanecendo a fração com baixa taxa de biodegradação para ser processada em uma segunda etapa, por degradação anaeróbia.

Separação espacial das produções de ácidos e de metano, combinada com a reciclagem de chorume - O desbalanceamento da digestão pode ser evitado, separando-se a produção de ácidos e a produção de metano, durante a primeira fase do processo. Isso pode ser feito carregando-se o digestor com camadas separadas de substrato e inóculo metanogênico (**BRUMMELER**, 1993). Esse autor relatou que os ácidos voláteis produzidos nas camadas de substratos são transportados para as de inóculos metanogênicos, pela recirculação do chorume e que, o balanço entre as



formações de ácidos e de metano poderá ser estabelecido após um certo aumento da biomassa metanogênica e a exaustão da parte facilmente degradável do substrato.

Utilizando os métodos de partida descritos anteriormente, **BRUMMELER** (1993) realizou vários testes para o tratamento da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos, sob condições mesofílicas. Os principais resultados obtidos são apresentados a seguir.

Inóculo metanogênico - A adição do inóculo de lodo de esgoto ou lodo de reator UASB atingindo uma concentração de sólidos totais de 35% foi insuficiente. O balanceamento não ocorreu em prazo de 60 dias, pois a capacidade metanogênica do inóculo usado foi 10 vezes menor que as taxas de produção de hidrogênio e ácidos orgânicos.

Tampão - Foram testados os seguintes produtos químicos:

- $\text{Ca(OH)}_2$  - Mostrou menor influência na produção do metano devido ao seu efeito insignificante para a correção do pH.
- $\text{CaCO}_3$  - Não controlou o pH e inibiu a produção do biogás
- $\text{NaHCO}_3$  - Manteve o pH em torno de 7,0, estimulando a produção do metano, no entanto, a alta concentração de  $\text{Na}^+$  (10 g/L) diminuiu a taxa de produção do metano; o período de adaptação das bactérias metanogênicas a essa concentração inibitória do cátion, limitou os benefícios da adição do tampão.

pré-tratamento aeróbio - É um bom método para acelerar a partida. Essa etapa de tratamento pode ser útil na remoção de compostos facilmente degradáveis, deixando a conversão da parte lignocelulósica para a digestão anaeróbia. A grande desvantagem desse método é a perda de aproximadamente 40% na produção do metano e o tempo de compostagem (aeração artificial), cerca de 2 semanas, necessário para reduzir os sólidos voláteis. Segundo **BRUMMELER** (1993), um menor tempo de compostagem, que resulte em um aumento da temperatura da mistura, combinada com outros procedimentos de partida, poderá ser mais apropriado.

Resíduo digerido - A partida ocorre mais rapidamente quando cerca de 40% de sólidos totais são sólidos compostados ou digeridos. A digestão não é acelerada se

a fração orgânica de resíduos sólidos não for diluída, mesmo aplicando a separação parcial espacial do substrato e inóculo metanogênico (lodo granulado), ou reciclagem do chorume, ou ambos. Entretanto, digerindo a fração orgânica na presença de composto à uma taxa de 40/100 massa/massa (baseada na quantidade inicial de sólidos) e aplicando-se a recirculação do chorume, a taxa de degradação de sólidos voláteis aumenta significativamente.

Segundo **BARLAZ** (1998), o resíduo decomposto, quando usado como inóculo, eliminará a fase anaeróbia ácida de decomposição, levando à produção imediata do metano; como a concentração de ácidos carboxílicos permanece baixa na fase anaeróbia ácida, não ocorre o acúmulo de ácidos voláteis. Esse tipo de inóculo pode ser obtido em um aterro em estado ativo de produção de metano, ou desenvolvido no laboratório pela decomposição de resíduo fresco, até alcançar a fase desacelerada de produção de metano.

Antes do uso, o inóculo deve ser testado para verificar a atividade do consórcio metanogênico.

O inóculo obtido em aterro deve ser triturado para obter-se um material homogêneo antes do seu uso. A exposição do resíduo, em estado ativo de produção de metano, ao ar, pelo período de 2 até 4 horas, não altera o tempo requerido para retomar a produção do metano, uma vez recolocado em sistema anaeróbio, **BARLAZ** (1998).

Separação espacial com recirculação- A separação parcial espacial da mistura substrato/composto, e o inóculo, combinada com a recirculação do chorume, resultou em uma curta fase lag de produção do metano, no entanto, foram observadas altas concentrações de ácidos orgânicos e baixos valores de pH, indicando que não se pode acelerar a partida por esse método.

**BRUMMELER** (1993) relatou ainda que a diluição com composto afeta positivamente a partida da digestão anaeróbia de resíduos sólidos e também compensa a baixa quantidade inicial da biomassa metanogênica.

A concentração de sólidos é também um dos fatores que pode influenciar no desempenho do reator tratando FORSU.

Existem controvérsias sobre os limites do percentual de sólidos totais para a digestão anaeróbia ser considerada de alta concentração de sólidos em reatores de batelada. **WONG-CHONG** (1975) indicou o limite inferior de 20 % de ST, denominando-a de “fermentação anaeróbia seca”. Esse mesmo critério foi adotado por **BRUMMELER** (1993).

Por outro lado, **STEGMAN** apud **BRUMMELER** (1993) questionou o valor adotado por **WONG-CHONG** (1975), uma vez que o processo anaeróbio de um aterro sanitário apresenta grandes variações de umidade, podendo ocorrer concentrações de sólidos abaixo de 10 %.

De acordo com **CHYNOWETH et al.**(1996), os projetos de reatores trabalhando com concentração de sólidos maior que 10% são considerados como digestão anaeróbia com altas concentração de sólidos.

**WUJCIK e JEWELL** (1980) reportaram uma queda na taxa de produção do metano em concentração de ST excedendo a 30%.

A concentração de sólidos totais da FORSU utilizada por **BALDOCHI** (1997), no reator inoculado com percolado metanogênico foi de 28%, não sendo observada queda na produção de metano.

De **BAERE et al.** (1985) relataram que a concentração máxima de sólidos totais praticável em digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos é de 40%, porém isto não foi comprovado experimentalmente.

### 3.8.2 - Inoculação

Até o momento, não foi definida uma relação ótima de percentagem de inóculo a ser adicionado à FORSU para acelerar o processo de digestão anaeróbia.

Pesquisa realizada por **STONE** apud **LIMA** (1988), em aterro sanitário utilizando como inóculo lodo de esgoto sanitário mostrou que, em média, pode-se atingir bons resultados com a relação inóculo/lixo variando de 0,48 a 1,45 litros de inóculo por quilograma de lixo (em base úmida). A relação da forma como apresentada é muito frágil e não expressa nenhuma correlação que garanta o equilíbrio do sistema, uma vez que, pode-se empregar grandes quantidades de inóculo contendo



baixos valores de SV ou, inóculos com alta quantidade de microrganismos da fase hidrolítica fermentativa e até mesmo inóculo não adaptado ao resíduo a ser degradado.

**BRUMMELER** (1993) afirmou que, para obter-se um processo balanceado, a quantidade de inóculo a ser adicionada à FORSU dependerá da atividade metanogênica do inóculo e da taxa de produção inicial do substrato (quantidade da fração facilmente degradável).

Em pesquisa sobre a digestão anaeróbia de resíduos verdes, compostos por vegetais, frutas e podas de jardim (V.F.J.), **BRUMMELER** (1993) testou três tipos de inóculos: lodo granulado de um reator UASB, estrume de porco digerido e resíduo verde digerido. No primeiro caso, a maior taxa de inóculo sólido/ sólido total inicial (I) possível de ser utilizada (concentração de sólidos totais acima de 35%) foi de 0,09, o que resultou em um processo de digestão balanceada, porém, o tempo de digestão foi prolongado. No caso do estrume de porco, foi possível utilizar uma taxa de inóculo sólido/ sólidos totais inicial de 0,20, uma vez que esse tipo de inóculo apresentou altas concentrações de sólidos totais. Além disso, esse inóculo apresentou uma população metanogênica mais adaptada a condições extremas do que o lodo granulado, o que resultou em uma rápida partida, sem a presença de H<sub>2</sub> no biogás. O tempo de digestão foi de 43 dias. O melhor resultado foi obtido com o resíduo digerido de V.F.J. como inóculo, visto que a população bacteriana já estava adaptada às condições desse resíduo. Foram testadas duas taxas de inóculo (I = 0,2 e 0,5), sendo obtida com I = 0,5, uma partida equilibrada, com o tempo de retenção de apenas 28 dias.

As atividades metanogênicas máximas (CNTP) dos dois inóculos foram muito similares, entretanto, por razões desconhecidas, o resíduo verde digerido exigiu um fator de inóculo maior que 0,2, para resultar em partida semelhante à obtida com o estrume de porco.

Segundo **BRUMMELER** (1993), o valor de I deve ser alto para prevenir a forte inibição na partida, devida às altas concentrações de ácidos orgânicos (> 10 g/L) e ao baixo valor de pH (< 6,0), porém deve-se levar em consideração o teor de umidade do meio de reação.

**CHYNOWETH et al.**(1996) relataram que em digestores convencionais a relação alimento por inóculo (na base S.V.) é tipicamente maior que 10. Em estudos usando ensaio do Potencial Bioquímico de Metano (BMP), esses autores encontraram, experimentalmente, uma relação crítica de alimento por inóculo igual a 2. Valores inferiores, segundo os autores, podem levar ao desbalançamento devido ao crescimento mais rápido das bactérias formadoras de ácido.

**LEITE** (1997) trabalhou com a digestão anaeróbia da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos, inoculado com lodo industrial (81,7% FORSU e 18,3% lodo), e umidade de 70%, verificando produção de biogás, com 76% de metano, após 20 dias de operação, o que, segundo o autor, demonstrou boas condições de estabilização anaeróbia. Partindo dessas observações, **LEITE** (1997) recomendou que “o percolado produzido pelo processo de bioestabilização, em reatores operando em condição de estado estacionário, apresenta elevado potencial metanogênico, podendo ser utilizado como inóculo, pois além de acelerar as atividades das bactérias metanogênicas, contribui para controlar o teor de umidade do substrato”.

Na pesquisa realizada por **BALDOCHI** (1997) foi utilizado, como inóculo o percolado metanogênico de um aterro sanitário (0,56 L/kg de resíduo, com umidade inicial de 33 % e umidade da mistura de 67%), neutralizado com hidróxido de sódio até pH 7,0. Os resultados obtidos nesse experimento indicaram a aceleração da digestão anaeróbia, isto é, a etapa metanogênica foi atingida mais rapidamente quando comparada com o reator não inoculado, bem como a estabilidade do pH próximo ao valor neutro e maior produção de metano.

A atividade metanogênica e o ensaio BMP são ferramentas importantes para verificar-se a atividade da biomassa do inóculo e seu grau de adaptação ao resíduo a ser degradado. Apesar de ser muito utilizado, o teste para determinação de atividade metanogênica não é padronizado, o que dificulta a comparação de resultados obtidos por diferentes autores.

Vários resultados de atividade metanogênica, realizados por diferentes pesquisadores foram reunidos na Tabela 3.8.2.1. Vale ressaltar que esses resultados foram apresentados em diferentes unidades, e algumas vezes sem informações sobre as condições de pressão e temperatura nas quais foram realizados os ensaios.



Procurou-se, para a elaboração da Tabela 3.8.2.1, unificar as unidades, quando possível, para facilitar a comparação dos resultados.

**Tabela 3.8.2.1 – Atividade metanogênica de vários inóculos**

Autor	Inóculo	Valor		
		S.T	S.T.V.	Atividade Metanogênica
Barlaz (1990)	Lodo esgoto			0,13 LCH <sub>4</sub> /g lixo seco
Gurijala e Sulfito	Lodo esgoto			0,016L CH <sub>4</sub> /g ST.d
ARAÚJO(1995)	Biofilme			0,12 a 0,05L CH <sub>4</sub> /g SSV d
Penna (1994)	Lodo esgoto			0,16 LCH <sub>4</sub> / g SSVd
Brummeler (1993)	Lodo esgoto digerido	4,2%	2,3%	0,04 L CH <sub>4</sub> /g SV d (CNTP e 30°C)
	Lodo UASB	10%		0,06 L CH <sub>4</sub> /g ST.d 30°C 0,09 L CH <sub>4</sub> /g ST d 35°C
	Fração Orgânica Digerida	26,3%	7,9%	0,004 L CH <sub>4</sub> /g ST d 0,015 L CH <sub>4</sub> /g SV d 35°C
	Lodo Anaeróbio de Efluente Fab. Batata	9,6%		0,05 L CH <sub>4</sub> /g ST d (CNTP-30°C)
	Lodo esgoto digestor batelada	27,4%		0,014 L CH <sub>4</sub> /g ST d (CNTP-35°C)
	Lodo Anaeróbio Efluente Fab. Batata	11,5%		0,035 L CH <sub>4</sub> /g ST d (CNTP-30°C)
	Estrume de Porco Digerido	24,5%		0,0142L CH <sub>4</sub> /g ST d (CNTP-30°C)
	Resíduo Verde Digerido	41,3%		0,01 Kg CH <sub>4</sub> DQO/Kg ST d 0,0085L CH <sub>4</sub> /g ST d (CNTP-30°C)
Torres (1997)	Lodo UASB-matadouro			0,28L CH <sub>4</sub> /g SSV d
Povinelli (1999)	Lodo ETE (Chicanas)			0,05 – 0,52 L CH <sub>4</sub> /g SSV d

Teste de Biodegradabilidade- Produção de CH<sub>4</sub> em aterro dos E.U A. segundo Barlaz (1990) 0,0034 – 0,068 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/ kg ST

Conforme relatado por VILLAS-BOAS (1990), a determinação da biodegradabilidade da matéria orgânica complexa demonstra a potencialidade da atividade microbiana, em todas as suas fases, de produzir metano. Ainda, segundo a autora, certos materiais podem permanecer sem sofrer degradação por longos períodos de tempo, devido à inexistência de um conjunto de enzimas capazes de decompô-los em determinado ambiente (bioreatores, aterros sanitários), sendo importante determinar a susceptibilidade da degradação biológica anaeróbia desses compostos.

A medida da biodegradabilidade anaeróbia real é difícil de ser determinada, uma vez que, quando um composto é consumido pelos microrganismos, parte é



convertida em produtos finais, como metano e  $\text{CO}_2$ , enquanto outra parte é transformada em células, o que não é possível medir diretamente (STUCKEY apud VILLAS-BOAS,1990). Entretanto, a produção de metano e os parâmetros como DQO e STV podem ser utilizados como indicadores de biodegradação.

O teste de biodegradabilidade realizado VILLAS-BOAS (1990) foi adaptado da metodologia descrita por DUBOURGUIER (1988). As amostras de resíduos sólidos foram misturadas com uma população metanogênica ativa (lodo anaeróbio) e incubadas em frasco de soro fechado, sob atmosfera de nitrogênio, a  $35^\circ\text{C}$ . Os gases produzidos foram medidos diretamente, e a concentração de metano determinada por cromatografia gasosa. Os valores de biodegradabilidade foram expressos em volume de metano formado por grama de matéria orgânica. Nesse teste, VILLAS-BOAS (1990) utilizou 100g de lodo de esgoto em digestão e 10g de resíduo sólido proveniente de um aterro sanitário, com 1 ano de idade, e 57% de SV. O potencial metanogênico calculado para essa condição foi de 97,8 L  $\text{CH}_4$ / kg STV degradado.

Estudo sobre biodegradabilidade da fração orgânica de resíduos sólidos brutos, inoculados com percolado proveniente de um aterro sanitário na fase metanogênica, realizada por BALDOCHI (1997), utilizando a metodologia descrita por VILLAS-BOAS (1990), foi de 212 L  $\text{CH}_4$ /kg STV degradado. Segundo a autora, o menor valor obtido por VILLAS-BOAS deve-se, provavelmente, ao grau de biodegradação das amostras coletadas no aterro sanitário, uma vez que os mesmos já se encontravam na fase metanogênica. Todavia, conforme relatado por VILLAS-BOAS (1990), o lodo utilizado no teste apresentava uma população metanogênica ativa e, portanto, o motivo que resultou valores inferiores no teste de biodegradabilidade pode ter sido também devido a adaptação dos microrganismos presentes no lodo, aos resíduos sólidos.

### 3.8.3 - Recirculação

A recirculação do chorume tem sido apontada como uma excelente técnica para acelerar o processo de degradação.

A recirculação do percolado, segundo **STONE** apud **LIMA** (1988), favoreceu os mecanismos de decomposição, principalmente a atividade microbiana, pela neutralização da acidez do meio.

Várias pesquisas foram realizadas, utilizando diversas maneiras de recirculação do percolado. Alguns desses trabalhos são descritos resumidamente:

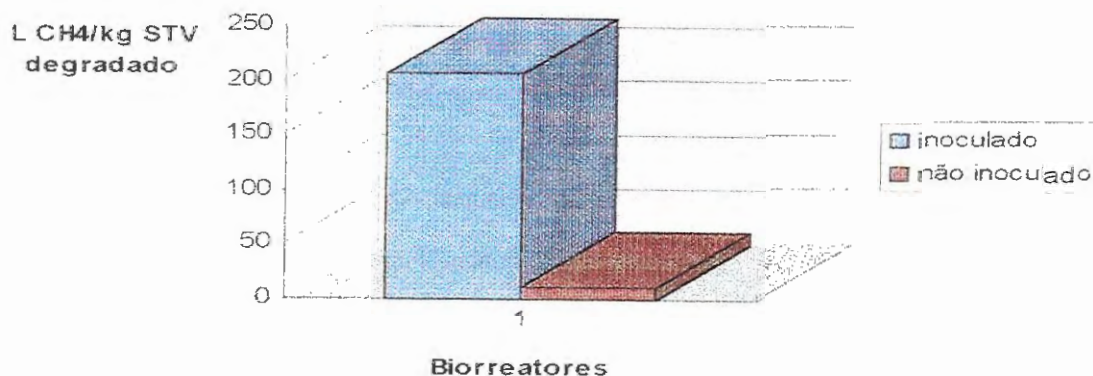
**POHLAND et al.** (1994) realizaram a recirculação do percolado “in natura” em aterro sanitário e afirmaram que esse procedimento permitiu o contato mais eficiente e uniforme entre os microrganismos e os substratos orgânicos durante as fases ácida e metanogênica.

**BARLAZ et al.** (1987) verificaram um comprometimento da metanogênese pela recirculação do percolado “in natura”, em digestor contendo fração orgânica triturada, e seu favorecimento pela utilização de percolado tamponado com  $\text{NaHCO}_3$ .

**LIMA** (1988) testou várias opções de recirculação obtendo melhores resultados com a recirculação do percolado tratado anaerobiamente. A recirculação do percolado “in natura” causou a inibição do processo, principalmente da metanogênese, devido à alta quantidade de ácidos voláteis produzidos.

**BARLAZ et al.** (1989b) propuseram a recirculação com percolado neutralizado ou a adição de inóculo de bactérias metanogênicas, com o objetivo de evitar a acidificação inicial e a queda do pH.

**BALDOCHI** (1997) relatou que a inoculação e a recirculação, com percolado metanogênico tamponado, podem ter sido os fatores responsáveis pelo favorecimento da digestão anaeróbia no experimento realizado com a FORSU. Através da Figura 3.8.3.1, a autora ilustrou a importância da inoculação e recirculação com percolado metanogênico.



Fonte: Baldochi (1997)

**Figura 3.8.1 - Potencial metanogênico obtido no teste de biodegradabilidade para as condições inoculado e não inoculado.**

**VEEKEN et al (2000)** observaram que a taxa de recirculação de percolado “in natura” e o grau de mistura de resíduo e inóculo são parâmetros importantes na operação dos reatores anaeróbios mesofílicos, tratando a FORSU. Aumentando-se a taxa de recirculação e o grau de mistura, resultou em maior transporte de massa de ácidos voláteis das regiões dos resíduos para as do inóculo. Segundo esses autores, a taxa de recirculação deve ser aumentada gradualmente, com o progresso da digestão, para prevenir acidificação irreversível do inóculo e a inibição da hidrólise dos resíduos.

O efeito da recirculação do percolado foi investigado por **BRUMMELER (1993)**, utilizando dois reatores de 5 m<sup>3</sup>, tratando a FORSU inoculada com estrume de porco, com um fator de inóculo de 0,35. O reator submetido à recirculação (0,3 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.dia) apresentou um tempo de digestão de 42 dias, correspondendo ao tempo de retenção de sólidos de 63 dias. A concentração de ácidos orgânicos, após 42 dias, foi reduzida de 28 g DQO/L para 1 g DQO/L e 50% do potencial de produção do metano foi obtido. O reator sem recirculação mostrou digestão incompleta, após 180 dias, quando foi iniciada a recirculação, completando então a digestão em 20 dias adicionais.

**BRUMMELER (1993)** citou que em reatores não misturados, o método de recirculação do percolado é essencial para uma partida rápida. Esse procedimento pode minimizar a limitação da taxa de degradação causada pela distribuição



heterogênea da biomassa metanogênica em digestores com altas concentrações de sólidos totais.

Conforme pode ser observado pela revisão da literatura, existe uma carência muito grande de trabalhos relacionados à digestão anaeróbia de resíduos sólidos, principalmente, quanto à microbiologia e bioquímica do processo. Na maioria dos trabalhos são omitidos detalhes metodológicos e de processo, importantes para a realização de novas investigações, provavelmente por razões comerciais. Os resultados das pesquisas são, na maioria das vezes, apresentados de formas diferentes, muitas vezes com falta de clareza nas informações, que dificultam a análise e comparação dos resultados.

Vários sistemas têm sido usados para estudar a decomposição dos resíduos sólidos, porém, cada sistema foi otimizado para atender um objetivo específico. São usados reatores com capacidades variadas, diferentes formas de amostragem e manipulação de um grande número de variáveis.

Grande parte dos resultados podem estar sendo usados incorretamente, uma vez que foram gerados em trabalhos com águas residuárias.

No Brasil, são raros os trabalhos relacionados com a digestão anaeróbia dos resíduos sólidos, apesar de já existirem digestores com tecnologia importada tratando os resíduos aqui produzidos e que, freqüentemente, têm operado com certas limitações devido às diferenças de composição e à falta de conhecimento e de domínio da tecnologia importada.

Faz-se necessário, portanto, a realização de estudos básicos sobre a digestão anaeróbia dos resíduos sólidos, que forneçam dados e ferramentas úteis para a aplicação da tecnologia da digestão anaeróbia da FORSU, de acordo com a realidade brasileira.

#### 4 - MATERIAL e MÉTODOS

A caracterização dos resíduos sólidos urbanos, assim como a formulação da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos domiciliares padrão (FORSUDp) foi baseada no trabalho realizado por **CASTILHOS JÚNIOR e NAVARRO** (1989).

Utilizando-se reatores de pequeno porte (1000 mL) foram avaliadas as eficiências de inóculos de várias procedências na partida do processo de biodegradação da FORSUDp, comparando-se suas atividades microbianas e capacidades naturais de adaptação ao resíduo, empregando-se o teste de biodegradabilidade descrito por **VILLA-BOAS** (1990). O tamponamento dos sistemas com bicarbonato de sódio também foi avaliado. Em biorreatores de pequeno porte (1000ml), foram testadas várias concentrações de inóculo visando maior rapidez da partida e equilíbrio na degradação da FORSUDp. Avaliou-se o desempenho do biorreator de maior porte (50 litros) tratando a FORSUDp, utilizando-se as melhores condições operacionais obtidas nas etapas anteriores. Determinou-se nas três últimas etapas o grau de biodegradabilidade dos resíduos sólidos.

A seguir estão apresentadas a descrição das unidades operacionais, a formulação e elaboração da FORSUDp, os procedimentos de preenchimento e de operação dos biorreatores e os métodos analíticos empregados.

## **4.1 - Unidades experimentais**

### **4.1.1 - Primeira etapa**

Na primeira etapa foram utilizados biorreatores de 600ml em frasco Duran para o teste de atividade metanogênica.

### **4.1.2 - Segunda e terceira etapas**

Na segunda e terceira etapas da pesquisa foram utilizados biorreatores constituídos por frascos de Duran de 1000 mL, fechados com tampa de borracha de butila e lacre de alumínio ou plástico rosqueável. O volume útil do reator foi de 700 mL, com 30% de “headspace”.

### **4.1.3 - Quarta etapa**

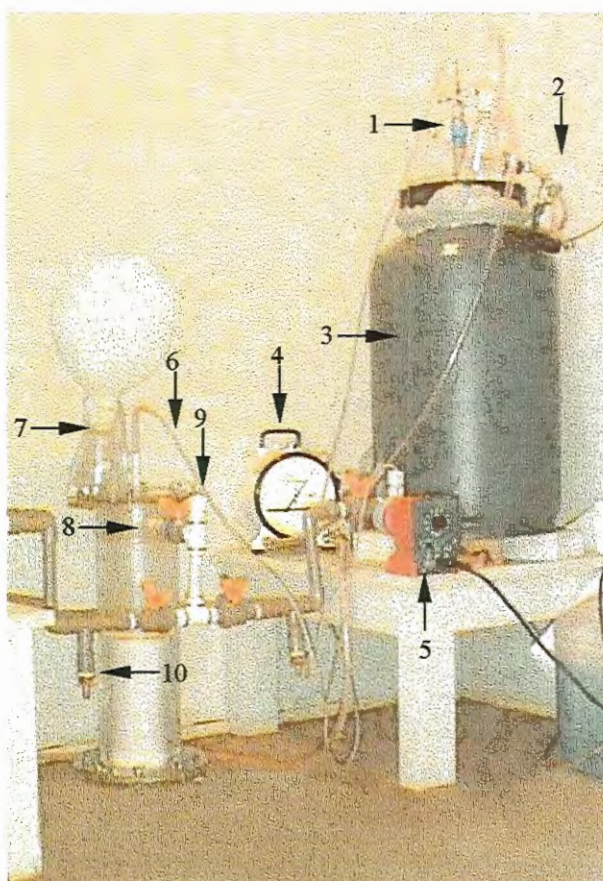
As unidades experimentais utilizadas na última etapa foram adaptadas para a amostragem do percolado e produção de biogás, visando a análise da evolução das características físicas, químicas e biológicas do processo de degradação. A Figura 4.1.1 apresenta uma foto das unidades experimentais, que constituíram-se por dois biorreatores com capacidade de 50 litros em plástico rígido, com forma cilíndrica e tampa rosqueável, medindo 68 cm de altura e 42 cm de diâmetro. Os biorreatores foram providos dos seguintes dispositivos:

- a) sistema de coleta do percolado – na parte inferior interna do recipiente foi construído um meio filtrante, com aproximadamente 10 cm de altura, constituído de pedregulho, com granulometria inferior a 1cm, servindo de suporte para o meio de reação e evitando o bloqueio no ponto de saída do percolado. Na parte externa, a 5 cm da parte inferior do recipiente, foi instalado um registro de 1,87 cm, adaptado a uma tubulação de PVC do mesmo diâmetro, interligando o biorreator à caixa de coleta do percolado.
- b) ponto de coleta de biogás – constituído de um registro adaptado a um Tê localizado na tubulação de entrada do líquido na tampa do recipiente, e um Tê de 1,87 cm de diâmetro fazendo a derivação com mangueira plástica rígida de gás para a tomada de amostra do biogás produzido e outra saída para a medida da



produção do biogás através do medidor marca Alexander Wright, 0,25 L de resolução, pressão máxima de 0,65 mbar.

- c) entrada de líquidos – formada por uma tubulação em PVC de 1,87 cm de diâmetro, com 15 cm de comprimento, adaptado a um tê com mesmo diâmetro para derivação do sistema de coleta de gás. Na extremidade superior, foi adaptado um espigão com redução de diâmetro de 1,87 cm para 0,31 cm, conectado a uma mangueira de silicone, vedada com auxílio de duas pinças.
- d) controle térmico- realizado através de cabine de madeira com 2,50m x 1,40m x 1,90 m, revestida por placas de isopor. A temperatura interna foi mantida em  $35 \pm 1^{\circ}\text{C}$ , com o auxílio de um sistema composto por aquecedor, ventilador e termostato.
- e) sistema de recirculação do percolado - constituído de uma tubulação em PVC com 1,87 cm de diâmetro, com derivação para coleta de amostra do percolado, uma caixa de acrílico para recebimento do percolado, medindo 48 cm de altura e 15 cm de diâmetro, uma mangueira de silicone interligando a caixa de percolado ao reator, e uma bomba dosadora ProMinent tipo CONb 0803, com vazão máxima de 3,4 L/h.



Legenda:

1. Entrada do Percolado;
2. Coleta de gás;
3. Reator;
4. Medidor de volume de gás;
5. Bomba dosadora;
6. Linha de Recirculação;
7. Controlador de Pressão;
8. Caixa de recepção do Percolado
9. Medidor de Redox;
10. Ponto de Amostragem.

**Figura 4.1.1 - Biorreator utilizado na 4ª etapa**

## 4.2 - Meio de reação

O meio de reação utilizado nas etapas 2, 3 e 4, foi constituído pela mistura da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos doméstico padrão (FORSUDp) e inóculo.

### 4.2.1 - Fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos domésticos padrão (FORSUDp)

A diversidade de origem dos resíduos sólidos faz com os mesmos apresentem composição com variabilidade significativa, tanto quantitativa como qualitativa.

Estas variações são geralmente função da situação geográfica, dos hábitos da população, do clima, das mudanças tecnológicas, entre outras.

**CASTILHOS JÚNIOR**(1988) ressaltou que a variedade e a complexidade dos resíduos sólidos é uma questão delicada do ponto de vista experimental, devido à dificuldade em se reproduzir os experimentos quando se utiliza, como substrato, pequenas quantidades de resíduos. Além disso, a sua aplicação fica limitada para estudos em diferentes locais e momentos. Essas características impedem, evidentemente, o trabalho com amostras coletadas estatisticamente em locais de disposição dos resíduos sólidos.

Para reduzir os problemas de reprodutibilidade entre experimentos, característicos dos resíduos sólidos, a fração orgânica dos resíduos sólidos utilizada nesta pesquisa foi elaborada em laboratório, baseada no trabalho realizado por **CASTILHOS JÚNIOR e NAVARRO** (1989), e aqui denominado de Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Domésticos Padrão (FORSUDp). A seguir, são apresentados os passos utilizados na identificação dos elementos constituintes da FORSUDp.

***a) Caracterização geral dos resíduos sólidos urbanos doméstico da cidade de São Carlos-SP***

Para a elaboração da FORSUDp foi realizado um estudo prévio de caracterização do Resíduo Sólido Urbano Domiciliar (RSUD) produzido na cidade de São Carlos-SP.

O plano de amostragem para realização dessa caracterização teve, como critério, a divisão sócio-econômica da população de São Carlos, segundo dados do IBGE (1991), cuja população era de 175.600 habitantes, incluindo a população não servida pelo sistema de coleta. Com base nesses dados, obteve-se, para um universo de amostragem de 30 residências, a proporção de 22:7:1, respectivamente, para as classes baixa, média e alta.

A seleção das residências foi realizada em função da faixa de rendimento familiar, número de habitantes, frequência diária de refeições, frequência da coleta regular de resíduos sólidos, e estimativa da geração diária de resíduos. Essas informações foram obtidas através de um questionário preenchido por uma parcela da população da cidade de São Carlos-SP.



Estudos prévios sobre caracterização de resíduos sólidos urbanos (RSU) realizada por GOMES (1989) na cidade de São Carlos, mostraram que os RSU nessa cidade não apresentaram variações significativas em termos qualitativos e quantitativos no período de verão e inverno. Assim sendo, e tendo em vista o objetivo deste trabalho, limitou-se a realização da caracterização a um único período (Agosto/97).

Conforme visto nas Tabela 3.6.1.1 e 3.6.1.2, da grande parcela de Resíduos Sólidos produzidos no Brasil, cerca de 60 a 70% é constituída pela fração facilmente e/ou moderadamente degradável, sendo o restante (30 a 40%) constituído pela fração não degradável e/ou de difícil degradação. Partindo do pressuposto da existência de uma coleta seletiva domiciliar, uma grande parte da fração não biodegradável ou de difícil degradação é levada para reciclagem. Por esse motivo e considerando-se a sua pouca importância no processo de degradação biológica, essa fração foi desprezada na realização desta pesquisa. Dessa forma, a composição do resíduo padrão utilizada neste trabalho constituiu-se apenas pelas frações referentes à matéria orgânica putrescível e à de degradação moderada encontradas durante a caracterização dos resíduos sólidos urbanos domésticos da cidade de São Carlos-SP.

***b) Identificação dos constituintes presentes nos resíduos sólidos urbanos domésticos da cidade de São Carlos-SP***

A fração correspondente aos materiais de difícil degradação foi separada e pesada; em seguida a fração orgânica putrescível foi pesada e classificada como: vegetal ou animal, crua ou cozida, e diversos como café, pão, macarrão, osso e outros. Utilizou-se nessa etapa, duas mesas de madeira medindo 1,80m x 0,60m e uma balança Filizola, modelo L, com capacidade para 15 kg.

***c) Identificação dos componentes da fração orgânica presente nos resíduos sólidos urbanos doméstico da cidade de São Carlos***

Cada componente presente nas diferentes categorias do constituinte orgânico putrescível foi separado e pesado. O item “outros”, citado anteriormente, refere-se aos componentes cuja separação foi impossível, como por exemplo, o arroz misturado ao feijão. Apesar disso, foi possível fazer-se uma estimativa de cada componente deste item.

#### ***d) Seleção do material para a formulação da FORSUDp***

Devido à dificuldade em manipular-se um grande número de componentes dos resíduos sólidos urbanos domiciliares, foram selecionados os mais representativos para se elaborar a FORSUDp. As percentagens dos componentes selecionados foram calculadas a partir dos valores de massa obtidos no item C. Além disso, para efeito da padronização do resíduo, o item referente ao componente “folhas” foi considerado corresponder à 50% do valor médio da produção obtida na caracterização dos resíduos da cidade de São Carlos-SP, uma vez que o período de amostragem foi considerado atípico.

#### ***e) Análises realizadas com a FORSUDp***

A FORSUDp, foi caracterizada através de determinação de sólidos totais, sólidos totais voláteis, umidade e análise química elementar, ou seja, proteínas, nitrogênio orgânico, lipídios, carboidratos e os macro nutrientes. No início da fase experimental (04/08/98) foram determinados os percentuais de H, C, O, S, N, através do Analisador Elementar EA 1110 CHNS-0 CE Inst. do Instituto de Química de São Carlos/USP.

### **4.2.2 - Inóculo**

#### ***4.2.2.1 - Segunda etapa (escolha do inóculo)***

Foram testados 3 diferentes tipos de inóculos: Percolado (P) coletado em biorreator de 236 litros, tratando a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos

(FORSU), inoculado com percolado de um aterro sanitário com 8 anos de idade tamponado com bicarbonato de sódio, e mantido a  $35 \pm 1^{\circ} \text{C}$  por 2 anos; Lodo granulado (LC) coletado em um reator anaeróbio compartimentado (2ª câmara) tratando esgoto sanitário; Lodo granulado (LN) coletado em um reator anaeróbio de fluxo ascendente tratando águas residuárias industriais de uma fábrica de papel.

#### **4.2.2.2 - Terceira e quarta etapas**

Foi utilizado como inóculo, percolado P descrito no item 4.2.2.1.

Amostras dos inóculos foram coletadas no início das três últimas etapas e caracterizadas através de análise de sólidos totais, sólidos totais voláteis, DQO, pH, alcalinidade total, alcalinidade a bicarbonato.

#### **4.2.2.3 - Reativação do percolado utilizado como inóculo**

Para avaliar as condições da biomassa do percolado utilizado como inóculo, retirado do biorreator de 236 litros tratando a FORSU, foram realizadas análises físico-químicas, observações microscópicas e ensaios de atividade metanogênica. Devido ao longo tempo (aproximadamente 2 anos) em que este biorreator ficou sem alimentação, como também, devido as precárias condições dos organismos metanogênicos, optou-se por realizar a realimentação do biorreator com carboidratos (glicose), ácidos orgânicos (acético, propiônico e butírico) e extrato de levedura, visando preservar o máximo possível a diversidade da biomassa e mantê-las ativas até o momento da inoculação.

##### Procedimento de alimentação do biorreator

Com a finalidade de avaliar a quantidade de percolado existente no biorreator, como também reativar a biomassa, procedeu-se a retirada, por gravidade, de 67 litros de percolado, do biorreator de 236 litros. A 60 litros desse percolado, adicionaram-se as fontes de carbono e o extrato de levedura em quantidades adequadas para se obter as concentrações indicadas pela Tabela 4.2.2.3.1.



**Tabela 4.2.2.3.1 – Concentração das fontes de carbono e vitaminas utilizadas para a alimentação do biorreator**

Fontes de carbono	Concentração (mmoles/L)	Concentração (%)
Glicose	20	
Acetato	40	
Propionato	20	
Butirato	20	
Extrato de levedura		0,02

Fonte: Vazoller, 1998<sup>2</sup>

O percolado enriquecido foi devolvido ao biorreator. O controle do consumo das fontes de carbono foi realizado através de análise de Demanda Química de Oxigênio do percolado, de acordo com Standard Methods for Examination of Water and Wasterwater (APHA 1992) e pela composição gasosa do “head space”. Foram realizadas 5 alimentações no periodo de 18/03/98 à 29/03/99.

#### **4.2.2.4 - Ensaio da atividade metanogênica do percolado do biorreator de 236 litros tratando FORSU**

O ensaio da atividade metanogênica foi realizado para avaliar a atividade do material contido no biorreator de 236 litros, utilizando-se a metodologia descrita por PENNA (1994), com adaptações, conforme descrito no item 4.4.3.1.

O biorreator de 236 L foi aberto após 47 dias da sua primeira alimentação, quando os teores de metano e de dióxido de carbono atingiram, respectivamente, os valores de 61% e 39%. Foram coletadas amostras de material líquido (percolado) e da fase semi-sólida (material digerido).

Com a finalidade de avaliar-se a melhor forma de utilização desse inóculo, o material coletado foi preparado de três maneiras diferentes: bruto, extrato e misto, para ser usado no ensaio da atividade metanogênica.

O bruto foi usado sem nenhum tipo de tratamento, ou seja, o percolado contendo material semi-sólido. O extrato foi preparado macerando-se e filtrando-se, em tela fina, o material semi-sólido coletado. O misto foi preparado misturando-se o percolado coletado na parte superior do reator à parte líquida do percolado retirado da parte inferior.

<sup>2</sup> VAZOLLER, R.F. (1998)- comunicação pessoal

### 4.2.3 - Preparação do meio de reação

O meio de reação foi composto pela mistura da FORSUDp e inóculo.

A FORSUDp foi fracionada em triturador tipo Trapp, com facas, empregando peneira de 2,5 cm . Os componentes arroz, feijão, queijo, tomate, carne e café foram pesados separadamente dos demais, pois desintegram-se devido ao tipo do triturador empregado. Os resíduos de varrição (folhas verdes e secas) foram coletadas nas ruas e diretamente de árvores, mantendo-se um padrão de tipo de folhagem.

A FORSUDp foi preparada em quantidade excedente a necessária, pois durante o processo de trituração ocorre perda da ordem de 15% .

Os componentes triturados foram misturados em bandejas de plástico, quadradas, de 0,80 cm de lado e estocado por 3 dias. A estocagem foi adotada a fim de simular um tempo médio de armazenagem dos resíduos, até a sua coleta e processamento.

Nas etapas 2 e 3 foram utilizados baldes de plástico, com volumes de 5 litros para estocar o material triturado. Na etapa 4, o material triturado foi misturado em um recipiente de concreto, medindo 2,0m x 1,5m e, posteriormente, transferidos para cinco bandejas de plástico, quadradas, de 0,80 cm de lado e estocados por 3 dias.

Após o período de estocagem, foram retiradas amostras da FORSUDp para análises de sólidos totais, sólidos totais voláteis, umidade, análise química elementar (lipídios, carboidratos e macro nutrientes).

#### 4.2.3.1 - *Quantidade de inóculo adicionado*

##### 4.2.3.1.1 - Segunda etapa

A proporção adotada para a mistura inóculo e FORSUDp foi a indicada por **BRUMMELER** (1993), denominado de fator de inóculo de 0,2 kg de sólidos totais do inóculo para cada kg de sólidos totais da mistura de inóculo e FORSUDp.

O percolato utilizado na segunda etapa foi retirado do biorreator de 236 L, após 76 dias da 1ª alimentação com fontes de carbono (item 5.1.3.1), quando o percentual normalizado de metano era de 85%.

#### 4.2.3.1.2 - Terceira etapa

A quantidade de inóculo utilizada nessa fase, foi calculada em função dos sólidos totais do meio de reação, para atingir a faixa de 13 a 26% de sólidos totais, que compreende os valores utilizados em pesquisas de digestão anaeróbia de resíduos sólidos com alta concentração de sólidos (STEGMAN,1982; BRUMMELER,1993; CHYNOWETH,1996; BALDOCHI,1997).

As quantidades de inóculo adicionadas em cada reator, para atingir os diferentes valores de ST do substrato, foram calculadas utilizando-se a seguinte equação:

$$\% \text{ ST do Meio de reação} = \frac{(\text{Massa do Resíduo} \times \text{ST resíduo}) + (\text{Massa do Inóculo} \times \text{ST inóculo})}{(\text{Massa do Resíduo} + \text{Massa do Inóculo})} \quad (18)$$

O percolato utilizado nessa etapa foi retirado do biorreator de 236 L, após 150 dias da sua primeira alimentação com fontes de carbono (item 5.1.3.1) quando o percentual normalizado de metano era de 82%.

#### Quarta etapa

A quantidade de inóculo adicionada em cada reator, nessa etapa, foi calculada em função dos sólidos totais do meio de reação, utilizando-se a equação 18, e fixada em 13%, conforme os resultados da etapa anterior.

O percolato utilizado nessa etapa foi retirado do biorreator de 236 L, após 48 dias da 5ª alimentação com fontes de carbono (item 4.2.2.4) e o percentual normalizado de metano era de 63%.



### 4.3 - Preparo e operação dos biorreatores

#### Segunda e terceira etapas – biorreatores de menor porte (1000 mL)

As massas dos biorreatores vazios, cheios com água, e com a alíquota do meio de reação foram usadas para a determinação do volume do “headspace” médio. Na estimativa do volume do “headspace” considerou-se que a densidade da água era igual à densidade da fração orgânica com umidade de saturação.

O meio de reação foi preparado misturando-se a FORSUDp com o inóculo, diretamente nos frascos. Amostras do meio de reação correspondentes a cada tipo e percentual de inóculo foram também preparadas e utilizadas para determinação do Fator de Inóculo (sólidos totais do inóculo/sólidos totais do meio de reação), sólidos totais, sólidos totais voláteis, umidade, e análise química elementar (proteínas, nitrogênio, lipídios, celulose, lignina e os macro nutrientes).

#### 4.3.1 - Segunda etapa

Foram utilizados 18 biorreatores operados em regime de batelada. Seis biorreatores foram preparados, em duplicata, com o meio de reação constituído da mistura de 200 g da FORSUDp e quantidades distintas de cada tipo de inóculo, de modo a resultar em um fator de inóculo de 0,2 (sólidos totais do inóculo / sólidos totais da mistura de inóculo e FORSUDp). Em seguida, procedeu-se a agitação manual dos frascos.

Usando o mesmo procedimento anterior, para cada tipo de inóculo, foram preparados biorreatores, em duplicata, aos quais adicionou-se bicarbonato de sódio como tampão, na relação de 0,06 kg de  $\text{NaHCO}_3$ / kg de ST da mistura inóculo e FORSUDp, conforme indicado por **BRUMMELER** (1993) e **BALDOCHI** (1997). O tampão (T) foi adicionado antes do inóculo, segundo recomendação de **BRUMMELER** (1993), para evitar o aumento de pH para valores acima de 9,0.

Biorreatores para controle (B) foram preparados com a mesma alíquota de inóculo e inóculo mais tampão e completados com 200 mL de água destilada, para manter o volume igual aos biorreatores com resíduo.

Na Tabela 4.3.1.1 são apresentados, de forma resumida, os valores calculados da FORSUDp, do inóculo e do tampão utilizados no preenchimento dos biorreatores.

**Tabela 4.3.1.1– Dados de preparações dos biorreatores da segunda etapa (F.I.=0,2)**

Reator	FORSUDp (g)	Inóculo (mL)	Tampão (gNaHCO <sub>3</sub> )
RP (FORSUDp+Percolado) ST=13%	200	516	-
RTP (FORSUDp+Tampão+Percolado) ST=13%	200	516	5,7
BTP (Branco:Tampão+ Percolado)	-	516	5,7
RLC (FORSUDp+Lodo esgoto) ST=20%	200	279	-
RTL (FORSUDp+Tampão+lodo esgoto) ST=20%	200	279	5,7
BTLC(Branco:Tampão+ Lodo esgoto)	-	279	5,7
RLN (FORSUDp+ Lodo fabr.papel) ST=10%	200	731	-
RTLN(FORSUDp+Tampão+Lodo papel) ST=10%	200	731	5,7
BTLN(Branco:Tampão+ Lodo fabr. papel)	-	731	5,7

Os biorreatores, após terem a atmosfera substituída por Nitrogênio, foram fechados e incubados a  $35 \pm 1^{\circ}$  C.

Realizou-se a agitação manual dos frascos semanalmente.

A pressão interna dos biorreatores foi monitorada para o cálculo da produção de biogás e do gás CH<sub>4</sub>. Para evitar riscos de rachaduras e explosão dos biorreatores, a sobre pressão, devida à produção de biogás, foi controlada através da purga, utilizando-se uma agulha de injeção, até que as pressões internas dos frascos se igualassem à pressão atmosférica. A retirada de amostras para análise da composição do biogás foi realizada após a medida da pressão dos frascos e a sua respectiva purga.

Segundo BALDOCHI (1997), a purga de gases deverá ocorrer com maior frequência, no início dos ensaios, para evitar rachaduras ou quebra dos frascos provocadas pela elevada pressão dos gases produzidos.

O ensaio foi encerrado quando o biorreator com a maior produção de metano apresentou redução na produção de biogás.

Amostras do meio de reação degradado e do percolado foram usadas para análises de ST, STV, pH, ácidos orgânicos por cromatografia gasosa, análise química elementar do resíduo, ou seja, proteínas, nitrogênio orgânico, lipídios, carboidratos e os macro nutrientes e também para as observações microscópicas.

#### 4.3.2 - Terceira etapa

Foram utilizados 20 biorreatores, operados em regime de batelada. Dez biorreatores foram preparados, em duplicata, com o meio de reação constituído da mistura de 200 g da FORSUDp e quantidades decrescentes do inóculo, de modo a resultar em sólidos totais de 13, 17, 20, 23 e 26% do meio de reação. Em seguida, procedeu-se a agitação manual dos frascos.

Usando-se o mesmo procedimento anterior, para cada percentual de inóculo, foi preparado um biorreator, ao qual adicionou-se 0,06 kg de  $\text{NaHCO}_3$ / kg de ST da mistura inóculo e FORSUDp, conforme indicado por **BRUMMELER** (1993) e **BALDOCHI** (1997). O tampão (T) foi adicionado antes do inóculo, segundo recomendação de **BRUMMELER** (1993), para evitar o aumento de pH para valores acima de 9,0.

Biorreatores controle (B) foram preparados com as mesmas quantidades de inóculo e de inóculo mais tampão .

A Tabela 4.3.2.1 indica as quantidades de inóculo e da FORSUDp utilizadas na preparação de cada biorreator.

O fator de Inóculo (FI) foi calculado de acordo com a equação 19 :

$$FI = \frac{STI}{STI + STR} \quad (19)$$

onde;

STI – Sólidos Totais do Inóculo (g)

STR – Sólidos Totais do Resíduo (g)

Troca de atmosferas, incubação, medida de pressão, purga, coleta de amostras, interrupção do processo e análises, seguiram procedimentos idênticos aos relatados no item 4.3.1.



**Tabela 4.3.2.2 – Dados de preparação dos biorreatores da terceira etapa**

Reator	FORSUDp (g)	Inóculo (mL)	Tampão (gNaHCO <sub>3</sub> )	F.I.
R1a(13%ST)	200	540	-	0,23
R1b	200	540	-	0,23
R1T	200	540	5,7	0,23
R2a(17%ST)	200	310	-	0,15
R2b	200	310	-	0,15
R2T	200	310	5,2	0,15
R3a(20%ST)	200	200	-	0,10
R3b	200	200	-	0,10
R3T	200	200	4,8	0,10
R4a(23%ST)	200	150	-	0,07
R4b	200	150	-	0,07
R4T	200	140	4,8	0,07
R5a(26%ST)	200	100	-	0,05
R5b	200	100	-	0,05
R5T	200	95	4,7	0,05

#### 4.3.3 - Quarta etapa

Nessa etapa foram utilizados dois biorreatores de 50 litros, preparados com a mistura da FORSUDp e inóculo P, retirado do reator de 236 L, 150 dias após a 1ª alimentação.

A quantidade adicionada de inóculo em cada biorreator foi calculada em relação aos sólidos totais do meio de reação; fixada em 13%, essa relação resultou em 7,7 kg da FORSUDp e 25 litros de percolado .

Os biorreatores foram preparados de maneiras distintas: para o biorreator denominado A, a mistura da FORSUDp e inóculo foi feita em bandejas de plástico quadrada de 0,80 cm de lado. No biorreator B, foi feita a mistura em camadas de aproximadamente 10 cm da FORSUDp intercaladas com volumes de inóculo suficientes para cobrir cada camada. Após a substituição da atmosfera por Nitrogênio, os biorreatores foram fechados e incubados ( $35 \pm 1^{\circ}$  C).

A medida da produção de biogás foi realizada diariamente. As análises de pH, DQO, alcalinidade, potencial de oxi-redução e ácidos foram realizadas semanalmente; a composição gasosa foi realizada duas vezes por semana, no início do ensaio, e uma

vez por semana após ter atingido a fase metanogênica estável. As análises de nitrogênio e fósforo foram realizadas mensalmente.

O ensaio foi encerrado quando os biorreatores atingiram a fase metanogênica estável e a DQO do percolado apresentou níveis semelhantes ao do inóculo.

As alíquotas do percolado retiradas para a realização das análises no decorrer do experimento, foram repostas com percolado da mesma procedência do inóculo.

Nessa fase, foi também realizada a recirculação do percolado de três modos diferentes. No primeiro, o percolado foi retirado da parte do fundo do biorreator e conduzido para uma caixa de recirculação de acrílico, posicionada abaixo do nível inferior do biorreator, por meio de uma tubulação de PVC, de 1,87 cm de diâmetro. Durante a transferência do percolado, a caixa foi aberta para facilitar o escoamento dos 2,5 litros coletados. Então fechou-se o registro da saída do biorreator e a tampa da caixa de recirculação do percolado. Posteriormente, conectou-se uma mangueira de silicone na saída da caixa, localizada na parte inferior, passando por uma bomba dosadora ProMinent e dirigida ao espigão de entrada do biorreator.

A recirculação do percolado teve início três dias após a incubação dos biorreatores. Foram recirculados 2,5 litros de percolado correspondendo a aproximadamente 10% da quantidade do inóculo, em cada biorreator. Esse procedimento foi efetuado 3 vezes por semana, durante os primeiros 15 dias.

A partir de então, a caixa de percolado foi fechada hermeticamente e foi adaptada na sua tampa, uma tubulação para retirada do percolado, e outra com um dispositivo para controle da pressão durante o seu enchimento. Esse dispositivo constou de um recipiente em vidro (frasco de Erlenmayer 500 mL) adaptado a um balão de gás (borracha) com duas derivações: uma, para entrada de nitrogênio gasoso e outra, que interligava o dispositivo à caixa de percolado. Antes de receber o percolado, introduzia-se nitrogênio na caixa e enchia-se o balão. Uma vez acoplado o dispositivo à caixa, abria-se o registro para o escoamento do percolado e concomitantemente esvaziava-se o balão. A pressão interna permitia o escoamento do percolado para dentro da caixa sem contacto com o ar. Após a coleta de 2,5 litros, fechou-se o registro da saída do biorreator e posteriormente, conectou-se uma mangueira de silicone na tubulação de saída que foi adaptada na tampa da caixa,

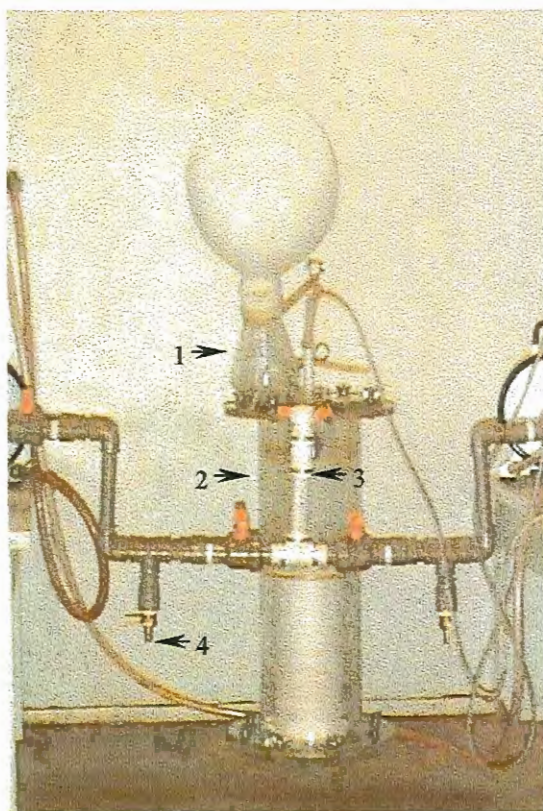


passando por uma bomba dosadora ProMinent e dirigida ao espigão de entrada localizado na tampa do biorreator.

Esse procedimento foi realizado 3 vezes por semana, durante 30 dias, e 2 vezes por semana durante 15 dias. A FIGURA 4.3.1 apresenta uma foto da caixa de recirculação com as suas respectivas adaptações.

Finalmente, um terceiro modo de recirculação foi efetuado, retirando-se 2,5 litros do percolado no ponto de amostragem, com o auxílio de um becker e retornando-os ao biorreator por meio de um funil, adaptado ao espigão localizado na tampa do biorreator. Esse procedimento foi realizado durante 45 dias, sendo, 3 vezes por semana, no início, e 2 vezes por semana, nos últimos 15 dias .

Não foram realizadas recirculações do percolado nos últimos 30 dias de operação dos biorreatores, uma vez que essa operação não provocou alterações significativas de parâmetros do sistema, como produção de biogás, pH e alcalinidade.



Legenda:

- 1.Sistema controlador de pressão;
- 2.Caixa de recepção do percolado;
- 3.Medidor de Redox;
- 4.Ponto de Coleta de Amostra.

**Figura 4.3.1 - Foto da caixa de recirculação com adaptação**





#### 4.4 - Análises e exames

Vários parâmetros foram analisados para o controle e avaliação da digestão anaeróbia.

A **Fração orgânica** foi caracterizada no início e final dos experimentos através dos seguintes parâmetros: sólidos voláteis totais, umidade, de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater (APHA,1992) e análise química elementar, ou seja, proteínas, pelo método Kjeldhal- nitrogênio orgânico (ANFAR, 1992); lipídios, pelo método do extrato etéreo (ANFAR,1992); carboidratos (celulose e lignina), pelo Método Van Soest - determinação de fibras em detergente neutro e ácido (SILVA, 1991), matéria orgânica, pelo método de perda por ignição (KIEHL e PORTA, 1980) e macro nutrientes, após digestão nitro perclórico, por espectometria de absorção atômica (MALAVOLTA et al., 1989). Todas as metodologias para análise química elementar foram adaptadas e realizadas pelo Laboratório de Solos e Nutrição Animal da EMBRAPA de São Carlos-SP. Essas análises foram realizadas em triplicatas. Uma amostra da fração orgânica do resíduo padrão também foi analisado pelo Instituto de Química da Escola da USP-EESC, empregando o analisador EAGES 200-CE Instruments, método 080198.

O **inóculo** foi avaliado quanto aos parâmetros: sólidos totais, sólidos totais voláteis, pH , DQO , nitrogênio total (NTK), nitrogênio orgânico(NH<sub>3</sub>) e fósforo (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), de acôrdo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA,1985). As análises de alcalinidade total, a ácidos voláteis e a bicarbonato foram realizadas empregando-se o método de **DILALLO** e **ALBERTSON** (1961); ácidos graxos voláteis (acético, butírico, propiônico, isobutírico, valérico, isovalérico) por Cromatografia gasosa empregando-se metodologia utilizada pelo Laboratório de Processos Biológicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento – EESC-USP, a Atividade Metanogênica, segundo a metodologia desenvolvida por **PENNA** (1994), com adaptações. O potencial metanogênico ou grau de biodegradação foram determinados segundo a metodologia adaptada por **VILLAS BOAS** (1990) .

O **meio de reação** foi caracterizado no início e final dos experimentos, através dos seguintes parâmetros: sólidos totais, sólidos totais voláteis, umidade, DQO, pH, relação C:N:P, concentração de  $\text{Na}^+$ , e a composição percentual de carboidratos (celulose, lignina), lipídios, proteínas, e os macro nutrientes, segundo os métodos citados anteriormente.

A **composição do biogás** ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) foi determinada por cromatografia gasosa, empregando-se o método utilizado no Laboratório de Processos Biológicos - LPB/EESC-USP.

Para a avaliação do **percolado**, foram monitorados os seguintes parâmetros: DQO, sólidos totais, sólidos totais voláteis, pH, nitrogênio total, nitrogênio amoniacal de acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA 1992); potencial oxidação-redução ( $E_H$ ) pelo método eletrométrico empregando-se eletrodo de platina; alcalinidade total, a bicarbonato; e a ácidos voláteis (DILALLO e ALBERTSON, 1961); ácidos graxos voláteis (acético, butírico, propiônico, isobutírico, valérico, isovalérico) por Cromatografia gasosa empregando-se o método utilizado pelo Laboratório de Processos Biológicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento -EESC-USP.

Foram realizados exames por microscopia ótica comum de contraste de fase e fluorescência, utilizando o microscópio Olympus modelo BHT (ocular 10, objetiva 100 zoom 1,25), munido de um sistema de câmera de vídeo Optronics, acoplado a um computador para observação da imagem em um programa Imagem-Pró plus, versão 3.0 para Windows com unidade de controle de exposição Olympus, instalado no Laboratório de processos Biológicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP. Para a microscopia de varredura, utilizou-se do microscópio Zeiss DSM-960 do Instituto de Física da USP- São Carlos.

#### 4.4.1 - Análises

##### 4.4.1.1 - *Potencial de oxi-redução*

As leituras do potencial de oxi-redução foram executadas com o máximo cuidado para evitar contaminação com ar e depósitos de impurezas no eletrodo.

##### **Procedimento**

Adaptou-se um cap com rosca, provido de o-ring, ao eletrodo de platina, encobrendo a parte externa do cap com borracha siliconada. Um dispositivo em forma de T foi montado na tubulação de entrada da caixa de recirculação do percolado (ver Figura 4.3.3.1), permitindo a adaptação do eletrodo na tubulação que interligava os reatores à caixa de recirculação.

Dois tipos de operações foram empregados para evitar o contato do percolado com o ar, durante a realização da leitura do potencial de oxi-redução:

1. No primeiro, o percolado foi retirado da parte do fundo do biorreator e conduzido à caixa de recirculação, passando pelo eletrodo previamente adaptado na tubulação. Durante a transferência do percolado, a caixa foi aberta para facilitar o seu escoamento. Durante o enchimento da caixa, fechou-se o registro da saída do biorreator e o localizado na entrada da caixa de recirculação, realizando a leitura após 10 minutos. Então o eletrodo foi desconectado da tubulação para limpeza e reconectado somente por ocasião da nova leitura;
2. A caixa de percolado, fechada hermeticamente, teve, adaptado à sua tampa, um dispositivo para controle da pressão durante o seu enchimento. Esse dispositivo constou de um recipiente em vidro (frasco de Erlenmayer 500 mL) adaptado a um balão de borracha, com duas derivações: uma, para entrada de nitrogênio gasoso e outra, que interligava o dispositivo à caixa de percolado (ver figura 4.3.3.1). Antes de receber o percolado, introduzia-se nitrogênio na caixa e enchia-se o balão. Uma vez acoplado o dispositivo à caixa, adaptava-se o eletrodo na tubulação, abria-se o registro para o escoamento do percolado e, concomitantemente,



esvaziava-se o balão. A pressão interna permitia o escoamento do percolado para dentro da caixa sem contacto com o ar. Durante a coleta, fechou-se o registro de saída do biorreator e o registro de entrada da caixa de recirculação, realizando-se a leitura após 10 minutos.

#### **4.4.1.2 - *Análise cromatográfica das amostras gasosas***

##### **Coleta das amostras gasosas**

As amostras gasosas foram coletadas no momento da análise, utilizando-se seringas “gas tight” com trava (pressure lock).

##### **Procedimento**

Volumes de 500  $\mu$ L do “head space” dos biorreatores foram injetados no cromatógrafo Gow Mac série 150 sob as seguintes condições: coluna de aço inox, de 2,0 m x  $\frac{1}{4}$ ”, empacotada com Porapak Q (80 -100 Mesh) e detector de condutividade térmica. O gás de arraste usado foi Hidrogênio ultrapuro, com fluxo de 60 mL/min e pressão de 45 kgf/cm<sup>2</sup> no controlador secundário. A corrida foi isotérmica, a 50<sup>o</sup>C. Nesse equipamento foram realizadas as análises de nitrogênio, dióxido de carbono e metano.

#### **4.4.1.3 - *Análise cromatográfica das amostras líquidas***

##### **Coleta das amostras líquidas**

As amostras foram coletadas em copo de Becker e posteriormente transferidas para frascos de vidro de 5 mL com tampa de borracha. As amostras foram congeladas até o momento da análise.

##### **Preparação da amostra**

Inicialmente utilizou-se a metodologia descrita por BALDOCHI (1997) para a análise de ácidos voláteis por cromatografia gasosa. As amostras foram acidificadas com ácido sulfúrico a pH<2 e sofreram processos de congelamento,

descongelamento, seguidos de centrifugação, numa tentativa de eliminação das interferências provocadas pelos ácidos húmicos presentes. Essas amostras foram injetadas sob duas condições: em solução aquosa e em solução etérea. Observou-se que ocorreu uma perda sensível de ácidos voláteis nas injeções das amostras extraídas com éter, tendo-se definido para este trabalho que a injeção da solução aquosa seria a melhor opção. Após análise de poucas amostras, constatou-se a perda da coluna, além de grandes quantidades de resíduos no injetor.

Vários testes e estudos foram realizados e chegou-se à conclusão que a injeção de solução diluída de percolado, apresentando uma quantidade muito grande de substâncias, além dos ácidos voláteis, comprometia a reprodutibilidade dos resultados quando empregava-se a metodologia utilizada por **BALDOCHI** (1997).

Para solucionar esse problema, **MORAES** (1999)<sup>3</sup> desenvolveu métodos utilizando destilação de amostras e padrões (estes preparados em meio de ácidos húmicos para assemelharem-se ao máximo às amostras).

#### Procedimento

A análise dos ácidos voláteis foi realizada utilizando-se o cromatógrafo de fase gasosa, HP 6890- CG System, com detector de ionização de chama e controle eletrônico de pressão (EPC), injetor capilar do tipo Split/Splitless com controle eletrônico pneumático para 0 – 150psi, coluna cromatográfica capilar, HP-FFAP 30 m X 0,53 mm X 1.0µm.

Um volume conhecido da amostra era transferido para um microdestilador acidificado e aquecido. O destilado era recebido em solução de NaOH e, após resfriamento, diluído em balão volumétrico a 10,0 mL. Em alíquotas de 2,0 mL do destilado, contidas em tubos de ensaio com tampas, adicionou-se 1,0 g de NaCl, 70...L de ácido crotônico [700 mg/L], 0,175 mL de solução de ácido sulfúrico (1M) e 0,60 mL de éter etílico. As amostras foram agitadas por um minuto e centrifugadas. O volume injetado foi de 1,0...L da solução etérea. A temperatura do injetor foi de 250<sup>o</sup> C, razão de split 1:20. A temperatura do detector foi de 300<sup>o</sup> C, fluxo de ar sintético

---

3- MORAES, E (1999) – Trabalho realizado no laboratório de processos biológicos – Departamento de Hidráulica e Saneamento – EESC/USP. (não publicado)

300 mL/min, fluxo de H<sub>2</sub> 30 mL/min, fluxo de gás auxiliar (N<sub>2</sub>) 33 mL/min. A temperatura inicial do forno foi de 100<sup>o</sup> C, mantido por 3 minutos e aumentando 5<sup>o</sup> C por minuto até atingir 180<sup>o</sup> C, assim permanecendo por 5 minutos. O fluxo de arraste (H<sub>2</sub>) na coluna foi de 2,0 mL/minuto.

#### **4.4.2 - Exames microbiológicos**

##### **4.4.2.1 - Microscopia ótica**

As amostras do percolado foram observadas em lâminas com e sem ágar . Algumas vezes as amostras precisaram ser diluídas para reduzir-se a interferência da matéria orgânica presente no percolado. Nesse caso, as amostras foram diluídas em água Milli- Q e observadas em lâminas contendo um filme de ágar a 2 % e recobertas por lamínula, segundo técnica utilizada no Laboratório de Processos Biológicos da Escola de Engenharia de São Carlos – USP.

##### **4.4.2.2 - Microscopia eletrônica de varredura (M.E.V.)**

A microscopia de varredura foi realizada com o percolado retirado dos dois biorreatores da quarta etapa, 60 dias antes do seu encerramento.

#### **Preparação da amostra**

Utilizou-se o método de secagem por HMDS (Hexametildisilazane), descrito por NATION (1983), e adaptado por ARAÚJO (1995) para biofilmes bacterianos metanogênicos. Por se tratar de uma suspensão aquosa (percolado), foi necessário centrifugar-se a amostra, como descrito a seguir.

As amostras de percolado (30 mL) foram centrifugadas a 2900 rpm durante 10 minutos, desprezando-se a parte líquida e utilizando-se somente a parte sólida (biopartícula sedimentada). O sedimento foi fixado com glutaraldeído (2,5%) em solução tampão fosfato 0,1 M (pH 7,3) e deixado em repouso por um período de 12 à



14 horas à 4<sup>o</sup> C. Então lavou-se o material com tampão fosfato (gelado) 0,1 M (pH 7,8) por 1 min, repetindo esse procedimento por 3 vezes. Após a terceira lavagem, antes do tampão ser descartado, centrifugou-se a amostra por 5 minutos. Foi utilizada uma seringa de 50 mL para evitar a perda das biopartículas no procedimento de retirada do tampão. Desidratou-se o material em uma série gradativa de soluções etanólicas (50%, 70%, 80%, 90%, 95% e 100%) por 10 min cada, repetindo-se a concentração de 100% por três vezes.

O material foi então secado com uma quantidade de HMDS inferior a 0,5 mL (em capela) durante 30 s, deixando-se secar ao ar por 10 min. Repetiu-se esta operação por duas vezes. O material foi colado em um suporte próprio para M.E.V., utilizando-se esmalte incolor e posteriormente colocado para secar em temperatura menor que 60<sup>o</sup> C, durante no mínimo 2 horas. Revestiu-se a base do suporte com tinta de prata, e a superfície da amostra, com ouro. O exame foi realizado no Instituto de Física da USP-São Carlos, utilizando-se um microscópio eletrônico modelo Zeiss DSM-960.

#### **4.4.3 - Ensaio biológicos**

##### **4.4.3.1 - Atividade metanogênica específica**

O objetivo desse ensaio foi determinar a atividade dos microrganismos metanogênicos presentes no percolado, através da determinação do potencial de produção de metano.

Foram utilizados 12 frascos cilíndricos de vidro, de 350 mL (200 mL de volume útil e 150 mL de "head-space"), providos de rolha de borracha de butila e lacre de alumínio ou plástico rosqueável.

O ensaio foi realizado com réplicas, com o percolado em três condições: bruto, extrato e misto e, para cada condição foram feitos dois testes em branco.

Soluções estéres de nutrientes e de metais utilizadas foram as sugeridas por PENNA (1994).

A cada frasco adicionou-se: um volume de percolado de maneira a perfazer 10 g/L de STV em 200 mL; 0,2 mL da solução de metais, 20,0 mL de solução de nutrientes, 20,0 mM de solução 2M de acetato de sódio. Completou-se o volume até 200 mL, constatou-se que o pH estava próximo a 7,0 (como indicado para início do teste). Borbulhou-se N<sub>2</sub> nos frascos durante 5 minutos, incubando-se os mesmos a 30<sup>o</sup> C, sob agitação contínua. Os brancos foram realizados somente com o percolado, solução de nutrientes e de metais.

Os gases produzidos foram analisados por cromatografia, através do equipamento Gow Mac, como descrito no item 4.4.1.1.

Os resultados obtidos foram tratados de forma gráfica e os cálculos realizados conforme descrito no item 4.4.3.2.

#### 4.4.3.2 - *Cálculo da produção de metano*

##### a) Biorreatores de menor porte – 2 e 3<sup>a</sup> etapas

A purga dos biorreatores, após a leitura da pressão interna do frasco, resulta na perda de massa de gases, inclusive de metano e exige correções dos valores obtidos nas análises cromatográficas. Os cálculos para a correção da concentração de metano nas CNTP, foram realizados conforme descrito a seguir:

1. A partir da área cromatográfica do metano determinou-se o número de mols, (N), através da equação da reta de calibração;
2. sabendo-se que o volume amostrado (V) foi 500...L, calculou-se a concentração da amostra ( $C = N/V$ ), que é a mesma concentração resultante no reator após a purga;
3. Através da Equação de Clapeyron para mistura de gases e da Lei de Dalton para as pressões parciais, tem –se:

$$P_t = \sum P_i = (n_a + n_b + \dots + n_i) \cdot (RT/V) \quad (20)$$

Onde : n = número de moles de cada gás presente

R = constante universal dos gases

T = Temperatura em <sup>o</sup>K

V = Volume em litros

Através da definição de fração molar (X) e substituindo-se na equação (20), tem-se:

$$X_i = \frac{C_i \cdot R \cdot T}{P_t} \quad (21)$$

Antes da purga  $P_t$  = Pressão lida

Depois da purga  $P_t$  = Pressão atmosférica

Como a fração molar é a mesma antes e após a purga, a concentração de metano antes da purga é dada por

$$C_{CH4A} = C_{CH4D} \cdot P_{Lida} / P_{atm.} \quad (22)$$

Sendo que ;

$C_{CH4A}$  = Concentração da amostra antes da purga

$C_{CH4D}$  = Concentração da amostra depois da purga

$P_{Lida}$  = Pressão interna do frasco antes da purga

$P_{atm}$  = Pressão atmosférica (pressão interna do frasco após a purga)

4. A concentração de metano produzida no instante 1 é a mesma que a obtida antes da purga; em cada intervalo de tempo ( $\Delta t = t_{i+1} - t_i$ ), é igual à diferença entre a concentração antes da purga, obtida no instante  $t_{i+1}$ , e a concentração remanescente ( $t=t_i$ ).

5. Calculou-se a concentração acumulada, somando-se as concentrações produzidas nos intervalos entre as análises.

6. Conhecendo-se a concentração acumulada e o volume do headspace, calculou-se o número de mols acumulado em cada instante.

7. Finalmente, sabendo-se que 1 mol de metano equivale a 22,7 L nas CNTP, calculou-se o volume nas CNTP do gás metano produzido na degradação.

#### b) Biorreator de maior porte (50 L) – 4ª etapa

Cada biorreator de 50 litros foi conectado a um medidor de gás usado para a leitura diária do biogás produzido.

A quantidade de metano produzido foi calculado de duas formas, como descrito a seguir.

A- Produção de metano calculada pela curva de calibração

1. Através das áreas cromatográficas do metano calculou-se o número de mols das amostras utilizando-se a equação da reta de calibração;



2. Sabendo-se que o volume injetado(V) foi de 500 ...L, calculou-se a concentração de metano na amostra ( $C = M/V$ );
3. Como a concentração de metano no reator era a mesma da amostra, o volume de gás produzido permitiu o cálculo do número de mols de metano produzido pelo reator ( $M = \text{concentração de metano da amostra} \times \text{volume produzido de biogás}$ )
4. Finalmente calculou-se o número de mols acumulado, somando-se as massas produzidas nos intervalos entre as análises .
5. Sabendo-se que 1 mol de metano equivale a 22,7 L nas CNTP , calculou-se o volume nas CNTP da massa acumulada.

#### B- Produção de metano calculado pelo percentual de metano

Sabendo-se o volume de gás produzido em um determinado intervalo de tempo( $\Delta t_i$ ) e o seu correspondente percentual de metano, obtido através da análise cromatográfica, calculou-se diretamente a quantidade de metano produzido no respectivo intervalo de tempo ( $\Delta t_i$ ). O volume acumulado foi calculado somando-se os volumes produzidos entres os intervalos das análises .

Para a correção do volume de metano (CNTP), utilizou-se a equação geral dos gases.

#### 4.4.3.3 - *Biodegradabilidade*

Aproveitando-se das condições operacionais dos biorreatores das etapas 2, 3 e 4, realizaram-se os testes de biodegradabilidade, usando a metodologia adaptada de **VILLAS BOAS** (1990). Os biorreatores foram preparados conforme descrito nos itens 4.3.1, 4.3.2, e 4.3.3, respectivamente.

Amostras de biogás de 500 ...L foram analisadas por cromatografia gasosa, conforme descrito no item 4.4.1.1. Para as etapas 2 e 3, antes de cada análise cromatográfica, a pressão do gás dos biorreatores foi medida utilizando-se um medidor de pressão e, em seguida, realizou-se a purga dos gases até atingir pressão atmosférica. O volume de metano foi calculado de acordo com o item 4.4.3.2. Análises de sólidos totais voláteis foram realizadas no início e final de todos os ensaios

O potencial metanogênico foi determinado pela relação:

$$P_{\text{met CNTP}} \text{ (mL CH}_4\text{/g STV)} = \frac{[P_{\text{atm}} \times 273 / (273 + T_{\text{emp}})] \times (V_{\text{acum CH}_4} - V_{\text{b acum CH}_4})}{\text{g STV}} \quad (23)$$

onde:

$P_{\text{met CNTP}}$  – potencial metanogênico nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP)  $P = 1 \text{ atm}$  e Temperatura =  $0^\circ \text{ C}$

$V_{\text{acum CH}_4}$  – Volume acumulado de metano (mL)

$V_{\text{b acum CH}_4}$  – Volume acumulado de metano no reator branco (mL)

$T_{\text{emp}}$  – Temperatura ambiente ( $^\circ \text{C}$ )

STV – Sólidos totais voláteis

## **5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados dos experimentos realizados nas quatro etapas do trabalho são apresentados e discutidos neste item.

Para a primeira etapa de formulação da FORSUDp, a apresentação dos resultados seguiu a ordem de execução do experimento. Nas segunda, terceira e quarta etapas, os resultados foram divididos em: características da FORSUDp e do(s) inóculo(s); características do meio de reação; fase gasosa (produção de metano, composição gasosa); fase sólida (ST e STV degradado, percentuais de degradação); fase líquida (ácidos e exames morfológicos).

### **5.1 - ETAPA 1 – Formulação da FORSUDp**

Nessa etapa foi realizada a formulação da FORSUDp, estudando-se suas características, como também do percolado empregado como inóculo.

#### **5.1.1 - Meio de reação**

Conforme citado na metodologia, o meio de reação foi constituído pela mistura da FORSUDp e inóculo.

#### **5.1.2 - Fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos domésticos padrão**

*a) Caracterização geral dos resíduos sólidos urbanos doméstico da cidade de São Carlos*

O material coletado foi separado e pesado em três categorias: reciclável, folhas e matéria orgânica putrescível. Os valores percentuais de cada categoria não variaram significativamente entre as amostragens. Observou-se um aumento na



produção de resíduos no fim de semana, provavelmente em virtude de reuniões familiares. A Tabela 5.1.2.1 apresenta o resultado da caracterização desses resíduos.

**Tabela 5.1.2.1 – Valores percentuais de materiais recicláveis, folhas e matéria orgânica putrescível dos resíduos sólidos de São Carlos**

Dia		Massa do material amostrado					
Produção resíduo	Caracterização	Reciclável (kg)	% massa	Folhas (kg)	% massa	Matéria Orgânica Putrescível (kg)	% massa
02 e 03/08/97	04/08/97	90,00	40,54	33,00	14,86	99,00	44,60
04 e 05/08/97	06/08/97	56,00	37,33	18,00	12,00	76,00	50,67
06 e 07/08/97	08/08/97	56,00	41,80	9,00	6,70	69,00	51,50
Total		202,00	40,00	60,00	11,78	244,00	48,22

A composição física dos resíduos sólidos gerados na cidade de São Carlos apresentou uma fração orgânica correspondente a 60% do total, sendo a maior parte, aproximadamente 82%, constituída por componentes facilmente degradáveis; 18% são componentes moderadamente degradáveis. Os materiais facilmente degradáveis (FD) corresponderam a restos de alimentos; os moderadamente degradáveis (MD) constituíram-se, principalmente, de resíduos de jardim (folhas secas, em sua maior parte). Os materiais recicláveis (metal, plástico, vidro) corresponderam, em média, a 40% em massa do total de resíduos coletados.

Os valores obtidos para a fração orgânica foram compatíveis com as médias brasileiras indicadas na literatura (CASTILHOS JÚNIOR e NAVARRO, 1989; GOMES, 1989 e IPT, 1995). A produção per capita foi estimada em cerca de 0,93 kg/ hab.dia, considerando-se a produção diária de 168,79 kg de resíduos pelo número de residências amostradas (30) e adotando-se a média de 6 hab./domicílio. Para o resíduo orgânico, a produção per capita foi estimada em cerca de 0,45 kg/ hab.dia.

Com base no levantamento estatístico realizado pelo IBGE em 1991, a revista Cidades (1997) apresentou dados de produção per capita de resíduo orgânico (restos de comida) de 0,5 kg/hab.dia. Observa-se, portanto, que o valor obtido no estudo de caracterização dos resíduos sólidos da cidade de São Carlos-SP é compatível com os apresentados pelo IBGE.

*b) Identificação dos constituintes presentes nos resíduos sólidos urbanos doméstico da cidade de São Carlos*

Na Tabela 5.1.2.2 são apresentados os dados da composição da fração orgânica resultantes da caracterização física dos resíduos sólidos urbanos domésticos da cidade de São Carlos.

**Tabela 5.1.2.2 - Caracterização das frações orgânica e não reciclável encontradas nos resíduos sólidos urbanos doméstico da cidade de São Carlos**

Componentes	Crú (kg)	Cozidos (kg)	Total (kg)	% em massa
Matéria Putrescível				
Vegetal				
Frutas	82,0		82,0	27,0
Legumes	31,3	10,0	41,3	13,6
Hortaliças	19,8		19,8	6,5
Arroz		30,7	30,7	10,1
Feijão		12,9	12,9	4,2
Podas de Jardim	59,6		59,6	19,6
Animal				
Carne	5,0	0,7	5,7	1,9
Queijo		1,0	1,0	0,3
Diversos				
Café		9,6	9,6	3,2
Pão		8,0	8,0	2,6
Macarrão		6,0	6,0	1,9
Osso		4,9	4,9	1,6
Outros		22,5	22,5	7,39

Observa-se um percentual elevado de frutas, legumes e podas de jardim. O item “outros”, refere-se aos componentes não passíveis de separação como: arroz misturado a feijão e macarrão.

*c) Identificação elementar da fração orgânica presente nos resíduos sólidos urbanos doméstico da cidade de São Carlos-SP*

Os valores percentuais correspondentes a cada componente da FORSUD obtidos na caracterização dos resíduos sólidos domésticos da cidade de São Carlos-SP, são apresentados na Tabela 5.1.2.3. Devido ao curto espaço de tempo decorrido entre a produção dos resíduos, coleta e caracterização (3 dias), os componentes presentes na FORSUD encontravam-se, na sua grande maioria, em boas condições de

identificação. Verificaram-se percentuais significativos dos componentes laranja e folhas, decorrentes, principalmente, do consumo dessa fruta na região e da arborização das vias públicas e das residências.

**Tabela 5.1.2.3 – Composição da fração orgânica dos resíduos sólidos urbano doméstico (FORSUD) da cidade de São Carlos**

Categoria/componente	% em massa da categoria no RSUD	% do componente por categoria	% do componente no RSUD
<b>FRUTAS</b>	27,0		
Casca/bagaço Laranja		32,0	8,6
Casca/bagaço Limão		5,0	1,4
Casca/bagaço Tangerina		10,0	2,7
Casca Banana		10,0	2,7
Casca Mamão		8,0	2,2
Pedaços Tomate		12,0	3,2
Casca Melancia		10,0	2,7
Casca/Talo Abacaxi		7,0	1,9
Pedaços Maçã		2,0	0,5
Casca Uva		2,0	0,5
Pedaços Pera		2,0	0,6
<b>Legumes Crús</b>	10,1		
Casca de Batata		35,0	3,6
Casca de Cenoura		8,0	0,8
Casca/pedaços Cebola		15,0	1,5
Casca Chuchu		5,0	0,5
Casca/pedaços Pepino		5,0	0,5
Casca de Abóbora		5,0	0,5
Casca de Abobrinha		10,0	1,0
Casca/pedaços Mandioca		10,0	1,0
Palha/Sabugo Milho		5,0	0,5
Casca Alho		2,0	0,2
<b>Legumes Cozidos</b>	3,5		
Casca/pedaços Batata		20,0	0,7
Pedaços Mandioca		40,0	1,4
Casca/pedaços Cenoura		20,0	0,7
Casca de Beterraba		20,0	0,7
<b>Hortaliças</b>	6,5		
Alface		40,0	2,6
Repolho		20,0	1,3
Couve-flor		15,0	1,0
Brócolis		10,0	0,6



**Tabela 5.1.2.3 – Composição da fração orgânica dos resíduos sólidos urbano doméstico (FORSUD) da cidade de São Carlos (continuação)**

Categoria/componente	% em massa da categoria no RSUD	% do componente por categoria	% do componente no RSUD
Agrião		15,0	1,0
<b>Pão/Bolo</b>	2,6		
Pão		90,0	2,4
Bolo		10,0	0,2
<b>Carne</b>	1,9		
Pele/pedaços frango cru		40,0	0,8
Pedaços carne bovina crua		25,0	0,5
Ped. Carne bovina assado		15,0	0,3
Fígado muido		8,0	0,1
Pele Peixe		7,0	0,1
Presunto		5,0	0,1
<b>Café</b>	3,2		
Pó do Café e filtro		80,0	2,6
Chá		20,0	0,6
<b>Folhas</b>	19,6		
Seca		85,0	16,7
Verde		15,0	2,9
<b>Queijo</b>	0,3		0,3
<b>Arroz</b>	10,1		10,1
<b>Feijão</b>	4,2		4,2
<b>Macarrão</b>	2,0		2,0
<b>Osso</b>	1,6		
Frango		75,0	1,2
Costela boi		20,0	0,3
Espinha peixe		5,0	0,1
<b>Outros</b>	7,39		
Papel Úmido		40,0	3,0
Casca de ovo		25,0	1,8
Pituca de cigarro		10,0	0,7
Plástico Úmido		20,0	1,5
Palito de fósforo		5,0	0,4

Umidade = 68%

*d) Seleção do material para a formulação da Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos Doméstico padrão (FORSUDp)*

Conforme mencionado no item 4.2.1.d, foram selecionados os componentes mais representativos, obtidos na caracterização dos resíduos sólidos urbanos domésticos da cidade de São Carlos, para a elaboração da FORSUDp.

Na Tabela 5.1.2.4 são apresentados os percentuais da cada componente utilizado na formulação da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos domésticos padrão.

**Tabela 5.1.2.4 – Valores percentuais dos elementos utilizados na elaboração da FORSUDp**

Categoria/Elemento	% em massa da categoria na FORSUDp	% em massa do componente na FORSUDp
FRUTAS	30,0	
Casca/bagaço Laranja		17,8
Casca Banana		3,8
Pedaços Tomate		4,6
Casca Melancia		3,8
Legumes Crú	11,0	
Casca de Batata		5,5
Casca/pedaços Cebola		2,3
Casca de Abobrinha		1,6
Casca/pedaços Mandioca		1,6
Legumes Cozido	4,0	
Casca/pedaços Batata		1,3
Pedaços Mandioca		2,7
Hortaliças	7,2	
Alface		3,8
Repolho		1,9
Couve-flor		1,5
Pão/Bolo	3,0	
Pão		3,0
Carne	2,0	
Pele/pedaços de frango crú		1,3
Pedaços carne de boi crú		0,7
Café	3,5	3,5
Folhas	10,8	
Seca		9,2
Verde		1,6
Queijo	0,4	0,4
Arroz	11,2	11,2
Feijão	4,7	4,7
Macarrão	2,2	2,2
Osso	1,8	
Frango		1,8
Outros	8,2	
Papel Úmido		5,0
Casca de ovo		3,2

e) *Análises realizadas com a FORSUD da cidade de São Carlos e FORSUDp*

As características físicas e químicas da FORSUD encontram-se discriminadas na Tabela 5.1.2.5. Observa-se que os valores encontrados são similares aos relatados por PERES et al. (1990) para a caracterização química da FORSUD da cidade de São Paulo, em termos percentuais em base seca (32,9% de celulose, 12,5% de lignina, 9,61% de proteínas e 5,94% de lipídios). O teor de celulose encontrado na FORSUD da cidade de São Carlos foi de 30,34 % , valor significativo, devido à presença, principalmente, de resíduos de jardim (folhas) .

↙ **Tabela 5.1.2.5 – Características físicas e químicas da FORSUD da cidade de São Carlos-SP, realizado pela EMBRAPA/SC**

Parâmetros	Valores
Sólidos Totais (%)	40,00
Umidade (%)	60,00
Proteína Bruta (% Ms)	10,00
Nitrogênio (%Ms)	1,60
Celulose (%Ms)	30,34
Lignina (%Ms)	9,54
Sílica(%Ms)	1,20
Lipídios (%Ms)	6,68
Cálcio (g/ Kg Ms)	44,70
Enxofre (g/Kg Ms)	0,30
Carbono (%Ms)	47,82
Resíduo Mineral(%Ms)	14,00
Matéria Orgânica (%Ms)	86,00
C/N	30/1

Ms = matéria seca (temperatura = 65<sup>o</sup>C)

O teor de Carbono foi calculado a partir da Matéria Orgânica, ou seja, pela relação %Matéria Orgânica = %C . 1,8.

Segundo KIEHL e PORTA (1980), na matéria orgânica dos resíduos sólidos, em geral, existe uma parcela resistente à compostagem. Assim, o autor indica a utilização da matéria orgânica compostável para o cálculo do carbono. No presente trabalho, utilizou-se o carbono orgânico total devido à natureza do resíduo.

A caracterização química da FORSUDp realizado pelo Instituto de Química da USP-EESC, empregando outro tipo de metodologia (analisador EAGER 200-CE Instruments, método 080198), apresentaram resultados similares aos da EMBRAPA



com a FORSUD da cidade de São Carlos/SP. Os resultados encontram-se na Tabela 5.1.2.6.

**Tabela 5.1.2.6 – Análise química elementar da FORSUDp realizada pelo Instituto de Química da USP/EESC**

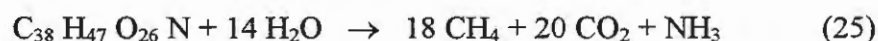
Parâmetros	S. T (%)	Nitrogênio (%)	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Enxofre (%)	Oxigênio (%)
Amostra	44,00	1,37	44,36	4,68	0,29	41,3

#### Fórmula química da FORSUDp

Utilizando-se os resultados da caracterização química elementar da FORSUDp (Tabela 5.1.2.6), foi possível realizar-se os cálculos para obtenção dos seguintes coeficientes estequiométricos dos principais componentes da matéria orgânica, empregando-se a equação 18, descrita por **TCHOBANOGLIOUS et al.** (1993).



Aplicando-se a equação 18 do item 3.7, obtém-se:



Através desta equação verifica-se que 933 kg de matéria orgânica produzem 288 kg de metano. Portanto, é possível calcular-se a massa teórica de metano produzida pela matéria orgânica, através da relação:

$$\text{Massa } CH_4 = (288/933) \cdot \text{STV do resíduo a ser degradado.}$$

Sabendo-se a massa específica do metano ( $0,717 \text{ kg/m}^3$ ), é possível obter-se uma estimativa do volume teórico de metano produzido.

Os coeficientes estequiométricos para os componentes da FORSU da cidade de Barcelona obtidos por **BALDASANO e SORIANO** (2000) foram :



Segundo os autores, os coeficientes estequiométricos foram obtidos a partir de dois componentes: papel e matéria putrescível. Vale ressaltar que a composição dos resíduos sólidos da cidade de Barcelona apresentou 21% de papel e 41,92% de matéria orgânica putrescível, enquanto que a FORSUDp apresentou apenas 5% de papel.

Apesar das diferenças na composição dos resíduos, observam-se que os valores dos coeficientes são bastante próximos. Somente o elemento H apresentou

valor de coeficiente um pouco mais elevado que a FORSUDp, provavelmente devido à diferença no percentual de papel.

### **5.1.3 - Inóculo**

#### **5.1.3.1 - *Reativação do percolado usado como inóculo***

As observações microscópicas evidenciaram presença de organismos metanogênicos, principalmente, cocos metanogênicos muito pequenos, atribuídos ao longo tempo em que o biorreator ficou sem alimentação. Por esse motivo, o biorreator foi realimentado com carboidratos (glicose), ácidos orgânicos (acético, propiônico e butírico) e extrato de levedura. O uso de diferentes fontes de carbono visou preservar o máximo possível a diversidade da biomassa e mantê-las ativas até o momento da inoculação.

#### **Alimentação do biorreator de 236 litros (inóculo)**

Como mencionado no item 4.2.2, o percolado empregado como inóculo foi retirado de um biorreator de 236 litros, tratando a FORSU. Com a finalidade de reativar a biomassa presente no percolado, foi adicionado no reator de 236 litros, no decorrer das três últimas etapas, fontes de carbono (glicose, acetato, propionato, butirato) e extrato de levedura.

A resposta em termos de composição gasosa do biorreator de 236 litros, para cada alimentação, é apresentada pelas Tabelas 5.1.3.1.1 a 5.1.3.1.5.

**Tabela 5.1.3.1.7 – Composição gasosa do biogás após 1ª alimentação com fontes de carbono e extrato de levedura**

Tempo (dias)	CH <sub>4</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)
1	58	42
5	43	57
13	56	44
15	54	46
19	59	41
26	60	40
30	59	41
40	61	39
47	68	32
50	72	28
69	87	13
83	83	17
106	86	14
154	82	18
160	80	20
166	54	46

**Tabela 5.1.3.1.8 – Composição gasosa do biogás do biorreator após a 2ª alimentação com fontes de carbono e extrato de levedura (01/09/98)**

Tempo (dias)	CH <sub>4</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)
11	58	42
18	59	41
24	67	33
48	80	20

**Tabela 5.1.3.1.9 - Composição gasosa do biogás após a 3ª alimentação com fontes de carbono e extrato de levedura (dia 29/10/98)**

Tempo (dias)	CH <sub>4</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)
1	70	30
6	71	29
11	76	24
13	76	24
17	81	19
21	86	14
24	25	75
41	76	24
52	80	20
67	73	27
73	74	26
83	86	14



**Tabela 5.1.3.1.10 - Composição gasosa do biogás após a 4ª alimentação com fontes de carbono e extrato de levedura (dia 26/01/99)**

Tempo (dias)	CH <sub>4</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)
1	74	26
7	60	40
29	75	25
34	76	24
44	78	22
52	78	22
56	80	20

**Tabela 5.1.3.1.11 – Composição gasosa do biogás após a 5ª alimentação com fontes de carbono e extrato de levedura (dia 29/03/99)**

Tempo (dias)	CH <sub>4</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)
02	50	29
09	50	28
16	56	29
21	58	22
28	61	14
34	63	15
41	63	15

Observa-se que, após a primeira alimentação, o percentual de metano no biogás alcançou no 160º dia, valores de aproximadamente 80%; após a segunda alimentação essa porcentagem foi atingida em apenas 50 dias. Pode-se observar quedas nos percentuais de metano produzido após as demais alimentações, sendo que a mais significativa ocorreu no final da quarta e início da quinta, provavelmente, devido à entrada de maior quantidade de ar durante a operação de realimentação. A produção de metano ficou estabilizada em torno de 65% após a última alimentação.

#### **5.1.3.2 - Ensaio de atividade metanogênica do percolado do biorreator de 236 litros, tratando FORSU**

Os resultados das análises físico químicas do material sólido retirado do biorreator de 236 litros, após 2 anos de digestão encontram-se na Tabela 5.1.3.2.1. Pelo baixo valor percentual de celulose pode-se presumir que o material foi quase

completamente degradado. Observa-se que o maior percentual de material não decomposto é de lignina, considerada de difícil degradação.

O extrato e a fase semi-sólida foram caracterizados através dos parâmetros físico-químicos apresentados na Tabela 5.1.3.2.2. Uma amostra de percolado foi retirada do reator de 236 litros, após 47 dias da primeira alimentação com fonte de carbono, quando a produção de metano atingiu 68% e o pH 8,6. A alcalinidade a bicarbonato, praticamente 90% da alcalinidade total, evidencia o alto potencial de tamponamento do percolado, qualidade que o torna muito adequado para ser usado como inóculo em sistemas anaeróbios com altas concentrações de sólidos. Vale ressaltar que a alcalinidade resultante da adição de substância tampão foi consumida durante o processo de degradação, e portanto, a alcalinidade presente no percolado na fase metanogênica, deve ser, na sua grande maioria, resultante do processo de degradação.

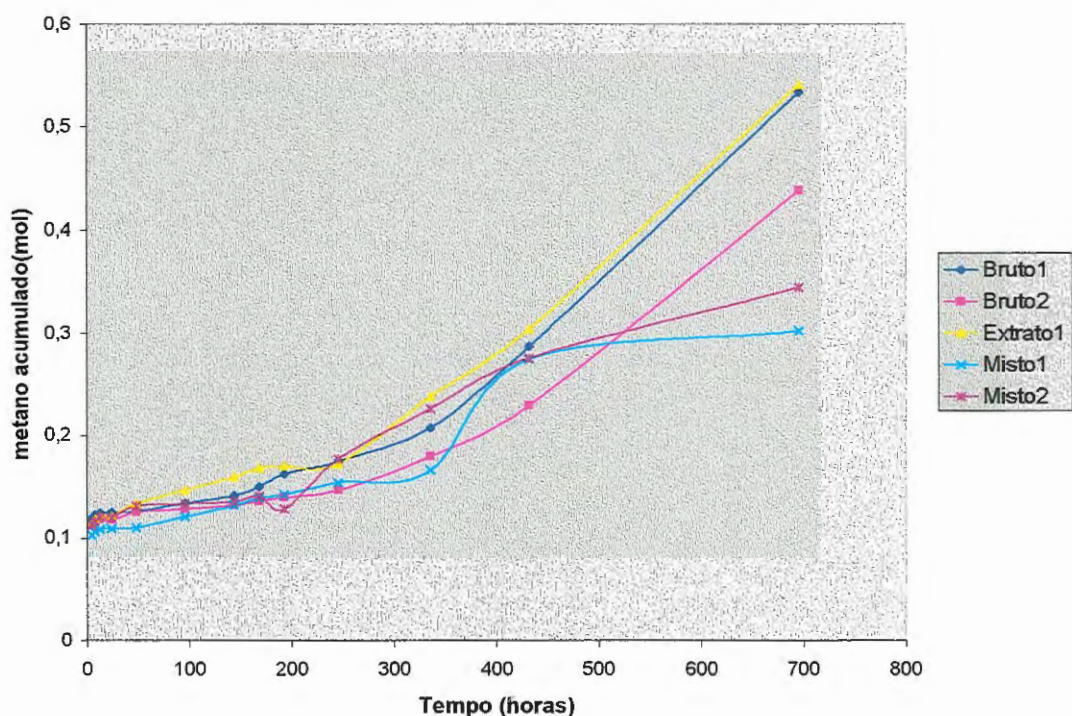
**Tabela 5.1.3.2.12 - Composição do material sólido do biorreator de 236 litros retido na peneira com diâmetro de 0,1 mm**

Parâmetros	Valores percentuais
Sólidos Totais (%)	92,26
Proteína Bruta (% Ms)	6,11
Nitrogênio (% Ms)	0,98
Celulose (% Ms)	14,24
Lignina (% Ms)	16,97
Hemicelulose (%Ms)	2,52
Lipídios (%Ms)	3,18
Carbono (%Ms)	31,44
Matéria Orgânica (%Ms)	56,59
Resíduo Mineral (%Ms)	43,41

**Tabela 5.1.3.2.13 – Parâmetros físico-químicos da fase líquida e semi sólida**

Parâmetro	Fase líquida(extrato)	Fase semi-sólida
pH	8,60	
DQO (g/L)	17,50	
S.T (g/L)	41,80	61,63
S.T.V.(g/L)	12,20	28,18
Alcalinidade total (g/L CaCO <sub>3</sub> )	36,57	
Alcalinidade a bicarbonato (g/L CaCO <sub>3</sub> )	33,16	

A Figura 5.1.3.2.1 e a Tabela A1 no anexo A, apresentam as produções acumuladas de metano dos reatores contendo as três diferentes formas de inóculos retiradas do biorreator de 236 litros. Os resultados da média da atividade metanogênica, calculados após 700 horas de ensaio, são apresentados na Tabela 5.1.3.2.3.



**Figura 5.1.1 – Produção acumulada de metano para o percolado nas três diferentes maneiras de preparo no teste da atividade metanogênica.**

O percolado “extrato” apresentou maior atividade metanogênica, provavelmente, porque a maior quantidade de microrganismos estava aderida aos resíduos, e ao comprimi-lo, foram retirados junto com o percolado, resultando assim, em maior velocidade de consumo das fontes de carbono do ensaio. A produção de biogás na réplica do extrato foi bastante intensa, provocando a quebra do reator.

**Tabela 5.1.3.2.14 – Resultado do teste de atividade metanogênica do percolado retirado do biorreator de 236 litros nas três diferentes maneiras de preparo .**

Atividade Metanogênica	Bruto	Extrato	Misto
L CH <sub>4</sub> /g S.T.V.d	0,13	0,21	0,10
g DQO-CH <sub>4</sub> /g S.T.V.d	0,34	0,54	0,27

Obs: 1 g DQO – 0,395 L CH<sub>4</sub> (CNTP)



## 5.2 - Preparação da FORSUDp

A FORSUDp foi elaborada em laboratório, três dias antes do início de cada ensaio. A Tabela 5.2.1 apresenta os resultados da análise química realizada em amostras da FORSUDp antes da cada ensaio. Verifica-se, pelos resultados obtidos nas três amostras, que seus valores são muito próximos, demonstrando estabelecimento de um resíduo homogêneo, garantindo dessa forma, grande reprodutibilidade da FORSUDp, o que facilita, no estudo da degradação, comparações entre os diferentes ensaios.

**Tabela 5.2.1 - Composição química da FORSUDp determinadas pela EMBRAPA- São Carlos/SP em 11/97, 8/98 e 5/99**

Parâmetros	Amostra 01	Amostra 02	Amostra 03	Média	Desvio Padrão
Sólidos Totais (%)	37,00	37,00	36,00	36,60	0,57
Sól. Totais Voláteis (%)	32,00	32,00	31,00	31,60	0,57
Proteína Bruta (% Ms)	11,80	12,24	11,00	11,70	0,63
Nitrogênio (%Ms)	1,90	1,96	1,78	1,90	0,09
Celulose (%Ms)	22,40	22,71	21,00	22,00	0,90
Lignina (%Ms)	11,90	12,27	10,22	11,40	1,00
Extrato Etéreo (%Ms)	6,20	5,90	6,71	6,30	0,41
Carbono (%Ms)	47,20	47,60	47,00	47,20	0,30
Matéria Orgânica (%Ms)	85,00	85,70	85,00	85,20	0,40
Resíduo Mineral(%Ms)	15,00	14,30	15,00	14,70	0,40
Cálcio (g/ kg Ms)	56,80	57,40	57,40	57,20	0,35
Magnésio (g/kg Ms)	5,30	1,90	7,47	4,90	2,81
Fósforo (g/kg Ms)	2,31	2,29	2,42	2,30	0,07
Potássio (g/kg Ms)	13,70	14,10	11,00	12,90	1,68
Enxofre (g/kg Ms)	1,65	1,76	1,00	1,47	0,41
Sódio (g/kg Ms)	4,40	4,20	4,85	4,48	0,33

Ms- Matéria Seca (temperatura = 65<sup>o</sup> C)

A celulose foi o principal componente biodegradável da FORSUDp, apresentando o valor de  $22,90 \pm 0,15$  % Ms (matéria seca). Observa-se que esse valor foi inferior ao obtido na caracterização química da fração orgânica dos resíduos sólidos da cidade de São Carlos-SP. Isso ocorreu, provavelmente, devido à remoção de parte do componente folhas, quando da definição da fórmula da FORSUDp.

Entretanto, a redução da concentração da celulose não influenciou significativamente as concentrações de componentes como carbono, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio. A maior parte dos elementos pesquisados apresentaram valores compatíveis entre a FORSUD da cidade de São Carlos-SP e a FORSUDp.

Os teores de lignina, entre 10 a 12,5% em massa seca, encontram-se dentro da faixa indicada por **PERES et al.** (1992) e **BARLAZ et al.** (1990). A lignina, conforme citado por **BARLAZ** (1998), é recalcitrante sob condições anaeróbias e pode interferir fisicamente na decomposição da celulose e hemicelulose, impedindo o acesso microbiano a esses carboidratos degradáveis. A quantidade de lignina foi significativa na FORSUDp e pode constituir-se em fator limitante no processo de degradação.

Os teores de hemicelulose não foram apresentados pois os resultados obtidos com o método empregado pela EMBRAPA foram negativos, provavelmente devido à grande quantidade de pectina proveniente da casca de laranjas no resíduo padrão. A digestão das fibras com detergente ácido (FDA), utilizado no método, permite a quebra da pectina, o mesmo não ocorrendo com a digestão das fibras com detergente neutro (FDN). Dessa forma, o resultado da análise com FDA, foi quase sempre superior ao da FDN, conferindo valores negativos para a hemicelulose, devidos à interferência da pectina.

### **5.3 - ETAPA 2 – Escolha do inóculo**

Nessa etapa, foram avaliados três inóculos, para a escolha do que melhor se adaptaria ao resíduo estudado.

Na Tabela 5.3.1 são apresentadas algumas das características físico-químicas dos inóculos empregados na etapa 2.

**Tabela 5.3.1 – Valores médios das características físico químicas dos inóculos empregados na etapa 2**

Parâmetros	P	LC	LN
S.T (g/L)	36,80	54,20	26,00
S.T.V.(g/L)	10,20	31,60	16,80
DQO (g/L)	17,50	445*	505*
Alcalinidade Total (g CaCO <sub>3</sub> /L)	28,73	-	-
Alcalinidade à Bicarbonato (g CaCO <sub>3</sub> /L)	27,77	-	-
pH	8,43	6,70	6,50

(\*) em g/kg ST (metodologia indicada por GOMES (1989))

A sigla P corresponde ao percolado retirado do reator de 236 litros tratando a FORSU; LC refere-se ao lodo coletado em um reator anaeróbio compartimentado tratando esgoto sanitário e LN corresponde ao lodo de um reator anaeróbio de fluxo ascendente tratando águas residuárias industriais de uma fábrica de papel.

A Tabela 5.3.2 apresenta as características elementares da FORSUDp empregada como substrato na etapa 2.

**Tabela 5.3.2 – Valores médios da caracterização química da FORSUDp**

Parâmetros	Resíduo Sólido Padrão
Matéria Seca (%)	37,00
Celulose (%Ms)	22,40
Lipídios (% Ms)	6,20
Lignina (%Ms)	11,90
Proteínas (%Ms)	11,80
Nitrogênio (% Ms)	1,90
Carbono (%Ms)	47,20
Matéria Orgânica (%Ms)	85,00
Resíduo Mineral (%Ms)	15,00
Cálcio (g/kg Ms)	56,80
Magnésio (g/kg Ms)	5,30
Sódio (g/kg Ms)	4,40
Enxofre (g/kg Ms)	1,65
Fósforo (g/kg Ms)	2,31
Potássio (g/kg Ms)	13,70
C/N	24,8/1

Ms = matéria seca (temperatura = 65<sup>o</sup> C)

Os valores médios de ST e STV do meio de reação (FORSUDp e inóculo) de cada reator são apresentados na Tabela 5.3.3.



**Tabela 5.3.3 – Valores de ST e STV do meio de reação (início do ensaio)**

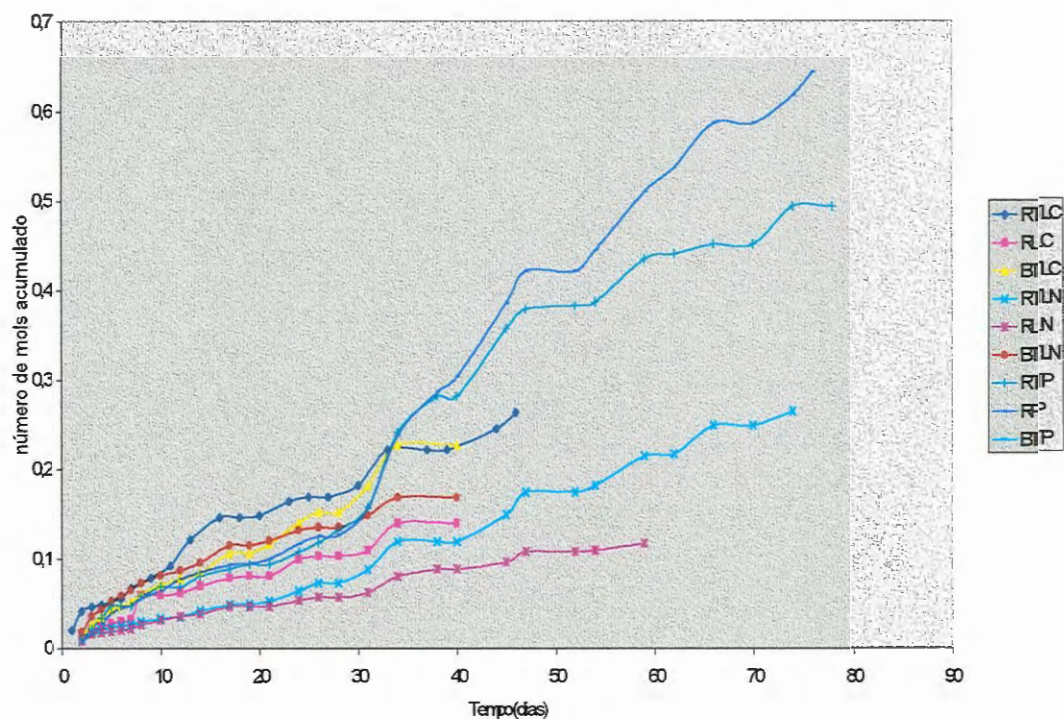
Reator	ST (%)	STV(%)
RTP (FORSUD <sub>p</sub> +Percolado+Tampão)	13,00	9,18
RP (FORSUD <sub>p</sub> +Percolado)	13,00	9,18
RTL <sub>C</sub> (FORSUD <sub>p</sub> + lodo esgoto sanitário +Tampão)	20,00	14,50
RL <sub>C</sub> (FORSUD <sub>p</sub> + lodo esgoto sanitário)	20,00	14,50
RTL <sub>N</sub> (FORSUD <sub>p</sub> +lodo indústria papel +Tampão)	10,00	7,80
RL <sub>N</sub> (FORSUD <sub>p</sub> + lodo indústria papel)	10,00	7,80

As diferenças nos valores de ST e STV dos biorreatores devem-se às variações nas quantidades de inóculo adicionadas para atingir o fator de inóculo 0,2 (item 4.3.2.1).

A relação Alimento/Inóculo foi igual a 12 para os reatores inoculados com P; 7,26 para os reatores inoculados com LN; e 5,21 para os reatores inoculados com LC. A princípio, essa relação mostra que o reator inoculado com LC apresentou maior quantidade de células por alimento. **CHYNOWETH et al. (1996)** relataram valores típicos de Alimento/Inóculo (base SV) acima de 10 para digestores convencionais.

A Figura 5.3.1 e Tabelas B1 a B3 do anexo B, apresentam os valores da produção acumulada de metano. Pode-se observar que os biorreatores inoculados com percolado, tamponados ou não, destacaram-se dos demais biorreatores na produção de gás metano.

Nos biorreatores inoculados com lodo de esgoto sanitário (LC), a produção de biogás cessou após 46 dias de incubação; nos biorreatores inoculados com lodo industrial (LN), após 62 dias; os inoculados com percolado (P) foram monitorados por 76 dias. Após esse período, o biorreator com percolado tamponado (RTP) apresentou queda significativa na produção de biogás, enquanto o biorreator com percolado não tamponado (RP) manteve a taxa de produção de biogás até o final do ensaio. Após, aproximadamente 50 dias do início da digestão, os biorreatores RP e RTP já haviam atingido cerca de 60% do total de metano produzido durante todo o ensaio.



**Figura 5.3.1 – Produção acumulada de metano para vários inóculos, tamponados ou não obtidos na degradação da FORSUDp**

A produção de metano do biorreator RTP praticamente cessou após 72 dias do início do ensaio. Comparando-se esse biorreator com o RP, verifica-se que o único fator que os difere é a presença do tampão, o que nos conduz a conclusão de que esse foi o fator importante para a redução da metanogênese, sugerindo que a inibição ocorreu devido ao íon  $\text{Na}^+$  proveniente do tampão. Vale lembrar que o inóculo P foi obtido de um reator tratando a FORSU, inoculado com percolado e tamponado com bicarbonato de sódio. No início deste trabalho, a alcalinidade a bicarbonato, do inóculo P, era de aproximadamente 90% da alcalinidade total, portanto, já apresentava uma certa quantidade do íon  $\text{Na}^+$ .

Os inóculos LN e LC foram utilizados na forma de grânulos. Essa condição física do inóculo pode ter sido um dos motivos para a baixa degradação da FORSUDp, pois os microrganismos, estando agrupados, dificultam a transferência de nutrientes no meio constituído das partículas do resíduo para os microrganismos

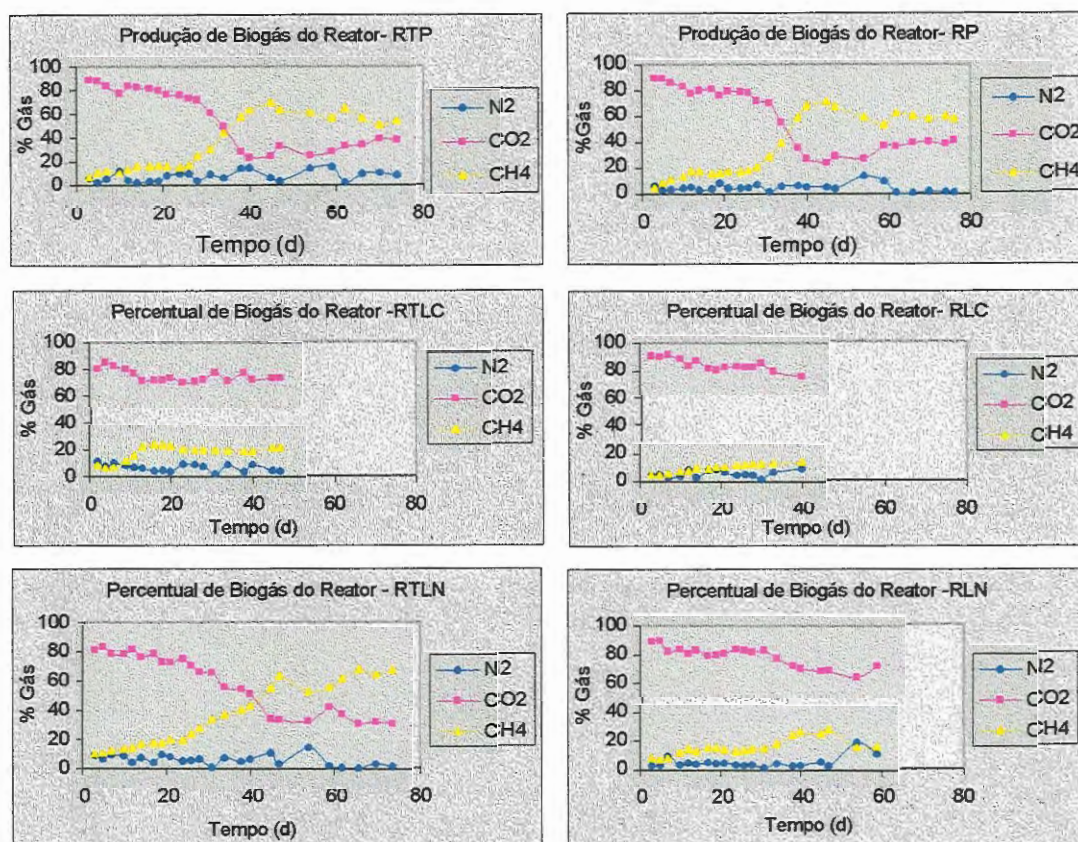


presentes nos grânulos e conseqüentemente, a degradação. Se o inóculo tivesse sido macerado, talvez a resposta desses reatores fosse diferente.

Por outro lado, na digestão anaeróbia de águas residuárias, as concentrações de ácido acético são bem inferiores que as produzidas em um reator tratando resíduos sólidos, prevalecendo organismos metanogênicos do gênero *Methanothrix*. Como a degradação de resíduos sólidos apresenta altas concentrações de ácido acético, esse gênero, inicialmente presente no inóculo, pode ter sido inibido. Outros organismos metanogênicos, tais como, os pertencentes ao gênero *Methanosarcina*, podem crescer em meios com maior concentração de acetato ; entretanto, precisam de tempo para se desenvolver, e portanto, a resposta em termos de produção de metano é mais lenta. Outros fatores como pH, umidade, temperatura e metais traço também influenciam no tempo necessário para o estabelecimento desses microrganismos e para o início da metanogênese (SPEECE, 1996; BRUMMELER, 1993).

Na Figura 5.3.2 e nas Tabelas B4 a B6 do anexo B, são apresentados os valores de composição do biogás nos biorreatores. Nos biorreatores RP e RTP, tanto o teor de metano no gás como a sua produção (Figura 5.3.1) apresentaram aumentos significativos após 25 dias da partida, e mantiveram-se estáveis após 40 dias de operação, com percentual de metano em torno de 60%. Para os biorreatores RTLC e RLC, os teores de metano não ultrapassaram a 22% durante todo o experimento, sendo o CO<sub>2</sub> o principal gás formado, demonstrando o desbalanceamento da digestão. O biorreator RLN mostrou comportamento muito similar aos RTLC e RLC, apresentando baixa produção de metano e alta produção de CO<sub>2</sub>, demonstrando que a atividade microbiana ocorreu essencialmente na fase ácida. A coloração da fase líquida nesses biorreatores foi amarelada, o que pode, também ser um indicativo de fase ácida.





**Figura 5.3.2 – Evolução temporal da composição do biogás durante a digestão anaeróbia da FORSUDp**

Para o biorreator inoculado com lodo granulado industrial (RTLN), a composição gasosa indicou um processo balanceado após 47 dias de operação, com a produção de metano ao redor de 65%. Entretanto, a baixa produção gasosa desse reator mostrou que ocorreu algum tipo de inibição, cujas razões não estão esclarecidas.

A Tabela 5.3.4 apresenta os valores do potencial metanogênico de cada biorreator. Os valores obtidos para os biorreatores RTP e RP encontram-se bem acima da faixa citada pela literatura (BALDOCHI, 1997 e VILLAS-BOAS, 1990). Nos biorreatores RLC e RLN não foram observadas produções de metano decorrentes da degradação da FORSUDp, indicando inibição da metanogênese, provavelmente pela queda do pH ( $\cong 5,0$ ).

**Tabela 5.3.4 – Potencial metanogênico dos reatores**

Potencial Metanogênico (L CH <sub>4</sub> /kg STV <sub>degradado</sub> )	RTP	RP	RTLC	RLC	RTLN	RLN
	377,27	374,21	57,00	-	78,38	-

A produção teórica de metano calculada para todos os biorreatores, a partir dos cálculos estequiométricos (item 5.1.1), baseados na composição química elementar da FORSUDp é apresentada na Tabela 5.3.5.

**Tabela 5.3.5 – Produção teórica de metano**

Reatores	RP	RTP	RLN	RTLN	RLC	RTLC
Vol. CH <sub>4</sub> (L)	28,00	28,00	29,00	29,00	33,00	33,00

A produção de metano resultante da degradação da FORSUDp, medida nos biorreatores é apresentada na Tabela 5.3.6.

**Tabela 5.3.6 – Produção de metano acumulada nos biorreatores**

Biorreatores	RP	RTP	RLN	RTLN	RLC	RTLC
Vol. CH <sub>4</sub> (L)	12,54	9,13	*	2,19	*	0,82

\*não foi detectada produção de metano decorrente da degradação da FORSUDp.

Comparando-se os valores de produção teórica de metano (Tabela 5.3.5) com os obtidos experimentalmente (Tabela 5.3.6) verificou-se certa coerência entre esses valores para os biorreatores inoculados com percolado. No cálculo teórico, parte-se do princípio que todo o material presente na FORSUDp é degradado, o que na realidade não ocorre; assim, como previsto, os valores obtidos na degradação da FORSUDp foram inferiores ao teórico. Entretanto, para os biorreatores inoculados com percolado, levando-se em consideração que no período em que foi realizado o ensaio, o biorreator RP apresentou degradação de 51% da FORSUDp e no biorreator RTP a degradação foi de 37%, os valores obtidos são proporcionais aos valores teóricos. Nota-se pelos valores de degradação obtidos nos meios de reação dos biorreatores RTLC, RTLN, RLN e RLC que a rota metabólica de produção de metano, ao que tudo indica, não foi completada.



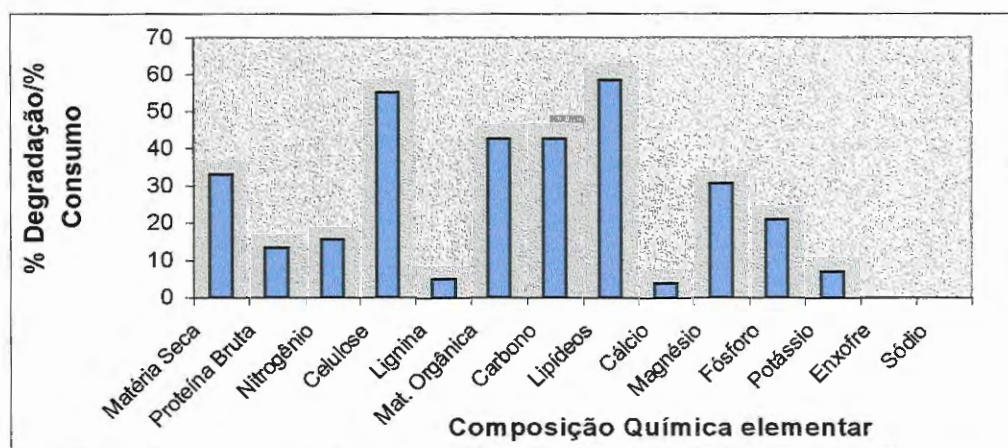
A Tabela 5.3.7 indica o percentual de sólidos totais voláteis degradados durante o ensaio .

**Tabela 5.3.7 – Valores de sólidos totais voláteis degradados em cada biorreator inoculado**

Biorreatores	RTP	RP	RTLCL	RLC	RTLNL	RLNL
S.T.V. degradados (%)	37	51	21	20	38	16

O biorreator RP apresentou o maior percentual de degradação de sólidos totais voláteis. Na Tabela B7, no anexo B, são apresentados os resultados da caracterização físico-química do meio de reação realizado no final do ensaio. Os percentuais de degradação para cada componente da FORSUDp do biorreator RP e os percentuais de consumo dos macronutrientes, apresentados na Figura 5.3.3 e Tabela B8 (anexo B), indicam redução de 42,7% da matéria orgânica, com 55,2% de degradação da celulose, 58,5% para lipídios, 13,4% para proteínas e apenas 4,9% para lignina. A alta concentração de celulose na FORSUDp e o seu percentual de degradação mostram que a mesma foi o principal componente que contribuiu para a produção do metano. A eficiência de conversão de lipídios foi alta, porém, devido ao baixo conteúdo desse componente na FORSUDp, sua importância não foi significativa para a produção do metano.

Como previsto, a conversão da lignina foi baixa, reforçando sua característica de difícil degradabilidade.



**Figura 5.3.3 – Percentuais de degradação e consumo do biorreator RP**



Os percolados dos biorreatores foram avaliados, ao final do ensaio, quanto às concentrações de ácidos voláteis presentes cujos valores são apresentados na Tabela 5.3.8. Vale ressaltar que as análises dos ácidos voláteis ao término dessa etapa, foram efetuadas com extração em éter, devendo portanto, ser interpretadas em nível qualitativo.

**Tabela 5.3.8 – Valores médios de ácidos voláteis ao final do ensaio**

Ácidos Voláteis (mg/L)	Biorreator					
	RTP	RP	RTL	RLC	RTLN	RLN
Acético	165,10	n.d	600,37	13920,00	113,85	20655,00
Propiônico	3000,8	1395,70	295,75	4275,00	22,60	3630,00
Butírico	29,50	n.d	1012,70	1955,00	n.d	2460,00
Isobutírico	229,45	294,90	116,80	385,00	23,80	440,00
Valérico	n.d	4,65	282,25	200,00	n.d	610,00
Isovalérico	28,00	32,15	128,45	575,00	18,33	550,00

n.d – não detectado

O biorreator RP apresentou o maior balanceamento entre as atividades metabólicas das populações bacterianas envolvidas. Ao final do ensaio não apresentou acúmulo de ácido acético e obtiveram-se menores concentrações para os ácidos propiônico, isobutírico e isovalérico em comparação com os demais biorreatores.

Observou-se que a adição do tampão nos biorreatores RLN e RLC reduziu o acúmulo de ácidos, mas não em níveis suficientes para que o equilíbrio do processo fosse atingido.

As atividades metanogênicas dos inóculos P, LC e LN foram realizadas praticamente na mesma época, empregando-se a metodologia descrita por PENNA. Para o inóculo P, a atividade metanogênica foi de 0,27g DQO-CH<sub>4</sub> /g STV.d, correspondendo ao percolado misto (Tabela 5.1.3.2.3). O ensaio de atividade metanogênica do inóculo LC, realizado por **POVINELLI** (1999) resultou em 0,27g DQO-CH<sub>4</sub> / g.SSV.d . O ensaio de atividade do inóculo LN foi realizado por **CALLADO** (1999)<sup>4</sup>, com resultados não satisfatórios, pois todos os reatores

4- CALLADO, N.H. – Tese de Doutorado em andamento – Escola de Engenharia de São Carlos/USP Departamento de Hidráulica e Saneamento.

acidificaram, provavelmente, devido as concentrações de nutrientes, recomendadas por PENNA, estarem acima da capacidade assimilativa dos microrganismos presentes nesse lodo.

Os valores das atividades metanogênicas dos inóculos RP e RLC foram idênticos, entretanto, a partida resultou mais rápida no biorreator com percolado (RP), mostrando que a adaptação da comunidade microbiana ao resíduo é um fator de grande importância para o sucesso da partida da digestão anaeróbia dos resíduos sólidos. Observação semelhante foi relatada por **BRUMMELER** (1993), utilizando, como inóculo, resíduo verde digerido e estrume de porco digerido na digestão anaeróbia de resíduos sólidos, sendo que o melhor resultado, em termos de estabilidade e produção de metano, foi obtido com resíduo verde digerido, apesar dos dois inóculos apresentarem resultados semelhantes no teste da atividade metanogênica.

Esses dados sugerem que o método de determinação da atividade metanogênica tradicional pode não ser uma boa ferramenta na escolha do inóculo para a digestão anaeróbia de resíduos sólidos, uma vez que submete os organismos metanogênicos diretamente a concentrações fixas de nutrientes, algumas vezes, acima do limite suportável por cada espécie. Por outro lado, não avalia a adaptação do inóculo ao resíduo a ser degradado, resultando assim em valores pouco confiáveis. No teste do potencial metanogênico pode-se avaliar melhor a adaptação do inóculo ao resíduo e, dessa forma, apresentar resultados mais adequados para a escolha do inóculo.

Os resultados do exames morfológicos realizados ao final do ensaio são descritos na Tabela 5.3.9. Verificou-se maior riqueza de microrganismos no biorreator inoculado com percolado, em relação aos demais.

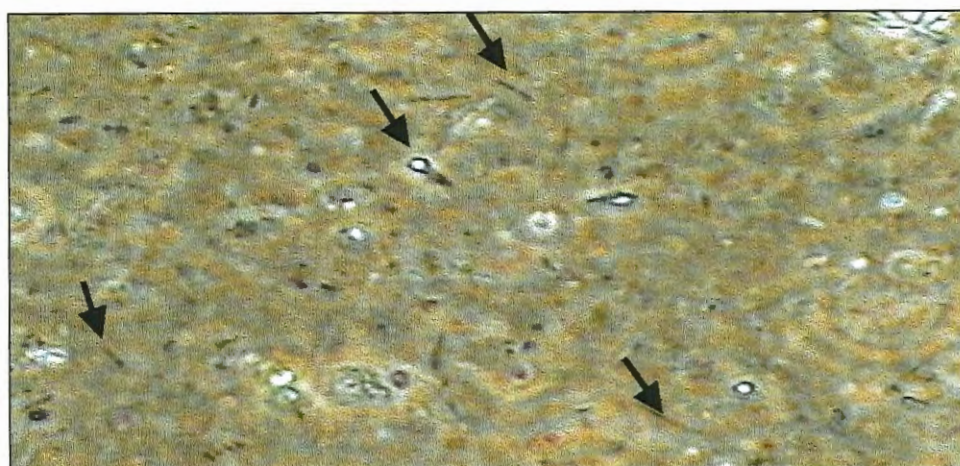
**Tabela 5.3.9 – Observações microscópicas das populações bacterianas dos biorreatores inoculados**

Reatores	Observações microscópicas
RTP	Amostra rica em diversidade. Aglomerados de cocos fluorescentes e bacilos delgados longos, pequenos, cistos
RP	Amostra rica em diversidade. Predominância de cocos metanogênicos e poucos bacilos, cistos fluorescentes .
RTLC	Bacilos finos, esporos de bacilos, poucos bacilos fluorescentes.
RLC	Muitos cocos não fluorescentes, bacilos delgados finos/longos, pequenas quantidades de bacilos filamentosos longos fluorescentes, cistos
RLN	Bacilos delgados longos fluorescentes, bacilos esporulando não fluorescentes, poucos cocos em cadeia fluorescentes
RTLN	Bacilos finos e delgados longos fluorescentes, muitas sarcinas fluorescentes, cocos fluorescentes, filamentos fluorescentes com diferentes tamanhos

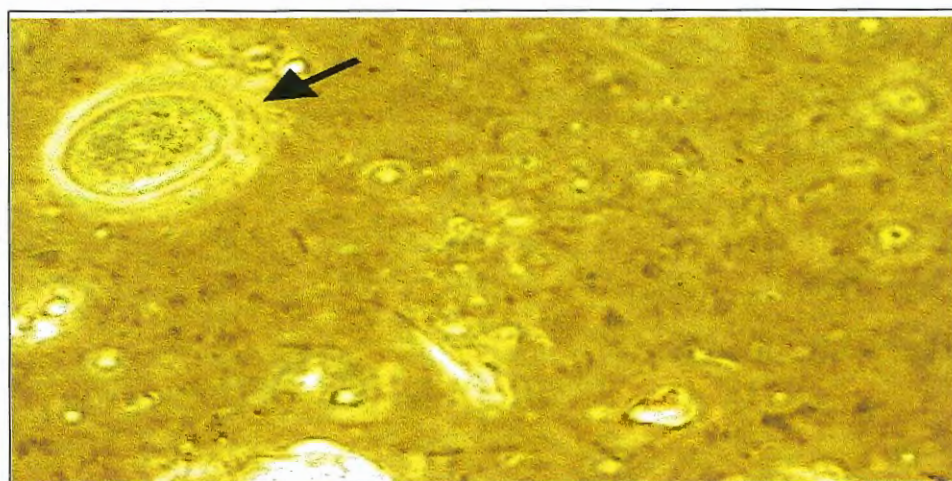
Os tipos morfológicos observados por **CORRÊA** (2000) nas amostras coletadas em reatores anaeróbios tratando a FORSUDp inoculados com lodo granulado, conforme relatado no item 3.2, foram similares aos encontrados nos biorreatores RTLC, RLC, RLN e RTLN. Os inóculos granulados, empregados em ambos os experimentos, foram provenientes de reatores tratando águas residuárias domiciliares e não foram macerados.

Na Figura 5.3.4 são apresentados os microrganismos mais freqüentes encontrados no percolado do biorreator RP. Foi observado o predomínio de dois tipos de morfologias, uma de esporos e bacilos, típicos de sistemas tratando resíduos sólidos (**BALDOCHI** 1997) e outra com cocos fluorescentes e prováveis cistos de “sarcinas” metanogênicas.

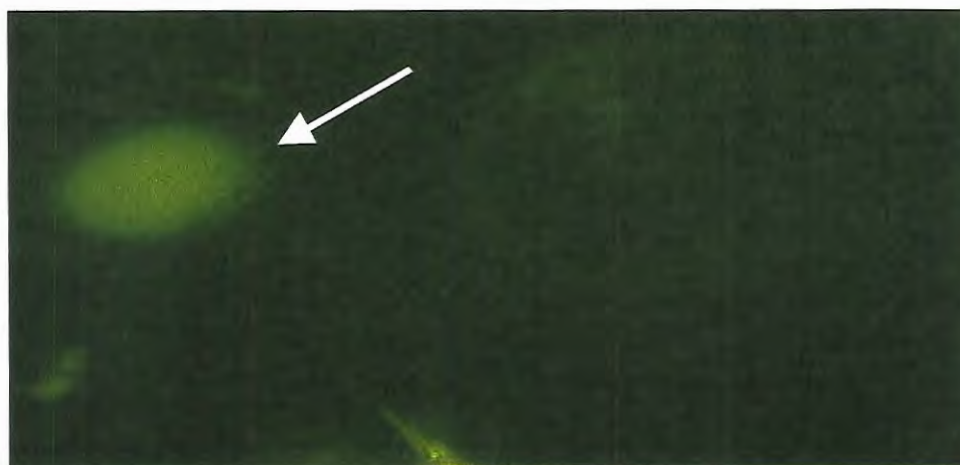




(a)



(b)



(c)

**Figura 5.3.4 – Microscopia ótica de contraste de fase da amostra de percolado do biorreator P. (a) Bacilos esporulados e delgados; (b) e (c) Estrutura arredondada com fluorescência (cistos). Ocular 10, objetiva 100, zoom 1,25).**

#### 5.4 - ETAPA 3 – Percentual de inóculo (percolado)

Nessa etapa foi avaliado o percentual de inóculo adequado para uma partida rápida e equilibrada. A partir dos resultados da etapa anterior, foi escolhido o percolado para ser utilizado como inóculo.

As características físico-químicas do inóculo e da FORSUDp estão indicadas na Tabela 5.4.1. Apesar do valor de STV ser relativamente baixo, o inóculo (percolado) apresentou características favoráveis para uma partida equilibrada da digestão anaeróbia de resíduos sólidos, isto é, pH em torno de 8,0 e alta concentração de bicarbonato, correspondendo a cerca de 70% da alcalinidade total. O percolado foi retirado do reator de 236 L, 150 dias após a 1ª alimentação.

**Tabela 5.4.1 - Características da FORSUDp e do inóculo empregados como meio de reação da etapa 3**

Parâmetros	FORSUDp	Inóculo
Sólidos Totais	37,0%	41,4 g/L
Sólidos Totais Voláteis	32,0%	10,4 g/L
DQO*	365,0 g/kg RS	17400,0 mg/L
pH		8,0
N-Total		3389,0 mg/L
N-Amoniacal		2282,0 mg/L
Alcalinidade Total		33180,0mg CaCO <sub>3</sub> /L
Alcalinidade à Bicarbonato		23500,0 mg CaCO <sub>3</sub> /L
Alcalinidade à Ácidos Voláteis		9677,0 mg CaCO <sub>3</sub> /L
Fósforo		576,0 mg/L

\* Base seca – temperatura = 35<sup>o</sup> C

Os resultados da análise química da FORSUDp podem ser observados na Tabela 5.4.2.

As características físico-químicas da FORSUDp foram bastante semelhantes às obtidas na etapa 2, demonstrando que a padronização do resíduo atendeu aos objetivos propostos. A relação Carbono:Nitrogênio do meio de reação foi de 24:1; valores situados na faixa de 20 a 30 têm sido reportados na literatura como satisfatórios para a digestão anaeróbia dos resíduos sólidos (SOUZA,1984; KAYHANIAN et al,1991; BALDOCHI,1997).



**Tabela 5.4.2 – Valores médios das características físico-químicas da FORSUDp**

Parâmetros	Valores
ST (%)	37,00
STV(%)	32,00
Proteína Bruta (%Ms)	12,24
Nitrogênio (%Ms)	1,96
Celulose (%Ms)	22,71
Lipídios (%Ms)	5,90
Lignina (%Ms)	12,27
Carbono (%Ms)	47,60
Matéria Orgânica (%Ms)	85,70
Resíduo Mineral (%Ms)	14,30
Potássio (g/kg Ms)	14,10
Enxofre (g/kg Ms)	1,76
Fósforo (g/kg Ms)	2,29
Sódio (g/kg Ms)	4,20
Cálcio (g/kg Ms)	57,40
Magnésio (g/kg Ms)	1,90

Obs.: os valores citados acima têm por base a quantidade de Matéria Seca (Ms)- temperatura = 65°C.

A Tabela 5.4.3 apresenta os resultados da análise química do meio de reação (FORSUDp + inóculo) dos diferentes biorreatores.

**Tabela 5.4.3 – Valores médios da análise química do meio de reação no início da etapa 3 para os biorreatores com diferentes percentuais de ST (R1=13%; R2=17%;R3=20%; R4=23% e R5=26%)**

Parâmetros/biorreatores	R1	R2	R3	R4	R5
Matéria Seca (%)	12,0	16,0	19,0	22,0	26,0
STV (%)	9,0	13,0	17,5	18,0	21,0
Proteína Bruta (%Ms)	11,0	11,0	12,0	13,0	12,5
Nitrogênio (%Ms)	1,8	1,8	2,0	2,1	2,0
Celulose (%Ms)	18,3	19,3	19,3	19,5	19,8
Lignina (%Ms)	13,2	16,0	13,6	15,7	15,0
Lipídeos (%Ms)	3,9	3,8	6,3	6,2	2,1
Carbono (%Ms)	38,45	42,0	43,2	44,8	45,8
Matéria Orgânica (%Ms)	69,2	76,0	78,0	80,5	82,4
Resíduo Mineral (%Ms)	30,8	24,0	22,0	19,5	17,6
Ca (g kg Ms)	34,7	38	44,6	52,0	50,5
Mg (g/kg Ms)	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9
P (g/kg Ms)	2,8	2,5	2,9	3,0	3,5
K (g/kg Ms)	33,8	26,2	22,2	21,0	18,4
S (g/kgMs)	1,7	1,7	1,8	1,8	1,9
Na (g/kg Ms)	96,6	69,0	48,0	38,0	26,0
DQO g/kg Ms)	380,0	275,0	285,0	265,0	265,0



No início do ensaio, devido ao grande número de amostras, tornou-se inviável a realização de todas as análises pela EMBRAPA. Dessa forma, optou-se então por realizar as análises, em triplicata, de cada biorreator contendo percentuais diferentes e, paralelamente, realizar as análises de ST e STV de todos os biorreatores.

A Tabela 5.4.4 apresenta os resultados de ST e STV de todos os biorreatores no início do ensaio. Observa-se, para os biorreatores R1, R2 e R3, pequenas variações entre os valores de ST calculados e os obtidos experimentalmente, o que pode ser atribuído a imprecisões das medidas volumétricas do percolado, no preparo do meio de reação.

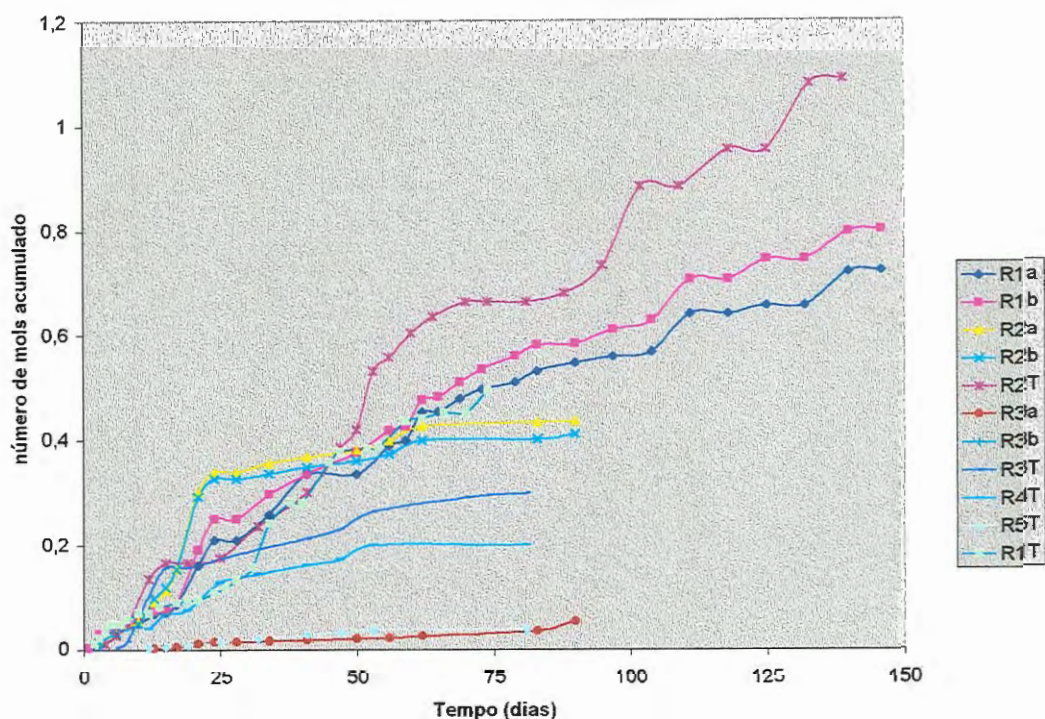
**Tabela 5.4.4 - Valores de ST e STV no início da etapa 3 para os biorreatores com diferentes percentuais de ST, tamponados (T) ou não.**

%	R1a	R1b	R1T	R2a	R2b	R2T	R3a	R3b	R3T	R4a	R4b	R4T	R5a	R5b	R5T
ST	12,0	12,0	12,5	16,5	17,0	16,0	19,5	19,0	19,0	22,0	22,0	22,0	26,0	26,0	26,0
STV	9,0	8,9	9,0	12,6	12,8	13,0	17,1	18,5	17,5	19,0	18,0	18,5	21,0	21,0	22,0

A relação Alimento/ Inóculo variou na faixa de 11,4 (R1) até 61,53 (R5), indicando que o reator R5 apresentou baixa quantidade de células por alimento, apesar do teor de umidade estar em torno de 70%, considerado ótimo para a digestão anaeróbia dos resíduos sólidos.

A Figura 5.4.1 e Tabelas de C1 a C4, no anexo C, apresentam os valores de produção acumulada de metano. Pode-se verificar que os reatores R1a, R1b, R1T e R2T apresentaram maiores produções de metano que os demais.

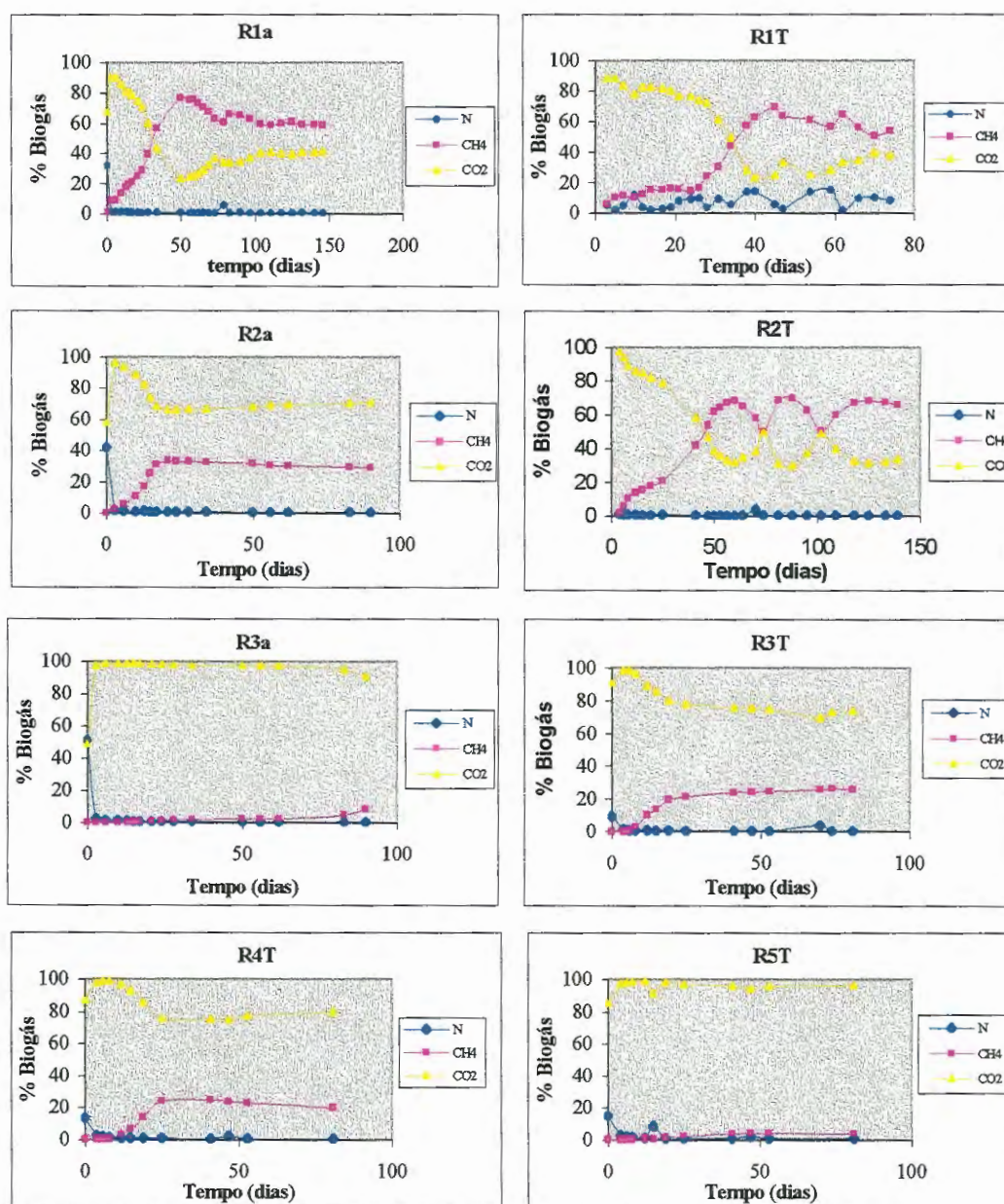
O biorreator R1T atingiu a estabilização na produção de metano após 50 dias do início do processo de digestão. Nos biorreatores R1a e R1b o início dessa estabilização ocorreu após, aproximadamente, 140 dias. O biorreator R2T apresentou produção crescente de metano até o final do ensaio, aproximadamente 150 dias. Nos demais biorreatores, a produção de metano foi baixa e cessou após cerca de 85 dias do início do experimento.



**Figura 5.4.1 - Produção acumulada de metano em CNTP para os biorreatores com diferentes percentuais de inóculo**

A Figura 5.4.2 e Tabelas de C5 a C9 do anexo C, apresentam as composições gasosas dos biorreatores. São apresentados os gráficos característicos de cada percentual. Os gráficos para reatores R4a, R4b, R5a e R5b foram semelhantes ao R3a., motivo pelo qual foram omitidos. Os biorreatores R1a, R1b e R2T apresentaram comportamentos muito semelhantes com relação à composição do biogás, com gás metano ao redor de 60% e  $\text{CO}_2$  em torno de 40%, coerentes com os dados da literatura para digestão balanceada. Os dois pontos de quedas no percentual de metano observados no reator R2T pode ser atribuído a prováveis erros de leitura, visto que, as leituras seguintes já apresentam os mesmos percentuais anteriores de metano. Os biorreatores R2a, R2b, R3T e R4T apresentaram tendências ao equilíbrio, entretanto, durante todo o ensaio, a quantidade de  $\text{CO}_2$  produzido foi superior à de metano (80%:20%). Nos biorreatores R3a, R3b, R4a, R4b, R5a, R5b e R5T, praticamente só houve produção de  $\text{CO}_2$ , indicando inibição da metanogênese.





**Figura 5.4.2 – Evolução temporal da composição do biogás durante a digestão anaeróbia da FORSUDp**

O potencial metanogênico calculado para cada biorreator encontra-se na Tabela 5.4.5.

Verifica-se uma queda acentuada do potencial metanogênico com a redução da quantidade de inóculo, em meios de reação com valores de ST superiores a 16%, não tamponados. Isso sugere que a umidade não foi um fator limitante para a produção de metano, uma vez que no biorreator R1, trabalhando com 88% de



umidade, a produção de metano foi muito superior à do biorreator R5, com cerca de 74% de umidade, valor este citado na literatura como ideal para ocorrer a metanogênese (KASALI et al,1990).

**Tabela 5.4.5 - Valores do potencial metanogênico dos biorreatores da etapa 3**

Biorreatores	Potencial metanogênico (L CH <sub>4</sub> /g STV <sub>degradado</sub> )
R1a	509,14
R1b	465,74
R1T	504,50
R2a	538,67
R2b	508,17
R2T	605,64
R3a	92,42
R3b	92,10
R3T	393,00
R4T	288,00
R5T	66,60

Os biorreatores R2a e R2b apresentaram valores de potencial metanogênico levemente superiores aos biorreatores R1a e R1b, porém produções menores de metano. Isso indica que os sólidos voláteis degradados nos biorreatores R2a e R2b apresentaram uma produção mais efetiva de metano, sugerindo um desvio na rota de produção do metano nesses últimos biorreatores, devido, provavelmente, à elevada concentração de sódio no meio, como pode ser observado pela análise da Tabela 5.4.8.

A análise dos demais parâmetros (concentrações de ácidos, pH, percentual de degradação e a própria produção de metano), permite concluir que a partida dos biorreatores R2a e R2b não foi satisfatória, apesar dos altos valores de potencial metanogênico.

A produção teórica de metano dos diferentes biorreatores é apresentada na Tabela 5.4.6

**Tabela 5.4.6 – Valores da produção teórica do metano**

Reatores	R1	R2	R3	R4	R5
Valores CH <sub>4</sub> (L)	28,6	28,5	29,0	27,1	27,1

Os volumes de metano resultantes da degradação da FORSUDp no período do ensaio, encontram-se na Tabela 5.4.7 .

**Tabela 5.4.7 – Volumes de metano (L) produzidos na degradação da FORSUDp nos biorreatores com diferentes percentuais de ST, tamponados ou não**

	R1a	R1b	R1T	R2a	R2b	R2T	R3a	R3b	R3T	R4a	R4b	R4T	R5a	R5b	R5T
CH <sub>4</sub>	16,4	14,8	11,2	9,8	9,3	24,7	1,2	0,14	6,77	*	*	4,53	*	*	0,84

\* Não detectado

As produções de metano nos biorreatores R1a, R1b e R2T foram as maiores atingindo, respectivamente 56, 51 e 86% da produção teórica, para o mesmo período de digestão.

A Tabela 5.4.8 apresenta a caracterização dos resíduos digeridos dos diferentes biorreatores.

Observa-se que as concentrações de sódio nos reatores R1 foram bastante elevadas. No final do ensaio, essas concentrações foram aproximadamente de 12g/L nos reatores R1a e R1b e de 27 g/L no reator R1T, enquanto o reator R2T, apresentou 5,52 g/L de sódio. Estudos de toxicidade pelo íon Na<sup>+</sup> (SPEECE,1996), resultaram na inibição parcial da metanogênese quando em concentração de 20,0 g/L, utilizando o acetato como principal substrato; porém, continuou a produzir metano em baixas concentrações e num período de aproximadamente 100 dias foi possível a adaptação das metanogênicas alcançando uma produção efetiva de biogás.

**Tabela 5.4.8 – Caracterização físico química do resíduo digerido nos biorreatores tamponados ou não**

Parâmetros	R1a	R1b	R1T	R2a	R2b	R2T	R3a	R3b	R3T	R4a	R4b	R4T	R5a	R5b	R5T
ST(%)	7,70	7,80	9,30	12,70	13,00	10,00	16,80	16,20	15,00	20,00	19,00	18,00	23,00	23,00	22,50
STV(%)	4,64	4,60	6,00	9,00	9,20	5,00	13,80	14,70	13,20	16,00	15,00	14,00	17,50	17,80	17,80
pH	7,92	7,93	7,86	5,86	5,84	7,96	5,70	5,80	6,00	5,81	5,76	6,00	5,79	5,80	6,00
Proteína Bruta (%Ms)	13,49	13,67	11,00	11,44	11,91	12,28	10,54	11,14	10,61	11,16	12,12	11,00	11,60	12,16	10,52
Nitrogênio (% Ms)	2,16	2,19	1,90	1,83	1,91	1,97	1,69	1,78	1,70	1,79	1,94	1,70	1,89	1,95	1,68
Celulose (% Ms)	13,90	11,15	15,90	22,07	21,62	10,32	22,20	22,50	22,60	21,40	22,50	22,73	22,30	22,30	22,80
Lignina (%Ms)	13,40	13,50	15,50	17,26	18,02	23,50	15,60	15,80	16,00	17,15	18,00	18,70	16,90	16,80	17,30
Lipídeos (%Ms)	3,20	3,08	4,60	4,30	4,40	3,11	7,20	7,35	5,65	6,80	7,15	5,51	2,37	2,37	2,41
Carbono (% Ms)	31,23	32,06	34	41,28	40,36	34,56	42,68	42,15	40,27	44,48	44,99	40,60	44,00	42,87	42,35
Matéria Orgânica (%Ms)	56,21	57,72	60,60	74,30	72,65	62,22	76,83	75,87	72,49	80,06	80,99	74,00	79,00	77,16	76,24
Resíduo Mineral (%Ms)	43,79	42,28	39,40	25,7	27,35	37,78	23,17	24,13	27,51	19,94	19,01	26,00	21,00	22,84	23,76
Cálcio (g/kg Ms)	44,79	45,00	41,00	38,65	41,38	56,00	51,00	40,00	42,72	37,10	40,00	41,13	50,72	48,5	44,64
Magnésio (g/kg Ms)	2,31	2,30	1,70	1,85	1,89	2,37	1,95	1,98	2,00	1,98	2,08	2,11	2,12	2,11	2,04
Fósforo (g/kg Ms)	4,20	4,30	3,30	2,50	2,48	3,70	2,53	2,77	3,40	2,17	2,55	3,55	2,55	2,69	3,22
Potássio (g/kg Ms)	35,64	34,65	30,00	24,68	25,12	24,89	21,12	21,76	20,70	19,00	18,40	20,20	18,82	20,35	16,47
Enxofre (g/kg Ms)	2,20	2,16	2,00	1,42	1,40	2,00	1,50	1,48	1,37	1,49	1,44	1,18	1,57	1,62	1,61
Sódio (g/kg Ms)	98,21	96,95	113,7	61,26	62,62	83,31	52,55	47,00	55,00	29,00	27,06	45,00	26,2	28,00	30,00

MS – massa Seca (temperatura = 65° C)



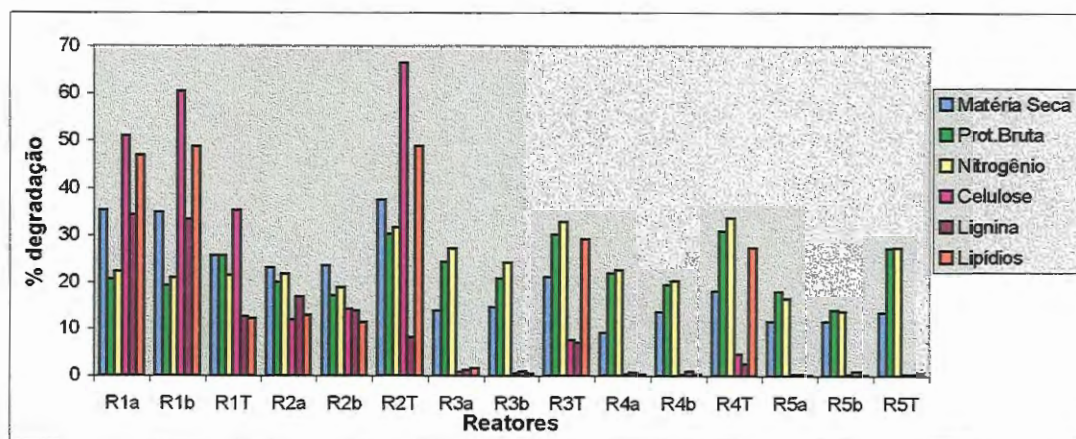
Neste trabalho, a concentração de 27g/L de íon sódio, pode ter sido a responsável pela paralisação da produção de metano no reator R1T, após 75 dias de digestão. Se o reator tivesse sido operado por um período mais longo, talvez voltasse a apresentar os mesmos níveis de produção de metano. Nos reatores R1a e R1b a produção de metano não foi interrompida, embora apresentassem concentrações de sódio acima do reportado na literatura. Entretanto, foi observado desvio na rota de produção do metano, devido, provavelmente, a uma pequena inibição da metanogênese por essa elevada concentração.

A Tabela 5.4.9 apresenta os percentuais de STV degradado dos biorreatores.

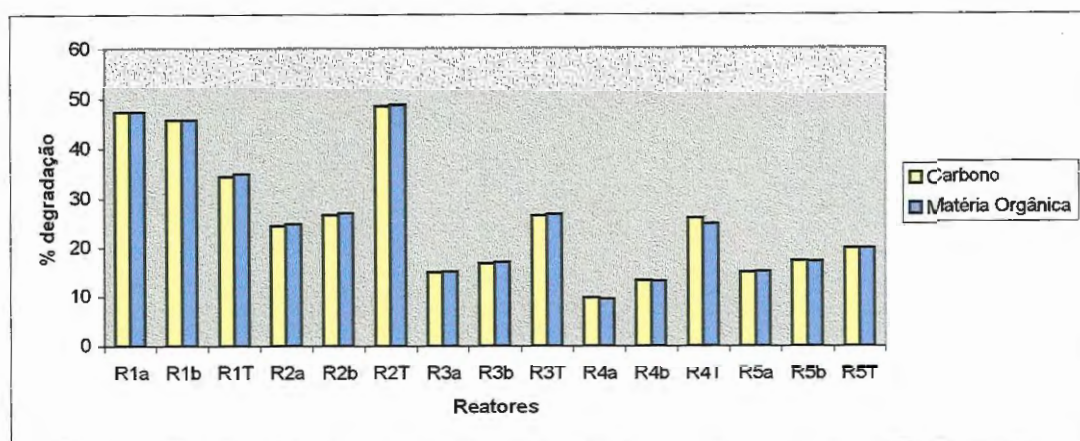
**Tabela 5.4.9 – Valores percentuais de STV degradados nos biorreatores com diferentes percentuais de ST, tamponados ou não**

	R1a	R1b	R1T	R2a	R2b	R2T	R3a	R3b	R3T	R4a	R4b	R4T	R5a	R5b	R5T
%STV	48,4	48,3	33,3	30,0	28,1	61,5	19,3	20,0	24,0	15,7	16,6	24,3	16,6	15,2	19,0

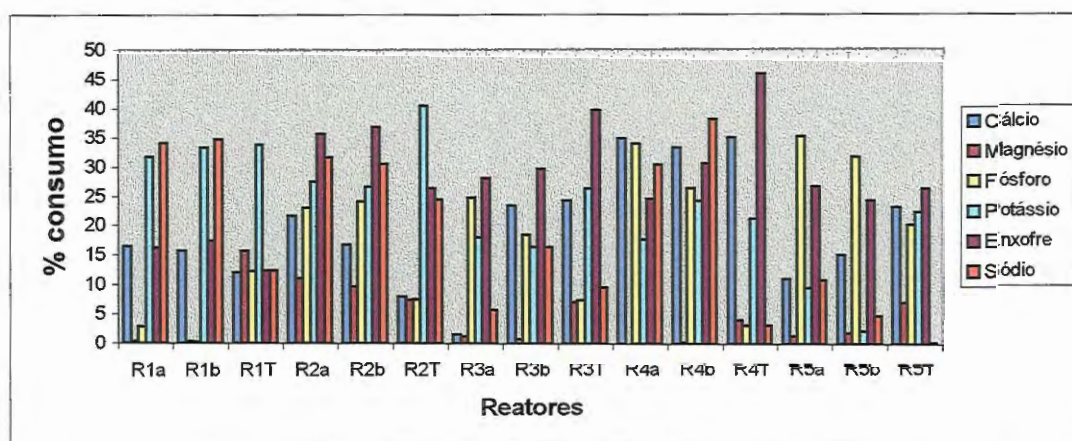
As Figuras 5.4.3, 5.4.4 e Tabelas C10 a e C10b, no anexo C apresentam os percentuais de degradação dos diversos componentes da FORSUDp e a Figura 5.4.5, os percentuais de consumo dos macronutrientes .



**Figura 5.4.3 – Percentual de degradação de alguns componentes da matéria orgânica da FORSUDp nos diferentes biorreatores estudados**



**Figura 5.4.4 – Percentual de degradação de matéria orgânica e carbono da FORSUDp nos diferentes biorreatores estudados**



**Figura 5.4.5 – Percentual de consumo de macro nutrientes na digestão anaeróbia da FORSUDp em diferentes biorreatores estudados**

O maior percentual de degradação em termos de STV foi observado no biorreator R2T, entretanto, em relação aos biorreatores R1a e R1b, a diferença foi de apenas 13%. O componente que apresentou maiores percentuais de degradação nos biorreatores R1a, R1b e R2T foi a celulose, com respectivamente, 51, 60 e 66%, sugerindo que a sua degradação foi a maior responsável pelo metano produzido. Apesar dos percentuais de lipídios, nos três biorreatores citados, serem relativamente altos, correspondendo a 46, 48 e 48%, deve-se lembrar que os teores iniciais de lipídios no meio de reação foi de apenas 5% de ST, em média, e portanto, a sua contribuição para a produção de metano não foi significativa.



Os biorreatores inibidos apresentaram somente degradação do componente proteína, em torno de 30%. A degradação de celulose nesses biorreatores ocorreu somente em meios tamponados, mesmo assim, em percentuais muito baixos. A ausência da hidrólise da celulose é um ponto ainda não esclarecido; análise dos dados indicam que fatores como pH e umidade podem ter influenciando na inibição da hidrólise do material celulotítico .

Como apresentado anteriormente na Figura 5.4.2, o principal gás produzido nos biorreatores inibidos foi CO<sub>2</sub> e o maior percentual de degradação foi o de proteínas. Esses resultados são coerentes com os obtidos por **OKAMOTO et al.** (2000), que verificaram ser o CO<sub>2</sub> o constituinte principal do biogás produzido na degradação de proteínas.

Observa-se ainda, que a quantidade de metano acumulada em R2T foi 30% superior aos biorreatores R1a e R1b, e que os percentuais de degradação foram praticamente iguais; somente os percentuais de degradação da celulose foram menores em R1a e R1b, porém, as diferenças foram de apenas 6%. Esses resultados sugerem, mais uma vez, a ocorrência de desvio na rota de produção de metano, nos biorreatores R1a e R1b, uma vez que os percentuais de degradação foram muito semelhantes ao obtido em R2T, mas as quantidades produzidas de metano, menores.

Os resultados das análises do percolado de cada biorreator, realizadas no final do ensaio, são apresentados na Tabela 5.4.10.

Os valores finais de pH muito próximos a 8,0 e a boa produção de metano nos biorreatores R1a, R1b, R2T comprovam que a digestão anaeróbia da FORSUDp nesses biorreatores ocorreu de forma satisfatória, enquanto que, nos demais reatores, os parâmetros obtidos indicaram que a digestão não foi satisfatória, mesmo a valores de pH em torno de 6,0.



**Tabela 5.4.10 – Características físico-químicas do percolado dos biorreatores no final do ensaio**

Parâmetros	R1a	R1b	R2a	R2b	R2T	R3a	R3b	R3T	R4a	R4b	R4T	R5a	R5b	R5T
DQO(g/L)	32,60	29,65	87,00	93,60	53,70	97,95	98,90	88,40	86,40	86,85	68,40	80,55	82,75	76,35
pH	7,92	7,93	5,90	5,80	7,96	5,70	5,86	6,10	5,80	5,80	6,00	5,80	5,80	6,00
Alcal. Total (g CaCO <sub>3</sub> /L)	20,29	21,65	13,78	12,79	23,37	12,79	14,18	16,04	7,70	7,75	9,96	6,97	6,97	8,98
Alcalinidade Ácidos (g CaCO <sub>3</sub> /L)	3,94	2,62	13,72	12,05	3,41	12,30	12,54	15,99	4,95	5,99	5,35	5,90	5,90	7,07
Norgânico g/L	2,06	2,30	1,42	1,51	2,33	1,92	1,96	2,04	1,06	0,88	0,79	0,63	0,41	0,20
NTK g/L	4,70	4,36	2,70	2,49	4,73	2,86	3,08	3,22	2,57	2,21	1,51	3,06	1,87	1,88
NH <sub>3</sub> g/L	2,64	2,06	1,28	0,97	2,39	0,95	1,123	1,18	1,51	1,33	0,72	2,42	2,28	1,68
PO <sub>4</sub> g/L	0,13	0,14	0,24	0,22	0,11	0,26	0,23	0,21	0,12	0,15	0,16	0,17	0,15	0,14

A alcalinidade total nos reatores inibidos constituiu-se, praticamente, de alcalinidade a ácidos voláteis, enquanto, os biorreatores R1a, R1b e R2T apresentaram, no final do experimento, grande quantidade de alcalinidade a bicarbonato, demonstrando a sua boa capacidade de tamponamento.

Como era de se esperar, as concentrações de ácidos voláteis presentes nos biorreatores, no final do experimento, refletiram diretamente nos valores da concentração de DQO. O percolado empregado como inóculo apresentou DQO na faixa de 17.400 mg/L e a obtida no final do experimento foi sensivelmente superior, portanto, o aumento da DQO pode ser atribuído, principalmente, à produção dos ácidos voláteis. Os biorreatores inibidos apresentaram os maiores valores de DQO, tendo sido observados valores em torno de até 99 g/L .

As concentrações de amônia no final do ensaio, para os biorreatores R1a, R1b e R2T, variaram na faixa de 2000 a 2600 mg/L, em valores de pH próximos a 8,0. Essas concentrações são consideradas altas para a digestão anaeróbia e podem ser inibidoras se o pH for maior que 7,6 (FORESTI,1987). Entretanto, não foi observado nenhum tipo de inibição nos biorreatores que apresentaram essas características.

Na Figura 5.4.6 são apresentados os biorreatores com o meio de reação no final do ensaio.



**Figura 5.4.6 – Fotos dos biorreatores contendo os meios de reação ao final do ensaio da etapa 3**

Amostras para análise das concentrações de ácidos voláteis foram coletadas ao final do ensaio; os resultados são apresentados na Tabela 5.4.11 .

**Tabela 5.4.11 – Concentrações finais (g/L) de ácidos voláteis nos biorreatores com diferentes percentuais de ST, tamponados ou não.**

Amostra	Acético	Propiônico	Isobutírico	Butírico	Isovalérico	Valérico	Capróico
R1a	3,36	4,70	-	-	0,58	-	-
R1b	1,66	5,22	0,64	-	-	-	-
R2a	35,83	3,71	1,65	9,08	1,42	0,80	0,63
R2b	31,06	3,59	0,70	8,52	0,98	0,43	0,71
R2T	2,08	7,10	2,41	1,94	2,46	1,63	1,76
R3a	20,67	3,14	2,20	8,47	2,19	1,61	1,86
R3b	18,46	1,93	0,82	10,85	0,60	0,26	1,15
R3T	28,66	3,80	0,23	9,35	0,82	0,13	0,42
R4a	6,43	0,94	0,07	4,41	0,02	0,15	0,67
R4b	10,08	1,63	0,18	6,82	0,18	0,28	0,90
R4T	12,08	2,00	-	5,17	0,05	0,18	0,44
R5a	8,86	0,75	0,31	7,39	-	0,92	3,12
R5b	7,42	1,36	0,24	10,92	0,40	0,34	2,57
R5T	8,44	0,87	-	4,26	0,03	0,10	0,43



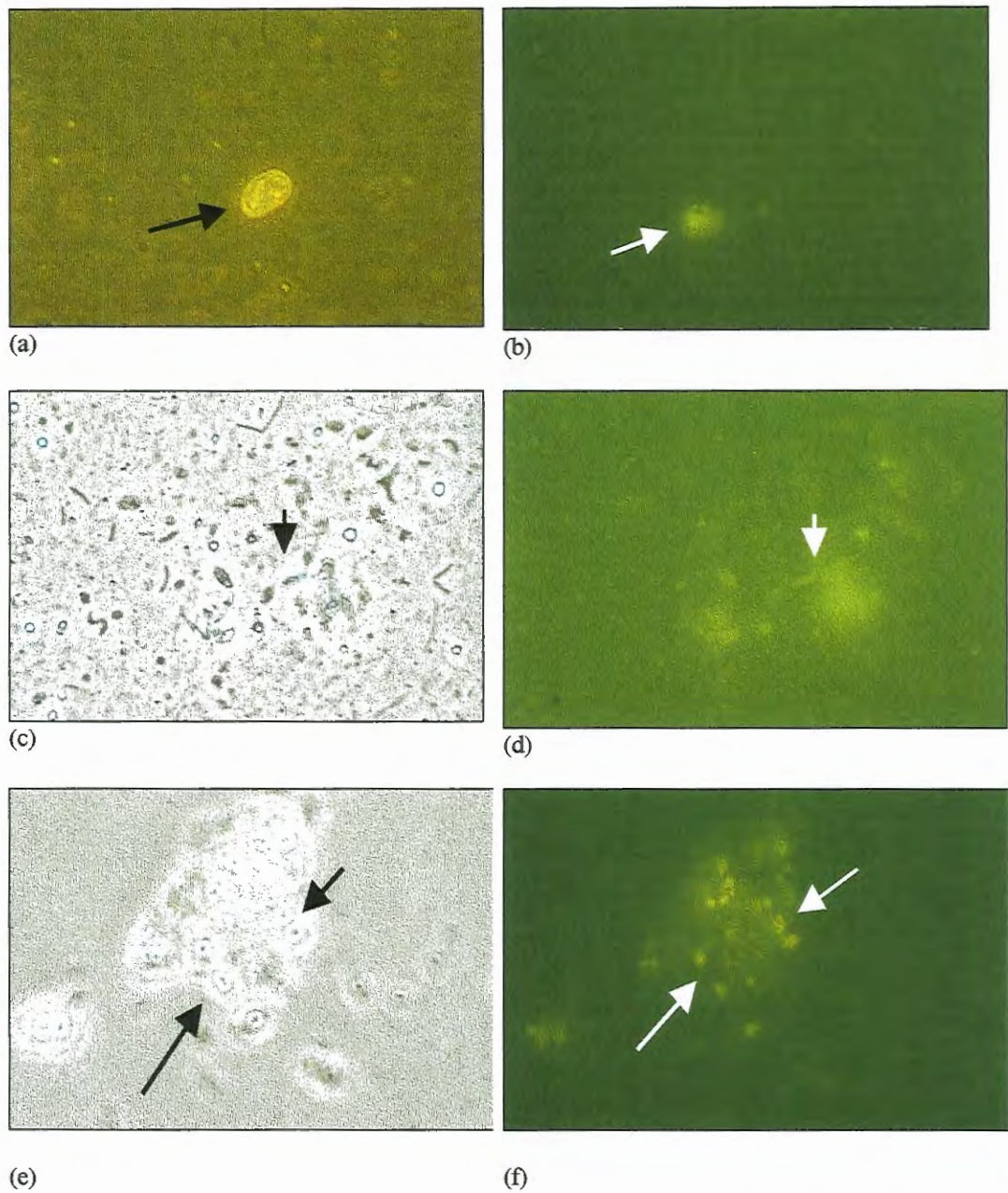
Com exceção dos reatores R1a, R1b e R2T, todos outros biorreatores apresentaram elevado acúmulo de ácidos, principalmente acético e butírico e pH abaixo de 6,2, inibindo a hidrólise e a metanogênese.

No momento em que foi retirada a amostra do reator R2T, o mesmo apresentava uma produção de metano crescente e pH acima de 8,0, indicando condições adequadas para o consumo dos ácidos acumulados.

Os biorreatores R1a, R1b e R2T apresentaram um pequeno acúmulo de ácido propiônico, devido à maior atividade fermentativa inicial, porém, este não foi suficiente para provocar o desbalanceamento da comunidade microbiana presente.

Esses resultados mostram que o emprego do tampão pode ser indispensável na digestão anaeróbia da FORSU, dependendo do inóculo e da quantidade utilizada.

A Figura 5.4.6 apresenta os tipos predominantes de microrganismos, observados por microscopia, nos biorreatores com maiores produções de metano.



**Figura 5.4.7 – Microscopia ótica de fluorescência e contraste de fase das amostras de percolado dos biorreatores R1a;R1b e R2T –Etapa 3. (a) e (b) – Cistos de "sarcinas"; (c) e (d)- Cocos, Espirilos; Bacilos curvos e delgados; (e) e (f) – Cocos metanogênicos (Ocular 10,Objetiva 100, Zoom 1,25)**

### **5.5 - ETAPA 4 – Reator de maior volume (50 L) empregando as melhores condições de digestão observadas**

Apesar do biorreator R2T ter apresentado maior percentual de degradação e maior produção de metano, dois reatores de maior volume foram montados utilizando-se os critérios de preparação dos biorreatores R1a e R1b (etapa anterior). Essa escolha foi baseada nos seguintes aspectos:

1. as diferenças nos percentuais de degradação de matéria orgânica e de produção de metano entre os biorreatores R1a, R1b e R2T foram pouco significativas para justificarem o uso de tampão,
2. caso houvesse necessidade de tamponamento durante o processo de digestão, esse seria feito através da recirculação do percolado.

Os dois biorreatores apresentaram as mesmas características (substrato, inóculo, ST) e foram submetidos à mesma forma de operação.

Os valores de ST obtidos em amostras recém trituradas foram, em média de 33,3%; após a estocagem, alcançaram 36%. O alto teor de umidade deve-se ao fato da FORSUDp ser constituída exclusivamente de matéria orgânica putrescível.

A Tabela 5.5.1 apresenta as características físico-químicas da FORSUDp e do inóculo empregados no ensaio. O inóculo (percolado) foi retirado do reator de 236 L, 401 dias após a 1ª alimentação (item 5.1.3.1), com um percentual de metano, em torno de 63% . Esse reator (236L) foi utilizado para estocar o inóculo (percolado) e reativar a biomassa com fontes de carbono e extrato de levedura.



**Tabela 5.5.1 - Características iniciais da FORSUDp e do inóculo (percolado), usados nos biorreatores de 50 litros**

Parâmetros	Resíduo Padrão	Inóculo (percolado)
Sólidos Totais	36,0%	47,2 g/L
Sólidos Totais Voláteis	31,0%	9,8 g/L
DQO*	365,0 g/kg RS	18.575,0 mg/L
pH		8,55
N-Total		3.363,5 mg/L
N-Amoniacal		2519,0 mg/L
Alcalinidade Total		30.120,0 mg CaCO <sub>3</sub> /L
Alcalinidade à Bicarbonato		27.110,0 mg CaCO <sub>3</sub> /L
Alcalinidade à Ácidos Voláteis		3.010,0 mg CaCO <sub>3</sub> /L
Fósforo		223,6 mg/L

\* Base seca (temperatura = 35° C)

Na Tabela 5.5.2 são apresentados os resultados da análise química da FORSUDp.

**Tabela 5.5.2 – Composição química inicial da FORSUDp empregado como substrato dos biorreatores de 50 litros da etapa 4**

Parâmetros	Valores
Matéria Seca (%)	36,0
Proteína Bruta (%Ms)	11,1
Nitrogênio (%Ms)	1,8
Celulose (%Ms)	21,0
Hemicelulose (% Ms)	10,5
Lipídios (%Ms)	6,7
Lignina (%Ms)	10,2
Carbono (%Ms)	47,2
Matéria Orgânica (%Ms)	85,0
Resíduo Mineral (%Ms)	15,0
Potássio (g/kg Ms)	11,0
Enxofre (g/kg Ms)	1,0
Fósforo (g/kg Ms)	2,4
Calcio (g/kg Ms)	57,4
Magnésio (g/kg Ms)	7,5
Sódio (g/kg Ms)	4,48
C/N	26/1

Obs: os valores citados acima têm por base a quantidade de Matéria Seca (Ms) – temperatura = 65° C

A Tabela 5.5.3 apresenta os resultados da análise química do meio de reação (FORSUDp + inóculo) dos diferentes reatores.

**Tabela 5.5.3 – Valores médios de vários parâmetros do meio de reação, utilizados no preparo dos biorreatores de 50 litros da etapa 4**

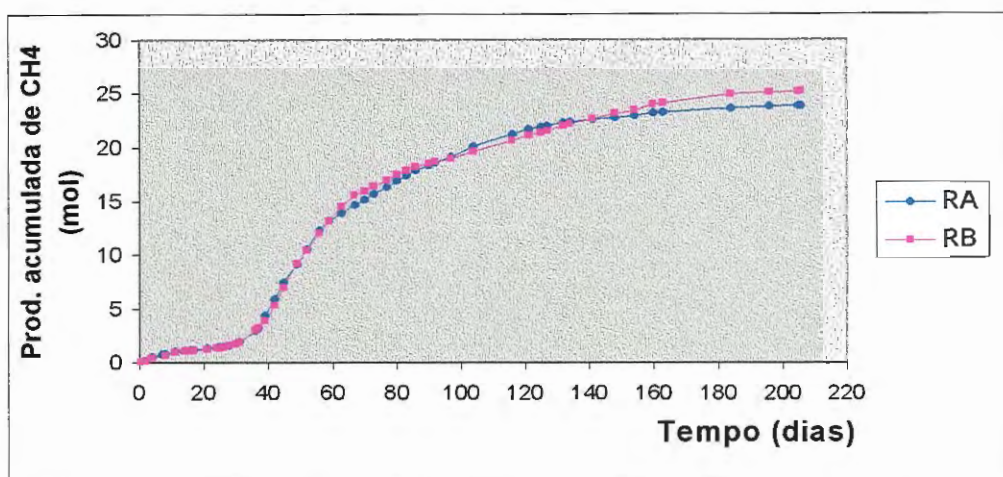
Parâmetros	RA	RB
Matéria Seca (%)	11,70	12,00
STV (%)	7,12	6,78
Proteína Bruta (%Ms)	10,90	11,90
Nitrogênio (%Ms)	1,70	1,90
Celulose (%Ms)	18,10	18,00
Hemicelulose (%Ms)	0,93	5,87
Lignina (%Ms)	12,80	13,00
Lipídeos (%Ms)	4,50	5,00
Carbono (%Ms)	36,00	35,60
Resíduo Mineral (%Ms)	35,00	36,00
Matéria Orgânica (%Ms)	65,00	64,00
Ca (g kg Ms)	29,60	30,50
Mg (g/kg Ms)	6,00	6,00
P (g/kg Ms)	3,00	3,50
K (g/kg Ms)	26,00	27,00
S (g/kgMs)	1,10	1,10
Na (g/kg Ms)	92,22	89,00
C/N	21/1	19/1

A relação Alimento/Inóculo de 9,74, foi semelhante aos obtidos nas etapas anteriores, para os reatores com os mesmos percentuais de ST.

Segundo **KAYHANIAN et al. (1991)**, a relação ótima C:N para produção de metano, ainda não foi estabelecida para digestão anaeróbia de resíduos sólidos, entretanto a literatura apresenta valores na faixa de 20 a 30. Em pesquisa realizada por **BROWN e CADWELL** apud **KAYHANIAN et al (1991)** com a digestão anaeróbia de lodo de esgoto, foi observado que a digestão ocorre normalmente quando a relação C:N é inferior a 25 e que relações maiores promovem a predominância de bactérias formadoras de ácido. As relações C:N do meio de reação dos reatores A e B foram, respectivamente, 21:1 e 19:1 e, portanto, dentro da faixa citada na literatura.

Na Figura 5.5.1 e Tabelas D1a e D1b, no anexo D, são apresentados os valores da produção acumulada de metano. Nas Tabelas D9a e D9b encontram-se os valores das produções diárias de biogás e, particularmente do metano. Observa-se que os dois reatores apresentaram a mesma tendência de produção do metano. Após 204

dias de digestão, as quantidades de metano acumuladas nos reatores A e B foram de 23,85 e 25,17 moles, respectivamente.



**Figura 5.5.1 – Produção acumulada de metano resultante da degradação da FORSUDp dos biorreatores RA e RB .**

Após aproximadamente 25 dias de operação, o percentual do metano na composição do biogás começou a aumentar significativamente e estabilizou-se ao redor de 70%, após 40 dias. A produção de metano teve início no segundo dia de digestão e aumentou, significativamente, após o 36<sup>o</sup> dia de operação.

LEITE (1997), trabalhando com a digestão anaeróbia da FORSU inoculado com lodo misto (industrial + sanitário), na proporção de 82% de FORSU e 18% lodo, obteve 75% de CH<sub>4</sub> após 20 dias de operação; entretanto, a quantidade de biogás produzida foi significativamente baixa. A produção de metano começou a aumentar significativamente após 420 dias de operação, demonstrando a ocorrência de inibição no sistema.

Os potenciais metanogênicos calculados para os dois reatores encontram-se na Tabela 5.5.4

**Tabela 5.5.4 – Potenciais Metanogênicos dos reatores A e B**

Reatores	Potencial Metanogênico (L CH <sub>4</sub> /kg STV <sub>degradado</sub> )
RA	371
RB	397



As quantidades totais de metano produzidas no período de aproximadamente 6 meses foram de 0,37 e 0,39 m<sup>3</sup> /kg STV degradado, respectivamente, para os reatores RA e RB .

A maior produção de metano obtida por **LEITE** (1997), após 15 meses de operação de um digestor anaeróbio tratando a FORSU, inoculado com lodo misto, foi de 0,067 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg STV e utilizando relação de 80% da FORSU e 20% de lodo.

Os potenciais metanogênicos obtidos por **BALDOCHI** (1997), no teste de biodegradabilidade e na digestão anaeróbia da FORSU, inoculada com percolado, foram, respectivamente, 0,212 e 0,238 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> /kg STV degradado. Valor semelhante foi obtido por **BRUMMELER** (1993), em sistema anaeróbio tratando FORSU, com cerca de 35% de ST, sob temperatura de 35<sup>o</sup> C.

Utilizando reatores anaeróbios seqüenciais para o tratamento de resíduos sólidos municipais e alterando a forma de operação, **SILVEY et al.** (2000), obtiveram resultados que mostraram aceleração na partida e na produção de metano, atingindo 0,15 m<sup>3</sup>/kg STV, após 80 dias de digestão.

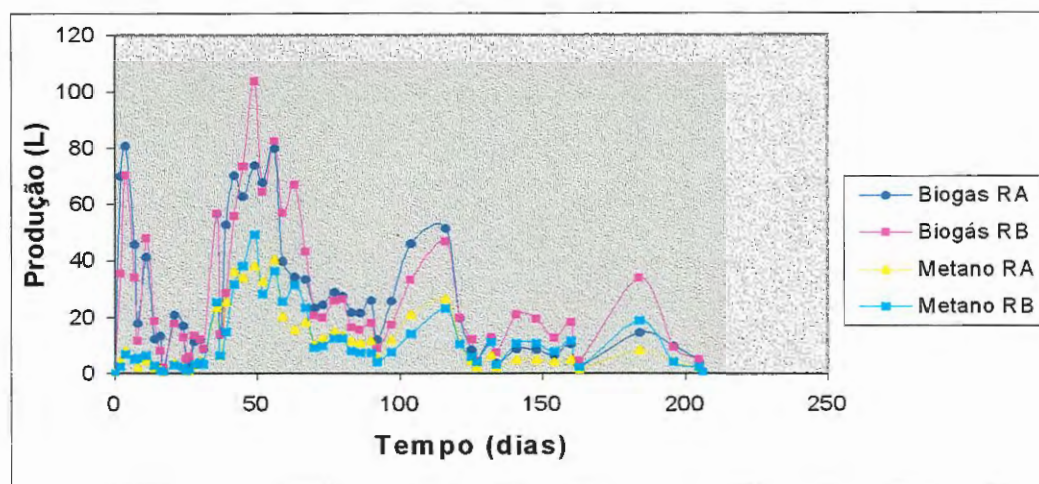
Testes de biodegradabilidade de resíduos sólidos de dois aterros sanitários piloto inoculados com lodo de esgoto, realizado por **VILLAS-BOAS** (1990), geraram 0,097 e 0,085 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg STV degradado. A baixa produção de metano deve-se ao fato das amostras terem sido retiradas de um aterro em fase metanogênica, ou seja, grande parte da materia orgânica já havia sido degradada. O efeito da toxicidade, detectado por **MERBACH JR** (1989), nesses aterros, é outro fator que pode ter contribuído para a obtenção da baixa produção de metano.

Segundo **CHYNOWETH et al** (1996), um valor típico de produção de metano para a FORSU é de 0,2 m<sup>3</sup>/ kg STV, correspondendo a uma redução de 50% de STV.

Neste trabalho, em menor espaço de tempo, a produção de metano foi superior àquelas citadas na literatura. Provavelmente, esse fato é devido às características do inóculo e do resíduo previamente selecionado e à utilização das melhores condições dentre as avaliadas nas etapas anteriores.

As quantidades de biogás e de metano geradas nos intervalos das amostragens podem ser observadas pela Figura 5.5.2. No início do ensaio houve alta produção de

biogás, entretanto, foi constituída praticamente de  $\text{CO}_2$ . As maiores produções de biogás e de metano foram atingidas após, aproximadamente, 45 dias do início do ensaio, quando a atividade metanogênica foi intensificada, como visto na Figura 5.5.1.



**Figura 5.5.2 - Produção de biogás e de metano nos biorreatores RA e RB durante os intervalos das amostragens.**

As composições gasosas dos biorreatores podem ser observadas nas Tabelas D2a e D2b (anexo D), como também na Figura 5.5.5. Os percentuais de metano cresceram lentamente atingiram, em 40 dias, cerca de 70 % do biogás, permanecendo nesse nível até o final do ensaio, indicando uma partida equilibrada, com início rápido da metanogênese e baixa porcentagem de  $\text{CO}_2$  no biogás. Resultados apresentados por **BALDOCHI** (1997), relacionados com digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos, inoculados com percolado, mostraram o início da etapa metanogênica após 72 dias de operação.

No trabalho realizado por **BRUMMELER** (1993), com a digestão aneróbia de resíduos verdes inoculados com lodo de esgoto, observou-se uma produção extremamente baixa de metano, com biogás constituído principalmente de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . Entretanto, usando, como inóculo, resíduo verde digerido ou estrume de porco digerido, a produção de metano foi imediata e, com 40 dias de operação, o digestor apresentou cerca de 50% de metano na composição do biogás.

Esses resultados evidenciam que a adequação do inóculo (escolha) ao resíduo a ser degradado é um dos fatores de maior importância na obtenção de partida rápida, equilibrada e com alta produção de metano.

A Tabela 5.5.5 apresenta as características finais dos meios de reação digerido para os reatores A e B. As massas da FORSUDp e os volumes de percolado obtidos no final do ensaio foram de 4,640 kg e 25,4 litros para o reator A e de 4,200 kg e 24,3 litros para o reator B. As perdas, em termos de massa seca, decorridas nas retiradas de amostras do percolado e na execução da recirculação foram de 6,10g para o reator A e 4,01g para o reator B. A diferença entre os volumes de percolados dos reatores A e B pode ser devida ao vazamento que ocorreu durante a realização de uma das operações de recirculação. Todavia, o reator A, não sujeito a vazamento, verificou-se que o aumento no volume de percolado foi de apenas 400 mL, sugerindo uma produção de 133 mL/kg da FORSUDp. Infelizmente, não foi encontrado nenhum trabalho relatando a produção de percolado para reatores em condições operacionais semelhantes à presente pesquisa.

**Tabela 5.5.5 – Características finais dos meios de reação (resíduo digerido)**

Parâmetros/Reatores	RA	RB
Matéria Seca (%)	7,18	7,70
STV (%)	2,97	3,04
Proteína Bruta (%Ms)	11,50	12,30
Nitrogênio (%Ms)	1,80	1,90
Celulose (%Ms)	8,50	8,80
Lignina (%Ms)	12,60	12,40
Lipídeos (%Ms)	1,50	1,60
Carbono (%Ms)	23,00	24,00
Matéria Orgânica (%Ms)	41,00	43,00
Resíduo Mineral (%Ms)	59,00	57,00
Ca (g /kg Ms)	42,00	45,60
Mg (g/kg Ms)	1,30	1,60
P (g/kg Ms)	5,00	5,00
K (g/kg Ms)	36,00	34,65
S (g/kgMs)	1,80	1,80
Na (g/kg Ms)	150,60	145,00

Ambos os reatores apresentaram comportamento muito semelhante nos parâmetros físico-químicos analisados. Os valores de sólidos totais e sólidos totais



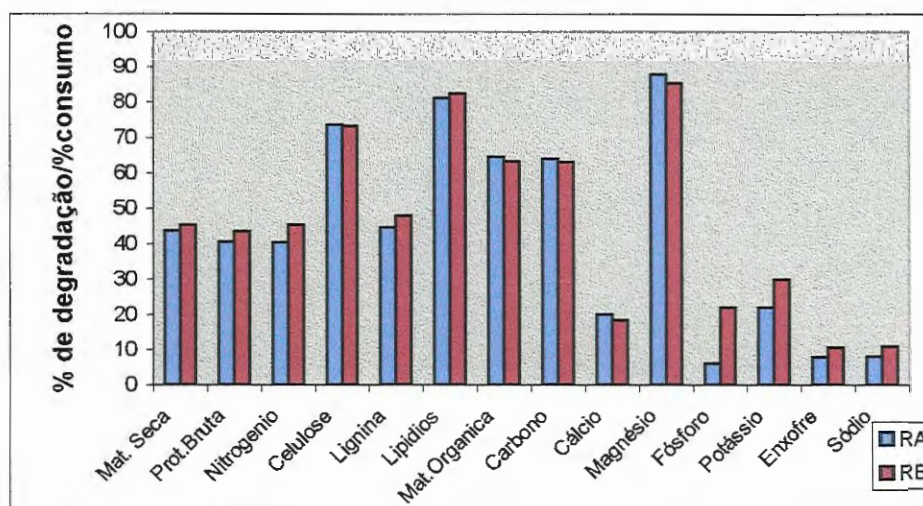
voláteis do percolado no final do ensaio foram, respectivamente, 46,0 g/L e 13,6g/L para o reator A e 47,2 g/L e 14,0 g/L para o reator B.

As concentrações de DQO do meio de reação digerido foi de 1660g/kg Ms no reator A e 2000 g/kg MS no reator B.

Os percentuais de degradação em termos de ST e STV foram, respectivamente, de 38,6 e 58,3% no reator A, e 35,8 e 55,1% no reator B.

O volume teórico de metano resultante da degradação da FORSUDp nos reatores RA e RB é de 980 litros. Os volumes de metano obtidos nos biorreatores RA e RB foram, respectivamente, de 541,39 e 571,36 L, coerentes com os percentuais de degradação de STV e com a produção teórica metano. Observa-se que o percentual de degradação de STV do reator A foi maior que o B, entretanto, o volume de metano obtido no reator A foi menor que no B, indicando duas possibilidades: vazamento ou desvio da rota metabólica de produção de metano no reator A.

Os percentuais de degradação dos componentes constituintes da FORSUDp e consumo dos macronutrientes são apresentados na Figura 5.5.3.



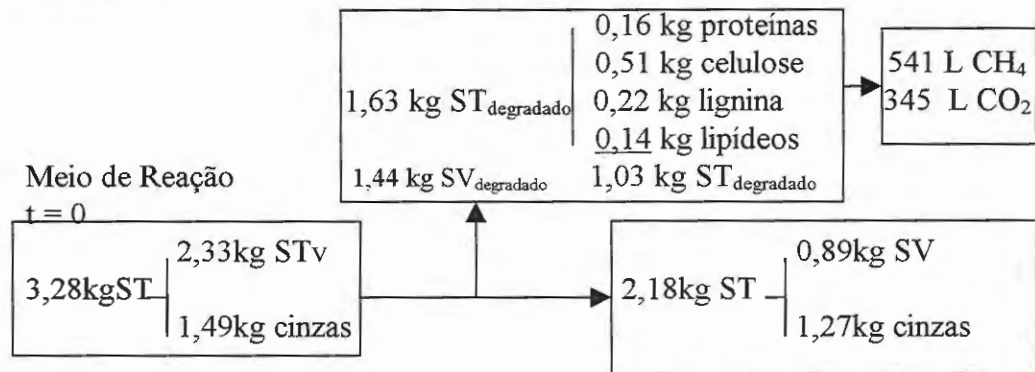
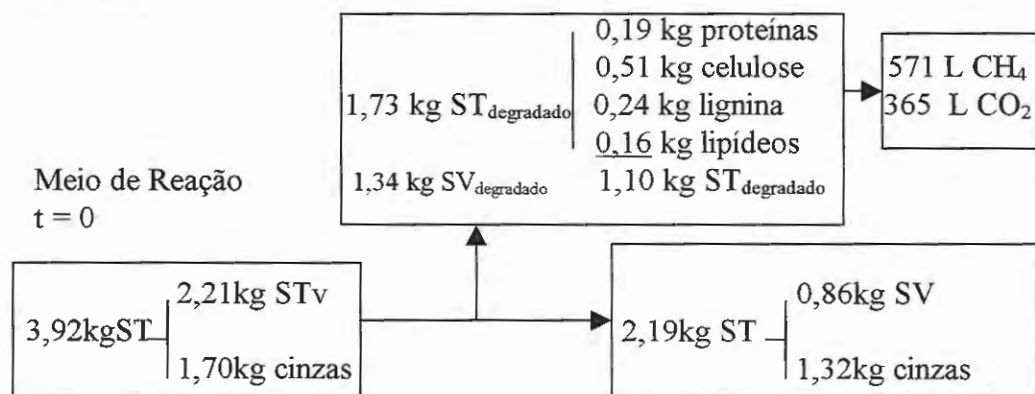
**Figura 5.5.3 – Percentual de degradação e consumo dos componentes da FORSUDp nos biorreatores estudados nas mesmas condições.**

Celulose e lipídios foram os componentes da FORSUDp que apresentam os maiores percentuais de degradação, 75 e 80% respectivamente. A participação de lipídios no meio de reação foi relativamente baixa, em torno de 4,5% da matéria seca, enquanto que o da celulose foi de cerca de 18% da matéria seca. Assim, pode-se deduzir que grande parte do metano produzido, deve-se à degradação da celulose. Apesar dos percentuais de degradação da proteína e lignina serem menores que os dos lipídios, pode-se afirmar que as suas contribuições para produção do metano foram maiores, uma vez que a participação desses componentes no meio de reação foram superiores (10 e 12% de matéria seca, respectivamente). Portanto, a participação de cada componente da FORSUDp, para a produção de metano, em ordem decrescente foi : celulose, proteínas, lignina e lipídios.

Com exceção do magnésio, os macronutrientes apresentaram pequenas variações de concentrações, indicando baixos consumos pelos microrganismos durante o processo de digestão. Ainda não se encontrou justificativa para a utilização de grande percentual de magnésio. Além disso, comparando esses resultados com os obtidos nas etapas anteriores, verifica-se uma variação muito grande, sugerindo assim, um possível problema com o método empregado .

A Figura 5.5.4, elaborada a partir dos resultados citados anteriormente, apresenta balanços de massa de ST para a produção do metano, para os reatores A e B.

As massas dos componentes considerados como reagentes na produção de metano, foram de 1,03 e 1,10kg ST degradado , para os reatores A e B, respectivamente. As diferenças entre ST degradado em cada reator e a soma dos seus respectivos componentes da FORSUDp para as produções de metano podem ser devidas à ausência de dados da hemicelulose e de amido, uma vez que não foi possível determiná-los.

**Reator A****Reator B**

**Figura 5.5.4 - Balanços de Massa de ST do Meio de Reação para os biorreatores A e B**

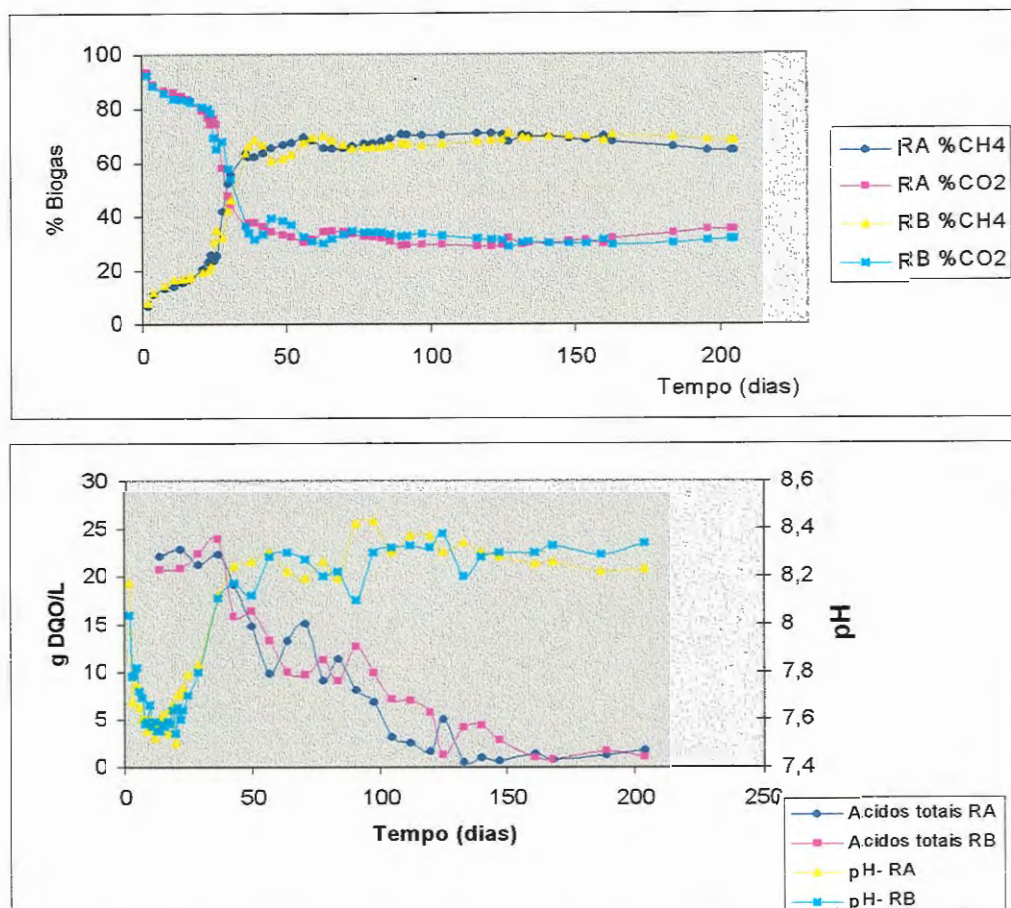
A Figura 5.5.5 apresenta foto da FORSUDp no início e final do experimento. Observou-se grande quantidade de material composto de celulose ao final do ensaio.



**Figura 5.5.5 – Foto da FORSUDp no começo e final do ensaio da etapa 4**



Nas Figuras 5.5.6, 5.5.7a e 5.5.7b são apresentadas as variações das concentrações de ácidos orgânicos e pH. Os valores de ácidos voláteis medidos no percolado e convertidos em DQO também podem ser observados nas Tabelas D3 e D4 (anexo D).



**Figura 5.5.6 - Comportamento da composição do biogás , ácidos voláteis e pH dos biorreatores**

Verifica-se forte correlação entre o pH e a concentração dos ácidos voláteis durante todo o processo de degradação. Os ácidos orgânicos aumentaram para valores em torno de 23 g DQO/L, mas decresceram para valores inferiores a 10 g DQO/L em um período 25 dias adicionais. Valores semelhantes foram obtidos por BRUMMELER (1993), na digestão anaeróbia de resíduo verde inoculado com estrume de porco digerido (27g DQO/L).

No início dos ensaios os valores do pH atingiram 7,4 mas, em um período de 20 dias, aumentaram para valores acima de 8,0. O uso do inóculo, com as

características anteriormente citadas, provavelmente favoreceu o estabelecimento do sistema tampão gerado por dióxido de carbono-bicarbonato, dispensando a adição de substâncias para esse fim.

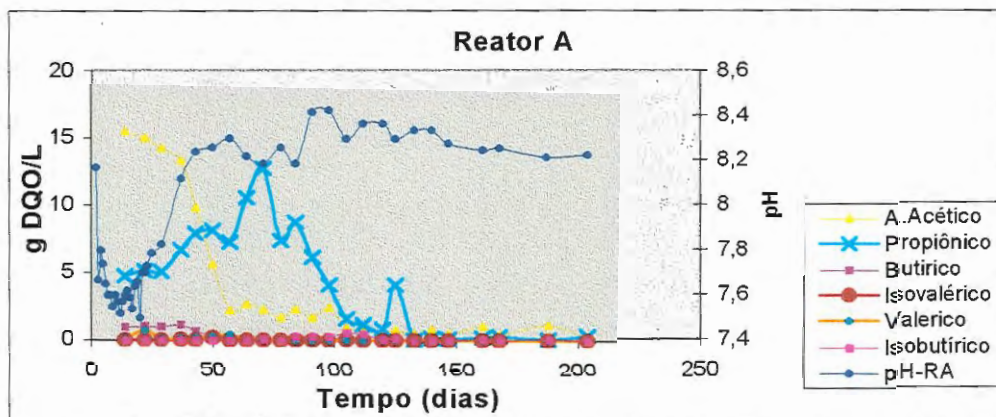


Figura 5.5.7a – Comportamento dos ácidos voláteis e pH no biorreator A

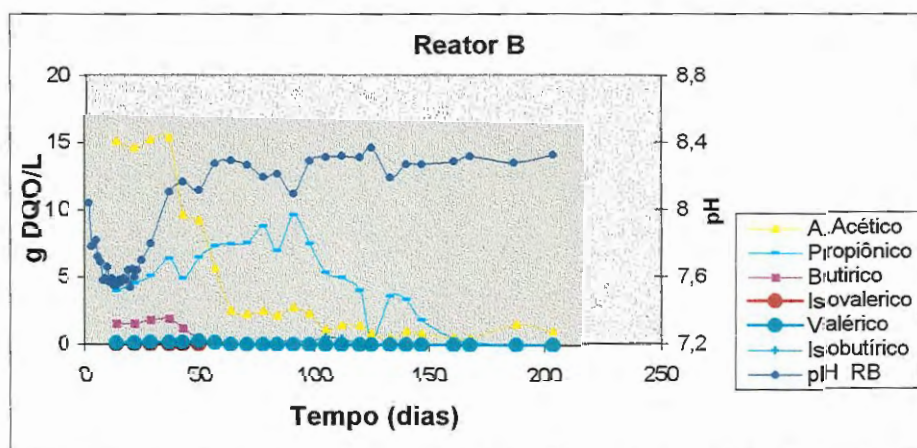


Figura 5.5.7b – Comportamento dos ácidos voláteis e pH no biorreator B

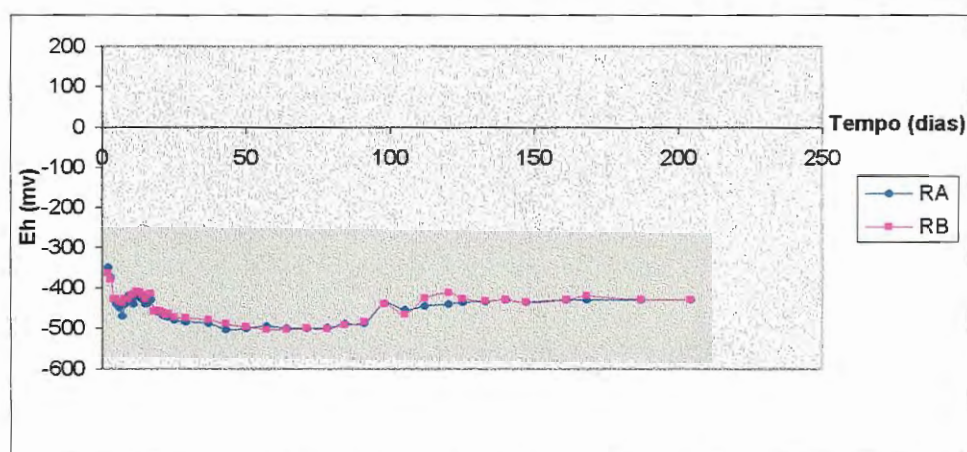
O maior acúmulo de ácido acético ocorreu no início do processo de degradação, correspondendo à fase hidrolítica, tendo diminuído rapidamente no período de 30 dias. O ácido propiônico apresentou um aumento na sua concentração após 50 dias de digestão, chegando a atingir valores em torno de 10 g DQO/L, mas decresceu, rapidamente, para valores em torno de 2 g DQO/L após um período de 40 dias adicionais. O acúmulo de ácido propiônico não chegou a afetar o processo de digestão, permanecendo o pH em torno de 8,3.



No trabalho realizado por **BALDOCHI** (1997), com a digestão anaeróbia de FORSU inoculado com percolado, proveniente de um aterro sanitário, também foi observado o mesmo comportamento para o ácido propiônico, porém, em concentrações e tempos maiores. A autora relatou que o acúmulo observado indicou que a atividade das bactérias acetogênicas a partir desse ácido, pode ter sido afetada pela alta pressão parcial do hidrogênio. Entretanto, na presente pesquisa, observa-se que o pH nos dois reatores manteve-se com valores em torno de 8,0 e elevada produção de metano.

A Figura 5.5.5 mostra semelhanças nas variações de pH, ácidos voláteis e composição gasosa, com o gráfico elaborado por **BARLAZ** (1989<sup>a</sup>), retratando as fases de decomposição de resíduo em reatores de escala laboratorial, simulando um aterro. Observam-se as mesmas tendências da composição dos gases CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, bem como dos ácidos produzidos e valores um pouco maiores de pH.

A Figura 5.5.8 e as Tabelas D5a e D5b do anexo D apresentam a variação do potencial oxi-redução nos biorreatores RA e RB



**Figura 5.5.8 – Variação do potencial oxi-redução nos biorreatores da etapa 4**

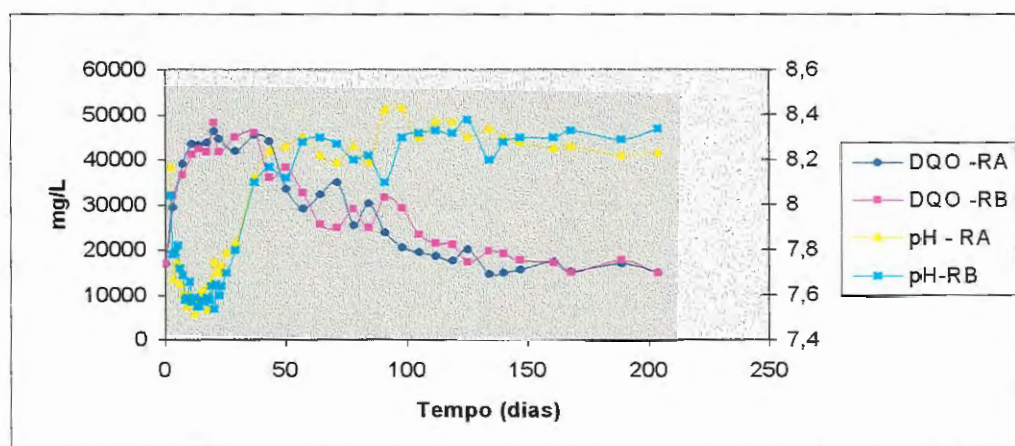
A leitura do potencial de oxi-redução, foi realizada com o máximo cuidado para evitar entrada de ar. Essa análise foi realizada durante o enchimento da caixa de coleta do percolado para recirculação. O dispositivo em forma de T, com cap adaptado ao eletrodo, possibilitou a realização de manobras com os registros, evitando o contato do percolado com o ar.



Durante todo o ensaio, os valores do potencial oxi-redução foram inferiores a  $-350$  mV; após 7 dias atingiram valores da ordem de  $-450$  mV, que se mantiveram até o final do ensaio. A adição de uma quantidade significativa de inóculo deve ser um dos principais fatores responsáveis pela redução do meio, já no início do processo, favorecendo a atividade metanogênica e, conseqüentemente, o aumento na produção do metano.

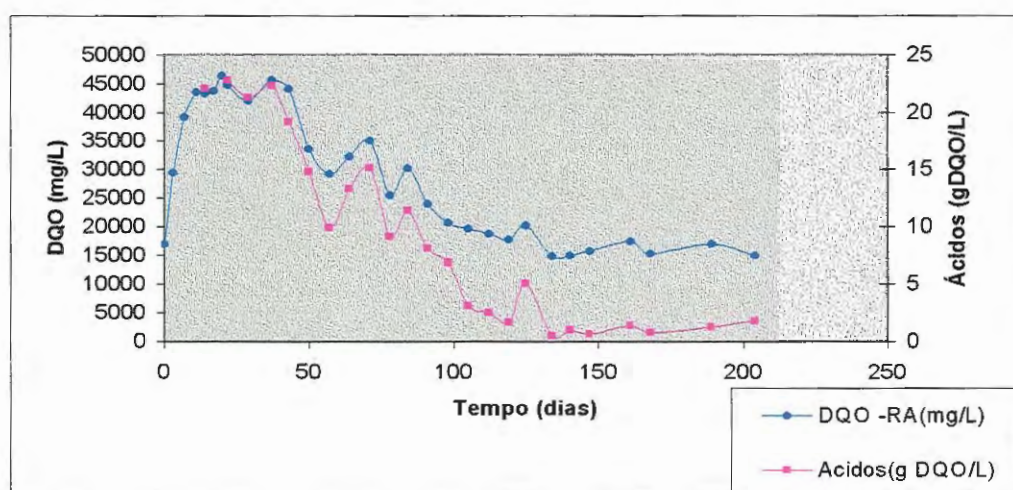
Dados da literatura (LIMA, 1988; LEITE, 1997; POVINELLI e BIDONE, 1999) apontaram valores de potenciais de oxi-redução para a produção de metano, na digestão anaeróbia de resíduos sólidos, na faixa de  $-50$  a  $-600$  mV, considerando-se os diferentes métodos empregados para a leitura desse parâmetro. Os reatores operados na presente pesquisa apresentaram portanto, quanto ao potencial de oxi-redução, condições ideais para o desenvolvimento da metanogênese

As variações das concentrações de DQO e de pH podem ser observadas pelas Figura 5.5.9 e, Tabelas D6 e D5 (anexo D). Assim como os ácidos, a DQO apresentou aumentos significativos no início do ensaio, chegando a atingir aproximadamente  $50.000$  mg/L. Após aproximadamente 40 dias, começou a decrescer, até atingir os valores iniciais, da ordem de  $16.000$  mg/L, em um período de 90 dias. O aumento da DQO resultou na queda do pH, entretanto não chegou a afetar o equilíbrio do processo de digestão.

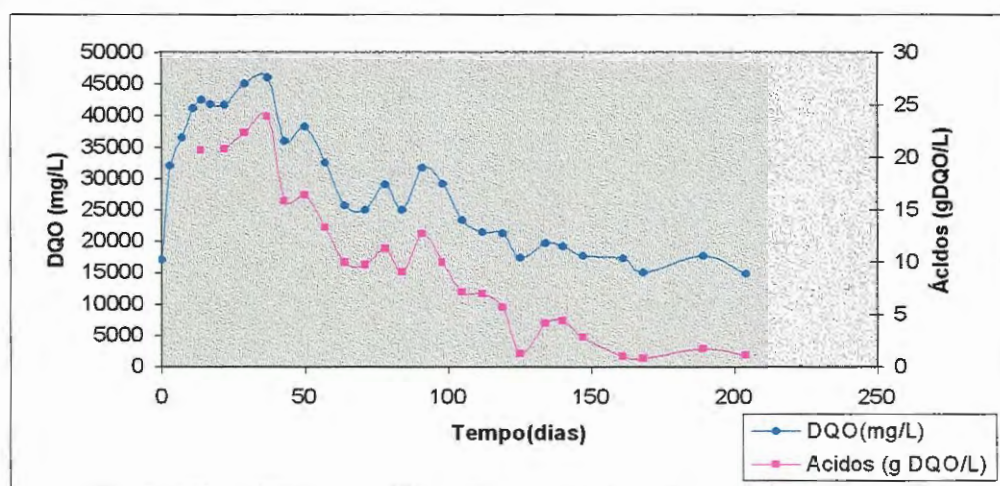


**Figura 5.5.9 – Variações das concentrações de DQO e de pH nos líquidos percolados dos biorreatores**

As Figuras 5.5.10a e 5.5.10b mostram o comportamento da DQO e dos ácidos voláteis para os reatores A e B, respectivamente. Pode-se observar, pela análise dos gráficos, que as concentrações de ácidos foram proporcionais às de DQO, no período de aproximadamente 120 dias de digestão, quando ocorreram quedas maiores nas concentrações dos ácidos. O valores da DQO permaneceram em torno de 18000 mg/L até o final do ensaio, semelhantes aos do inóculo utilizado e, portanto, a estabilidade da DQO nesse patamar pode ser atribuída à presença de grande quantidades de substâncias húmicas no percolado.



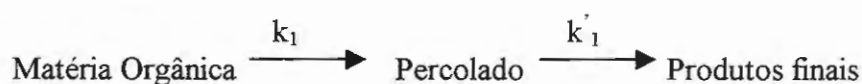
**Figura 5.5.10a – Evoluções temporais da ácidos voláteis e DQO nos líquidos percolados do biorreator RA**



**Figura 5.5.10b – Evoluções temporais dos ácidos voláteis e DQO nos líquidos percolados do biorreator RB**

Conforme citado na revisão da literatura, quando se trata de material na forma particulada, como é o caso da FORSUDp, a cinética de 1ª ordem é o modelo que melhor representa a remoção do substrato.

Aplicando o modelo matemático de reação em série, e considerando-se A como a matéria orgânica, B o percolato (concentração da DQO no percolato) e C como a produção de biogás, foi possível avaliar, de forma indireta, pela variação da DQO com o tempo de degradação, o rendimento das atividades microbianas envolvidas no processo.



O ajuste da curva do modelo cinético, respectivamente, para os reatores A e B, são apresentados pela Figuras 5.5.11 a e 5.5.11 b, e foi obtido, empregando-se o software da Micronal Origin 5.0, pelo método de regressão não linear. Os dados obtidos ajustaram perfeitamente ao modelo, mostrando ser possível através da aplicação de um modelo simples, obter parâmetros cinéticos, como as constantes de velocidade, tanto da fase hidrolítica como da fase metanogênica do processo de degradação.

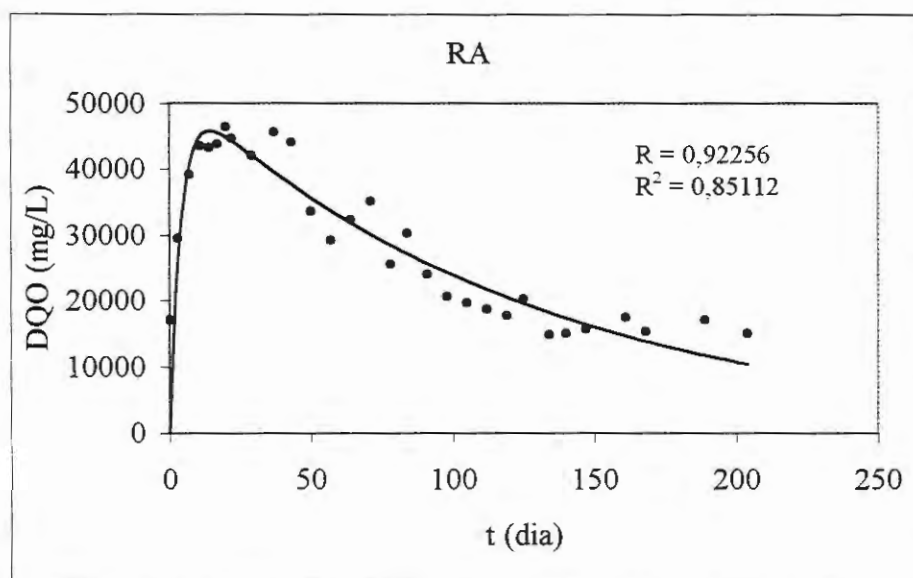
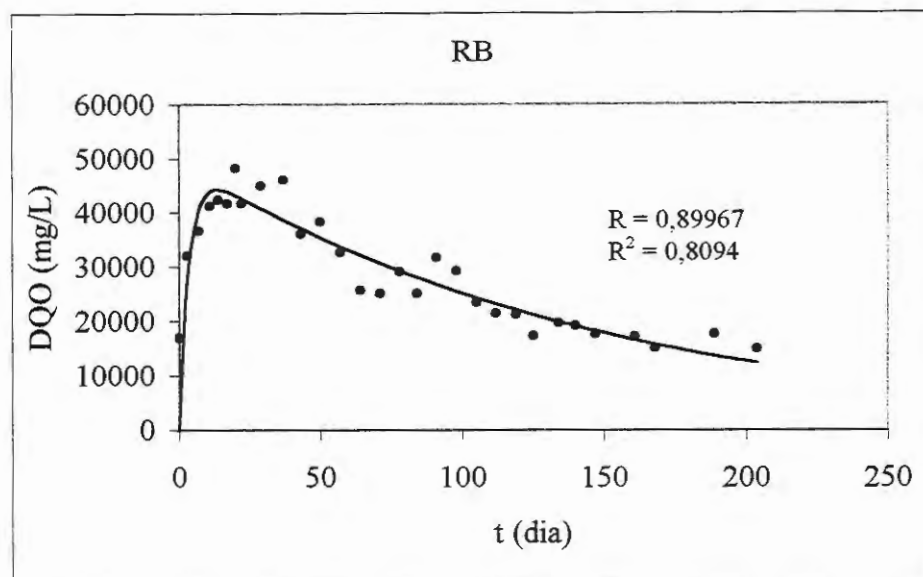


Figura 5.5.11a – Ajuste do modelo cinético – reações em série 1ª ordem - RA





**Figura 5.5.11 b – Ajuste do modelo cinético – reações em série 1ª ordem – RB**

Na Tabela 5.5.6 são apresentados os valores de alguns parâmetros cinéticos e das equações resultantes, para os reatores A e B em 206 dias de digestão. É importante citar que  $k'_1$  é cerca de 30 a 40 vezes maior que  $k_1$ , indicando a grande limitação da etapa hidrolítica.

**Tabela 5.5.6 - Valores dos parâmetros cinéticos e equações resultantes da degradação da FORSUDp**

Reatores	$\delta$ (mg/L)	$k_1$ (d <sup>-1</sup> )	$k'_1$ (d <sup>-1</sup> )	Equação resultante
A	53173,52	0,00801	0,24454	$\Gamma_{perc} = 0,00801 C_{MS} - 0,24454 C_{perc}$
B	49635,05	0,00681	0,2865	$\Gamma_{perc} = 0,00681 C_{MS} - 0,2865 C_{perc}$

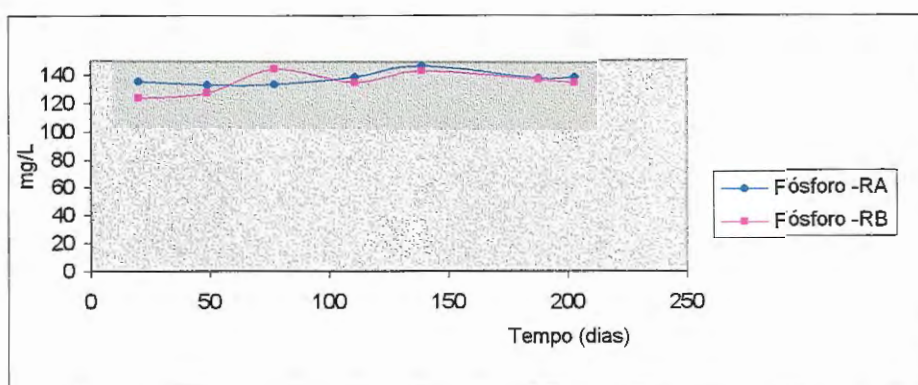
Os valores de  $k_1$ , reportados por LEITE (1997), empregando sistemas semelhantes, em um período de tempo de 315 dias, situou-se na faixa de  $7,2 \times 10^{-4}$  a  $5,8 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$  e portanto, são inferiores aos obtidos na presente pesquisa.

Segundo WUJCIK e JEWELL (1980), o aumento na concentração de ST tende a diminuir o valor de k. Experimento realizado por esses autores, em digestores anaeróbios de batelada, empregando como substrato resíduos de laticínio, e variando o teor de umidade de 10 a 70%, resultou em k de  $0,001 \text{ d}^{-1}$  quando aplicado ST acima de 55%. Para ST de aproximadamente 13% o valor de k resultou em  $0,022 \text{ d}^{-1}$ ,

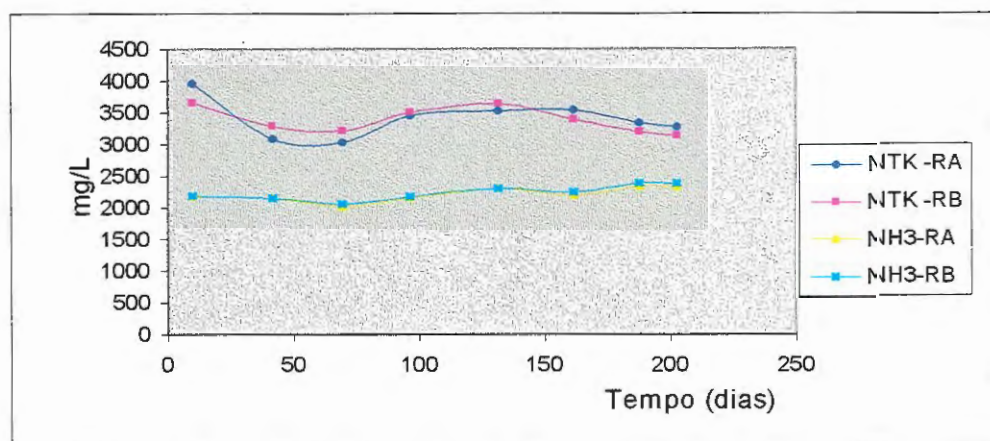
indicando que o processo de fermentação anaeróbia ocorreu rapidamente, devido provavelmente ao tipo de substrato empregado

Os parâmetros cinéticos são ferramentas de grande importância na elaboração e otimização de projetos de reatores, obtenção do tempo de digestão, aumento de escala, etc. Os dados obtidos na presente pesquisa foram compatíveis com os encontrados na literatura, para sistemas semelhantes. Todavia, a sua aplicação deve ser efetuada com cautela, uma vez que foi obtido em sistema com controle de temperatura, composição do substrato e inóculo selecionado, como também em reatores de pequeno porte (50L).

Os resultados das análises de Fósforo e de Nitrogênio total e amoniacal são apresentados, respectivamente, pelas Figuras 5.5.12 e 5.5.13 como também pela Tabela D7 (anexo D).



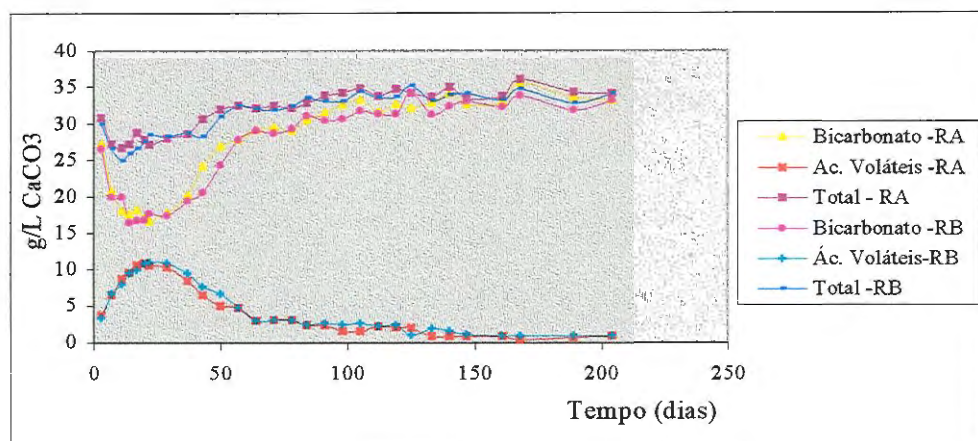
**Figura 5.5.12 – Variação das concentrações de Fósforo nos líquidos percolados dos biorreatores**



**Figura 5.5.13 – Variações das concentrações do Nitrogênio total Kjeldahl e Nitrogênio amoniacal nos líquidos percolados dos biorreatores**

Durante todo o processo, foram observadas apenas, pequenas oscilações nas concentrações de fósforo, que permaneceram na faixa de 120 a 140 mg/L. Não foram observadas alterações significativas nas concentrações de nitrogênio. No início do ensaio observou-se uma pequena queda na concentração de nitrogênio total Kjeldhal (NTK), mas num período de 30 dias já apresentava valores próximos aos iniciais. As concentrações de NTK permaneceram na faixa de 3000 a 3900 e, o amoniacal, de 2100 a 2300 mg/L. As concentrações de nitrogênio e fósforo do percolado dos dois reatores, podem ser consideradas satisfatórias para atender às necessidades do processo anaeróbio, as quais, segundo SPECEE (1996), são de 0,006 kg de N/kg de DQO, e 1/7 desse valor para o fósforo.

As variações das concentrações dos diferentes tipos de alcalinidade dos biorreatores são apresentados na Figura 5.5.14 e Tabela D8 (anexo D).



**Figura 5.5.14 – Variações das concentrações de Alcalinidades total, a bicarbonato, e a ácidos voláteis nos biorreatores, com o tempo.**

Como esperado, no início do processo de degradação (primeiros 25 dias) observou-se queda da alcalinidade a bicarbonato e aumento da alcalinidade à ácidos voláteis, coincidindo com a fase fermentativa do processo. Após 60 dias, a alcalinidade passou a ser devida praticamente, ao equilíbrio  $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$ , demonstrando mais uma vez o equilíbrio do processo de digestão anaeróbia.



A relação AI/AP, que indicou a estabilidade do processo de digestão anaeróbia da FORSUDp inoculado com percolado, esteve em torno de 0,10.

Os dois reatores apresentaram resultados muito semelhantes, dessa forma, pode-se concluir que a forma de preparo dos reatores não influenciou significativamente os resultados, e que a FORSUDp mostrou-se bastante homogênea, atendendo portanto os objetivos propostos.

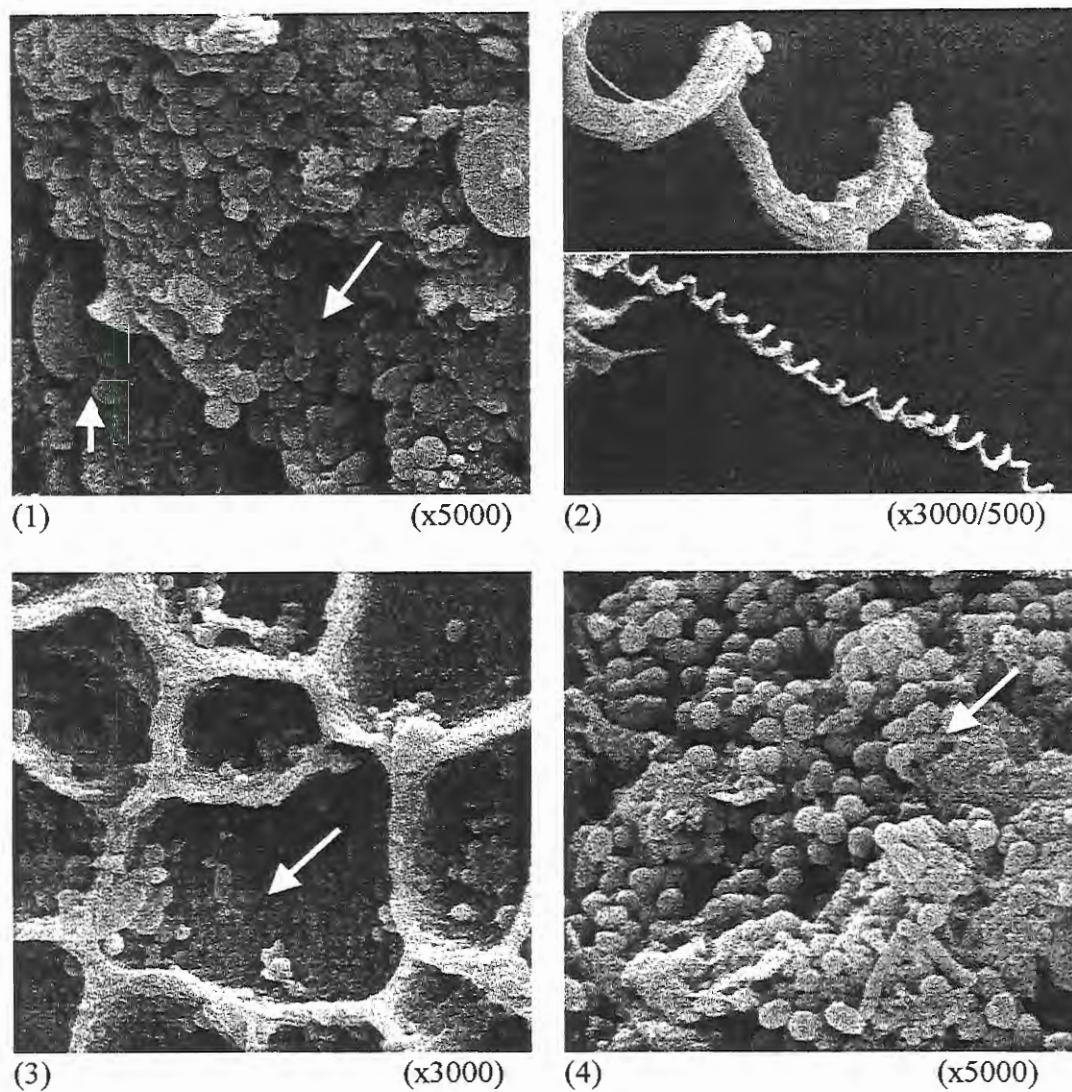
As três formas de recirculação realizadas durante o experimento, não mostraram mudanças no comportamento dos biorreatores, no que se refere aos parâmetros físico-químicos e microbiológicos. Duas hipóteses são levantadas que poderão justificar esse comportamento:

- a alta umidade nos biorreatores (87%) facilitou o contato dos microrganismos com o substrato orgânico a ser degradado, dessa forma, a recirculação não teve efeito pois o meio já se encontrava bem homogeneizado. Na literatura (**BRUMMELER**,1993; **BALDOCHI**,1997; **BARLAZ**,1989b e **LIMA**,1988) o efeito benéfico da recirculação foi verificado para digestores com concentrações de sólidos superiores a 27%; para valores inferiores não foram encontradas citações.
- a quantidade de percolado recirculado (10%), não foi suficiente para estimular o processo que resultariam em mudanças nos parâmetros físico-químicos e maiores produções de metano ou de biogás.

Amostras de percolado dos dois reatores foram observadas sob microscopia de varredura, após 120 dias de digestão. Nas Figuras 5.5.15 são apresentados os tipos morfológicos dos microrganismos presentes nas amostras de ambos os reatores. Verificou-se que os dois reatores apresentaram as mesmas morfologias, motivo pelo qual não são feitas distinções nas figuras. Foram observados cocos, bacilos, estruturas em formas arredondadas, sugerindo ser cistos, e estruturas em forma de esporo de fungo.

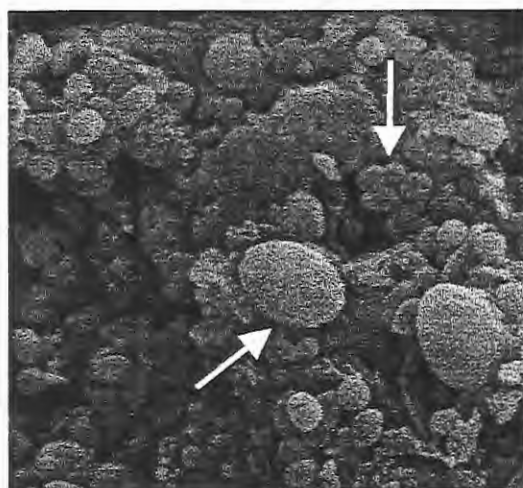
No final do ensaio foi realizado exame sob microscopia ótica. Conforme pode ser observado nas Figuras 5.5.16, foi encontrada predominância de cocos fluorescentes que podem pertencer aos gêneros *Methanococcus* ou *Methanosarcina*, semelhantes aos observados no trabalho de **BALDOCHI** (1997), e estruturas arredondadas com fluorescência, sugerindo ser cistos, em função do tamanho e das suas características morfológicas.

A explicação para a predominância de tipos morfológicos semelhantes a *Methanosarcina* pode estar nas altas concentrações de acetato observadas nos reatores, uma vez que essa classe de organismo metanogênico apresenta baixa afinidade com o substrato  $k_s = 400 \text{ mg/L}$ , porém uma alta taxa de utilização máxima específica  $k_{m\acute{a}x} = 6 \text{ a } 10 \text{ g DQO/gSSv.d}$  (SPEECE, 1996).

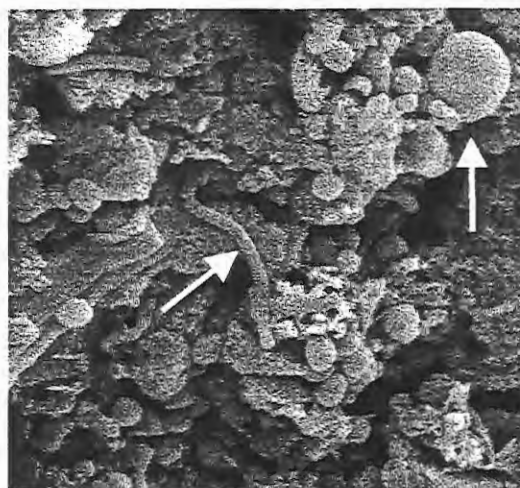


**Figura 5.5.15a - Microscopia de Varredura da amostra do percolado dos bioreatores da Etapa 4 (1) Cocos e cistos; (2) Fibra de celulose, cocos aderidos; (3) Estrutura fibrosa com cocos e bacilos inclusos; (4) Cocos e bacilos.**

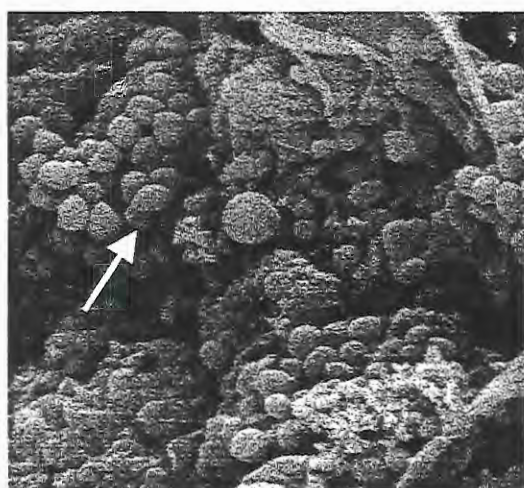




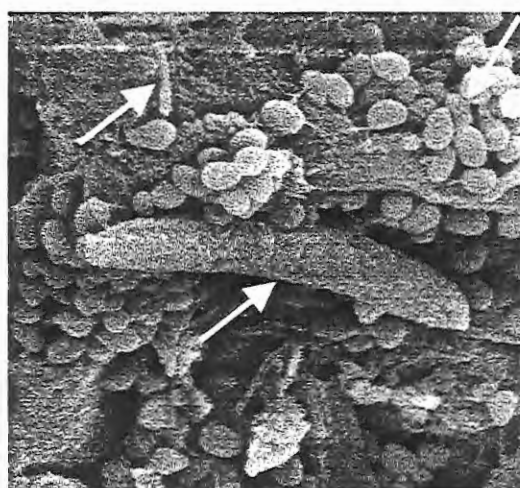
(5)



(6)

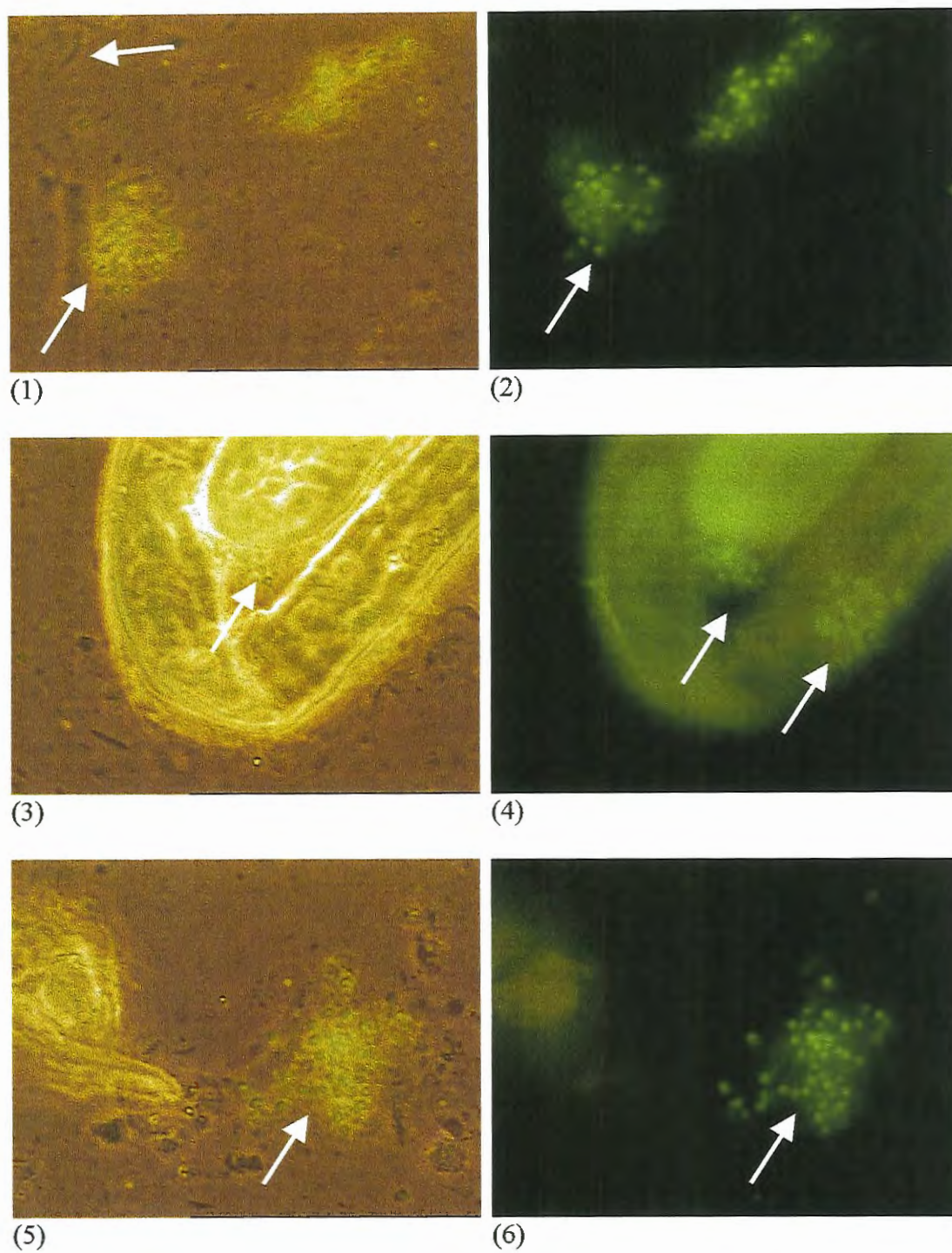


(7)



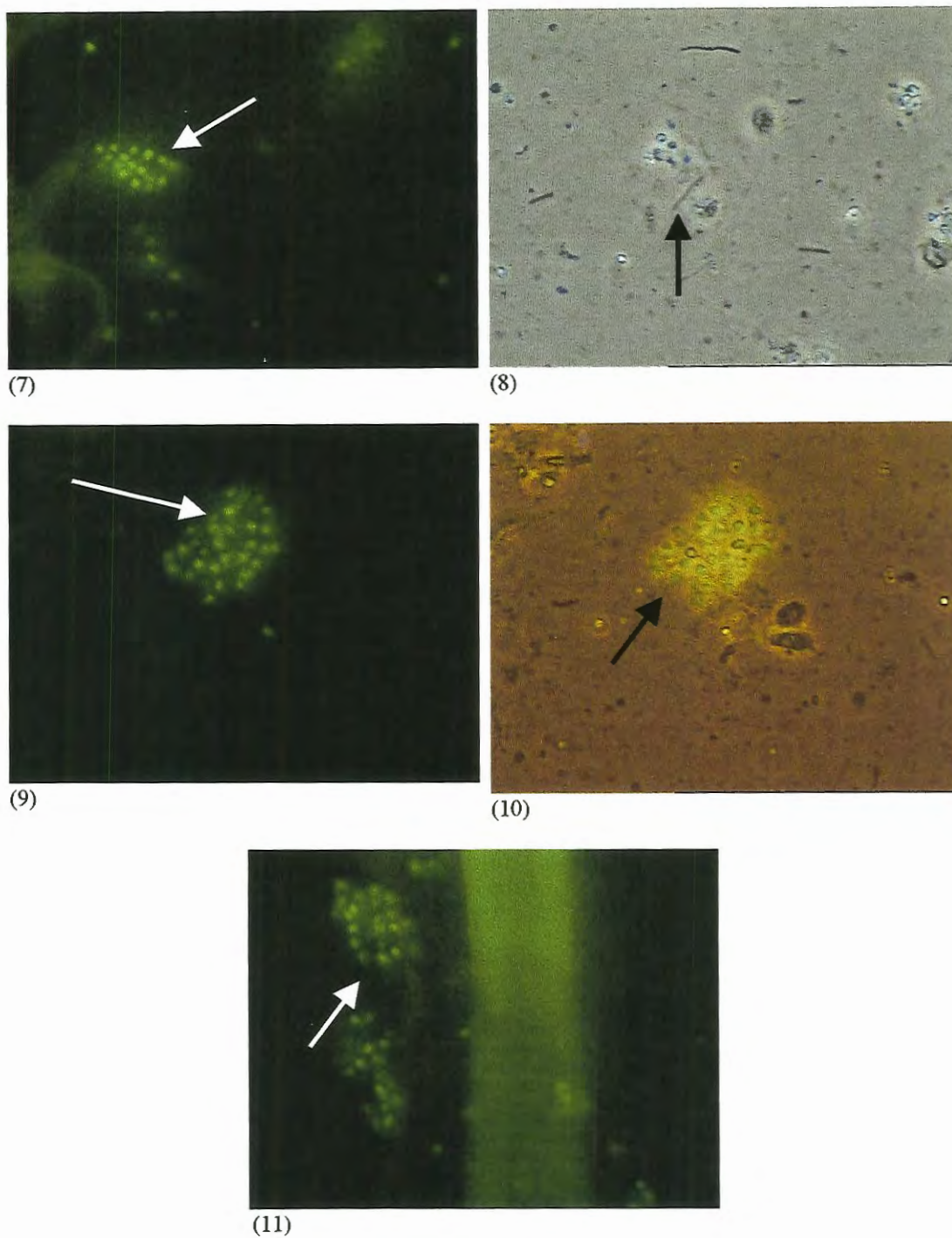
(8)

**Figura 5.5.15b - Microscopia de Varredura do percolado dos biorreatores da Etapa 4. (5) Cocos e cistos; (6) Bacilos, cistos e cocos; (7) Cocos; (8) Bacilos, cocos; prováveis estruturas fúngicas (x5000).**



**Figura 5.5.16a - Microscopia ótica de fluorescência e contraste de fase das amostras de percolado dos biorreatores Ra e Rb. – Etapa 4 (1) Cocos e vibrios; (2), (3), (4), (5) e (6) Cocos metanogênicos. Ocular 10, Objetiva 100, Zoom 1,25.**





**Figura 5.5.16b - Microscopia ótica de fluorescência e contraste de fase das amostras de percolado dos biorreatores Ra e Rb. – Etapa 4 (7) Cocos metanogênicos; (8) bacilos, (9) cocos metanogênicos; (10) Cocos e bacilos; (11) Cocos metanogênicos. Ocular 10, Objetiva 100, Zoom 1,25.**



Conforme pode ser observado pelos resultados das análises físico-químicas, principalmente pela composição gasosa, obtidas nas três últimas etapas, reatores com características similares não apresentaram variações significativas, mostrando assim, que a mudança de escala de reatores não influenciou no processo de biodegradação da FORSUDp inoculada com percolado, provavelmente, devido à padronização do resíduo e à quantidade de inóculo empregada.

## 6 - CONCLUSÕES

### 6.1 – Etapa 1 -Formulação da FORSUDp

A FORSUDp apresenta um grande potencial de aplicação em pesquisas por possibilitar uma maior reprodutividade, como também, repetitividade de experimentos.

A determinação da composição química da FORSUDp facilitou o estudo dos vias metabólicas de degradação a partir de um substrato conhecido e permitiu uma maior compreensão dos processos biológicos.

O método empregado para a caracterização da fração orgânica dos resíduos sólidos da cidade de São Carlos (SP) foi satisfatório e os resultados obtidos foram coerentes com os valores indicados na literatura .

As análises químicas realizadas pelo Laboratório de Nutrição Animal da EMBRAPA, em sua maioria, mostraram boa reprodutibilidade na caracterização química dos resíduos.

### 6.2 - Etapa 2 – Seleção de inóculo

A degradação anaeróbia da FORSUDp apresentou partida mais rápida e com maior potencial metanogênico, quando inoculada com percolado não tamponado, em comparação aos demais inóculos avaliados. A maior eficiência do percolado, como inóculo, pode ser atribuída a uma maior capacidade de transferência de massa entre o



inóculo (em fase líquida) e a FORSUDp, como também, à adaptação do ecossistema microbiológico presente no percolado, ao resíduo sólido.

O potencial metanogênico mostrou-se uma ferramenta mais adequada para a escolha do inóculo, a ser empregado na degradação da FORSUD, que o método de atividade metanogênica adaptado por PENNA (1994).

Os reatores inoculados com percolado apresentaram maiores diversidades de microrganismos que os demais. As morfologias encontradas foram cocos fluorescentes, em grande quantidade e, bacilos não fluorescentes.

### 6.3 – Etapa 3 – escolha do percentual de inóculo

A concentração de inóculo (percolado) que resultou partida mais rápida e maior produção de metano foi de 17% de sólidos totais do meio de reação. Entretanto, o uso de tampão foi essencial para obter-se esse desempenho. Cabe ressaltar que o uso de tampão, em escala real, pode ser considerado um fator operacional financeiramente desfavorável.

Boas respostas na partida dos biorreatores não tamponados foram obtidas empregando-se maiores quantidades de percolado (ST > 17%).

A concentração de 27 g/L de sódio foi provavelmente a principal causa da inibição do sistema de digestão da FORSUDp. Concentrações da ordem de 10 g/L não causaram inibição, entretanto, resultaram na redução da formação de metano.

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a umidade não foi o fator limitante para se ter uma partida equilibrada, existindo aspectos tais como, a adaptação da biota do inóculo ao resíduo a ser tratado, quantidade de inóculo e tamponamento que influenciam de forma mais efetiva a partida da digestão anaeróbia dos resíduos sólidos.



#### 6.4 - Etapa 4 – reator de maior porte (volume 50 litros)

A trituração da FORSUDp, em partículas com dimensões aproximadas a 2,5 cm, permitiu melhor homogeneização e maior área de contato entre os resíduos e os microrganismos, resultando uma maior velocidade de decomposição;

As características da FORSUDp e do inóculo empregado resultaram em partida mais rápida e equilibrada, com o percentual de metano no biogás próximo a 70%, em período de 40 dias de digestão;

A digestão anaeróbia da FORSUDp, inoculada com percolado, resultou, para os dois reatores em produções de metano de 0,37 e 0,39 L/kg STV degradado, em período de 204 dias.

Os tipos morfológicos predominantes no percolado dos dois reatores foram provavelmente dos gêneros *Methanosarcina* e *Methanococcus*, semelhantes aos tipos morfológicos observados nos reatores de pequeno porte inoculados com percolado e por **BALDOCHI** (1996).

A participação de cada componente da FORSUDp nos experimentos para a produção de metano obdeceu, a seguinte ordem decrescente: celulose, proteína, lignina, lipídios.

Os ácidos orgânicos produzidos nos reatores durante o processo de digestão anaeróbia da FORSUDp indicaram o balanceamento entre as populações hidrolíticas fermentativas e as metanogênicas.

A escolha do inóculo e a quantidade a ser aplicada podem ser consideradas como dois fatores de grande importância para a digestão anaeróbia dos resíduos sólidos, uma vez que favorecem consideravelmente o equilíbrio do processo de digestão, reduzindo o tempo de partida e de estabilização da matéria orgânica

As três formas de recirculação do percolado não mostraram nenhum tipo de efeito nos parâmetros monitorados durante a digestão dos resíduos sólidos. Duas hipóteses foram levantadas para justificar esse fato: a) alta umidade do meio de reação e b) volume recirculado.

Os resultados nos sistemas de pequeno porte (1 litro) foram coerentes com os dos sistemas de maior porte (50 litro), podendo-se, portanto, concluir que, a mudança de escala não comprometeu os valores dos parâmetros monitorados. Todavia não é possível afirmar que o comportamento da digestão anaeróbia da FORSUDp será a mesma para reatores em escala real.

Os métodos empregados na preparação dos biorreatores não alteraram o processo de degradação, demonstrando que este não é um fator de grande importância na digestão anaeróbia, desde que a umidade seja elevada (>85%).

Embora o trabalho desenvolvido esteja direcionado para a pesquisa básica, pode-se fazer, pelo menos, uma consideração a respeito da forma de operação de um reator em batelada tratando a FORSUD. Uma vez que o emprego do percolado, como inóculo, favoreceu a digestão anaeróbia da FORSUDp e não houve aumento significativo de volume, pode-se sugerir o seu emprego para a inoculação de uma nova célula; ou seja, no final de um processo de digestão anaeróbia da FORSUD em batelada, o percolado poderá ser utilizado como inóculo de um novo reator tratando o mesmo tipo de resíduo. Desta forma, será possível reduzir o tempo necessário para degradação, minimizar custos de tratamento e riscos de contaminação do meio ambiente.

## 7 - RECOMENDAÇÕES

A elaboração da FORSUDp deverá ser efetuada de forma bastante rigorosa para evitar grandes variações na composição química de uma amostra para outra.

Tendo em vista que a recirculação não mostrou efeito acelerador verificado por meio dos parâmetros monitorados, recomenda-se verificar o efeito da recirculação no início do processo de degradação da FORSUD com elevado percentual de inóculo (ST abaixo de 27%) , com variações da taxa e da frequência;

A otimização da digestão anaeróbia dos resíduos sólidos e de outros substratos, depende do entendimento da ação microbiana envolvida e da aplicação desse conhecimento para melhoria de projeto, operação, avaliação do desempenho e controle do processo. Assim, recomenda-se estudar, com maior profundidade, o comportamento das populações microbianas que se desenvolvem durante a degradação, identificando os microrganismos dominantes ativos durante a decomposição. Além das técnicas tradicionais de isolamento, empregar tecnologia molecular para isolar e caracterizar o ecossistema das diferentes etapas do processo de degradação.

Foram encontradas dificuldades na execução da análise química para a determinação da hemicelulose, devido ao teor de pectina, proveniente principalmente da casca de laranja presente na FORSUDp; demonstrando a necessidade de novos estudos para a determinação desse parâmetro.



O método empregado na presente pesquisa para a determinação da DQO de sólidos, apresentou variações significativas devido à digestão com ácido sulfúrico. Dessa forma, recomenda-se estudar um novo método para determinação desse parâmetro que garanta menor perda da matéria orgânica e maior reprodutividade dos resultados.

Verificar o comportamento da digestão anaeróbia tratando a FORSU inoculada com lodo de esgoto macerado, com fator de inóculo superior a 0,20, e com mistura de lodo de esgoto macerado e percolado.

Realizar estudo mais aprofundado sobre o tamponamento da digestão anaeróbia da FORSU, verificando o tipo, quantidade, formas de utilização e o momento da aplicação.

Realizar estudos sobre a toxicidade do ion  $\text{Na}^+$  em digestores tratando a FORSUD inoculada com percolado.

Realizar estudos da viabilidade econômica-financeira do emprego do percolado como inóculo na digestão anaeróbia dos resíduos sólidos urbanos domésticos

## 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, G.K.; DONELL, Y.; McKCOWN, K.J.(1982) - "Identification and control of inhibition in anaerobic treatment of industrial waste waters" - Proc. Biochem.; n. 5, p. 28-32.
- ANFAR- Associação Nacional dos Fabricantes de Rações (1992)- "Métodos Analíticos de Controle de Alimentos para Uso Animal". Ed. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária, São Paulo; Método 4, 5 e 10.
- APHA- American Public Health Association (1992) – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 17ed. (APHA, New York).
- ARAÚJO, J. C. (1995) – "Caracterização e Evolução do Biofilme em Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado Alimentado com Esgoto Sintético. 158p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- ATTAL, A.; EHLINGER, F.; AUDIC, J.M.; FAUP, G.M.(1988) - " pH inhibition mechanisms of acetogenic, acetoclastic and hydrogenophilic populations in: E.R.HALL & P.N.Hobson, Advances in Wat. Pollut. Control Anaerobic Digestion- Pergamon Press, Oxford- p. 71-78.
- BALDASANO, J.M.; SORIANO, C. (2000) – "Emission of Greenhouse Gases from Anaerobic Digestion Processes: Compararison with other Municipal Solid Waste Treatments". Water Science and Technology, v.41 n.3, p. 275-282.

- BALDOCHI, V.M.Z. (1997) - “ Resíduos Sólidos Urbanos: Aspectos Básicos das Transformações de Compostos Orgânicos em Sistemas Anaeróbios Mesofílicos com Elevada Concentração de Sólidos Totais”. 136p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- BALDOCHI, V. M.Z.(1990) - “ Comportamento dos Ácidos Voláteis no processo de Estabilização Anaeróbia dos Resíduos Sólidos Urbanos em Aterro Sanitário”. 172p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- BARLAZ, M. A. (1998) – “ Microbial Studies of Landfills and Anaerobic Refuse Decomposition”. In: Manual of Environmental Microbiology, ed. Hurst, C.J.; ASM PRESS, Washington,D.C. Cap.60 , p. 541-557.
- BARLAZ, M. (1996) – “Microbiology of Solid Waste Landfills”. In: Microbiology of Solid Waste, ed. Palmisano et Barlaz; CRC PRESS, Boca Raton, Florida, NY. Cap.2, p.31-70.
- BARLAZ, M. A.; SCHAEFER, D.M.; HAM, R.K.(1989a) - “ Inhibition of Methane Formation from Municipal Refuse in Laboratory Scale Lysimeters. Biochem. and Biotechnol., v.20-22, p.181-295.
- BARLAZ, M.A.; SCHAEFER, D.M.; HAM, R.K(1989b). - “Bacterial Populations Development and Chemical Characteristics of Refuse Decomposition in a Simulated Sanitary Landfill”. Environmental Microbiol., V. 55, p. 55-65.
- BARLAZ, M.A.; MILKE, M.W.; HAM, R.K. (1987) - “ Gas Production Parameters in Sanitary Landfill Simulators”. Waste Management & Research, v.5, p. 27-39.
- BARLAZ, M.A.A .; HAM, R.K.; SCHAEFER, D.M. (1990) – “ Methane Production from Municipal Refuse: A Review of Enhancement Techniques and Microbiol Dynamics. Vol.19, p. 557-585.
- BENINCASA, M. (1997) - “Caracterização do Lixo de CEASA: Como Substrato para Compostagem e Biodigestão Anaeróbia e como Alimento Animal”. 82p.



Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Agronômica ,UNESP -Campus Botucatu.

BIDONE, F.R.A; POVINELI, J. (1999) – “ Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos”- Projeto REENGE – Editora EESC-USP, 1ª ed., 109 pg.

BONNE, D.R.; BRYANT, M.P.(1980) - “ Propionate Degrading Bacterium *Synthrophobacter wolinii* sp. nov. gen. nov. from methanogenic ecosystems, *Appl. environ. microbiol.*, n.40, 626p.

BROCK, T.D.; MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M.; PARKER, J. (1994) – “Biology of Microorganisms”. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 7<sup>th</sup> ed., NJ, 650p.

BRUMMELER, E.T.(1993) - “Dry Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste”. 193 p. Tese (Doutorado) - Wageningen Agricultural University ; Wageningen, the Netherlands.

CASTILHOS JUNIOR, A. B.; NAVARRO, A (1989) - “ Concepção de um Modelo Sintético de Resíduos Sólidos Urbanos: Estudo em Laboratório do Processo de inertagem da fração orgânica pela adição de cal viva (CaO) - XV Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belém, PA.

CASTILHOS JUNIOR, A.B. (1988) - “Simulation au Laboratoire du comportement hydraulique et de l'évolution bio-fhísico-chímique d'un dechet type composite mis en decharge”. 184p. Tese - l'Institut National des Sciences Appliquees de Lyon.

CECCHI, F.; TRAVESO, P.G.; MATA-ALVAREZ, J.; CLANCY, J.; ZAROR,C. (1988) - “State of the Art of R&D in the Anaerobic Digestion Process of Municipal Solid Waste in Europe” - *Biomass*, Vol. 16, pg. 257 - 284.

CHRISTENSEN, T.W.; COSSU, R.; STEGMANN, R.(1989) - “Sanitary Landfilling: Process, Technology and Enviromental Impact”. Academic Press. Cap. 2, 3 e 4; p.29-285..

CHYNOWETH, D.P.; MAH, R.A.(1977) - “Bacterial Populations and End Products during Anaerobic Sludge Fermentation of Glucose”- *Journal Wat. Polluiton Control. Fed.* ; n. 49, p.405-412.

- CHYNOWETH, D. P.; PULLAMMANAPPALLIL, P. (1996) – “Digestion Anaerobic of Municipal Solid Waste”. In: *Microbiology of Solid Waste*. Ed. Palmisano et Barlaz; CRC PRESS, Boca Roton, Florida, NY. Cap.3, p.71-113.
- CORRÊA, R.C. (2000) – “Avaliação de Procedimentos para determinação de Número e Atividade de Microrganismos Anaeróbios Procariontes em Amostras de Biorreatores Operados para a Estabilização de Resíduos sólidos Urbanos Padronizados”. 176p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos- USP.
- De BAERE, L.; VERDONCK, O.; VERSTRAETE, W. (1985) - “High Rate Anaerobic Composting Process for the Organic Fraction of Solid Wastes”. *Biotechnology and Bioengineering Symp*; n. 15, p. 321-330.
- De BAERE, L. (1999) – “Anaerobic Digestion of Solid Waste: STATE-OF-THE-ART” – II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste; Vol. 1, p.290-299.
- DEWALLE, F.B.; CHIAN, E.S.K.; HAMMENBERG, E. (1978) - “ Gas Production from Solid Waste in Landfills”. *Journal Environmental Eng. Division. ASCE*, v.104, n.3, pg.415-433.
- DIAZ, L.F.; TEREZEK, G.T.(1977) - “Biogasification of a Selected Fraction of Municipal Solid Wastes”- *Compost Scienc*, Vol. 18, n 02, pg. 8-13.
- DILALLO, R; ALBERTSON, O.E. (1961) – “Volatile Acids by Direct Titration” – *Journal WPCF*, Vol.33, n 04, pg. 356 – 365.
- DUBOURGUIER, H. C. (1987) – “Curso de Ecologia da Digestão Anaeróbia, Cetesb- SãoPaulo-SP.
- FARQUHAR, G. J.; ROVERS, F.A. (1973) - “Gas Production During Refuse Decomposition” - *Water, Air, Soil Pollution*, Vol. 2, pg. 483-495.
- FORESTI, E.(1987) - “Efeitos da Concentração inicial do Substrato no Desempenho de Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente de Manta de Lodo”. 147p. Tese (Livre Docência) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- FORESTI, E. (1996/2) - Apostila do Curso “Processos Anaeróbios de Tratamento de Despejos.

- GLAUSER, M.; ARAGNO, M.; GANDOLLA, M.(1987) - “ Anaerobic Digestion of Urban Wastes: Sewage Sludge and Organic Fraction of Garbage. In: Wise, D.L. Ed. Bioenvironmental Systems, Boca Raton, Florida, CRC Press Inc, v.3, cap.6, p.143-225.
- GOMES, L.P. (1989)- “Estudo da Caracterização Física e da Biodegradabilidade dos Resíduos Sólidos Urbanos em Aterros Sanitários”. 159p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- GORGATI, C.Q.(1993) - “Estudo da Fração Orgânica de Lixo Urbano como Substrato para Biodigestor e como Matéria Prima para Vermicompostagem”. Trabalho de graduação apresentado à UNESP/JABOTICABAL.
- HOBSON, P.N.; BOUSFIRD, S.; SUMMERS, R.(1981) - “Methane Production from Agricultural and Domestic Wastes”- Applied Science Publishers Ltda, Londres.
- IPT- Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (1983)- “Hidrólise Enzimática do Bagaço de Cana de Açúcar”. Relatório parcial n. 19.188.
- JEWEL,W.J.; DELL’ORTO,S.; FANFONI,K.J.; FAST,S.; JACKSON,D.; KABRICK, D.J. (1981) - “ Dry Fermentation of Agricultural Wastes”- Annual Report, nº XB-0-9038-1-7, Cornell University, Ithaca- New York.
- KASALI, H.B.; SENIOR,E; WATSON-CRAIK, I.A (1989)- “Sodium Bicarbonate effects on the Anaerobic Digestion of refuse”- Journal Chem. Tech. Biotechnol., n.45, p. 269-284.
- KASALI, G.B.; SENIOR,E.; WATSON-CRAIK, I.A. (1990) - “ Solid State Refuse Promotion Methanogenic Fermentation: Control and Promotion by Water Addition”. Letters applied microbiology, v.11, n.1, p. 22-26.
- KAYHANIAN, M.; LINDENAUER, K.; HARDY,S.; TCHOBANOGLOUS, G. (1991) - “The Recovery of Energy and Production of Compost from the Biodegradable Organic Fraction of MSW using the High-Solids Anaerobic Digestion/ Aerobic Biodrying Process- A Report prepared for the Prison Industry Authority - University of California, Davis.
- KIEHL, E. J; PORTA, A. (1980) – “Análises de Lixo e Composto – Métodos de amostragem, preparo da amostra, análises, calculos e interpretação dos resultados



- analíticos.- Apostila da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".  
Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes. 52p.
- KLASS, D.L.; GHOSH, S.; CONARD, J. (1976) - "The Conversion of Grass to Fuel Gas for Captive Use - IGT Symposium on Chemical Fuel from Biomass Urban Refuse and Agricultural Waste - Orlando, Fl. , pg. 27-30.
- KLEIN, S.A (1972) - "Anaerobic Digestion of Solid Waste". Compost Scien. Emmaus. V.13, n.1, pg 6-11.
- KROEKER, E.J.(1979) - "Anaerobic Treatment Process Stability " - Journal WPCF, Vol. 51, n.4, pg.718-726.
- KUGELMAN, I.J.; CHIAN, K.K.(1971) - "Toxicity, Synergism and Antagonism in Anaerobic waste treatment processes, In: R.F Gould (ed.), American Chemical Society, Washington DC, p.50-90.
- LAWRENCE,A.W.; McCARTY, P.L. (1965) - "The Role of Sulfite in Preventing Heavy Metal Toxicity in Anaerobic Treatment"- Journal WPCF; n.37, p.392-409.
- LEHNINGER, A.L. (1995) – "Princípios de Bioquímica" – Ed. Sarvier. Cap. 5, 6 e 7, p.81-143.
- LEITE, V.D. (1997) - " Processo de Tratamento Anaeróbio de Resíduos Sólidos Urbanos inoculado com Esgôto Sanitário". 251p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- LIMA, L.M.Q. (1995) - "Lixo - Tratamento e Bioremediação"- Ed. Hemus; 3ª Edição.Cap. 7, p.183-225.
- LIMA, L. M.Q. (1988) - "Estudo da Influência de Reciclagem de Chorume na Aceleração da Metanogênese em Aterro Sanitário". 242p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- MALONE, C.R.; REICHLER, D.A. (1983) - "Velocity of Decomposition"- Soil Biol. Biochem.n. 5, p. 429-39.
- MALAVOLTA, E.;VITTI, G.C.; DE OLIVEIRA, S.A. (1989) – "Avaliação o Estado Nutricional das Plantas: Princípios e Aplicações". Associação Brasileira para Pesquisa de Potassa e do Fosfato(Potafos), Piracicaba, 201p.
- MERBACH JR.; P.S. (1989) - "Estudos de Avaliação de Metais Pesados em Percolado de Aterro Sanitário em Função do Tempo de Disposição". 83p.

- Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos –Universidade de São Paulo.
- McCARTY, P.L. (1964) - “Anaerobic Waste Treatment Fundaments”. Part III- Toxic Materials and their Control - Public Works, p. 107-112.
- MONOD, J. (1949) – “The Growth of Bacterial Cultures”. Ann. Ver. Microbiol. III. p.371-394.
- NOGUEIRA, A.R.A; SOUZA, G.B; SILVA,F.V.; ZAGATTO, E.A .G (1997) – “Sistema Polivalente de Análises Químicas por Injeção em Fluxo : Determinação Espectofotométrica de Cálcio, Magnésio e Fósforo em Plantas”. Sci Agric. Piracicaba, 50 (3), p.209-216 – Set/Dez.
- NOIKE, T.; ENDO, G.; CHANG, J.E.; YAGUCHI, J.I.; MATSUMOTO, J.I. (1985)- “Characteristics of Carbohydrate Degradation and the Rate Limiting Step in Anaerobic Digestion”- Biothechnology and Bioeng. , n. 27, p. 1482-1489.
- NOVAES, R.F. V. (1986) – “Microbiology of Anaerobic Digestion”. Water Science and Technology, n. 18, p.1-14.
- OKAMOTO, M; MIYAHARA, T.; MIZUNO, O.; NOIKE,T. (2000) –“Biological Hydrogen Potential of Materials Characteristic of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste.” Water Science and Technology. V.41, n.3, p.25-32.
- OREMLAND, S.G. (1988) – “Biogeochemistry of Methanogenic Bacteria”. IN: Biology of Anaerobic Microorganisms, ed.A . J. B. ZEHNDER, WAGENINGEN, John Wiley & Sons, p. 641-706
- PALMISANO, A.C; BARLAZ, M.A.(1996) – “Introducion to Solid Waste Decomposition”. In: Microbiology of Solid Waste. Ed. Palmisano et Barlaz; CRC PRESS, Boca Roton, Florida, NY. Cap.1, p. 1-30.
- PARKIN, G.F.; SPEECE, R.E; YANG, C.H.J; KOCHER, W.M. (1983) - “Response of Methane Fermentation Systems to Industrial Toxicants” - Journal WPCF, Volume 55, n. 1, p. 44 - 52.
- PAULELLA, E.D.; SCAPIM, C.O. (1996)- “Campinas- A Gestão dos Resíduos Sólidos Urbanos” - Secretaria de Serviços Públicos/Secretaria de Administração Campinas; 1ª edição. p. 21-45.

PENNA, J.A. (1994) – “Estudo da Metodologia do Teste de Atividade Metanogênica Específica”. 3Vol. Tese (Doutorado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

PERES, C.S.; SANCHES, C.R.; MATSUMOTO C.; SCHIMIDELL, W. (1990) - “Anaerobic Biodegradability of Organic Components of Municipal Solid Waste (OFMSW). Sixth Symposium on Anaerobic Digestion, p.293-291, 12-16 may.

PFEFFER, J.T. (1974) - “Temperature Effects on Anaerobic Fermentation of Domestic Refuse”. *Biochem. Bioeng.*, n.16, p. 771-787.

PINTO, D.M.C.L; BALDOCHI, V.M.Z; SILVA, A .R.; (1998) – Caracterização Física e Química da Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos Domiciliares”.- VIII Simpósio Luso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental- João Pessoa –PB .

POHLAND, F.G.; GHOSH, S. (1971) - “Development in anaerobic treatment processes”- *Biotechnol. and Bioeng. Symp.* -n. 2, p.85-106. Wiley and Sons. N.Y.

POHLAND, F.G; GOULD, J.P. (1984) - “ Fate of Heavy Metal During Landfill Stabilization of Solid Wastes Material with Leachate Recycle”. Draft Final report - USA EPA Project R-806468. georgia Tech. Proj. n. E-20-666.

POHLAND, F.G.; HARPER, S.R. (1985) - “ Critical Review and Sumary of Leachate and Gas Production from Landfills”. Tech. project n.E20 G01, dec.

POHLAND,F.G.; AL-YOUSFI, B.(1994) - “ Design and Operation of Landfills for Optimum Stabilization and Biogas Production”. *Water Science Tech.*, v.3, p.117-124.

POVINELLI, S.C.S; CAMPOS, J.R.; POVINELLI,J.; TROFFINO, J.C. (1999) – “Anaerobic Baffled Reactor for Domestic Sewage Treatment: Granule Characteristics”. *Proceedings of Conference on Biofilm Systems*, session 2 a ; New York – 17-29 october.

REES, J.F.(1980a) - “Optimization of Methane Production and Refuse Decomposition in Landfills by Temperature Control “. *Journal Chemical Tech. Biot.*, n.30, p. 458-465.

REES, J.F. (1980b) - “The Fate of Carbon Compounds in the Landfill Disposal of Organic Matter”- *Journal Chem. Tech. Biotech*, n. 30, pg.161-175.



- RODRIGUES, F.L.; CAVINATTO, V.M. (1997) - "Lixo"- Ed. Moderna 1ª Edição, p.14-15.
- ROUSSEAUX, P.(1988) - "Les Métaux Lourds dans les Ordures Ménagères: Origines, Formes Chimiques, Teneurs". 123p. Villeurbanne : Laboratoire de Chimie Physique Appliquée et Environment - L.C.P.A.E./ A.N.R.E.D/M.E.
- SCHIAVUZZO, M.A. (1997) – "Degradação Microbiana Anaeróbia de Proteínas (gelatina) pela Atividade de um Lodo Granulado Oriundo de um Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo Alimentado com Esgoto Sintético". 257p Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- SILVEY, P.; PULLAMMANAPPALLIL, P.C.; BLACKALL, L.; NICHOLS, P. – "Microbial Ecology of the Leach Bed Anaerobic Digestion of Unsorted Municipal Solid Waste". Water Science and Technology. V.41, n.3, p.9-16.
- SILVA, S.A. (1977) - "Avaliação dos Processos de Tratamento e Destinação Final dos Resíduos Sólidos". Revista da Engenharia Sanitária, Vol. 16, n.01, p. 82-103.
- SILVA, D.J. (1981) - "Análise de Alimentos (métodos químicos e biológicos)". Ed. Universidade Federal de Viçosa-MG; Cap. 6, p. 33-47.
- SILVEIRA, B.I. (1996) – "Cinética Química das Reações Homogêneas". Ed. Edgard Blücher LTDA. Cap. 05, p. 95-99.
- SOUZA, M. E. (1984) – "Fatores que Influenciam a Digestão Anaeróbia. Revista DAE, n.44, p. 88-94.
- SPEECE, R.E. (1981) - "Review - Environmental Requirements for Anaerobic Digestion of Biomass( Advances in Solar Energy- An Annual Review of Research and Development) Environmental Studies Institute, Drexel University - Philadelphia, 69p.
- SPEECE, R.E. (1996) - "Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters". Nashville, Tennessee, Archae Press. Cap.2, 3 e 4 ; p.7-112.
- STUCKEY,D.C.; PARKIN, G.F.; McCARTY, P.L. (1978)- "Comparative Evaluation of Anaerobic Toxicity by Batch and Semi-continuos Assess". Journal WPCF, 52(4), p. 720-729.

- STUMM, W.; MORGAN, J.J. (1981)- “ Aquatic Chemistry” – Ed. John Wiley & Sons, 2ª.Ed. Cap. 7, p.418-475.
- TCHOBANOGLIOUS,G.; THEINSEN,H.; VIGIL,S.A. (1993) - “ Integrated Solid Waste Management”- Ed. McGraw-Hill International.Cap.14, p.671-716.
- VAZOLLER NOVAES, R.F. (1986) - “Microbiology of Anaerobic Digestion”. Water Science Technology; n.18, p. 1-14.
- VEEKEN,A. H. M.; HAMELERS, B. V. M. (2000) –“Effect of Substrate-Seed Mixing and Leachate Recirculation on Solid State Digestion of Biowaste.” Water Science and Technology. V.41 n.3, p.255-262.
- VILLAS-BOAS, D.M. F. (1990) – “Estudo da Microbiótica Anaeróbia Hidrolítica-Fermentativa em Aterro Sanitário”. 157p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- ZEHNDER, A.J.B. (1978) - “Ecology of Methane Formation “. Water Pollution Microbiology, v.2, p. 349-376.
- ZEHNDER, A.J.B.; INGVORSEN,K.; MARTY,T. (1981) - “Microbiology of Methane Bacteria” In: Anaerobic Digestion - Hughes et al. Eds, p. 45-69.
- ZEIKUS, J.G. (1982) - “Microbial Intermediary Metabolism in Anaerobic Digestion” In: Anaerobic Digestion - Hughes et al. Eds., Elsevier Biomedical, Amsterdam, p. 23-35.
- WONG-CHONG, G.M. (1975) – “Dry anaerobic digestion”. – In: Energy, Agriculture and waste Management. W.J.Jewell Ed., Arbor Science Publishers, Michigan, p. 361-372.
- WUJCIK, W.J.; JEWELL, W.J. (1980) - “Dry Anaerobic Fermentation”- Biotechnology and Bioengineering Symp.,v. 10, p. 43-65.

## **ANEXO A**



Tabela A1 - Valores acumulado de metano no ensaio de atividade metanogênica – Etapa 1

Tempo (horas)	Substrato		Extrato		Percolado	Misto
	Massa Acum. (mol CH <sub>4</sub> )		Massa Acum.(mol CH <sub>4</sub> )		Massa Acum. (mol CH <sub>4</sub> )	
	Bruto1	Bruto2	Extrato1	Extrato2	Misto1	Misto2
5	0,120	0,112	*	0,114	0,103	0,113
8	0,123	0,115	*	0,119	0,106	0,116
13	0,124	0,118	*	0,121	0,108	0,121
24	0,125	0,117	*	0,121	0,109	0,119
48	0,126	0,125	*	0,133	0,110	0,131
96	0,134	0,128	*	0,146	0,121	0,133
144	0,142	0,132	*	0,160	0,132	0,135
168	0,150	0,136	*	0,168	0,139	0,141
193	0,163	0,139	*	0,170	0,142	0,148
246	0,175	0,146	*	0,172	0,154	0,177
336	0,207	0,179	*	0,237	0,166	0,226
432	0,286	0,229	*	0,303	0,274	0,275
696	0,533	0,438	*	0,540	0,301	0,343

\* dados perdidos

## **ANEXO B**

Tabela B1 – Produção de metano (CNTP) nos biorreatores inoculados com Percolado (P) - etapa 2

Tempo (dias)	Reatores					
	RTP		RP		BP	
	No.mol (acum)	Vol.acum. (L)	no.mol (acum)	Vol.acum. (L)	No.mol (acum)	Vol.acum. (L)
2	0,010	0,231	0,008	0,177	0,003	0,060
3	0,021	0,493	0,015	0,356	0,004	0,093
4	0,034	0,776	0,027	0,612	0,005	0,131
5	0,047	1,079	0,039	0,899	0,007	0,171
6	0,047	1,079	0,045	1,018	0,009	0,219
7	0,047	1,079	0,049	1,114	0,011	0,270
8	0,058	1,314	0,056	1,280	0,014	0,330
10	0,068	1,558	0,064	1,463	0,017	0,393
12	0,068	1,558	0,077	1,750	0,019	0,429
14	0,081	1,836	0,085	1,928	0,022	0,507
17	0,089	2,018	0,093	2,121	0,029	0,658
19	0,094	2,130	0,095	2,155	0,031	0,700
21	0,094	2,131	0,099	2,265	0,032	0,731
24	0,107	2,444	0,117	2,658	0,041	0,929
26	0,118	2,683	0,125	2,845	0,046	1,042
28	0,132	3,003	0,126	2,876	0,047	1,078
31	0,157	3,579	0,156	3,549	0,057	1,302
34	0,240	5,468	0,238	5,405	0,090	2,058
38	0,281	6,389	0,286	6,499	0,091	2,078
40	0,281	6,389	0,303	6,893		
45	0,357	8,103	0,385	8,755		
47	0,379	8,600	0,421	9,578		
52	0,383	8,692	0,421	9,578		
54	0,387	8,782	0,444	10,096		
59	0,435	9,881	0,510	11,577		
62	0,441	10,009	0,537	12,193		
66	0,452	10,261	0,586	13,312		
70	0,452	10,261	0,586	13,312		
74	0,494	11,207	0,617	14,022		
78	0,494	11,207	0,643	14,613		



Tabela B2– Produção de metano (CNTP) nos biorreatores inoculados com lodo sanitário (LC) - etapa 2

Tempo (dias)	Reatores					
	RTLC		RLC		BTLC	
	N <sup>o</sup> mol (acum)	Vol.acum. (L)	N <sup>o</sup> mol (acum)	Vol.acum. (L)	N <sup>o</sup> mol (acum)	Vol.acum. (L)
1	0,020	0,464	0	0	0	0
2	0,042	0,952	0,011	0,245	0,013	0,316
3	0,046	1,059	0,020	0,473	0,026	0,608
4	0,049	1,110	0,024	0,555	0,034	0,788
5	0,052	1,198	0,028	0,637	0,043	0,976
6	0,056	1,275	0,030	0,693	0,047	1,077
7	0,067	1,522	0,032	0,745	0,051	1,179
9	0,079	1,798	0,059	1,348	0,061	1,384
11	0,092	2,098	0,059	1,348	0,070	1,603
13	0,122	2,764	0,062	1,408	0,077	1,759
16	0,146	3,323	0,070	1,590	0,084	1,916
18	0,146	3,323	0,078	1,785	0,105	2,405
20	0,148	3,377	0,080	1,838	0,105	2,405
23	0,164	3,731	0,080	1,838	0,116	2,645
25	0,169	3,841	0,099	2,256	0,140	3,184
27	0,169	3,841	0,103	2,341	0,152	3,454
30	0,182	4,137	0,103	2,341	0,152	3,454
33	0,222	5,040	0,109	2,489	0,181	4,111
37	0,222	5,040	0,139	3,171	0,227	5,159
39	0,222	5,040	0,139	3,171	0,227	5,159
44	0,245	5,566	0,139	3,171	0,227	5,159
46	0,263	5,986	0,139	3,171	0,227	5,159

Tabela B3 – Produção de metano (CNTP) nos biorreatores inoculados com lodo industrial (LN) - etapa 2

Tempo (dias)	Biorreatores					
	RTLN		RLN		BTLN	
	No.mol (acum)	Vol.acum. ( L)	no.mol (acum)	Vol.acum ( L)	no.mol (acum)	Vol.acum. ( L)
2	0,009	0,209	0,008	0,182	0,017	0,404
3	0,018	0,422	0,016	0,367	0,036	0,825
4	0,021	0,478	0,017	0,405	0,044	1,002
5	0,023	0,524	0,018	0,429	0,052	1,188
6	0,0259	0,571	0,020	0,468	0,058	1,336
7	0,027	0,615	0,022	0,505	0,065	1,487
8	0,030	0,688	0,026	0,607	0,073	1,666
10	0,033	0,763	0,031	0,719	0,081	1,855
12	0,035	0,806	0,036	0,826	0,087	1,978
14	0,042	0,962	0,038	0,877	0,095	2,177
17	0,048	1,108	0,046	1,065	0,115	2,614
19	0,049	1,130	0,046	1,066	0,115	2,614
21	0,053	1,207	0,046	1,066	0,120	2,731
24	0,064	1,454	0,053	1,220	0,132	3,002
26	0,073	1,660	0,057	1,303	0,135	3,068
28	0,073	1,667	0,057	1,303	0,135	3,068
31	0,088	2,006	0,062	1,416	0,148	3,373
34	0,119	2,718	0,080	1,819	0,168	3,826
38	0,119	2,718	0,088	2,008	0,168	3,826
40	0,119	2,718	0,088	2,008		
45	0,149	3,401	0,096	2,193		
47	0,174	3,961	0,107	2,444		
52	0,174	3,961	0,107	2,444		
54	0,182	4,136	0,109	2,486		
59	0,214	4,872	0,117	2,666		
62	0,217	4,929				
66	0,248	5,648				
70	0,248	5,648				
74	0,265	6,017				

Tabela B4 – Composição gasosa dos biorreatores inoculados com Percolado - etapa 2

Tempo (dias)	Reator RTP			Reator RP			Reator BTP		
	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
3	5,52	88,33	6,14	6,03	89,38	4,58	86,49	12,34	1,16
5	1,94	87,95	10,11	2,68	89,31	7,99	80,15	17,38	2,46
7	4,90	83,63	11,46	3,16	86,37	10,45	78,14	25,58	4,35
10	12,03	77,64	10,32	4,29	83,00	12,70	70,19	23,83	5,97
12	3,93	83,4	12,40	4,96	77,49	17,54	70,03	22,90	7,06
14	2,23	82,41	15,35	2,93	79,89	17,17	71,12	21,10	7,77
17	3,17	81,46	15,36	3,49	81,26	15,24	71,00	19,53	9,46
19	3,75	80,17	16,07	8,03	76,35	15,62	70,09	19,29	10,61
21	7,94	76,48	15,48	3,92	79,17	16,90	69,25	19,66	11,08
24	9,29	76,12	14,57	4,30	79,08	16,60	65,07	22,93	11,99
26	9,72	73,68	16,58	4,51	77,81	17,67	63,62	22,78	13,78
28	3,63	72,09	24,27	7,09	71,93	20,15	61,99	21,83	16,17
31	9,15	60,81	30,03	1,30	70,11	28,58	64,15	17,19	18,65
34	5,80	49,28	43,79	5,40	55,11	38,97	55,76	21,91	22,04
38	13,83	28,07	57,40	5,74	35,28	58,97	52,86	19,59	27,55
40	14,41	22,77	62,81	5,16	27,13	67,71			
45	6,10	24,59	69,30	4,83	23,83	71,33			
47	3,01	33,25	63,73	3,70	28,9	67,39			
54	14,01	25,08	60,89	13,61	27,00	59,38			
59	15,38	28,15	56,46	9,43	37,17	53,39			
62	2,23	33,14	64,61	0,86	36,82	62,32			
66	9,74	34,17	56,08	0,52	39,44	60,04			
70	10,38	39,23	50,38	1,61	40,44	57,94			
74	8,38	37,76	53,85	1,39	38,61	60,00			
76				0,85	41,39	58,00			



Tabela B5 - Composição gasosa dos biorreatores inoculados com lodo sanitário - Etapa 2

Tempo (dias)	Reator RTLC			Reator RLC			Reator BTLC		
	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
2	11,4	80,21	8,38						
4	8,10	85,09	6,79	4,52	90,95	4,52	76,66	16,32	7,01
6	10,41	82,42	7,16	5,15	90,19	4,64	70,57	18,96	10,46
9	8,33	80,10	11,56	2,89	91,96	5,24	65,22	22,23	12,53
11	6,97	77,37	15,64	4,05	89,00	6,93	61,39	23,03	15,57
13	6,38	71,40	22,21	8,46	83,74	7,80	62,66	19,43	17,89
16	4,49	71,77	23,74	3,15	87,60	9,24	69,44	12,53	18,02
18	4,94	71,91	23,14	8,66	82,15	9,18	58,16	21,53	20,30
20	3,84	73,53	22,62	9,03	80,71	10,25	63,26	16,19	20,53
23	9,62	70,04	20,33	6,89	82,96	10,14	59,76	16,67	23,56
26	9,01	71,11	19,86	4,87	83,53	11,59	52,66	23,10	24,23
28	8,01	72,25	19,73	5,03	83,11	11,86	50,38	23,60	26,01
31	2,20	77,85	19,94	4,80	82,93	12,26	47,01	25,46	27,51
34	9,23	71,52	19,18	1,70	86,01	12,28	46,53	21,61	31,86
38	3,74	77,43	18,82	6,71	79,95	13,07	42,04	27,78	30,16
40	9,05	72,26	18,68	9,55	76,24	14,20	38,28	30,09	31,63
45	4,81	73,51	21,67						
47	4,58	73,76	21,65						

Tabela B6 – Composição gasosa dos biorreatores inoculados com lodo industrial – Etapa 2

Tempo (dias)	Reator RTLN			Reator RLN			Reator BTLN		
	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
3	8,93	81,24	9,82	3,01	89,11	7,87	48,14	27,51	24,33
5	6,34	83,41	10,24	3,37	89,81	6,81	34,22	32,61	33,15
7	9,25	78,83	11,91	9,85	82,51	8,42	27,35	34,81	37,82
10	8,47	78,32	13,19	3,90	84,15	11,95	16,95	40,42	42,62
12	4,14	81,89	13,97	4,95	80,46	14,59	16,26	33,90	49,83
14	7,37	76,56	16,07	4,14	82,95	12,90	11,66	40,84	47,48
17	4,10	78,91	16,98	5,51	79,41	15,07	18,05	31,30	50,64
19	9,65	73,28	17,05	4,68	79,96	15,36	14,58	35,57	49,83
21	7,98	72,58	19,42	4,81	81,08	14,10	5,72	40,92	53,34
24	5,17	75,02	19,29	3,50	83,75	12,75	5,84	47,36	46,79
26	5,82	70,57	23,6	3,31	83,20	13,48	5,62	47,81	46,57
28	6,48	66,09	27,42	3,57	81,85	14,57	5,61	47,83	46,55
31	0,72	66,05	33,22	1,69	83,31	14,99	4,25	44,81	50,93
34	7,25	55,86	36,49	4,44	77,33	18,05	8,69	47,35	43,64
38	4,92	54,64	40,44	3,06	72,60	24,32	7,99	46,83	45,16
40	6,42	51,07	42,50	3,33	70,30	26,37			
45	11,14	34,07	54,77	5,92	68,85	25,22			
47	3,11	33,4	63,48	2,73	69,22	28,05			
54	14,50	32,61	52,88	19,32	64,68	15,99			
59	1,97	42,45	55,57	11,45	72,52	16,02			
62	0,70	37,48	61,80						
66	0,54	31,08	68,37						
70	3,09	32,15	64,75						
74	1,49	30,75	67,75						

Tabela B7 – Caracterização do resíduo digerido dos biorreatores inoculados

Parâmetros	Reator RTLN	Reator RLN	Reator RTLCL	Reator RLC	Reator RTP	Reator RP
S.T (%)	7,00	8,50	17,00	16,00	10,00	8,00
S.T.V. (%)	4,80	6,50	11,40	11,50	5,80	4,50
pH	7,50	5,04	5,55	5,14	7,85	7,86
Proteína (%Ms)	16,50	16,58	12,74	13,75	11,75	14,28
Nitrogênio (%Ms)	2,64	2,65	2,04	2,20	1,88	2,28
Celulose (%Ms)	9,11	14,53	15,40	19,00	15,94	12,29
Lignina (%Ms)	18,61	16,46	13,22	14,68	18,65	18,82
Resíduo Mineral (%Ms)	29,40	21,60	32,42	26,18	39,44	40,60
Matéria Orgânica (%Ms)	70,60	78,40	67,58	73,82	60,56	59,40
Carbono (Ms%)	39,22	43,54	37,54	41,01	33,64	33,00
Lípidios (Ms%)	3,05	4,60	4,74	2,31	4,66	2,43
Ca (g/kg Ms)	50,37	54,56	55,13	53,90	61,78	50,19
Mg (g/kgRs)	2,18	1,81	1,89	1,94	1,67	1,59
P (g/kgMs)	5,13	5,44	4,24	4,21	5,86	3,36
K (g/Kg Ms)	19,06	14,95	14,07	15,74	30,07	47,30
S (g/kg Ms)	8,42	6,25	20,75	16,59	2,72	2,56
Na (g/kg Ms)	51,34	7,76	31,04	4,08	113,71	144,90



Tabela B8 – Percentuais de degradação dos componentes do biorreator inoculado com percolado (RP) - Etapa2

Parâmetros	Início do ensaio (g)	Fim do ensaio (g)	Percentuais de Degradação
Matéria Seca	85,92	57,28	33,00
Proteína Bruta	9,45	8,18	13,40
Nitrogênio	1,54	1,30	15,60
Celulose	15,72	7,04	55,20
Lignina	11,34	10,78	4,94
Matéria Orgânica	59,45	34,02	42,70
Carbono	33,03	18,90	42,70
Lipídeos	3,35	1,39	58,50
Cálcio	2,98	2,87	3,70
Magnésio	0,13	0,09	30,70
Fósforo	0,24	0,19	20,80
Potássio	2,90	2,70	6,90
Enxofre	0,14	0,14	-
Sódio	8,30	8,30	-

## **ANEXO C**

Tabela C1 - Produção de metano (CNTP) nos biorreatores R1 da etapa 3

Tempo (dias)	R1a		R1b		R1T	
	N <sup>o</sup> mols Acumulado	Volume Acum.(L)	N <sup>o</sup> mols Acumulado	Volume Acum.(L)	N <sup>o</sup> mols Acumulado	Volume Acum.(L)
1	0,003	0,078	0,003	0,070		
3	0,029	0,652	0,029	0,677	0,021	0,493
6	0,034	0,784	0,039	0,893	0,047	1,079
10	0,050	1,147	0,056	1,280	0,068	1,558
13	0,067	1,538	0,072	1,638	0,068	1,558
15	0,070	1,592	0,074	1,682	0,080	1,836
17	0,086	1,962	0,088	2,011	0,088	2,018
21	0,161	3,657	0,190	4,328	0,093	2,131
24	0,209	4,762	0,250	5,682	0,107	2,444
28	0,209	4,762	0,189	4,311	0,132	3,003
34	0,259	5,885	0,237	5,384	0,240	5,468
41	0,335	7,610	0,275	6,252	0,281	6,389
50	0,335	7,610	0,315	7,169	0,382	8,692
56	0,389	8,845	0,357	8,124	0,386	8,782
59	0,399	9,074	0,365	8,297	0,435	9,881
62	0,452	10,278	0,415	9,431	0,440	10,009
65	0,453	10,301	0,422	9,575	0,452	10,261
69	0,478	10,867	0,449	10,208	0,452	10,261
73	0,496	11,262	0,474	10,768	0,493	11,207
79	0,510	11,590	0,499	11,340	0,493	11,207
83	0,531	12,063	0,520	11,804		
90	0,547	12,417	0,523	11,886		
97	0,558	12,678	0,549	12,483		
104	0,567	12,892	0,567	12,892		
111	0,640	14,540	0,646	14,677		
118	0,640	14,540	0,584	13,270		
125	0,657	14,918	0,623	14,151		
132	0,657	14,918	0,597	13,573		
140	0,720	16,366	0,649	14,747		
146	0,723	16,430	0,653	14,825		



Tabela C2 – Produção de metano (CNTP) nos biorreatores R2 da etapa 3

Tempo (dias)	R2a		R2b		R2T	
	N <sup>o</sup> mols Acumulado	Volume Acum. (L)	N <sup>o</sup> mols Acumulado	Volume Acum. (L)	N <sup>o</sup> mols acumulado	Volume Acum. (L)
3	0,013	0,305	0,014	0,338		
4					0,010	0,238
6	0,030	0,686	0,031	0,720	0,026	0,600
8					0,049	1,114
10	0,054	1,241	0,050	1,143		
12					0,135	3,813
13	0,089	2,037	0,097	2,204		
15	0,111	2,540	0,118	2,695	0,166	3,769
17	0,153	3,495	0,153	3,488		
19					0,166	3,769
21	0,301	6,846	0,293	6,655		
24	0,339	7,702	0,326	7,418		
25					0,175	3,985
28	0,339	7,702	0,326	7,418		
32					0,236	5,362
34	0,356	8,094	0,336	7,642		
41	0,368	8,368	0,348	7,921	0,301	6,835
47					0,385	8,761
50	0,381	8,650	0,361	8,202	0,420	9,540
53					0,531	12,054
56	0,398	9,035	0,372	8,461	0,558	12,671
60					0,603	13,704
62	0,426	9,679	0,399	9,069		
64					0,635	14,431
70					0,664	15,081
74					0,664	15,081
81					0,664	15,081
83	0,433	9,836	0,401	9,110		
88					0,680	15,444
90	0,435	9,893	0,411	9,331		
95					0,733	16,644
102					0,883	20,049
109					0,883	20,049
118					0,955	21,679
125					0,955	21,679
133					1,081	24,538
139					1,088	24,715

Tabela C3 – Produção de metano (CNTN) nos biorreatores R3 da etapa 3

Tempo (dias)	R3a		R3b		R3T	
	N <sup>o</sup> mols Acumulado	Volume Acum.(L)	N <sup>o</sup> mols Acumulado	Volume Acum. (L)	N <sup>o</sup> mols Acumulado	Volume Acum.(L)
2			0,006	0,142		
3			0,006	0,142		
6					0,003	0,078
8					0,015	0,357
12					0,103	2,351
13	0,002	0,058				
15	0,003	0,074			0,157	3,565
17	0,004	0,092				
19					0,157	3,565
21	0,010	0,238				
24	0,014	0,322				
25					0,173	3,933
28	0,014	0,322				
32					0,192	4,370
34	0,016	0,365				
41	0,017	0,402			0,212	4,834
47					0,231	5,247
50	0,020	0,461				
53					0,264	5,999
56	0,021	0,492				
62	0,024	0,563				
70					0,290	6,599
74					0,294	6,696
81					0,298	6,777
83	0,035	0,813				
90	0,054	1,228				

Tabela C4 –Produção de metano (CNTP) nos biorreatores R4 e R5 da etapa 3

Tempo (dias)	R4T		R5T	
	N <sup>o</sup> mols Acumulado	Volume Acumulado(L)	N <sup>o</sup> mols acumulado	Volume acumulado(L)
12	0,039	0,904	0,003	0,088
15	0,066	1,516	0,004	0,109
19	0,075	1,720	0,008	0,192
25	0,128	2,917	0,014	0,320
32	0,144	3,282	0,020	0,456
41	0,161	3,671	0,027	0,616
47	0,172	3,915	0,031	0,724
53	0,199	4,538	0,037	0,843
81	0,199	4,538	0,037	0,843



Tabela C5 – Composição gasosa dos biorreatores R1, inoculados com percolado – Etapa 3

Tempo (dias)	R1a			R1b			R1T		
	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
0	31,50	0,90	67,00	37,30	0,68	62,00			
3	1,49	8,51	89,90	9,09	8,42	82,40	5,52	6,14	88,33
5							1,94	10,11	87,95
6	1,30	8,90	89,90	1,10	10,40	88,40			
7							4,90	11,46	83,63
10	1,33	13,55	85,11	0,70	14,30	84,90	12,03	10,32	77,64
12							3,93	12,40	83,40
13	1,40	17,70	80,80	1,19	17,10	81,60			
14							2,23	15,35	82,41
15	0,80	19,05	80,14	0,88	19,12	79,90			
17	0,84	20,98	78,17	0,87	20,00	79,10	3,17	15,36	81,46
19							3,75	16,07	80,17
21	0,82	24,63	74,55	0,67	28,27	71,05	7,94	15,48	76,48
24	0,63	28,79	70,57	0,71	34,09	65,18	9,29	14,57	76,12
26							9,72	16,58	73,68
28	0,99	39,22	59,78	0,55	45,08	54,35	3,63	24,27	72,09
31							9,15	30,03	60,81
34	0,78	56,51	42,70	0,60	56,66	42,72	5,80	43,79	49,28
38							13,83	57,40	28,07
40							14,41	62,81	22,77
45							6,10	69,30	24,59
47							3,01	63,73	33,25
50	0,69	76,37	22,93	0,51	75,58	23,89			
54							14,01	60,89	25,08
56	0,49	75,2	24,38	0,26	70,09	29,64			
59	0,33	75,45	24,21	0,27	70,34	29,38	15,38	56,46	28,15
62	0,59	72,97	26,42	0,35	65,83	33,81	2,23	64,61	33,14
65	0,90	70,39	28,70		64,00	35,97			
69	0,27	67,70	32,02	0,11	62,80	37,08	9,74	56,08	34,17
70							10,38	50,38	39,23
73	0,47	62,90	36,62	0,38	61,44	38,17			
74							8,38	53,85	37,76
79	6,00	60,40	33,61	3,90	61,31	34,76			
83	0,52	65,96	33,51	0,37	65,84	33,78			
90	0,72	65,09	34,18	0,48	62,21	37,30			
97	0,58	62,72	36,70	0,43	62,23	37,33			
104	0,60	59,25	40,15	0,36	61,26	38,37			
111	0,61	58,67	40,71	0,40	59,56	40,03			
118	0,49	59,62	39,88	0,52	57,56	41,91			
125	0,59	60,61	38,80	0,43	59,33	40,23			
132	0,71	58,86	40,42	0,42	59,78	39,79			
140	0,44	58,79	40,76	0,41	57,71	41,87			
146	0,47	58,35	41,16	0,41	56,72	42,86			

Tabela C6 – Composição gasosa dos biorreatores R2, inoculados com percolado – Etapa 3

Tempo (dias)	R2a			R2b			R2T		
	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
0	42,20	0	57,75	49,80	1,20	48,80			
3	1,47	2,14	96,40	1,70	2,55	95,70			
4							1,17	1,39	97,43
6	1,20	5,41	93,30	1,02	6,07	92,90	0,66	5,76	93,56
8							0,81	10,21	88,97
10	0,98	10,55	88,40	0,88	9,71	89,40			
12							0,72	13,65	85,62
13	1,11	16,84	82,03	1,30	19,54	79,15			
15	0,89	25,11	73,98	0,91	28,37	70,72	0,50	15,09	84,40
17	0,62	31,00	68,30	1,41	29,90	68,61			
19							0,45	17,67	81,87
21	0,65	33,40	65,94	0,68	33,06	66,26			
24	0,89	33,15	65,95	0,70	32,5	66,79			
25							0,76	20,72	78,51
28	0,67	32,93	66,40	0,68	31,81	67,49			
34	0,71	32,62	66,66	0,97	31,16	67,86			
41							0,47	41,48	58,04
47							0,10	53,88	46,00
50	0,51	31,68	67,80	0,49	29,41	70,09	0,13	61,71	38,15
53							0,39	64,02	35,58
56	0,23	30,61	69,15	0,33	28,11	71,55	0	67,20	32,79
60							0	68,36	31,64
62	0,41	30,21	69,36	0,43	27,64	71,92			
64							0,36	65,00	34,63
70							3,96	57,95	38,00
74							0,33	50,08	49,58
81							0,39	68,79	30,81
83	0,36	29,44	70,19	0,36	27,00	72,63			
88							0,29	70,00	29,70
90	0,44	28,8	70,75	0,43	26,60	72,90			
95							0,27	62,63	37,09
102							0,38	50,88	48,74
109							0,28	59,88	39,83
118							0,43	67,07	32,48
125							0,50	68,15	31,34
133							0,36	67,48	32,16
139							0,35	66,19	33,46

Tabela C7 – Composição gasosa dos biorreatores R3, inoculados com percolado –  
Etapa 3

Tempo (dias)	R3a			R3b			R3T		
	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
0	51,15	0	48,80	48,3	0	51,70	9,31	0	90,68
3	2,55	0	97,40	3,90	0	96,09			
4							1,50	0	98,50
6	1,54	0	98,4	2,33	0	97,66	0,89	0,24	98,60
8							0,76	2,84	96,4
10	1,42	0	98,58	1,50	0	98,50			
12							0,81	10,27	88,91
13	1,35	0,13	98,51	1,30	0	98,69			
15	0,97	0,29	98,72	1,20	0	98,76	0,53	13,96	85,50
17	0,93	0,40	98,6	1,49	1,89	96,60			
19							0,73	19,52	79,74
21	0,82	0,97	98,2	1,13	0	98,87			
24	0,73	1,32	97,95	0,87	0	99,12			
25							0,56	21,31	78,13
28	0,85	1,51	97,63	0,75	0	99,24			
34	0,86	1,91	97,22	1,05	0	98,94			
41							0,42	24,1	75,47
47							0,27	24,38	75,34
50	0,60	2,30	97,09	0,71	0	99,28			
53							0,42	24,95	74,62
56	0,38	2,34	97,27	0,48	0	99,51			
62	0,43	2,34	97,22	0,62	0	99,37			
70							3,95	26,16	69,87
74							0,38	26,58	73,00
81							0,38	26,13	73,47
83	0,44	4,64	94,91	0,29	0,59	99,10			
90	0,55	8,54	90,91	0,48	7,50	92,00			



Tabela C8 - Composição gasosa dos biorreatores R4, inoculados com percolado – Etapa 3

Tempo (dias)	R4a			R4b			R4T		
	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
0	46,90	0	53,00	51,10	0	48,90	13,23	0	86,76
3	4,50	0	95,5	8,70	0	91,30			
4							2,44	0	97,55
6	3,97	0	96,02	3,66	0	96,33	1,45	0	98,55
8							1,11	0	98,88
10	1,90	0	98,09	2,44	0	97,55			
12							0,78	2,77	96,44
13	1,45	0	98,50	2,29	0	97,7			
15	1,36	0	98,60	1,91	0	98,08	0,94	6,38	92,67
17	1,35	0	98,65	2,05	0	97,95			
19							0,72	13,62	85,65
21	0,45	1,36	98,18	1,65	0	98,34			
24	1,05	0	98,94	1,41	0	98,58			
25							0,83	23,76	75,4
28	1,04	0	98,95	1,35	0	98,65			
34	1,33	0	98,67	1,43	0	98,57			
41							0,55	24,52	74,91
47							2,15	23,22	74,63
50	0,93	0	99,07	1,09	0	98,90			
53							0,51	22,39	77,09
56	1,23	1,20	97,46	0,88	0	99,11			
62	0,76	0	99,23	0,99	0,54	98,46			
81							0,48	19,82	79,69

Tabela C9 – Composição gasosa dos biorreatores R5, inoculados com percolado – Etapa 3

Tempo (dias)	R5a			R5b			R5T		
	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
0	58,76	0	41,23	54,70	0	41,23	14,93	0	85,06
3	6,36	0	93,63	6,17	0	93,63			
4							2,83	0	97,16
6	4,29	0	95,7	4,16	0	95,70	1,98	0	98,01
8							1,45	0	98,55
10	3,04	0	96,95	3,03	0	96,95			
12							1,03	0,99	98,87
13	2,83	0	97,16	2,72	0	97,16			
15	2,53	0	97,46	2,45	0	97,46	8,52	0,34	91,12
17	2,25	0	97,74	2,13	0	97,74			
19							0,94	1,03	98,03
21	2,07	0	97,93	2,07	0	97,93			
24	1,81	0	98,19	1,87	0	98,19			
25							1,00	2,05	96,94
28	1,73	0	98,26	1,72	0	98,26			
34	1,72	0	98,27	1,86	0	98,27			
41							0,69	3,78	95,52
47							1,97	4,02	93,95
50	1,43	0	98,56	1,44	0	98,56			
53							0,61	3,89	95,49
56	1,26	0	98,74	1,24	0	98,74			
62	1,39	0	98,6	1,31	0	98,6			
81							0,62	3,51	95,86

Tabela C10a-Percentuais de degradação dos diversos componentes da FORSUDp nos biorreatores da etapa 3

Componentes	R1a	R1b	R1T	R2a	R2b	R2T	R3a
Matéria Seca	35,25	35,00	25,60	23,03	23,53	37,50	13,84
Prot. Bruta	20,59	19,22	25,60	19,95	17,20	30,22	24,32
Nitrogênio	22,30	20,91	21,47	21,47	18,85	31,59	27,20
Celulose	50,82	60,39	35,35	11,98	14,33	66,58	0,90
Lignina	34,26	33,52	12,63	16,96	13,87	8,20	1,17
Lipídios	46,87	48,66	12,24	12,90	11,45	48,85	1,54
Matéria Orgânica	47,40	45,78	34,84	24,75	26,90	48,32	15,14
Carbono	47,40	45,80	34,21	24,35	26,51	48,57	14,88
Cálcio	16,42	15,70	12,09	21,71	16,72	7,89	1,48
Magnésio	0,28	0,33	15,68	11,00	9,67	7,42	1,17
Fósforo	2,87	0,17	12,31	23,03	24,14	7,50	24,83
Potássio	31,72	33,36	33,96	27,49	26,68	40,62	18,03
Enxofre	16,20	17,41	12,47	35,71	37,02	26,47	28,20
Sódio	34,17	34,76	12,43	31,66	30,60	24,53	5,68

Tabela C10b- Percentuais de degradação dos diversos componentes da FORSUDp nos biorreatores da etapa 3

Componentes	R3b	R3T	R4a	R4b	R4T	R5a	R5b	R5T
Matéria Seca	14,73	21,05	9,09	13,63	18,18	11,53	11,53	13,46
Prot. Bruta	20,84	30,19	21,95	19,48	30,77	17,90	13,94	27,17
Nitrogênio	24,11	32,89	22,51	20,21	33,76	16,40	13,75	27,30
Celulose	0,60	7,55	0,23	0,35	4,63	0,36	0,37	0,35
Lignina	0,94	7,12	0,69	0,98	2,54	0,33	0,92	0,19
Lipídios	0,52	29,19	0,29	0,40	27,28	0,16	0,16	0,68
Mat. Orgânica	17,06	26,62	9,58	13,11	24,78	15,18	17,16	19,93
Carbono	16,80	26,40	9,74	13,27	25,85	15,05	17,19	19,98
Cálcio	23,53	24,38	35,13	33,56	35,28	11,15	15,04	23,50
Magnésio	0,69	7,12	0	0,20	4,09	1,29	1,76	7,08
Fósforo	18,55	7,44	34,24	26,59	3,18	35,54	32,01	20,38
Potássio	16,42	26,38	17,74	24,32	21,29	9,52	2,16	22,53
Enxofre	29,89	39,91	24,74	30,90	46,36	26,90	24,57	26,67
Sódio	16,51	9,54	30,62	38,5	3,11	10,85	4,73	0,14



## **ANEXO D**

Tabela D1a - Produção de metano (CNTP) nos biorreatores RA e RB – Etapa 4

Tempo (dias)	RA		RB	
	Produção CH <sub>4</sub> (mols CH <sub>4</sub> )	Prod. Acumulada (mols CH <sub>4</sub> )	Produção CH <sub>4</sub> (mols CH <sub>4</sub> )	Prod. Acumulada (mols CH <sub>4</sub> )
0	0	0	0	0
2	0,190	0,190	0,111	0,111
4	0,353	0,544	0,298	0,409
7	0,216	0,761		
8	0,087	0,848	0,238	0,647
11	0,194	1,043	0,276	0,924
14	0,068	1,111	0,119	1,043
16	0,066	1,177	0,048	1,092
17	0,001	1,178	0,013	1,106
21	0,161	1,340	0,126	1,232
24	0,110	1,450	0,102	1,335
25	0,029	1,480	0,041	1,377
26	0,018	1,499	0,055	1,432
28	0,115	1,615	0,143	1,576
30	0,189	1,804	0,171	1,747
31	0,144	1,948	0,139	1,886
36	1,026	2,975	1,120	3,007
37	0,268	3,244	0,279	3,287
39	1,115	4,359	0,643	3,930
42	1,593	5,953	1,392	5,323
45	1,493	7,447	1,690	7,013
49	1,681	9,129	2,168	9,182
52	1,434	10,563	1,250	10,432

Tabela D1b – Produção de metano (CNTP) nos biorreatores RA e RB – Etapa 4 (continuação)

Tempo (dias)	RA		RB	
	Produção CH <sub>4</sub> (mols CH <sub>4</sub> )	Prod. Acumulada (mols CH <sub>4</sub> )	Produção CH <sub>4</sub> (mols CH <sub>4</sub> )	Prod. Acumulada (mols CH <sub>4</sub> )
56	1,778	12,342	1,606	12,038
59	0,883	13,226	1,124	13,163
63	0,682	13,908	1,383	14,546
67	0,793	14,702	1,027	15,574
70	0,447	15,149	0,399	15,974
73	0,538	15,687	0,426	16,400
77	0,652	16,339	0,553	16,953
80	0,592	16,932	0,547	17,500
83	0,496	17,428	0,352	17,853
86	0,471	17,900	0,320	18,173
90	0,507	18,407	0,321	18,495
92	0,237	18,645	0,178	18,673
97	0,519	19,164	0,324	18,998
104	0,914	20,079	0,620	19,619
116	1,164	21,243	1,014	20,633
121	0,471	21,714	0,461	21,094
125	0,189	21,904	0,261	21,356
127	0,094	21,999	0,181	21,538
132	0,277	22,276	0,486	22,025
134	0,086	22,363	0,143	22,168
141	0,205	22,568	0,470	22,639
148	0,210	22,778	0,467	23,106
154	0,178	22,956	0,340	23,447
160	0,210	23,167	0,512	23,960
163	0,056	23,224	0,101	24,061
184	0,356	23,580	0,825	24,887
196	0,181	23,762	0,175	25,062
205	0,083	23,845	0,099	25,162
206	0,007	23,853	0,010	25,172



Tabela D2a- Composição gasosa dos biorreatores RA e RB – Etapa 4

Tempo (dias)	RA		RB	
	%CH <sub>4</sub>	%CO <sub>2</sub>	%CH <sub>4</sub>	%CO <sub>2</sub>
0				
2	6,53	93,47	7,56	92,44
4	11,23	88,77	11,71	88,29
8	13,26	86,74	14,16	85,84
11	14,07	85,93	16,30	83,70
14	15,43	84,57	16,53	83,47
16	16,57	83,43	16,94	83,06
17	17,29	82,71	17,55	82,44
21	20,52	79,48	19,18	80,82
23	23,27	76,73	20,00	80,00
24	25,87	74,13	21,67	78,33
25	23,70	76,30	30,57	69,43
26	25,67	74,33	34,78	65,22
28	41,97	58,03	32,00	68,00
30	52,41	47,59	42,21	57,79
31	55,79	44,21	46,07	53,93
36	63,66	36,34	63,43	36,57
37	62,23	37,77	66,13	33,87
39	62,36	37,64	68,47	31,53
42	63,66	36,34	66,66	33,34
45	65,74	34,26	60,71	39,29
49	66,83	33,17	61,51	38,49
52	67,46	32,54	63,00	37,00

Tabela D2b– Composição gasosa dos biorreatores RA e RB – Etapa 4 (continuação)

Tempo (dias)	RA		RB	
	%CH <sub>4</sub>	%CO <sub>2</sub>	%CH <sub>4</sub>	%CO <sub>2</sub>
56	69,70	30,30	67,50	32,50
59	68,43	31,57	69,20	30,80
63	65,61	34,39	69,83	30,17
66	65,42	34,58	68,18	31,82
70	65,70	34,30	66,53	33,47
73	66,38	33,63	65,52	34,48
77	67,27	32,73	65,76	34,24
80	67,59	32,41	65,83	34,17
83	68,05	31,95	65,80	34,20
86	69,12	30,88	66,61	33,39
90	70,79	29,21	67,35	32,65
92	70,56	29,44	66,95	33,05
97	70,42	29,57	66,28	33,72
104	70,40	29,60	67,00	33,00
116	71,00	29,00	68,00	32,00
121	71,00	29,00	68,60	31,40
125	70,60	29,40	68,80	31,20
127	68,00	32,00	71,00	29,00
132	70,40	29,60	69,60	30,40
134	70,00	30,00	69,28	30,72
141	69,80	30,20	69,80	30,20
148	69,27	30,73	69,96	30,04
154	68,65	31,35	69,84	30,16
160	70,19	29,81	68,41	31,59
163	68,00	32,00	70,38	29,62
184	66,12	33,88	69,71	30,29
196	64,66	35,34	68,62	31,38
204	64,80	35,20	68,25	31,75
205	64,75	35,25	68,23	31,77

Tabela D3 – Ácidos Voláteis no percolado do biorreator RA convertidos em DQO (g/L)

Tempo dias	Ácidos Voláteis						Total
	Acético	Propiônico	Isobutírico	Butírico	Isovalérico	Valérico	
0							
14	15,48	4,77	0	1,71	0	0,01	22,06
22	14,98	5,16	0	1,94	0	0,70	22,79
29	14,23	5,08	0	1,80	0	0,11	21,23
37	13,34	6,71	0	2,05	0,03	0,15	22,30
43	9,83	7,94	0	1,18	0	0,19	19,15
50	5,64	8,19	0	0,49	0,18	0,29	14,81
57	2,17	7,27	0	0	0	0,42	9,87
64	2,68	10,57	0	0	0	0	13,25
71	2,24	12,76	0,11	0	0	0	15,11
78	1,67	7,44	0	0	0	0	9,11
84	2,29	8,82	0,29	0	0	0	11,39
91	1,65	6,19	0,26	0	0	0	8,10
98	2,45	4,12	0,27	0	0	0	6,84
105	0,90	1,64	0,56	0	0,03	0	3,14
112	0,83	1,19	0,47	0	0,01	0	2,52
120	0,72	0,83	0,11	0	0,02	0	1,70
125	0,73	4,15	0,13	0	0,02	0	5,05
133	0,46	0,06	0	0	0	0	0,52
140	0,79	0,18	0	0	0	0	0,98
147	0,53	0,12	0	0	0	0	0,65
161	1,07	0,23	0,08	0	0	0	1,38
168	0,41	0,35	0,03	0	0	0	0,80
188	1,13	0,09	0,07	0	0	0	1,29
204	1,69	0	0,11	0	0	0	1,79



Tabela D4 - Ácidos Voláteis no percolado do biorreator RB convertidos em DQO (g/L)

Tempo Dias	Ácidos Voláteis						Total
	Acético	Propiônico	Isobutírico	Butírico	Isovalérico	Valérico	
0							
14	15,08	3,95	0	1,51	0	0,11	20,67
22	14,61	4,53	0	1,54	0	0,11	20,79
29	15,24	5,10	0	1,82	0	0,14	22,31
37	15,45	6,35	0	1,91	0	0,15	23,87
43	9,63	4,89	0	1,18	0	0,16	15,86
50	9,22	6,46	0	0,47	0	0,22	16,38
57	5,64	7,32	0	0,02	0,13	0,16	13,29
64	2,51	7,44	0	0	0	0,02	9,98
71	2,21	7,55	0	0	0	0	9,76
78	2,47	8,80	0	0	0	0	11,27
84	2,11	6,96	0	0	0	0	9,07
91	2,76	9,63	0,29	0	0	0	12,68
98	2,30	7,48	0,17	0	0	0	9,96
105	1,08	5,36	0,67	0	0,02	0	7,13
112	1,41	5,00	0,56	0	0	0	6,98
120	1,43	4,03	0,21	0	0,01	0	5,70
125	0,84	0,37	0,01	0	0,01	0	1,24
133	0,48	3,60	0,07	0	0	0	4,16
140	0,98	3,37	0	0,	0,01	0	4,37
147	0,87	1,85	0,03	0	0,01	0	2,78
161	0,51	0,42	0,06	0	0	0	1,00
168	0,47	0,24	0,06	0	0	0	0,78
188	1,54	0	0,14	0	0	0	1,68
204	1,01	0	0,09	0	0	0	1,10

Tabela D5a – Valores de pH e Redox (mV), medidos no percolado dos biorreatores RA e RB – etapa 4

Tempo (dias)	pH		Redox	
	RA	RB	RA	RB
2	8,17	8,04	-350	-365
3	7,67	7,78	-375	-380
4	7,80	7,79	-430	-430
5	7,74	7,82	-440	-430
6	7,65	7,72	-450	-435
7	7,60	7,69	-470	-438
8	7,60	7,58	-440	-430
9	7,55	7,59	-420	-430
10	7,60	7,66	-425	-420
11	7,57	7,57	-440	-416
12	7,52	7,59	-420	-410
13	7,57	7,55	-425	-412
14	7,60	7,55	-430	-418
15	7,62	7,58	-440	-430
16	7,59	7,57	-438	-420
17	7,54	7,59	-430	-415
18	7,64	7,58	-458	-459
19	7,66	7,64	-460	-457
20	7,50	7,54	-460	-460
21	7,70	7,65	-468	-463
22	7,70	7,60	-470	-468
23	7,73	7,64	-472	-465

Tabela D5b – Valores de pH e Redox (mV), medidos no percolado dos biorreatores RA e RB – etapa 4 (continuação)

Tempo (dias)	pH		Redox	
	RA	RB	RA	RB
25	7,79	7,70	-480	-473
29	7,83	7,80	-484	-475
37	8,12	8,11	-488	-480
43	8,24	8,17	-503	-490
50	8,26	8,12	-500	-498
57	8,30	8,28	-496	-503
64	8,22	8,30	-500	-503
71	8,19	8,27	-500	-500
78	8,26	8,20	-499	-502
84	8,19	8,22	-490	-493
91	8,42	8,10	-487	-485
98	8,43	8,30	-438	-440
105	8,30	8,32	-455	-465
112	8,37	8,33	-445	-426
120	8,37	8,32	-440	-412
125	8,30	8,38	-455	-428
133	8,34	8,20	-434	-433
140	8,34	8,28	-430	-430
147	8,28	8,28	-436	-436
161	8,25	8,30	-430	-430
168	8,26	8,33	-430	-420
187	8,22	8,29	-430	-430
204	8,23	8,34	-430	-430



Tabela D6- Valores da DQO, Nitrogênio e Fósforo (mg/L), medidos no percolado dos biorreatores RA e RB – etapa 4

Tempo Dias	DQO		Nitrogênio RA		Nitrogênio RB		Fósforo	
	RA	RB	Amoniacal	Total	Amoniacal	Total	RA	RB
0	17000	17000						
3	29450	32000						
7	39150	36550						
11	43500	41150	2188,20	3967,60	2194,40	3662,40		
14	43250	42400						
17	43800	41700						
20	46400	48200					135,70	123,80
22	44700	41650						
29	42050	45000						
37	45600	46000						
43	44100	36000	2160,00	3100,00	2164,00	3300,00		
50	33600	38266					133,50	127,70
57	29200	32600						
64	32300	25700						
71	35100	25000	2036,00	3052,00	2075,00	3235,00		
78	25500	29100					134,20	145,00
84	30300	25000						
91	24000	31700						
98	20600	29200	2170,00	3472,00	2198,00	3528,00		
105	19600	23400						
112	18700	21400					139,31	135,25
119	17700	21200						
125	20200	17300						
134	14800	19700	2324,00	3556,00	2324,00	3668,00		
140	15000	19200					147,50	144,30
147	15700	17700						
161	17400	17200	2227,00	3570,00	2276,00	3427,00		
168	15300	15100						
189	17000	17700	2364,00	3370,00	2421,00	3227,00	139,00	138,00
204	15000	14900	2359,00	3312,00	2416,00	3170,00	140,00	136,00

Tabela D7– Valores de Alcalinidade (mg/L), medido no percolado dos biorreatores RA e RB da etapa 4

Tempo Dias	Alcalinidade RA			Alcalinidade RB		
	g CaCO <sub>3</sub> /L			g CaCO <sub>3</sub> /L		
	Bicarbonato	Ac. Voláteis	Total	Bicarbonato	Ac. Voláteis	Total
3	27,12	3,65	30,77	26,49	3,36	29,85
7	20,73	6,43	27,16	19,92	6,67	26,59
11	17,95	8,65	26,6	19,90	7,95	24,85
14	17,57	9,55	27,12	16,41	9,41	25,82
17	18,20	10,56	28,76	16,66	9,90	26,56
20	16,94	10,83	27,77	16,77	10,72	27,49
22	16,61	10,50	27,11	17,60	10,89	28,49
29	17,71	10,23	27,94	17,38	10,83	28,21
37	20,14	8,38	28,52	19,35	9,41	28,76
43	24,11	6,42	30,53	20,53	7,64	28,17
50	26,85	5,00	31,85	24,30	6,61	30,91
57	27,73	4,70	32,43	27,73	4,70	32,43
64	29,05	2,99	32,04	29,00	2,99	31,99
71	29,40	3,04	32,44	28,66	3,08	31,75
78	29,00	3,04	32,04	29,25	3,08	32,34
84	30,38	2,40	32,78	31,02	2,45	33,47
91	31,46	2,35	33,81	30,43	2,60	33,03
98	32,53	1,58	34,11	30,60	2,45	33,05
105	33,15	1,58	34,73	31,72	2,60	34,32
112	31,57	2,14	33,71	31,26	2,29	33,55
119	32,54	2,10	34,64	31,26	2,34	33,60
125	32,08	2,04	34,12	34,12	1,02	35,14
133	32,75	0,90	33,65	31,20	1,90	33,10
140	34,10	0,85	34,95	32,35	1,55	33,90
147	32,50	0,85	33,35	33,00	1,10	34,10
161	32,84	0,86	33,70	32,23	1,00	33,23
168	35,49	0,46	35,95	33,76	0,92	34,68
189	33,50	0,71	34,21	31,77	1,00	32,77
204	33,08	0,94	34,02	33,08	0,99	34,07

Tabela D8- Percentuais de degradação dos diversos componentes da FORSUDp nos biorreatores da etapa 4

Componentes	RA	RB
Matéria Seca	43,62	45,30
Proteína Bruta	40,52	43,46
Nitrogênio	40,30	45,30
Celulose	73,52	73,26
Lignina	44,50	47,83
Lipídios	81,20	82,49
Matéria Orgânica	64,44	63,25
Carbono	63,98	63,12
Cálcio	20,00	18,23
Magnésio	87,78	85,41
Fósforo	6,04	21,86
Potássio	21,94	29,81
Enxofre	7,74	10,50
Sódio	7,91	10,89



Tabela D9a- Produção de biogás e metano (CNTP) nos biorreatores da etapa 4

Tempo (dias)	Biogás (L)		RB		RA	
	RA	RB	CH <sub>4</sub> (mol)	CH <sub>4</sub> (L)	CH <sub>4</sub> (mol)	CH <sub>4</sub> (L)
0	0	0	0	0	0	0
2	69,90	35,50	0,11	2,52	0,19	4,33
4	80,90	70,10	0,29	6,77	0,35	8,02
7	45,80	34,20	0,22	4,99	0,21	4,91
8	17,80	11,60	0,23	5,40	0,08	1,97
11	41,10	47,80	0,27	6,28	0,19	4,42
14	12,30	18,60	0,11	2,70	0,06	1,54
16	13,30	7,90	0,04	1,11	0,06	1,50
17	0,20	2,10	0,01	0,30	0	0,02
21	20,90	17,60	0,12	2,87	0,161	3,65
24	16,90	12,70	0,10	2,33	0,11	2,51
25	3,80	5,00	0,04	0,95	0,03	0,67
26	2,00	5,80	0,05	1,25	0,02	0,42
28	11,40	13,40	0,14	3,26	0,11	2,63
30	12,10	12,10	0,17	3,88	0,18	4,29
31	8,70	8,70	0,13	3,15	0,14	3,27
36	56,50	56,50	1,12	25,43	1,02	23,31
37	13,80	13,80	0,27	6,35	0,26	6,10
39	52,70	28,60	0,64	14,61	1,11	25,32
42	70,20	55,60	1,39	31,60	1,59	36,18
45	62,70	73,30	1,69	38,37	1,49	33,90
49	73,90	103,60	2,16	49,22	1,68	38,17
52	67,70	64,20	1,25	28,37	1,43	32,56
56	79,90	82,50	1,60	36,46	1,77	40,36
59	39,80	56,80	1,12	25,53	0,88	20,06
63	34,40	66,90	1,38	31,39	0,68	15,49
67	33,60	43,10	1,02	23,33	0,79	18,01
70	23,30	20,60	0,39	9,06	0,44	10,15

Tabela D9b - Produção de biogás e metano (CNTP) nos biorreatores da etapa 4-  
(continuação)

Tempo (dias)	Biogás (L)		RB		RA	
	RA	RB	CH <sub>4</sub> (mol)	CH <sub>4</sub> (L)	CH <sub>4</sub> (mol)	CH <sub>4</sub> (L)
73	24,50	19,70	0,42	9,67	0,53	12,22
77	28,90	25,70	0,55	12,56	0,65	14,80
80	27,60	26,60	0,54	12,42	0,59	13,44
83	21,70	16,30	0,35	8,01	0,49	11,26
86	21,40	15,30	0,32	7,26	0,47	10,71
90	26,00	17,80	0,32	7,29	0,50	11,50
92	12,00	8,80	0,17	4,04	0,23	5,40
97	25,70	17,30	0,32	7,37	0,52	11,78
104	45,90	33,30	0,62	14,09	0,91	20,76
116	51,30	46,60	1,01	23,01	1,16	26,42
121	19,70	19,80	0,46	10,46	0,47	10,70
125	8,30	12,00	0,26	5,94	0,19	4,31
127	4,30	4,30	0,18	4,12	0,09	2,13
132	12,70	12,70	0,48	11,05	0,27	6,30
134	3,70	7,30	0,14	3,24	0,08	1,95
141	8,60	20,80	0,47	10,68	0,20	4,66
148	8,40	19,20	0,467	10,62	0,21	4,76
154	6,40	12,50	0,34	7,73	0,17	4,04
160	10,50	18,20	0,51	11,63	0,21	4,77
163	2,40	4,30	0,10	2,29	0,05	1,28
184	14,60	34,00	0,82	18,74	0,35	8,10
196	9,80	9,30	0,17	3,98	0,18	4,11
205	4,00	4,70	0,09	2,25	0,08	1,88
206	0,40	0,50	0,01	0,23	0	0,18