



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE

MARIA ISABEL COLTRO CROVADOR

**POTENCIAL DE GERAÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA
FRAÇÃO ORGÂNICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS**

**MESTRADO EM
BIOENERGIA**

GUARAPUAVA-PR

2014

MARIA ISABEL COLTRO CROVADOR

**POTENCIAL DE GERAÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA FRAÇÃO ORGÂNICA DE
RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Waldir Nagel Schirmer

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2014

Catálogo na Publicação
Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

C952p Crovador, Maria Isabel Coltro
Potencial de geração de biogás a partir da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos / Maria Isabel Coltro Crovador. -- Guarapuava, 2014
xv, 103 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, 2014

Orientador: Waldir Nagel Schirmer

Banca examinadora: Ana Cláudia Barana, Pedro Henrique Weirich Neto

Bibliografia

1. Bioenergia. 2. Gás de aterro sanitário. 3. Biodigestores. 4. Potencial bioquímico de metano. 5. Bioenergia. 6. LandGEM. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia.

CDD 628.445

MARIA ISABEL COLTRO CROVADOR

**POTENCIAL DE GERAÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA FRAÇÃO ORGÂNICA DE
RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 07 de agosto de 2014.

Profª Dra. Ana Cláudia Barana – UEPG

Prof. Dr. Pedro Henrique Weirich Neto – UEPG

Prof. Dr. Waldir Nagel Schirmer – UNICENTRO

Orientador

(On-line)

Prof. Dr. Everson do Prado Banczek

Coordenador do PPGB-UNICENTRO

Presidente da Banca

GUARAPUAVA-PR

2014

À minha família, dedico.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ewaldo e Regina, por todo o amor, incentivo e ensinamentos, base de toda a minha formação pessoal e profissional. Em especial à minha mãe, por valorizar meu trabalho e por me motivar com sua alegria de viver, minha fonte de inspiração.

À minha irmã Maria Fernanda, pela amizade e confiança na minha capacidade.

Ao meu esposo Agnaldo, pelo apoio, amor, paciência, compreensão nos momentos de dificuldades, pelo companheirismo e auxílio em todos os momentos desta pesquisa.

Ao professor Waldir Nagel Schirmer, pela orientação, pela oportunidade, pela confiança e conhecimentos e experiências divididos. Sou muito grata.

À colega e amiga Simone Gomes, pela amizade e ajuda durante todo o mestrado.

À Grasielle Soares Cavallini, Doutoranda em Química Analítica, pelo auxílio, pelas análises físico-químicas e pelas valiosas sugestões durante essa pesquisa.

À professora Kelly Geronazzo Martins, pela ajuda no tratamento estatístico dos dados.

Ao professor Alexandre Cabral, pelas sugestões na modelagem da geração de biogás.

Ao professor Carlos Magno de Sousa Vidal, pela cessão das instalações do Laboratório de Saneamento Ambiental e Qualidade da Água da UNICENTRO de Irati.

À Prefeitura de Guarapuava e à Secretaria de Meio Ambiente, ao Sr. Celso Alves de Araújo; à Sr^a Maristela Procidonio Ferreira; e ao Eng^o Ambiental Cléverson Luiz Dias Mayer, pelo fornecimento dos resíduos sólidos urbanos do Aterro Sanitário Municipal.

À SANEPAR de Irati e aos funcionários Vinicius, Margarete e Liane, pela autorização e auxílio na coleta de lodo de reator anaeróbio.

À professora Kátia Cylene Lombardi, e à Técnica Odíméia Teixeira do Laboratório de Solos (DEF/UNICENTRO), pelo empréstimo do moinho de martelo e da estufa.

Aos alunos de Iniciação Científica: Amanda Siqueira Stemmler, pelo auxílio em todas as etapas da pesquisa; Nathan Tadeu de Albuquerque, pela ajuda nas análises do biogás; e aos alunos Hioná Valéria Dal Magro Follmann, Matheus Vitor Diniz Gueri e Bruna Carina Menon.

À CAPES, pelo período de concessão de bolsa.

À Fundação Araucária, pelo apoio financeiro concedido, fundamental para a viabilização deste trabalho.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para o êxito desta pesquisa.

*“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo.
Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas
admiráveis.”*

José de Alencar

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE QUADROS	ii
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 Aterro sanitário e resíduos sólidos	4
3.2 Geração e emissão de gases em aterro sanitário	6
3.2.1 Microbiologia de decomposição dos resíduos sólidos urbanos	7
3.2.2 Fatores intervenientes na geração de biogás em aterro sanitário	11
3.2.3 Fatores intervenientes na composição do biogás de aterro sanitário	15
3.3 Mecanismos de transporte dos gases em aterro sanitário	18
3.4 Potencial de geração de biogás em aterro sanitário	19
3.5 Modelos teóricos de previsão de geração de biogás	20
3.6 Ensaio do potencial bioquímico de metano (BMP)	34
3.7 Recuperação do biogás para fins energéticos	37
3.8 Considerações a respeito da nova Política Nacional de Resíduos Sólidos	41
4 MATERIAL E MÉTODOS	44
4.1 Caracterização do local de estudo	44
4.2 Coleta e preparo dos resíduos e inóculo	44
4.3 Montagem e partida dos biodigestores anaeróbios de bancada (ensaios BMP)	46
4.4 Caracterização físico-química inicial e final das amostras	47
4.5 Monitoramento do potencial de geração de biogás	49
4.6 Caracterização do biogás	50
4.7 Modelagem do potencial teórico de geração de biogás	50
4.7.1 Análise estatística dos dados.....	50
4.7.2 Aplicação do modelo de primeira ordem: Scholl-Canyon (LandGEM).....	51
4.7.2.1 Abordagem prática: cálculo e seleção das variáveis	53

4.7.2.2 Abordagem teórica: cálculo e seleção das variáveis	54
4.7.2.3 Comparação entre as curvas de geração: abordagem prática x abordagem teórica	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 Caracterização dos RSU de Guarapuava-PR	56
5.2 Umidade e caracterização granulométrica da amostra	57
5.3 Ensaio com biodigestores anaeróbios de bancada	57
5.3.1 Caracterização físico-química inicial e final das amostras (inóculo e substrato)	57
5.3.2 Geração de biogás: resultados quantitativos	64
5.3.3 Caracterização do biogás: determinação das concentrações de CH ₄ , CO ₂ e H ₂ S	70
5.4 Modelagem do potencial de geração de biogás	76
5.4.1 Análise estatística dos dados	76
5.4.2 Aplicação do modelo Scholl-Canyon (LandGEM)	81
5.4.2.1 Abordagem prática	81
5.4.2.1.1 Cálculo das variáveis <i>k</i> e <i>L₀</i> obtidas experimentalmente	81
5.4.2.1.2 Operacionalização do modelo LandGEM (variáveis experimentais)	82
5.4.2.2 Abordagem teórica	84
5.4.2.2.1 Seleção das variáveis <i>default</i>	84
5.4.2.2.2 Operacionalização do modelo LandGEM (variáveis <i>default</i>)	84
5.4.2.3 Análise comparativa das curvas de geração: abordagem prática x abordagem teórica	85
6 CONCLUSÕES.....	90
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
REFERÊNCIAS	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Circulação de gás nitrogênio no <i>headspace</i> dos biodigestores	46
Figura 2. Biodigestores montados e carregados com o resíduo, para verificação do BMP	47
Figura 3. Fases da geração de gases de aterro (I - Ajuste inicial, II - Transição, III - Fase ácida, IV - Fase metanogênica e V - Maturação)	62
Figura 4. Taxa de geração diária de biogás para os dois tratamentos (substrato e inóculo) ...	65
Figura 5. Geração acumulada de biogás	67
Figura 6. Concentração média de H ₂ S (ppmv).....	71
Figura 7. Dissociação do H ₂ S de acordo com o pH do meio	72
Figura 8. Concentração média de CH ₄ e CO ₂ (%)	74
Figura 9. Médias e intervalos de confiança (95%) da geração diária de biogás	77
Figura 10. Médias e intervalos de confiança (95%) da geração acumulada de biogás	78
Figura 11. Correlação das variáveis com as componentes principais: ACP	80
Figura 12. Resultados obtidos com o LandGEM: abordagem prática.....	83
Figura 13. Resultados obtidos com o LandGEM: abordagem teórica.....	84

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Parâmetros de caracterização do inóculo e substrato e métodos analíticos utilizados.....	48
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Componentes do biogás gerado na degradação microbiológica anaeróbia de materiais orgânicos	15
Tabela 2. Exemplos de modelo de ordem zero	21
Tabela 3. Exemplos de modelo de primeira ordem	23
Tabela 4. Valores de FCM.....	27
Tabela 5. Teor de DOC para cada componente dos RSU.....	27
Tabela 6. Variáveis e resultados obtidos em simulação com LandGEM	30
Tabela 7. Composição gravimétrica dos RSU: média dos roteiros de coleta.....	56
Tabela 8. Caracterização físico-química inicial e final do substrato e do inóculo	58
Tabela 9. Produção de biogás após 91 dias	68
Tabela 10. Matriz de correlação de Pearson para os biodigestores contendo inóculo	76
Tabela 11. Matriz de correlação de Pearson para os biodigestores contendo substrato	77
Tabela 12. Correlação das variáveis com as componentes principais (<i>Loading</i>).....	79
Tabela 13. Comparação entre as abordagens prática e teórica: resumo	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
ACP	Análise de componentes principais
APHA	American Public Health Association
BGP	Biochemical Gas Potential
BMP	Biochemical Methane Potential (potencial bioquímico de geração de metano)
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
CAA	Clean Air Act
C:N	Relação carbono: nitrogênio
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental
COV	Compostos orgânicos voláteis
DOC	Carbono orgânico degradável
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
GEE	Gases de Efeito Estufa
IAPAR	Instituto Agrônômico do Paraná
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
k	Constante da taxa de geração de metano
L ₀	Potencial de geração de metano
LandGEM	Landfill Gas Generation / Landfill Air Emissions Model
LFG	Landfill gas
MDL	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
MSW	Municipal Solid Waste
NBR	Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas

NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
NMHC	Hidrocarbonetos não-metanogênicos
NMOC	Compostos orgânicos não-metanogênicos
OD	Oxigênio dissolvido
OSHA	Occupational Safety & Health Administration
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
ppm	Partes por milhão
PROINFA	Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica
RALF	Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado
RCE	Reduções Certificadas de Emissões
rpm	Rotações por minuto
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SANEPAR	Companhia de Saneamento do Paraná
SCS	Stearns, Conrad and Schmidt Consulting Engineers, Inc. Engineers
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
SV	Sólidos Voláteis
TCD	Thermal conductivity detector
TLV-TWA	Threshold limit value – Time weighted average
TLV-STEL	Threshold limit value – Short-term exposure limit
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket (Reator Anaeróbio de Manta de Lodo)
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VFA	Volatile fatty acids

RESUMO

CROVADOR, Maria Isabel Coltro. **Potencial de geração de biogás a partir da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos**. 2014. 103f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual do Centro-Oeste. Guarapuava, 2014.

O presente estudo teve como objetivo avaliar o potencial de geração de biogás a partir da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos frescos, coletados no Aterro Sanitário Municipal de Guarapuava, utilizando ensaios BMP (*Biochemical Methane Potential*). Para isso, a produção de biogás foi avaliada durante 91 dias, em biodigestores anaeróbios de bancada, que consistiram em frascos de borossilicato de 250 mL, selados com tampas feitas de nylon e registros com manômetro e válvulas (para descarga e monitoramento do biogás) e carregados conforme dois tratamentos: substrato (2 g de resíduo fresco inoculado com 100 mL de lodo de reator anaeróbio) e inóculo (100 mL de lodo de reator anaeróbio - brancos). A pressão interna dos frascos era monitorada diariamente e convertida em termos de geração de biogás diária e acumulada, em Condições Normais de Temperatura e Pressão. A geração média de biogás, atribuída ao resíduo, foi de 193,27 mL ou 96,64 mL.g_{resíduo seco}⁻¹; em termos de sólidos voláteis (SV), a geração de biogás pelo resíduo foi igual a 122,66 mL.g_{SV}⁻¹ adicionado e 235,90 mL.g_{SV}⁻¹ degradado. O biogás produzido pelo substrato apresentou uma concentração média de H₂S na faixa de 39 a 460 ppm, e uma concentração de CH₄ no intervalo de 71 a 89%, em média. A análise de componentes principais indicou que as variáveis que mais estavam relacionadas com a produção de biogás foram o pH e sólidos voláteis. A aplicação do modelo LandGEM utilizando diferentes abordagens (prática, com variáveis calculadas experimentalmente; e teórica, com valores *default*) revelou que teoricamente a produção de biogás pode ser três vezes maior do que os resultados práticos e o período real de distribuição das maiores taxas de geração pode ser bem mais curto do que o previsto quando são utilizados valores *default*. Isso denota que a base de dados internacional pode não ser adequada à realidade dos aterros sanitários do Brasil.

Palavras-chave: Gás de aterro sanitário. Biodigestores. Potencial bioquímico de metano. Bioenergia. LandGEM.

ABSTRACT

CROVADOR, Maria Isabel Coltro. **Potential of biogas generation from the organic fraction of municipal solid waste.** 2014. 103f. Dissertation (Master's degree in Bioenergy) – Midwest State University, Guarapuava, 2014.

The present study aimed to evaluate the potential of biogas generation from the organic fraction of fresh municipal solid waste, collected at the Guarapuava municipal landfill, using BMP (Biochemical Methane Potential) assays. For this proposal, the biogas production was evaluated during 91 days, in bench scale anaerobic biodigesters, consisting of 250 mL borosilicate flasks, sealed with lids made of nylon and registers with manometer and valves (for the discharge and biogas monitoring) and loaded as two treatments: substrate (2 g of fresh waste inoculated with 100 mL of anaerobic sludge) and inoculum (100 mL of anaerobic sludge – blank assays). The internal pressure of the flasks was daily monitored and converted in terms of daily and cumulative biogas generation at Standard Temperature and Pressure. The average biogas generation, assigned to the waste, was 193.27 mL or 96.64 mL.g_{dried waste}⁻¹; in terms of volatile solids (VS), the biogas generation by the waste was equal to 122.66 mL.g_{VS added}⁻¹ and 235.90 mL.g_{VS degraded}⁻¹. The biogas produced by substrate showed an average H₂S concentration in the range of 39-460 ppm and a CH₄ concentration in the range of 71-89% on average. The principal components analysis has indicated the variables that were related more to biogas production were the pH and volatile solids. The application of the model LandGEM using different approaches (practical, with experimentally calculated variables, and theoretical, with default values) showed that theoretically the biogas production can be three times higher than the practical results and the actual distribution period of the highest generation rates can be much shorter than expected when default values are used. This indicates that the international database may not be adequate to the reality of landfills in Brazil.

Keywords: Landfill gas. Biodigesters. Biochemical Methane Potential. Bioenergy. LandGEM.

1 INTRODUÇÃO

O aterro sanitário pode ser definido tecnicamente como um método de disposição de resíduos sólidos urbanos (RSU) no solo, em que os resíduos são recobertos com camadas de terra ao final de cada jornada de trabalho, de forma a evitar danos à saúde e segurança da população circunvizinha à unidade, assim como minimizar os impactos ambientais associados à gestão desses resíduos (ABNT, 1992; PARANÁ, 2006).

No aterro, os RSU formam um ecossistema único, em que se desenvolvem diversas comunidades microbiológicas responsáveis pela degradação da matéria orgânica (MACIEL, 2009). Para promover a degradação, processos físicos, químicos e biológicos ocorrem na massa de resíduos sólidos (WARITH, LI e JIN, 2005). Como subproduto da degradação dos resíduos sólidos tem-se a geração de biogás e lixiviados, os quais podem afetar negativamente o meio ambiente, caso não sejam adequadamente geridos.

O biogás é composto majoritariamente por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) (IMRE et al., 2009). Devido ao potencial combustível do metano, a recuperação do biogás gerado em aterros sanitários para fins energéticos se constitui em uma opção que pode ser interessante economicamente e que vem ao encontro da crescente demanda por combustíveis renováveis e da preocupação internacional com a sustentabilidade. Para isso é necessário conhecer o potencial de geração desse gás em cada aterro.

Estudos compreendendo a quali/quantificação do biogás gerado a partir de RSU justificam-se por diversos motivos. É evidente a importância de se estudar as peculiaridades da geração do biogás no Brasil, já que a comparação com estudos de outros países pode não ser adequada, dada a grande variação na composição do biogás gerado em diferentes aterros, além de particularidades na composição gravimétrica dos RSU e tecnologias utilizadas na operação dos aterros sanitários. É sabido, por exemplo, que a composição dos RSU está diretamente relacionada às condições econômicas da população (SHARHOLY et al., 2007). No Brasil, mais de 50% dos RSU é composto por matéria-orgânica (PHILIPPI JÚNIOR, 1999 apud D'ALMEIDA e VILHENA, 2000), o que é comum nos países em desenvolvimento (LOPES, LEITE e PRASAD, 2004; TCHOBANOGLOUS, THEISEN e VIGIL, 1993). Isso confirma a necessidade de estudos específicos para a realidade brasileira, que ainda são poucos, sobretudo para a região Sul do país.

Ainda, no Brasil é esperado um aumento na quantidade de aterros sanitários com condições de captação de biogás para uso energético. Isso se deve à promulgação da Lei

Federal nº 12.305/2010, regulamentada pelo Decreto Federal nº 7404/2010, que instituiu a nova Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) no país. Para se adequar à nova legislação, a tendência é de que os municípios brasileiros passem a instalar e adequar aterros sanitários para a gestão correta do lixo, já que nenhum município poderá dispor seus resíduos em vazadouros a céu aberto. O prazo para adequação e cumprimento desta lei se encerrou em 2014 (BRASIL, 2010a). Este cenário ressalta a importância de estudos em torno da geração de biogás em aterros, fator que pode representar ganhos econômicos e ambientais às cidades do entorno das áreas de disposição.

A determinação do potencial de geração de biogás a partir de RSU é fundamental para o estabelecimento de programas de recuperação energética do gás gerado em aterros sanitários, uma vez que tais estudos fornecem informações importantes à avaliação de viabilidade técnica e econômico-financeira. Essas informações servem como subsídio para o cálculo da capacidade de geração de energia de uma planta de recuperação de biogás, assim como o nível de tratamento necessário a esse gás, a partir de sua composição, o que afeta o custo final dessa energia. Além disso, a identificação e medida de compostos tóxico/odorantes presentes no gás de aterro é elemento essencial para o desenvolvimento tanto de estratégias de controle destes odores como de uma legislação pertinente ao incômodo olfativo e risco toxicológico aplicada a aterros sanitários. Todas essas medidas propiciariam maior sustentabilidade no uso da energia do biogás de RSU, de forma que represente uma alternativa viável não só do ponto de vista econômico, mas que preserve o ambiente e a saúde das populações vizinhas e dos trabalhadores dos aterros sanitários.

Neste contexto, o presente trabalho objetivou determinar o potencial de geração de biogás a partir da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (RSU) frescos, provenientes do aterro sanitário municipal de Guarapuava, Estado do Paraná. O estudo foi realizado em biodigestores anaeróbios de bancada próprios à verificação do potencial bioquímico de geração de metano (BMP – *biochemical methane potential*). Os principais parâmetros de geração de biogás nesses biodigestores foram monitorados, a fim de verificar as condições ótimas de desenvolvimento bacteriano favoráveis à geração do biogás, e sua correlação com as emissões gasosas decorrentes. Ainda, buscou-se calcular, para o estudo experimental, algumas das variáveis úteis na previsão da geração de biogás a partir de modelos teóricos, a fim de comparar os resultados obtidos entre as abordagens prática e teórica da produção do gás de aterro sanitário.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo geral determinar o potencial de geração de biogás a partir da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos frescos, utilizando biodigestores anaeróbios de bancada.

Especificamente, objetivou-se:

a) Realizar ensaios BMP (*Biochemical Methane Potential*) em biodigestores anaeróbios de bancada com a fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (RSU) frescos, com a finalidade de avaliar quantitativamente o potencial de geração de biogás durante o processo de biodigestão dos resíduos avaliados;

b) Determinar os valores iniciais e finais dos principais parâmetros de degradação anaeróbia nos biodigestores de bancada [temperatura, umidade, pH, alcalinidade, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5), Demanda Química de Oxigênio (DQO), sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV), condutividade e ácidos voláteis], relacionando-os à geração de biogás;

c) Determinar quantitativamente as emissões de sulfeto de hidrogênio (H_2S), dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4) presentes no biogás gerado nos biodigestores;

d) Avaliar a existência de correlação entre o volume de biogás gerado e as variáveis físico-químicas: umidade, pH, alcalinidade, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e sólidos totais voláteis (STV), mediante uma análise de componentes principais (ACP);

e) Operacionalizar o modelo de primeira ordem *Scholl Canyon* (LandGEM) mediante uma abordagem teórica (com valores padrão para as variáveis k e L_0 , sugeridos pela literatura) e uma abordagem prática (com as variáveis k e L_0 calculadas para os dados do experimento), e comparar as curvas obtidas de produção de biogás.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Aterro sanitário e resíduos sólidos

De acordo com a Norma ABNT NBR 10.004:2004, os resíduos sólidos são definidos como rejeitos nos estados sólido e semi-sólido, resultantes de atividades industriais, domésticas, hospitalares, comerciais, agrícolas, de serviços e de varrição. Este conceito é ainda estendido aos lodos provenientes de estações de tratamento de água, àqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, e aos líquidos cujo lançamento na rede pública de esgotos ou corpos hídricos não é recomendável devido as suas particularidades (ABNT, 2004a).

Os resíduos sólidos podem ainda ser definidos com base no texto da nova Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) do Brasil (Lei Federal nº 12.305/2010, regulamentada pelo Decreto Federal nº 7404/2010), que aborda diversos conceitos correlatos, e entre eles considera, em seu Artigo 3º (BRASIL, 2010a):

[...] XV - rejeitos: resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada;

XVI - resíduos sólidos: material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível; [...]

Nos estudos de aterros sanitários os tipos de resíduos de interesse são os classificados como resíduos sólidos urbanos (RSU), que, conforme exposto na norma ABNT NBR 8419, são aqueles gerados em comunidades (nas residências), excetuando-se os resíduos industriais perigosos, hospitalares sépticos (que são os que apresentam periculosidade à saúde humana) e de aeroportos e portos (ABNT, 1992). Ou seja, deve-se considerar nos estudos de aterros sanitários aqueles resíduos que têm como disposição final adequada o aterro sanitário, os RSU, embora muitos aterros sanitários recebam resíduos perigosos ou que deveriam ter outra destinação final.

A Lei Federal nº 12.305/2010 (BRASIL, 2010a), em seu Artigo 13, traz uma definição mais clara de resíduos sólidos urbanos, como sendo aqueles englobados nas alíneas “a” e “b”, a saber: “a) resíduos domiciliares: os originários de atividades domésticas em residências urbanas; b) resíduos de limpeza urbana: os originários da varrição, limpeza de logradouros e

vias públicas e outros serviços de limpeza urbana” (BRASIL, 2010a).

Os resíduos sólidos urbanos representam hoje um dos principais temas que despertam preocupação quanto à questão ambiental. Borges e Guedes (2008) afirmam que a taxa de crescimento da geração de lixo é maior do que o ritmo em que cresce a população. Além disso, a geração está diretamente relacionada com o fator econômico, ou seja, quanto mais rico é um país, mais resíduos são gerados. No Brasil, a taxa de geração per capita varia entre 0,5 e 1 kg de RSU por dia (BORGES e GUEDES, 2008).

A Pesquisa Nacional de Saneamento Básico mais recente, realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 2008, revelou que no Brasil a maior parte dos municípios (50,8%) dispõe os resíduos sólidos urbanos em vazadouros a céu aberto (lixões); 22,5% dispõem em aterros controlados, e apenas 27,7% em aterros sanitários (IBGE, 2010a), que seria opção mais viável, já que os mesmos, desde o século XX, têm sido considerados em todo o mundo como a opção mais econômica e ambientalmente aceitável para disposição de resíduos sólidos urbanos (O’LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002).

Além de um método de disposição final, o aterro sanitário atua no tratamento dos RSU, o que pode ser avaliado em termos da velocidade com que os RSU atingem a estabilidade físico-química, microbiológica e mecânica, ou ainda em termos de produção de biogás, que pode ser proporcional à taxa de redução da matéria orgânica (IMRE et al., 2009).

Hoje, os aterros modernos são concebidos e operados com tecnologia que assegure a proteção da saúde da população e do ambiente, o que deve se estender após o encerramento das atividades, por meio do adequado monitoramento. Aterros podem ser fontes de ganhos futuros, pois deles é possível extrair alguns recursos, tais como o gás metano, além dos usos futuros previstos (após cessar a disposição de resíduos), que incluem a utilização para recreação, parques, campos de golfe dentre outros, conforme a viabilidade econômica (TCHOBANOGLIOUS, KREITH e WILLIAMS, 2002).

O conhecimento das características dos resíduos sólidos urbanos fundamenta as decisões a serem tomadas quanto a sua gestão, desde a sua coleta até a escolha da técnica de disposição e tratamento mais adequada, de forma sanitária e economicamente viável, já que cada comunidade produz resíduos diferentes (BIDONE e POVINELLI, 1999). A composição física (qualitativa) ou gravimétrica apresenta os percentuais em peso dos principais constituintes dos RSU (papel, papelão, trapos, couro, plástico duro, plástico mole, vidro, matéria orgânica, borracha, madeira, metais ferrosos e não-ferrosos, entre outros)

(ALCÂNTARA, 2007; BIDONE e POVINELLI, 1999), torna possível avaliar a degradabilidade, potencial de contaminação ambiental, assim como as opções de reaproveitamento, reciclagem e valorização energética dos RSU (ALCÂNTARA, 2007).

Quanto aos gases gerados em aterros sanitários do Brasil, sabe-se que praticamente todo o tratamento é feito por meio da queima do metano (CH_4), com liberação de dióxido de carbono (CO_2) (ALVES, 2008). A recuperação do biogás de aterro para fins energéticos, com redução das emissões de metano, associada à comercialização de créditos de carbono e inserção social, configura-se como uma solução mais sustentável para a problemática do biogás. No entanto, mesmo com os incentivos ofertados por entidades governamentais no Brasil e no mundo, tais como os advindos do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), previsto no Protocolo de Kyoto, poucas são as experiências brasileiras de recuperação da energia do biogás em escala comercial (MACIEL, 2009).

3.2 Geração e emissão de gases em aterro sanitário

As emissões de gases de aterros sanitários despertam grande preocupação ambiental no Brasil, já que existem diversas áreas de disposição não controladas de RSU. Essas emissões podem gerar impactos negativos ao meio ambiente, devidos à presença de metano, dióxido de carbono e outros gases em nível de traço. As medidas mitigadoras que vêm sendo adotadas envolvem a recuperação do metano para fins energéticos e projetos de redução de emissões associados ao Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), o qual apóia iniciativas no sentido de erradicar lixões, promover a inclusão social e contribuir na sustentabilidade da gestão dos RSU (MACIEL e JUCÁ, 2011).

No Brasil, segundo estimativas referentes ao ano de 2005, publicadas na Segunda Comunicação Nacional do Brasil à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, as emissões de metano referentes ao Setor Tratamento de Resíduos equivalem a 1,7 Tg, sendo que, deste total, 63% eram relativas à disposição do lixo. A mesma comunicação ainda traz a informação de que as emissões do setor Tratamento de Resíduos representaram 9,6% do total de metano emitido no país em 2005. Além disso, as emissões de CH_4 oriundas do tratamento de resíduos aumentaram 42% no período compreendido entre 1990 e 2005 (BRASIL, 2010b). Isso confirma a relevância da necessidade de estudos acerca da quantificação das emissões de aterros, recuperação e valorização energética do biogás do lixo.

3.2.1 Microbiologia de decomposição dos resíduos sólidos urbanos

A estabilização dos resíduos sólidos urbanos dispostos em aterros sanitários é alcançada por meio da degradação da matéria orgânica, que é propiciada por processos físicos, químicos e biológicos, que ocorrem no ecossistema formado pelo aterro (WARITH, LI e JIN, 2005). Essas reações ocorrem de forma simultânea e interrelacionada, sendo as de maior relevância aquelas relacionadas à conversão da fração orgânica, resultando na emissão de gases de aterro e lixiviados (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002). O comportamento de um aterro pode ser comparado ao de um reator bioquímico, cujas principais entradas (*inputs*) são os RSU e água, e as principais saídas (*outputs*) são os gases e lixiviados (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002; TCHOBANOGLIOUS, THEISEN e VIGIL, 1993).

A caracterização física e microbiológica dos RSU apresenta variações de cidade para cidade, sendo resultado das condições socioeconômicas e culturais de cada região. A partir da disposição dos resíduos, as populações de microrganismos neles presentes passam a se multiplicar, desde que haja condições favoráveis, formando um meio ambiente (ecossistema) particular (BIDONE e POVINELLI, 1999).

As principais reações químicas que se dão em um aterro são: dissolução e suspensão dos materiais dispostos e dos produtos da degradação nos líquidos percolados, evaporação e vaporização de substâncias químicas e de água no gás de aterro, sorção de compostos orgânicos voláteis (COV) e semi-voláteis dos RSU, desalogenação e decomposição de materiais orgânicos, e reações de oxidação-redução em metais e sais metálicos, os quais têm sua solubilidade afetada. Em termos físicos, as mudanças mais importantes dizem respeito à acomodação causada pela decomposição dos RSU (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002), ou seja, os possíveis recalques.

Ainda, para a efetividade da ação microbiana é necessária quantidade adequada de nutrientes, especialmente o carbono, nitrogênio e enxofre (sulfetos), além de fósforo, ferro, cobalto, níquel, molibdênio, selênio, riboflavina e vitamina B12, dentre outros (BIDONE e POVINELLI, 1999).

Segundo O'Leary e Tchobanoglous (2002), a geração de gases em aterros ocorre em cinco fases, a saber:

a) Fase I – Ajuste inicial (aeróbia)

As condições ainda são aeróbias, pois ainda há a presença de ar no interior da célula (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002). Essa quantidade de oxigênio se deve aos espaços vazios entre os resíduos depositados no aterro (ALCÂNTARA, 2007).

Os microrganismos aeróbios e anaeróbios responsáveis pela decomposição dos RSU são provenientes do material de cobertura (solo) utilizado ao final da operação diária ou fechamento final da célula. Também podem ser fontes de microrganismos os lodos de estação de tratamento de esgoto (ETE) e lixiviados recirculados para dentro da massa de RSU (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002).

Essa fase em geral se estende até poucos dias após a finalização do sistema de cobertura, quando ainda há oxigênio nos espaços vazios entre os resíduos (MACIEL, 2009), porém pode ainda haver oxigênio por maiores períodos no aterro, quando este possui cobertura muito permeável, como é o caso do aterro da Muribeca (JUCÁ et al., 1999 apud MACIEL, 2009). A temperatura tem um significativo aumento nesta fase inicial, já que as reações aeróbias são exotérmicas (ALCÂNTARA, 2007).

b) Fase II – Transição (facultativa - anaeróbia)

O oxigênio esgota-se e o ambiente passa a ser anaeróbio (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002). São estabelecidas condições redutoras e ocorre a troca do oxigênio por nitratos e sulfatos (MACIEL, 2009; ALCÂNTARA, 2007) como aceptores finais de elétrons.

O metano começa a ser produzido quando o potencial de oxidação/redução atinge o intervalo de -150 a -300 mV, sendo que com a sua diminuição os microrganismos iniciam o processo de três etapas para conversão do material orgânico complexo em ácidos orgânicos e outros produtos intermediários. O pH começa a diminuir pela presença de ácidos e altas concentrações de CO₂ dentro da célula do aterro (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002). Ácidos totais voláteis presentes no lixiviado produzido indicam a transição de fases e, no final desta etapa, tem-se concentrações bem reduzidas dos gases oxigênio (O₂) e nitrogênio (N₂), sendo acelerada a produção de CO₂ e iniciada uma rápida fase de geração de gás hidrogênio (H₂) (MACIEL, 2009). Também tem início a produção de chumbo (BIDONE e POVINELLI, 1999), pois nesta fase a umidade de capacidade de campo pode ser atingida (ALCÂNTARA,

2007).

c) Fase III – Fase ácida (anaeróbia)

A atividade bacteriana que teve início da fase II continua na fase III, porém de forma acelerada com maior produção de ácidos orgânicos e diminuição da produção de hidrogênio (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002). Durante a fase ácida, ocorre a hidrólise, devido à ação das bactérias hidrolíticas e/ou fermentativas, que realizam a quebra dos compostos de maior massa molecular (tais como lipídios, proteínas e carboidratos), resultando em monômeros (açúcares, aminoácidos, ácidos graxos) (MACIEL, 2009) que serão utilizados como fonte de energia pelos microrganismos (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002).

Em seguida ocorre a acidogênese, em que os compostos resultantes da primeira etapa são convertidos em compostos mais simples, tais como álcool, ácidos carboxílicos, ácidos graxos voláteis e ácido acético. São produzidos, nesta fase, os gases: CO₂, NH₃ (amônia), H₂ e Compostos Orgânicos Voláteis (COV) (MACIEL, 2009). Os microrganismos não-metanogênicos, também conhecidos como acidogênicos, responsáveis por esta transformação, podem ser facultativos e anaeróbios obrigatórios (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002).

Após a acidogênese ocorre a acetogênese, onde os compostos produzidos na acidogênese são convertidos principalmente a ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono (ALCÂNTARA, 2007).

Devido à produção de ácidos e à presença de altas concentrações de CO₂ na fase III, há redução do pH da fase líquida do aterro (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002), caindo para valores entre 5,0 e 6,0 (MACIEL, 2009). Se formado o lixiviado, seu pH será igual a 5,0 ou menor. A demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), a demanda química de oxigênio (DQO) e a condutividade do lixiviado aumentam significativamente, já que nele ocorre a dissolução dos ácidos orgânicos. Devido ao baixo pH do lixiviado, compostos inorgânicos, principalmente metais pesados, serão solubilizados nessa fase (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002). Além disso, no caso de haver lixiviado e este não ser recirculado para a massa de resíduos, muitos nutrientes essenciais serão perdidos para o exterior do aterro (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002), tais como o fósforo e nitrogênio, já que tendem a se dissolver no lixiviado (MACIEL, 2009).

d) Fase IV – Fase metanogênica (anaeróbia)

A quarta fase é a metanogênica. É anaeróbia, além de ser a fase mais longa dentre as cinco (MACIEL, 2009), em que predominam bactérias anaeróbias, chamadas metanogênicas, que convertem o ácido acético e o gás hidrogênio, formados na fase ácida, em metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). Em alguns casos, essas bactérias podem começar a se desenvolver no final da fase III (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002).

Na metanogênese, o metano pode ser produzido por duas vias: metanogênese acetoclástica (o metano é gerado pela redução do ácido acético, dando origem, também, ao dióxido de carbono) e metanogênese hidrogenotrófica (o hidrogênio e o dióxido de carbono reagem resultando em metano e água) (MEGONIGAL et al., 2004 apud ALCÂNTARA, 2007).

A concentração do CH_4 fica estável por um longo tempo em cerca de 50-60% e o CO_2 em torno de 35-50% (MACIEL, 2009). Após a conversão dos ácidos e gás hidrogênio em metano e dióxido de carbono na fase IV, o pH dentro do aterro subirá até alcançar valores próximos da neutralidade, em um intervalo de 6,8 a 8,0 (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002). Devido ao aumento do pH, os metais se tornam insolúveis e se precipitam. O ambiente fica redutor e a carga orgânica é significativamente reduzida (MACIEL, 2009).

Logo, o pH do lixiviado, caso seja formado, aumentará, e a DBO_5 , a DQO e a condutividade do lixiviado diminuirão. Em um pH mais alto, a solubilização de compostos inorgânicos será menor, assim como a concentração de metais pesados no lixiviado (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002).

Deve-se atentar para a concentração de sulfato no meio, pois isso pode promover o aumento da população de bactérias sulfato redutoras, as quais competem pelo mesmo substrato utilizado pelas bactérias metanogênicas, o acetato e o hidrogênio. Essa competição resulta na diminuição da população de metanogênicas, o que desestabiliza o processo, ocasionando a redução na concentração do metano no biogás (MACIEL, 2009).

e) Fase V – Maturação (anaeróbia)

A quinta e última fase é a de maturação, sendo anaeróbia (MACIEL, 2009). Ocorre após a conversão da matéria orgânica facilmente biodegradável, que estava disponível, em CH_4 e CO_2 . Com a percolação de líquidos pela massa de resíduos, a matéria orgânica anteriormente indisponível fica disponível para a conversão. Há uma importante diminuição

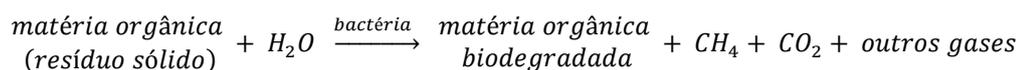
na taxa de geração de biogás nessa fase (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002), sendo que tende a cessar após muitos anos (MACIEL, 2009).

Os nutrientes estão mais escassos (MACIEL, 2009) isso porque grande parte destes foi carregada com o lixiviado nas fases anteriores para fora do aterro e os substratos remanescentes são de biodegradação mais lenta (recalcitrantes) (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002; MACIEL, 2009). Tanto os resíduos quanto o lixiviado estão mais estabilizados (MACIEL, 2009). Na fase V, os principais gases gerados são o CH₄ e CO₂, além de pequenas quantidades de nitrogênio e oxigênio (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002), que ingressam na massa de resíduos devido à queda da pressão interna dos gases resultante da baixa atividade microbiana (MACIEL, 2009). O lixiviado pode conter altas concentrações de ácidos húmicos e fúlvicos, que são difíceis de serem biologicamente degradados (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002).

f) Duração das fases

A duração de cada uma das etapas de geração de biogás em aterro sanitário varia em função de diversas variáveis, dentre as quais é possível citar: distribuição da matéria orgânica, disponibilidade de nutrientes, conteúdo de água dos resíduos, rota da umidade através da massa de resíduos e grau de compactação inicial (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002). Augenstein e Pacey (1991 apud FERNANDES, 2009) estimam a duração das cinco etapas, anteriormente descritas, da seguinte forma: fase I – de algumas horas até 1 semana; fase II – de 1 mês até 6 meses; fase III – de 3 meses até 3 anos; fase IV – de 8 anos até 40 anos; e, fase V – de 1 ano até mais de 40 anos.

A reação química genérica da decomposição anaeróbia dos RSU pode ser escrita da seguinte forma (TCHOBANOGLIOUS, THEISEN E VIGIL, 1993):



3.2.2 Fatores intervenientes na geração de biogás em aterro sanitário

A taxa de geração de gases de aterro será função de diversas variáveis, tais como: composição dos RSU, idade dos RSU ou tempo de confinamento, clima, umidade,

granulometria dos RSU, grau de compactação, disponibilidade de nutrientes, capacidade de tamponamento, dentre outras (COOPER et al., 1992).

Os principais fatores que interferem na geração do biogás em aterros sanitários serão discutidos a seguir.

a) Composição física

As propriedades físicas dos RSU devem ser avaliadas em função do objetivo desejado, porém se faz relevante conhecer os seguintes parâmetros: composição gravimétrica, massa específica, capacidade de campo, conteúdo de água, granulometria, temperatura e compressibilidade. Essas características variam de um local para outro, dada a heterogeneidade dos RSU, idade, grau de compactação e clima da região, por isso deve-se registrar as condições de coleta dos resíduos em estudo (ALCÂNTARA, 2007). A composição física ou gravimétrica apresenta os percentuais em peso dos principais componentes dos RSU, dentre os quais é possível encontrar: papel, papelão, trapos, couro, plástico, vidro, matéria orgânica, borracha, madeira, metais ferrosos e não-ferrosos, entre outros (ALCÂNTARA, 2007; BIDONE e POVINELLI, 1999).

A caracterização prévia dos resíduos permite identificar suas condições de degradabilidade e o potencial de conversão da matéria orgânica biodegradável em metano, além de definir as taxas de produção de biogás (e sua composição) e percolados no aterro sanitário (BIDONE e POVINELLI, 1999).

Os resíduos podem variar quali-quantitativamente em função de aspectos sociais, econômicos, culturais, geográficos e climáticos; mesmos fatores que diferenciam as comunidades umas das outras (ZANTA e FERREIRA, 2003). É comum a predominância de matéria orgânica nos RSU dos países em desenvolvimento (TCHOBANOGLIOUS, THEISEN e VIGIL, 1993).

b) Composição química

Para estimar o potencial teórico de produção de gases de aterro é fundamental conhecer a composição química dos RSU. De forma geral, pode-se afirmar que o principal componente dos resíduos sólidos e responsável pela formação dos gases CH_4 e CO_2 é o carbono, porém, sua degradabilidade é função da estrutura molecular do composto, por exemplo, o carbono tem maior biodisponibilidade nos restos alimentares do que nos plásticos

(MACIEL, 2009). Assim, os componentes químicos que terão mais fácil degradação e que, por consequência, determinam o potencial de geração de biogás, são: carboidratos (celulose, hemicelulose, pectina e amido), proteínas e lipídios (EHRIG, 1991 apud MACIEL, 2009), destacando-se a celulose e hemicelulose como as principais fontes de carbono para metanogênese, responsáveis por cerca de 90% do total de metano produzido (BARLAZ et al., 1989 apud MACIEL, 2009).

A caracterização química dos resíduos também visa avaliar o grau de resistência à atividade enzimática e a disponibilidade de nutrientes. A relação C:N (carbono/nitrogênio) nos RSU costuma estar na faixa de 50:1, o que está acima da relação considerada como ótima para a degradação anaeróbia, que é de 30:1, o que indica que possa ser feita a adição de nitrogênio para corrigir essa relação e acelerar a degradação. No entanto, os resíduos podem apresentar deficiência de outros nutrientes, tais como o fósforo. Possuem destaque, ainda, os compostos de enxofre no metabolismo do aterro. As formas químicas SO_4^{-2} e S^{-2} são utilizadas na formação da biomassa por parte dos microrganismos, sendo o primeiro também um aceptor de elétrons e inibidor da metanogênese, já que sua redução a S^{-2} resulta em composto tóxico. Ainda com relação à toxicidade, quando verificada em aterros, se relaciona com a concentração de substâncias tóxicas, forma de aplicação do agente, tempo de exposição, pH, temperatura e processos antagônicos e sinérgicos. Exemplos desses agentes tóxicos são: cátions alcalinos, cátions alcalinos terrosos, amônia, sulfetos, metais pesados, compostos orgânicos (ácidos voláteis), antibióticos, cianetos etc.; a inibição por eles causada pode ser reversível, devido à grande capacidade de adaptação dos microrganismos anaeróbios (BIDONE e POVINELLI, 1999).

c) Tamanho das partículas

O tamanho das partículas também é um fator preponderante na taxa de geração de biogás (ANGELIDAKI et al., 2009). Sabe-se que a redução do tamanho das partículas aumenta a área superficial das mesmas e isso é desejável ao processo de decomposição, já que este ocorre na superfície dos materiais orgânicos (RICHARD, 1992; RICHARD, 1998 apud IGONI et al., 2008). Portanto, quanto menor o tamanho das partículas, maior é a reatividade da amostra e melhores são as condições de degradação.

d) Umidade

A umidade é um parâmetro muito importante para a estabilização da matéria orgânica, pois, além de favorecer o meio aquoso necessário para a emissão de gases, é um meio de transporte para os microrganismos dentro das células do aterro. O teor de umidade varia em função da composição dos RSU, clima, forma de coleta, dentre outros fatores. No Brasil, um teor de umidade típico para os RSU se situa entre 40 a 60%. A quantidade de líquidos também irá definir o volume de percolados/lixiviados produzido, sejam estes líquidos advindos dos resíduos, contidos no solo ou infiltrados pela camada de cobertura. Infiltrações em excesso podem retardar a produção de biogás (BIDONE e POVINELLI, 1999), pois causam um resfriamento internamente à célula, o que pode ocorrer após chuvas muito fortes (COOPER et al., 1992).

Em muitos aterros a umidade disponível não é suficiente para a conversão completa da matéria orgânica biodegradável, ou então, não está bem distribuída nas células. Um valor ótimo de teor de umidade para a biodegradação fica no intervalo de 50 a 60% (TCHOBANOGLIOUS, THEISEN E VIGIL, 1993).

e) Temperatura

A temperatura influencia diretamente a atividade enzimática das bactérias. Sabe-se que alterações bruscas de temperatura causam desequilíbrio nas bactérias formadoras de metano. Em torno de 10°C essa atividade é muito reduzida e, acima de 65°C, as enzimas são destruídas pelo calor (CASTILHOS JR. et al., 2003).

A taxa de produção de metano está atrelada à temperatura de operação do aterro. O intervalo ideal para a degradação anaeróbia do lixo se situa entre 29°C e 38°C para operação na faixa mesofílica, e de 49°C a 57°C na fase termofílica de temperatura (USEPA, 1991).

f) pH

O pH ideal para a geração de metano está na faixa compreendida entre 7,0 a 7,2, de neutro a ligeiramente alcalino. Nos primeiros anos de disposição dos resíduos em aterros sanitários, a maioria dos aterros apresenta acidez, porém, o pH tende à neutralidade após alguns anos (USEPA, 1991).

g) Nutrientes

Os nutrientes devem estar presentes em proporções adequadas, visto que a

decomposição dos resíduos é um processo microbiano. Apesar da massa de resíduos não ser homogênea, sabe-se que a relação carbono/nitrogênio (C:N) desejável é de 16:1 (COOPER et al., 1992).

3.2.3 Fatores intervenientes na composição do biogás de aterro sanitário

O gás de aterro (*landfill gas* – LFG) ou biogás é formado por uma variedade de gases presentes em grandes quantidades, chamados gases principais, e por um número de gases presentes em quantidades muito pequenas, os gases-traço. Os gases principais são provenientes da digestão da fração orgânica dos RSU; os gases-traço, mesmo em pequenas quantidades, podem apresentar toxicidade, podendo trazer riscos à saúde da população (TCHOBANOGLIOUS, THEISEN E VIGIL, 1993).

No biogás de aterro sanitário prevalecem o metano (60 a 70%) e o dióxido de carbono (30 a 40%) (IMRE et al., 2009), sendo estes os dois principais subprodutos da degradação anaeróbia da matéria orgânica (O’LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002). Outros gases diversos também podem ser encontrados no biogás de aterro, tais como: sulfeto de hidrogênio (H_2S), vapor de água, amoníaco, compostos orgânicos voláteis (COV). A produção destes gases se inicia dentro de um ano a partir da disposição dos RSU no aterro e pode se estender por até 50 anos após o fechamento do aterro (COOPER et al., 1992).

A distribuição quantitativa dos componentes principais do biogás pode ser vista na tabela 1:

Tabela 1. Componentes do biogás gerado na degradação microbiológica anaeróbia de materiais orgânicos

Componente	Percentual
Metano (CH_4)	50-75%
Dióxido de carbono (CO_2)	25-50%
Hidrogênio (H)	5-10%
Nitrogênio (N_2)	1-2%
Sulfeto de hidrogênio (H_2S)	Traços

Fonte: MAGHANAKI et al. (2013).

A produção e a composição de biogás em aterro sanitário podem variar significativamente no espaço e no tempo, devido às diferentes formas de confinamento dos RSU e diferentes materiais em diferentes partes do aterro. Algumas células do aterro podem ter sido encerradas (preenchidas totalmente) 10 a 20 anos antes do que as mais recentes. Além disso, algumas células podem ter recebido outros tipos de resíduos, como lodos ou resíduos

industriais (RASI, LÄNTELÄ e RINTALA, 2011), o que, apesar de não ser permitido e não ser o ideal, é inegável que pode ocorrer nos aterros sanitários, principalmente naqueles onde menor rigor e cuidado são empregados na operação.

Em geral, alguns fatores que podem influenciar a composição do gás de aterro sanitário são: tipos de RSU confinados; etapa do processo de decomposição (BROSSEAU e HEITZ, 1994); condições operacionais, tais como o sistema de cobertura do aterro (BROSSEAU e HEITZ, 1994; RASI, LÄNTELÄ e RINTALA, 2011); a temperatura, o pH, a umidade, heterogeneidade dos RSU (RASI, LÄNTELÄ e RINTALA, 2011), dentre outros aspectos. Os resíduos dispostos também podem conter uma alta concentração de enxofre em sua composição, o que irá resultar em maiores emissões de compostos sulfurosos no biogás (RASI, LÄNTELÄ e RINTALA, 2011).

Segundo Cooper et al. (1992), diversos estudos têm sido realizados no sentido de caracterizar as emissões de gases de aterros sanitários. Porém, há uma grande variação na composição desses gases, tendo sido identificados mais de 50 tipos de compostos orgânicos voláteis (COV), podendo-se citar: alcanos simples, olefinas, compostos aromáticos, compostos clorados, além de compostos conhecidos ou suspeitos de serem cancerígenos, tais como o benzeno, cloreto de vinila (COOPER et al., 1992) e estireno (TCHOBANOGLIOUS, THEISEN e VIGIL, 1993). Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993) ainda destacam, dentre os COV presentes no biogás, em nível de traço: diclorometano, tolueno, acetona, tetracloretileno, xilenos, clorofórmio, clorobenzeno, metiletilcetona, entre outros; sendo os ácidos orgânicos e cetonas exemplos de gases odoríficos.

Quanto às emissões dos COV, também existe uma variação na concentração dos gases-traço em diferentes aterros bem como há variações temporais. Essa variação depende da quantidade e qualidade dos resíduos, e das condições climáticas de cada local. De forma geral, as concentrações de COV no gás de aterro variam de poucos a centenas de mg.m^{-3} . Em muitos casos, por outro lado, a variação na concentração não é relatada (RASI, LÄNTELÄ e RINTALA, 2011).

A preocupação acerca dos efeitos dos gases-traço presentes no biogás de aterros sanitários tem aumentado. Isso se deve ao fato de que a composição dos gases refletem as propriedades dos resíduos, de forma que os gases-traço servem como indicador dos contaminantes voláteis oriundos de tais resíduos (ASSMUTH e KALEVI, 1992).

Além disso, devido ao avanço na utilização do biogás como fonte energética em

diferentes aplicações, maior atenção tem sido dispensada à composição específica do biogás. Neste sentido, a pesquisa de Rasi, Läntelä e Rintala (2011) procurou identificar os gases-traço que afetam o uso do biogás como energia. No uso tradicional dessa energia, o conteúdo de metano e sulfeto de hidrogênio são os componentes que exercem maior influência no resultado obtido. Já nos usos mais complexos, a caracterização quali-quantitativa dos compostos em nível de traço ganha mais importância, sendo que as concentrações e variações de compostos orgânicos voláteis (COV) podem ser elevadas, em diferentes aterros, principalmente no que tange aos compostos provenientes da degradação biológica, a exemplo dos terpenos e compostos aromáticos, pois as variações sazonais interferem no processo de degradação (RASI, LÄNTELÄ e RINTALA, 2011).

A caracterização do biogás é informação importante para o tratamento e utilização do mesmo, já que, além do metano (principal componente e explosivo), outros constituintes em menor quantidade podem causar corrosão, problemas ao ambiente e à segurança (YOUNG, BLAKEY e LEWIO, 1991; WILHELM, 1991 apud ASSMUTH e KALEVI, 1992).

Ainda, o gás de aterro representa um risco ocupacional, pois os trabalhadores dos aterros estão expostos a gases perigosos, poeiras e riscos de explosão (ASSMUTH e KALEVI, 1992). Em um estudo realizado por Assmuth e Kalevi (1992), foram medidas as concentrações de mais de 30 gases-traço de contaminantes orgânicos alifáticos e halogenados, a partir de amostras coletadas em aterros sanitários de três anos de idade (encerrados) e um em atividade no sul da Finlândia. As concentrações de clorometano, cloroetano e compostos aromáticos chegaram a 100 mg.m^{-3} , o que excede os níveis aceitáveis (concentração de fundo) no meio urbano em até 100.000 vezes. Além disso, a concentração de tetracloreto de carbono ultrapassou os limites impostos pelas normas de saúde ocupacional, indicando maior grau de risco aos trabalhadores do aterro. Dos compostos analisados, os que representam maior risco toxicológico, devido às concentrações e toxicidade aguda ou carcinogenicidade, incluem o tetracloreto de carbono, diclorometano, tolueno e benzeno (ASSMUTH e KALEVI, 1992).

Além dos operadores de aterros sanitários, que estão diretamente expostos aos gases em nível traço com potencial tóxico e odorante, a população vizinha a essas áreas também sofre o incômodo olfativo resultante dessas emissões (SARAL, DEMIR e YILDIZ, 2009), o que exige ações no sentido de minimizar esses efeitos adversos.

3.3 Mecanismos de transporte dos gases em aterro sanitário

Os gases apresentam mecanismos de movimentação e transformação que incluem dispersão, advecção, sorção, volatilização, biodegradação e reações químicas (COOPER et al., 1992).

a) Dispersão: propagação dos contaminantes (no caso, os gases dentro da célula do aterro) resultando na redução da concentração destes, mas sem redução da massa de contaminantes (COOPER et al., 1992). A difusão ocorre simultaneamente à dispersão mecânica e é resultante das variações na concentração de soluto no meio líquido (BOSCOV, 2008). O soluto neste caso se refere aos gases dissolvidos no meio líquido.

b) Advecção: movimento dos compostos com o fluxo de massa de gases (para cima e lateralmente) e/ou líquidos (para baixo e lateralmente) através dos espaços vazios entre os resíduos (COOPER et al., 1992). Na advecção, o soluto é carregado pelo líquido em movimento e a concentração da solução é mantida constante (BOSCOV, 2008). Alguns mecanismos que induzem o movimento advectivo de gases no solo são variações de pressão atmosférica, temperatura ou vento à superfície, movimentação induzida pela infiltração de água, diferenças de densidade, alterações de pressão durante a amostragem de gases ou na remediação de áreas contaminadas por ventilação do solo (IGNATIUS, 1999 apud FERNANDES, 2009).

c) Sorção: pode retardar a movimentação dos contaminantes pela forma com que o composto interage com a fase sólida dos RSU ou com as camadas de solo (COOPER et al., 1992). A sorção implica na partição do contaminante em outros subprodutos (MACIEL, 2003).

d) Volatilização: na volatilização as moléculas partem de uma fase líquida para uma fase gasosa, por meio de uma interface líquido/gás (COOPER et al., 1992). A emissão de COV nos aterros ocorre por volatilização do líquido ou sorção dos líquidos nas partículas de solo, que depois se tornam transportáveis pelo ar (BENNETT, 1987 apud COOPER et al., 1992).

e) Biodegradação e reações químicas: podem levar à redução da massa de um contaminante em particular, porém, um outro composto mais tóxico e/ou instável pode ser produzido, além dos produtos finais inofensivos (COOPER et al., 1992). Boscov (2008) lista como as principais reações químicas e bioquímicas que podem alterar a concentração dos poluentes: adsorção e dessorção, ácido-base, dissolução e precipitação, redução e oxidação, complexação, degradação ou síntese microbiana, decaimento radioativo, dentre outras; sendo as mais estudadas quanto às questões geotécnicas relativas à disposição de resíduos as de adsorção e dessorção de íons e moléculas na superfície das partículas de solo (BOSCOV, 2008).

3.4 Potencial de geração de biogás em aterro sanitário

O Brasil, assim como os demais países que assinaram o Protocolo de Quioto, se comprometeu a realizar inventários nacionais das emissões antropogênicas de gases de efeito estufa (GEE), tarefa a qual está sob responsabilidade da Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) no que se refere às emissões de metano pelo manejo de resíduos. Esses inventários têm como objetivo estimar a quantidade de gases gerados nas atividades de manejo de resíduos sólidos e de efluentes, com vistas aos projetos do mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL), vislumbrando possíveis receitas para os municípios detentores dos projetos, o que pode ser o caso dos aterros sanitários. Dois tipos de receitas podem ser obtidas: eliminação dos gases (gerando RCEs - Reduções Certificadas de Emissões) ou por meio da geração de energia (gerada pela queima dos gases) (SILVA, 2010).

A recuperação do biogás para uso de energia promove a sustentabilidade dos aterros sanitários (SILVA, 2010), mas, para que esse isso ocorra, são necessários estudos acerca do potencial de geração de metano relativo a cada aterro sanitário em questão, o que possibilita ainda as análises de viabilidade econômico-financeira, fundamentais para a implantação deste tipo de projeto.

A geração de gases varia de célula para célula em um aterro, pois, como o mesmo é realizado sequencialmente, cada célula estará em um estágio diferente de decomposição, de acordo com o tempo de confinamento dos resíduos (COOPER et al., 1992). O rendimento teórico da vida útil de um aterro deve estar no intervalo de 150 a 300 m³ de biogás por tonelada de RSU, com 50 a 60% em volume de metano. Em termos energéticos, isso equivale

a 5 a 6 GJ por tonelada de lixo. Salienta-se que na prática o rendimento deve ser menor, uma vez que as condições são mais diversas em campo do que em um biodigestor, por exemplo, com temperatura e umidade menores, o que resulta em um processo mais lento, que se estende por anos e não em semanas (IMRE et al., 2009), como é o caso dos biodigestores de bancada, em que as condições de operação são controladas a fim de acelerar o processo de biodegradação da matéria orgânica e a produção de biogás.

Diversas técnicas podem ser empregadas para estimar a produção de biogás em aterros sanitários, além de sua composição. Tais técnicas incluem a amostragem na ventilação, amostragem passiva, método da área de influência, que exige a instalação de vários poços de coleta de gás, e método da câmara de fluxo, sendo o último o método considerado (pelos autores) como o de maior precisão, simplicidade e flexibilidade (COOPER et al., 1992). Tais métodos se referem a estudos de campo.

A avaliação do potencial de geração de metano também pode ser feita mediante estudos experimentais, podendo ser realizada em reatores de bancada (estudo em escala de laboratório), em lisímetros ou em células piloto (*in situ*). Os estudos de campo apresentam limitações quanto ao período de monitoramento e emissões fugitivas, o que gera maior incerteza na determinação do potencial de geração do biogás, o que pode ser amenizado por meio da extrapolação de curvas de geração de gases de aterro (MACIEL, 2009). Um dos métodos experimentais em escala laboratorial é o ensaio BMP, que será discutido mais adiante.

O potencial de geração de biogás também pode ser previsto por meio de modelos teóricos, discutidos a seguir.

3.5 Modelos teóricos de previsão de geração de biogás

Os modelos para estimar a produção de metano em aterros são ferramentas úteis para projetar essas emissões ao longo do tempo, a partir de uma massa de resíduos confinados em um aterro sanitário. Estes modelos podem ser usados para dimensionar sistemas de coleta de biogás, avaliações e projeções de recuperação de energia e para regulamentações de emissões. Em comparação com outros métodos (a exemplo de métodos de campo), os modelos teóricos apresentam vantagens, tais como o baixo custo e resultados rapidamente observáveis (VOGT e AUGENSTEIN, 1997).

Dada a complexidade das interações físicas, químicas e biológicas que ocorrem dentro do ecossistema formado pelo aterro, em função das particularidades locais, nem sempre é possível validar amplamente os modelos existentes. Na literatura correspondente, os modelos de produção de biogás mais simples e difundidos são os modelos empíricos de ordem zero e de primeira ordem, que consideram, respectivamente, degradação constante no tempo e cinética de primeira ordem (MACIEL, 2009).

A seguir serão apresentados os modelos teóricos de previsão de geração de biogás mais comumente citados na literatura.

a) Modelos de ordem zero

Esse tipo de modelagem se aplica às estimativas de emissões de gases de aterro a nível regional ou nacional. Assume-se que a geração de biogás é constante no tempo, de forma que a idade dos resíduos ou concentrações remanescentes do substrato não influenciam a geração de metano (COOPS et al., 1995 apud MACIEL, 2009), ou seja, um modelo de ordem zero indica que a taxa de geração de metano independe da quantidade de substrato restante ou da quantidade de biogás já produzida (ABRELPE e MGM INNOVA, 2013).

Exemplos destes tipos de modelos, reportados na literatura, são descritos na tabela 2:

Tabela 2. Exemplos de modelo de ordem zero

Fonte	Modelo	Parâmetros e unidades
Coops et al. (1995)	$Q_{LFG} = \zeta \times 1,87 \times k_0 \times A$	Q_{LFG} = geração anual de biogás ($m^3_{LFG} \cdot ano^{-1}$) ζ = fator de geração (adimensional) $1,87$ = fator de conversão ($m^3_{LFG} \cdot kgC^{-1}$) k_0 = constante de degradação do resíduo ($kgC \cdot t \cdot ano^{-1}$) A = quantidade de resíduo (t)
SCS Engineers (1997)	$Q_{CH_4} = (A \times L_0) / (t_f - t_1)$	Q_{CH_4} = geração anual de metano ($m^3 \cdot ano^{-1}$) A = quantidade de resíduo (t) L_0 = potencial de geração de CH_4 ($m^3 \cdot t_{resíduo}^{-1}$) t_f = tempo para término geração de gás (ano) t_1 = intervalo lag (ano)
IPCC (1996) – default method tier1	$Q_{CH_4} = M \times L_0$ $L_0 = MCF \times DOC \times DOC_F \times F \times (16/12)$	Q_{CH_4} = geração anual de metano ($t \cdot ano^{-1}$) M = quantidade anual de resíduo ($t \cdot ano^{-1}$) L_0 = potencial de geração de CH_4 ($t_{CH_4} \cdot t_{resíduo}^{-1}$) MCF = fator de correção do CH_4 (adimensional) DOC = carbono orgânico degradável ($t_C \cdot t_{resíduo}^{-1}$) DOC_F = fração do DOC transformado em biogás (%) F = concentração de metano no biogás (%)

Fonte: Adaptado de Maciel (2009).

O segundo modelo de ordem zero, proposto pela SCS Engineers, é amplamente utilizado na indústria do gás de aterro sanitário (VOGT e AUGENSTEIN, 1997). A unidade típica para o parâmetro tempo é um ano (VOGT e AUGENSTEIN, 1997).

b) Modelos de primeira ordem

Incluem o efeito da idade dos resíduos sobre a geração de metano. Assume-se que a geração de biogás a partir de uma massa de resíduos decai exponencialmente com o passar do tempo. Modificações nos modelos de primeira ordem foram realizadas com o intuito de incluir o acúmulo da fase metanogênica e o efeito da temperatura (COOPS et al., 1995 apud ABRELPE e MGM INNOVA, 2013).

Os modelos de primeira ordem se constituem no modelo de geração de gases de aterro mais frequentemente utilizados atualmente (ABRELPE e MGM INNOVA, 2013). Este tipo de modelagem utiliza como variáveis o efeito do tempo de degradação dos RSU, considerando que a degradação segue a cinética de primeira ordem (os microrganismos permanecem constantes ao longo da decomposição). As principais variáveis são: potencial de geração (L_0) e constante de geração de CH_4 (k) (MACIEL, 2009).

Um modelo de decaimento de primeira ordem pode ser utilizado para obter o modelo da taxa de geração de metano ao longo do tempo. Esse tipo de abordagem tem sido amplamente empregada na modelagem da curva da taxa de geração de gás de aterros individuais, bem como de um conjunto de áreas de disposição de resíduos, o que possibilita estimativas de emissões de países ou regiões (IPCC, 1996). O IPCC (1996) apresenta a seguinte equação para modelo de decaimento de primeira ordem:

$$Q = L_0 \times R \times (e^{-kc} - e^{-kt}) \quad (1)$$

Onde:

Q = metano gerado no ano corrente ($\text{m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$);

L_0 = potencial de geração de metano ($\text{m}^3 \cdot \text{Mg}_{\text{RSU}}^{-1}$);

R = taxa de aceitação média anual de resíduos durante a vida útil ($\text{Mg} \cdot \text{ano}^{-1}$);

k = constante da taxa de geração de metano ($1 \cdot \text{ano}^{-1}$);

c = tempo desde o fechamento da célula de disposição dos RSU (ano) (não incluindo o

ano de encerramento da célula);

t = tempo desde a abertura da célula de disposição dos RSU (ano).

Variantes deste tipo de modelo são amplamente utilizados, inclusive a USEPA disponibiliza uma versão de computador de domínio público para aplicação de modelo de primeira ordem (VOGT e AUGENSTEIN, 1997), o LandGEM.

O LandGEM da USEPA é o modelo de primeira ordem considerado padrão no setor de gases de aterro sanitário, e que deve ser usado nas estimativas de emissões de biogás de aterros dos Estados Unidos, regulados pela USEPA, através da *Clean Air Act* (CAA) (ABRELPE e MGM INNOVA, 2013).

A tabela 3 apresenta alguns modelos de primeira ordem encontrados na literatura:

Tabela 3. Exemplos de modelo de primeira ordem

Fonte	Modelo	Parâmetros e unidades
Coops et al. (1995)	$Q_{LFG} = \zeta \times 1,87 \times A_i \times C_0 \times k \times e^{-kt}$	Q_{LFG} = geração anual de biogás ($m^3_{LFG} \cdot ano^{-1}$) ζ = fator de geração (adimensional) 1,87 = fator de conversão ($m^3_{LFG} \cdot kgC^{-1}$) A_i = quantidade de resíduo no ano “i” (t) C_0 = quantidade carbono orgânico no resíduo ($kg C \cdot t_{resíduo}^{-1}$) k = constante de degradação do resíduo ($1 \cdot ano^{-1}$) t = tempo após disposição dos resíduos (ano)
USEPA (2001)	$Q_{CH_4} = \sum_{i=1}^n k \times L_0 \times A_i \times e^{-kt_i}$	Q_{CH_4} = geração anual de CH_4 ($m^3 \cdot ano^{-1}$) K = constante de geração de CH_4 ($1 \cdot ano^{-1}$) A_i = quantidade de resíduo no ano “i” (t) L_0 = potencial de geração de CH_4 ($m^3 \cdot t_{resíduo}^{-1}$) t_i = idade do resíduo aterrado no ano “i” (ano)
IPCC (1996) – tier 2	$Q_{CH_4} = \sum_x N \times M \times k \times L_0 \times e^{-k(t-x)}$ $N = \frac{1 - e^{-k}}{k}$ $L_0 = MCF \times DOC \times DOC_F \times F \times \frac{16}{12}$	Q_{CH_4} = geração anual de CH_4 ($t \cdot ano^{-1}$) N = fator de normalização (adimensional) M = quantidade anual de resíduo ($t \cdot ano^{-1}$) k = constante de degradação ($1 \cdot ano^{-1}$) L_0 = potencial de geração de CH_4 ($t_{CH_4} \cdot t_{resíduo}^{-1}$) MCF = fator de correção do CH_4 (adimensional) DOC = carbono orgânico degradável ($t_C \cdot t_{resíduo}^{-1}$) DOC_F = fração do DOC transformado em biogás (%) F = concentração de CH_4 no biogás (%) x = ano de entrada dos resíduos no aterro (ano da disposição) t = ano corrente

Fonte: Adaptado de Maciel (2009); IPCC (1996).

Os ensaios de bancada, a exemplo do *Biochemical Methane Potential* (BMP, discutido mais adiante), também podem seguir o decaimento de primeira ordem. No ensaio de BMP de Owens e Chynoweth (1993), assumiu-se que a degradação das amostras seguiu uma taxa de

decaimento de primeira ordem, e a produção de metano se deu conforme a equação abaixo:

$$Y = Y_{\mu} \times (1 - \exp(-k \times t)) \quad (2)$$

Onde:

Y = produção acumulada de metano no tempo t;

Y_{μ} = produção final de metano;

K = constante da taxa de primeira ordem.

Os parâmetros Y_{μ} e k foram estimados a partir de ajuste de regressão não-linear aos dados de produção dos ensaios em triplicata, utilizando o algoritmo Marquardt-Levenberg (OWENS e CHYNOWETH, 1993).

Os modelos de previsão de geração de biogás tradicionais de primeira ordem devem ser utilizados com cautela em locais com diferentes características climáticas, pois, conforme apontou o estudo de Maciel e Jucá (2011), a degradação de resíduos em células experimentais de larga escala sob clima tropical úmido foi quatro a cinco vezes mais rápida do que o previsto por tais modelos, quando se usa dados padrão (*default*). A geração de biogás também foi maior do que é relatado na literatura para células semelhantes. Esse desempenho pode ser atribuído às características físico-químicas dos resíduos e condições climáticas da região de estudo (Recife, Estado de Pernambuco) (MACIEL e JUCÁ, 2011).

Para ajustar dados de campo com dados laboratoriais referentes à geração de metano a partir de resíduos sólidos urbanos, Machado et al. (2009) utilizaram modelos de decaimento de primeira ordem. Os dados de campo foram obtidos no Aterro Metropolitano, em Salvador, Estado da Bahia. Os dados laboratoriais foram obtidos a partir da análise de amostras de resíduos de diferentes idades. Os valores de k e L_0 obtidos ficaram muito próximos dos medidos em campo, indicando que o método utilizado é interessante para uma primeira aproximação.

O estudo de Aguilar-Virgen et al. (2014) compreendeu a estimativa da produção de biogás a partir de RSU na cidade de Ensenada, localizada no noroeste do México. Para isso, as variáveis k e L_0 foram modificadas para as condições locais de estudo, sendo o valor de k obtido igual a $0,0482.\text{ano}^{-1}$ e L_0 igual a $94,457 \text{ m}^3.\text{t}^{-1}$. As variáveis locais foram inseridas no modelo *2.0 Mexico Landfill Gas Model*, proposto por Stearns, Conrad and Schmidt

Consulting Engineers, Inc. (SCS Engineers). Os resultados mostraram um aumento de 26% na estimativa de geração em relação às previsões utilizando dados padrão (*default*) (AGUILAR-VIRGEN et al., 2014). Isso demonstra que os dados padrão podem conduzir a erros de estimativas, pois são aproximações e, dependendo do uso que se pretende fazer dos resultados, essa variação pode dificultar a aplicação dos programas de uso energético do biogás de aterros sanitários.

- **Modelo Scholl-Canyon**

O modelo empírico de primeira ordem mais aceito e utilizado pelas indústrias e agências reguladoras, incluindo a USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, é o Modelo Scholl-Canyon, que parte do pressuposto da existência de uma fração constante de matéria biodegradável no aterro por unidade de tempo (BANCO MUNDIAL, 2004). Este modelo é regido pela mesma equação que fundamenta o programa *Landfill Gas Generation* (LandGEM), proposto pela USEPA (BANCO MUNDIAL, 2004), conforme segue:

$$Q_{CH_4i} = k \times L_0 \times m_i \times e^{-kt} \quad (3)$$

Em que:

Q_{CH_4i} = metano produzido no ano “i”;

k = constante de geração de metano;

L_0 = potencial de geração de metano;

m_i = resíduos depositados no ano “i”;

t = anos após o fechamento do aterro.

O LandGEM (*Landfill Air Emissions Model*) ou Modelo de Emissões Atmosféricas de Aterros consiste em um software desenvolvido pela USEPA em que é possível estimar as emissões de CH₄, CO₂, compostos orgânicos não-metanogênicos (NMOC) e poluentes perigosos a partir de aterros de resíduos sólidos urbanos. O LandGEM utiliza um modelo matemático baseado em uma equação de decaimento de primeira ordem para estimar as emissões de gases de aterro. Os dados de entrada podem ser específicos do local em estudo, ou, caso não existam dados disponíveis, valores padrão (*default*) podem ser utilizados (ABRELPE e MGM INNOVA, 2013).

Os *inputs* básicos são: datas de operação do aterro e a quantidade de resíduos atualmente dispostos no local. Como o modelo utiliza a cinética de primeira ordem, pressupõe que o volume de gás de aterro gerado a partir dos RSU atinge um pico após certo período de tempo, e que há um intervalo de um ano entre a disposição dos resíduos e a geração de gases, sendo que, posteriormente, a produção de gases diminui exponencialmente à medida que a fração orgânica dos RSU é consumida (ABRELPE e MGM INNOVA, 2013).

O LandGEM permite utilizar valores pré-estabelecidos para os parâmetros k e L_0 , porém, os mesmos devem ser selecionados a partir do conhecimento das condições específicas do aterro e sua localização (BANCO MUNDIAL, 2004), sendo necessário calcular L_0 e k para a situação real do local de estudo (FERNANDES, 2009).

O valor teórico do potencial de geração de metano (L_0) depende apenas do tipo de resíduo (USEPA, 1991; USEPA, 2005). Os valores reportados pela USEPA (2005) se situam na faixa de 96 a 170 m³ de metano por tonelada de resíduo, sendo 170 m³ o valor *default*. Quanto maior o teor de celulose nos resíduos, maior o valor de L_0 (USEPA, 1991; USEPA, 2005). Segundo IPCC (1996), o valor de L_0 pode variar de menos de 100 a acima de 200 m³.Mg⁻¹ de resíduo.

Já o valor de k estabelece a taxa de geração de metano para os RSU no aterro, de modo que, quanto maior o valor de k , mais rapidamente aumenta a taxa de geração de metano e depois decresce com o tempo. O valor de k é função das seguintes variáveis: teor de umidade dos resíduos, disponibilidade de nutrientes para os microrganismos formadores de metano e de dióxido de carbono, pH e temperatura dos resíduos. O valor de k , em geral, varia de 0,02 a 0,7 ano⁻¹, sendo o valor *default* igual a 0,05 ano⁻¹ (USEPA, 2005).

Cálculo do valor de L_0 :

O potencial de geração de metano a partir dos RSU (L_0) pode ser calculado por meio da metodologia proposta pelo *International Panel on Climate Change* (IPCC, 2006 apud FERNANDES, 2009):

$$L_0 = DDOC_m \times F \times \left(\frac{16}{12}\right) \quad (4)$$

Onde:

L_0 = potencial de geração de metano do resíduo (t_{CH₄}.t_{resíduo}⁻¹);

DDOC_m = massa de carbono orgânico degradável;

F = fração em volume de metano no biogás;

(16/12) = fator de conversão de carbono em metano ($t_{CH_4} \cdot t_C^{-1}$).

Sendo:

$$DDOC_m = W \times DOC \times DOC_f \times FCM \quad (5)$$

Em que:

W = massa de resíduo disposto;

DOC = carbono orgânico degradável ($t_C \cdot t_{resíduo}^{-1}$);

DOC_f = fração de DOC que decompõe em condições anaeróbias;

FCM = fator de correção de metano.

O FCM é tabelado pelo IPCC, variando conforme as condições de aterramento dos resíduos, sendo que o resíduo disposto inadequadamente produzirá menor quantidade de metano (FERNANDES, 2009), conforme pode ser visto na tabela 4:

Tabela 4. Valores de FCM

Tipo de local de aterramento	FCM – fator de correção de metano
Controlado (anaeróbio)	1,0
Controlado (semi-anaeróbio)	0,5
Inadequado – profundo (> 5m de RSU)	0,8
Inadequado – raso (< 5m de RSU)	0,4

Fonte: Adaptado de IPCC (2006 apud FERNANDES, 2009).

A fração de carbono orgânico degradável (DOC) é obtida de acordo com a composição do resíduo e a quantidade de carbono existente em cada fração, conforme a tabela 5 (FERNANDES, 2009):

Tabela 5. Teor de DOC para cada componente dos RSU

Componente	Porcentagem DOC (em % de resíduo úmido)
A – papel e papelão	40
B – resíduos de parques e jardins	20
C – restos de alimentos	15
D – tecidos	24
E – madeira (exceto lignina)	43

Fonte: Adaptado de IPCC (2006 apud FERNANDES, 2009).

Dessa tabela deriva a equação abaixo:

$$DOC = (0,4 \times A) + (0,2 \times B) + (0,15 \times C) + (0,24 \times D) + (0,43 \times E) \quad (6)$$

Onde:

A = fração de papel e papelão no resíduo;

B = fração de resíduos de parques e jardins no resíduo;

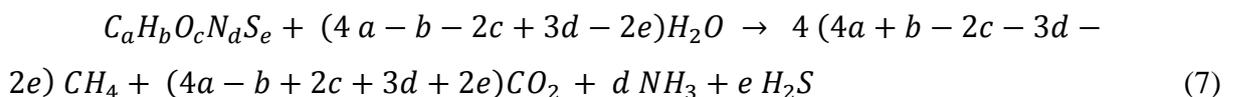
C = fração de restos de alimentos no resíduo;

D = fração de tecidos no resíduo;

E = fração de madeira no resíduo.

Já o DOC_f tem como valor sugerido pelo IPCC (2006) igual a 0,5 (FERNANDES, 2009).

O potencial de geração de metano (L_0) também pode ser calculado por meio do método estequiométrico, representado pela fórmula empírica bruta da composição dos resíduos (ABRELPE e MGM INNOVA, 2013). Assim, se os resíduos forem compostos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, esquematizados como $C_aH_bO_cN_dS_e$, a decomposição em gás seguirá a seguinte equação (ABRELPE e MGM INNOVA, 2013):



Cabe salientar que o valor teórico de L_0 pode não ser obtido em condições reais no aterro caso não se tenha as condições ideais para formação do metano, a exemplo do nível adequado de umidade. O L_0 também aumenta quanto maior for o conteúdo de celulose nos resíduos. O potencial de geração de metano mais próximo da realidade de cada aterro pode ser obtido com a realização de testes de biodegradabilidade dos resíduos sob as condições de temperatura, umidade, nutrientes e pH que serão provavelmente encontrados em campo no aterro (ABRELPE e MGM INNOVA, 2013).

Cálculo do valor de k :

As formas usuais para se calcular o valor de k são: comparação com aterros

semelhantes com k conhecido, aplicação do método iterativo, desde que seja conhecida a vazão de gás no aterro, e utilização do método da placa de fluxo, de forma a determinar as emissões da superfície (GARG, ACHARI e JOSHI, 2006 apud FERNANDES, 2009). Garg, Achari e Joshi (2006 apud FERNANDES, 2009) desenvolveram um método para estimativa de k a partir da metodologia Fuzzy. Tal método utiliza dados de fácil mensuração e dados climatológicos, sendo necessários: média anual de precipitação, média diária de temperatura, fração biodegradável do resíduo e profundidade do aterro. Em um estudo com seis aterros, em cinco deles a geração acumulada de metano utilizando o k obtido no modelo teve um erro de 12% no período de 30 anos (GARG, ACHARI e JOSHI, 2006 apud FERNANDES, 2009).

A constante da taxa de geração de metano (k) tem como função estimar a velocidade de decrescimento da taxa de produção de metano após a disposição dos resíduos (no momento da disposição dos RSU tem-se a taxa máxima) e é influenciada pela temperatura, umidade, nutrientes e pH. A geração de metano cresce quando o teor de umidade sobe para o intervalo de 60 a 80%, e, então, para de aumentar (ABRELPE e MGM INNOVA, 2013).

Valores padrão para k e L_0 :

Na literatura é possível encontrar valores para L_0 na faixa entre 6 a 270 m³ de metano por tonelada métrica de RSU em aterros. Para valores de k encontrados na literatura e obtidos em simulações de laboratório e em cálculos retroativos a partir de medidas de taxas de geração de gás, a faixa se situa entre 0,003 a 0,21 ano⁻¹. Para a USEPA, existem dois conjuntos de valores padrão a serem aplicados no uso no LandGEM. O primeiro, *Clean Air Act* (CAA), que gera estimativas de emissões mais conservadoras, e recomenda que aterros de regiões áridas (índice de precipitação anual menor que 635 mm) utilizem um valor de k igual a 0,02 ano⁻¹ e L_0 igual a 170 m³.Mg⁻¹ de RSU; já em áreas mais úmidas (índice de precipitação anual de no mínimo 635 mm), o k empregado deve ser de 0,04 ano⁻¹ e L_0 igual a 170 m³.Mg⁻¹ de RSU. O segundo conjunto de valores, AP-42, baseado em fatores de emissão do documento “*Compilation of Emission Factors, Fifth Edition, AP-42*”, é tido como menos conservador, resultando em estimativas de taxas de emissão de gases mais baixas. É passível de ser empregado nas estimativas de emissões típicas quando não houver dados de teste específicos para a área estudada. A recomendação é que aterros de regiões áridas utilizem um valor de k igual a 0,02 ano⁻¹ e L_0 igual a 100 m³.Mg⁻¹ de RSU (ABRELPE e MGM INNOVA, 2013).

Os valores para k e L_0 utilizados por Fernandes (2009) foram os sugeridos pelo programa LandGEM, sendo que, posteriormente, comparou-se esta simulação com os dados obtidos em campo por meio de ensaio de placa de fluxo. Para o cálculo de L_0 , a mesma autora utilizou a metodologia do IPCC (2001), em que foi obtido o valor de $53,52 \text{ kg}_{\text{CH}_4.\text{tRSU}^{-1}}$. Para k , fez uso dos dados da literatura para o Aterro de Bandeirantes (São Paulo), igual a $0,0395 \text{ ano}^{-1}$; e para o Aterro Delta (Campinas), igual a $0,0283 \text{ ano}^{-1}$, disponibilizado por Ensinas (2003). O cálculo de k necessita como entradas: vazão de metano, L_0 e tempo de deposição dos resíduos no local, e é obtido por meio de métodos iterativos (FERNANDES, 2009). O resumo dos valores de variáveis utilizadas nas simulações do modelo LandGEM e resultados de produção de gás podem ser vistos na tabela a seguir:

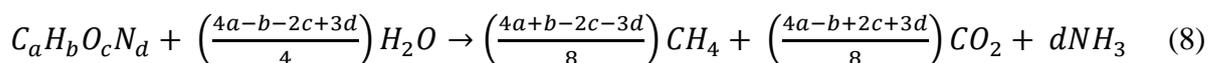
Tabela 6. Variáveis e resultados obtidos em simulação com LandGEM

Variáveis utilizadas	Valores de entrada		Produção de gás (t.ano^{-1})		
	k	L_0	CH_4	CO_2	Total
Convencional	0,05	170	45	100	158
Áreas áridas	0,02	170	18	42	66
Inventário convencional	0,04	100	21	48	75
Inventário áreas áridas	0,02	100	11	25	38
Inventário áreas úmidas	0,7	96	142	320	498
L_0 calculado / k (Aterro Delta)	0,0283	84	13	29	45
L_0 calculado / k (Aterro Bandeirantes)	0,0395	84	18	40	63

Fonte: Adaptado de FERNANDES (2009).

- **Modelo Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993)**

Este modelo tem como objetivo determinar o volume de gás a partir dos componentes rapidamente e lentamente biodegradáveis dos resíduos e da constituição química dos elementos em ambiente anaeróbio. Pressupõe a conversão completa da matéria orgânica em CO_2 e CH_4 , conforme equação abaixo (FERNANDES, 2009; TCHOBANOGLIOUS, THEISEN E VIGIL, 1993).



Os índices (a, b, c, d) são estimados conforme a constituição dos componentes dos RSU e, em geral, os resíduos orgânicos se dividem em: materiais de rápida decomposição (de 3 meses a 5 anos) e de lenta decomposição (até 50 anos ou mais) (FERNANDES, 2009; TCHOBANOGLIOUS, THEISEN E VIGIL, 1993).

- **Metodologia IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*)**

A metodologia utilizada pela CETESB na elaboração de inventários de GEE (no caso, emissões de metano) é a proposta pelo *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) em sua publicação “Guidelines for National Green house Inventories: reference manual”, datada de 1996. O cálculo visa estimar a quantidade de carbono orgânico degradável proveniente dos RSU, obtendo-se a quantidade de metano passível de ser gerada pela massa de resíduos dispostos, considerando a gravimetria dos RSU (SILVA, 2010).

O documento supracitado do IPCC apresenta duas metodologias para estimar a produção de metano em aterros, sendo a segunda uma variação da primeira e segue a cinética de primeira ordem. A primeira é a metodologia da produção teórica de gás, que é o método mais simples para estimar a geração de metano em aterros sanitários. Utiliza a abordagem do balanço de massa e não incorpora outros fatores na metodologia, pressupondo que a potencial geração de metano ocorre no ano em que o resíduo foi disposto. Isso não ocorre na prática, mas dá uma estimativa razoável da produção de gases no ano de análise, desde que a quantidade e composição dos RSU dispostos não apresentem grande variação ao longo dos últimos anos. A segunda opção é a metodologia padrão (*default*), que também utiliza a abordagem do balanço de massa, mas envolve a estimativa do teor de carbono orgânico degradável (DOC) nos RSU, ou seja, a quantidade de carbono disponível para a decomposição bioquímica, e esta estimativa serve para prever a quantidade de metano passível de ser produzida pelos resíduos. Esta é a metodologia mais acessível e de fácil aplicação para estimar as emissões de metano específicas de cada país a partir de aterros sanitários (IPCC, 1996). As emissões de metano podem ser calculadas pelo método do IPCC (1996) pela seguinte equação:

$$Emissões\ de\ metano\ (Gg/ano) = \left(MSW_T \times MSW_F \times MCF \times DOC \times DOC_F \times \left(FX \frac{16}{12} - R \right) \times (1 - OX) \right) \quad (9)$$

Em que:

MSW_T = total de RSU gerados ($Gg.ano^{-1}$);

MSW_F = fração de RSU disposta nas áreas de disposição de resíduos sólidos (no

aterro);

MCF = fator de correção do metano (fração);

0,4 para células de até 5 m (simples vazadouros);

0,8 para células maiores do que 5 m (simples vazadouros);

1,0 para aterros sanitários (100% em anaerobiose);

0,6 para áreas que não podem ser classificadas conforme categorias acima (valor *default*);

DOC = carbono orgânico degradável (fração);

DOC_F = fração do carbono orgânico que decompõe realmente;

(valor sugerido pelo IPCC = 77%; 23% do C não são emitidos)

F = fração de metano no gás de aterro (default = 0,5);

R = metano recuperado (Gg.ano⁻¹);

OX = fator de oxidação (fração – *default* igual a 0);

(parcela dos RSU e do gás do aterro que sofre queima espontânea, não gerando metano), valor default igual a zero (sem ocorrência de incêndios);

16/12 = taxa de conversão em peso molecular do C para o metano.

$$DOC = 0,4 (A) + 0,17 (B) + 0,15 (C) + 0,3 (D) \quad (10)$$

Onde:

A = % de RSU composto por papel e papelão;

B = % de RSU composto por restos de podas, folhas e outros materiais orgânicos não-alimentares;

C = % de RSU composto por restos alimentares;

D = % de RSU composto por madeira ou palha.

O mesmo guia do IPCC (IPCC, 1996) também traz modelos de decaimento de primeira ordem para estimar a produção de metano a partir de resíduos sólidos, já que o metano não é todo gerado instantaneamente, e sim por um longo período de tempo.

$$Q = L_0 R (e^{-kc} - e^{-kt}) \quad (11)$$

Em que:

Q = metano gerado no ano corrente ($\text{m}^3.\text{ano}^{-1}$);

L_0 = potencial de geração de metano ($\text{m}^3.\text{Mg}^{-1}$ de resíduo);

R = taxa de recebimento de resíduos média anual durante a vida útil ($\text{Mg}.\text{ano}^{-1}$);

k = constante da taxa de geração de metano ($1.\text{ano}^{-1}$);

c = tempo desde o confinamento da célula ou do aterro (anos);

t = tempo desde a abertura da célula ou do aterro (anos).

c) Modelos multifásicos

Os modelos multifásicos consistem em combinações de modelos de primeira ordem, cujo objetivo é expressar a geração de metano proveniente de diferentes frações de resíduos (COOPS et al., 1995 apud ABRELPE e MGM INNOVA, 2013). Essas frações de RSU são definidas pelo grau de degradabilidade de seus componentes, resultando na seguinte classificação: prontamente degradáveis; moderadamente degradáveis; lentamente degradáveis; e, inertes. O Modelo Cinético EMCON é um exemplo deste tipo de modelo (ABRELPE e MGM INNOVA, 2013).

d) Modelos de segunda ordem

Os modelos de segunda ordem tem como proposta prever as emissões de metano fundamentando-se na química e microbiologia da complexa síntese do metano, envolvendo um grande número de reações químicas. Como exemplo pode-se citar o modelo de Swarbrick et al., de 1995, e de Young, do mesmo ano. Este último modela as populações de bactérias metanogênicas, e o fator mais relevante é a disponibilidade de substrato e nutrientes, do qual são dependentes todos os demais processos (ABRELPE e MGM INNOVA, 2013). Todos esses tipos de modelos foram estudados e validados por Coops et al. (1995 apud ABRELPE e MGM INNOVA, 2013), comparando-se os valores das previsões de geração de metano com os dados obtidos em campo em nove aterros holandeses. A conclusão do autor foi que os resultados dos modelos de primeira ordem, segunda ordem e multifásicos foram similares, sendo que o modelo multifásico foi ligeiramente mais preciso do que os demais, enquanto o modelo de ordem zero se mostrou o menos confiável (COOPS et al., 1995 apud ABRELPE e MGM INNOVA, 2013).

3.6 Ensaio do potencial bioquímico de metano (BMP)

O potencial bioquímico de metano (BMP – *biochemical methane potential*) é uma medida da biodegradabilidade de uma amostra (OWEN et al., 1979), que é obtida pelo, comumente chamado, ensaio BMP.

O ensaio do Potencial Bioquímico de Metano, ou teste de biodegradabilidade anaeróbio, tem como finalidade avaliar a biodegradabilidade dos RSU mediante a produção total de metano em condições ótimas de degradação. Apesar de não ser ainda internacionalmente normatizado, tem sido o método analítico mais frequentemente utilizado na previsão do potencial de geração de biogás a partir de amostras de RSU (MACIEL, 2009).

O procedimento atual para realizar o ensaio BMP consiste em utilizar uma pequena amostra de resíduos sólidos urbanos (ALVES, 2008), devidamente seca (MACIEL, 2009), cortada (ALVES, 2008) e triturada, colocando-a em um frasco de vidro (ALVES, 2008; MACIEL, 2009), com uma solução de água destilada contendo nutrientes minerais (N, P e K) (MACIEL, 2009), juntamente com um inóculo (geralmente uma porção de lodo de reator anaeróbio de estação de tratamento de esgoto – ETE) (ALVES, 2008), para garantir a existência de células viáveis de bactérias metanogênicas (MACIEL, 2009), promovendo a aceleração de degradação de matéria orgânica (ALVES, 2008; MACIEL, 2009).

O ambiente interno do frasco é mantido em anaerobiose estrita, por meio da injeção de N₂ no vidro. Nessas condições, a amostra permanece incubada por certo período, sob temperatura controlada (ALVES, 2008; MACIEL, 2009). O monitoramento se faz via medidores de pressão fixados na tampa do recipiente (ALVES, 2008; MACIEL, 2009), pelos quais se obtém o volume de gás gerado (MACIEL, 2009), sendo as concentrações de metano e dióxido de carbono obtidas por cromatografia gasosa (ALVES, 2008; MACIEL, 2009).

Conforme recomenda Angelidaki et al. (2009), o inóculo deve ser fresco e de qualquer reator anaeróbio, tais como reatores de lodo, reator a base de esterco ou reatores de manta de lodo, a exemplo do reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*). O inóculo deve ser homogêneo e partículas maiores (como pedras ou madeira) devem ser removidas (ANGELIDAKI et al., 2009).

O período de incubação típico no ensaio BMP é de 30 dias, o que é geralmente suficiente para que ocorra a completa decomposição de compostos orgânicos biodegradáveis na maioria dos casos. Este método elimina variações decorrentes de diferentes taxas de

metabolismo. Porém, alguns compostos podem exigir um período mais longo para aclimação (OWEN et al., 1979). A produção de gases ocorre em sua maioria (mais de 90%) entre 30 e 60 dias (PALMISANO e BARLAZ, 1996 apud ALVES, 2008).

Nos ensaios BMP realizados para avaliar a biodegradabilidade de resíduos sólidos de frutas e vegetais, Gunaseelan (2004) conseguiu curvas de geração de CH₄ em que mais de 90% da produção de metano ocorreu entre 40 e 50 dias de fermentação.

O resultado do teste BMP é a definição do metano ou biogás produzido a partir de um dado peso de substrato. Essa produção de gás pode ser medida por diferentes técnicas: método volumétrico, método manométrico e por cromatografia gasosa utilizando-se de detector de condutividade térmica (TCD). Se utilizada a cromatografia gasosa, o volume gerado é obtido multiplicando o volume do *headspace* pelo percentual de metano no mesmo, determinado na cromatografia (ANGELIDAKI et al., 2009).

O resultado pode ser expresso em termos de mililitros de metano ou biogás por grama de RSU ($\text{NmL.g}^{-1} = \text{NL.kg}^{-1} = \text{Nm}^3\text{.t}^{-1}$) sob condições normais de temperatura e pressão (CNTP) (ALVES, 2008; MACIEL, 2009). O resultado também pode ser especificado pelo volume de metano produzido por grama de sólidos voláteis (SV), ou volume de metano por grama de DQO ou volume de metano por grama de substrato (ANGELIDAKI et al., 2009).

A pesquisa de Hansen et al. (2004) envolveu o potencial de metano a partir de resíduos sólidos orgânicos. Os experimentos foram realizados em reatores com 10 g de sólidos voláteis incubados a 55°C juntamente com 400 mL de inóculo, sendo que a produção de metano foi acompanhada por 50 dias, por meio de medições regulares de metano por cromatografia gasosa. Para resíduos sólidos domésticos orgânicos separados na fonte foi encontrado um potencial de metano de $495 \text{ mL}_{\text{CH}_4}\text{.g}_{\text{SV}}^{-1}$.

No estudo de Cho, Park e Chang (1995) foi utilizado como amostra para os testes um prato típico coreano chamado Bibimbab, onde foram identificadas duas fases da digestão anaeróbia. Ainda, o método aplicado na pesquisa citada foi o proposto por Owen et al. (1979). A operacionalização dos ensaios BMP se deu da seguinte forma: duplicata dos frascos BMP, amostras com concentração de $2 \text{ g}_{\text{SV}}\text{.L}^{-1}$. O inóculo utilizado foi lodo de reator anaeróbio proveniente da Estação de Tratamento de Taejon, na proporção de 20% (v.v⁻¹) (CHO, PARK e CHANG, 1995).

Para os testes de determinação do BMP realizados por Elbeshbishy, Nakhla e Hafez (2012), foi utilizado um volume de substrato de 200 mL com *headspace* de 60 mL. O

fechamento dos frascos foi feito com tampa de borracha e após a circulação de gás nitrogênio na *headspace* por 5 minutos. Os frascos foram incubados a 37°C e sob agitação de 180 rpm. O volume de gás produzido e a sua composição foram analisados até que o teste foi completado, ou seja, quando a curva de produção acumulada atingiu um platô (ELBESHBISHY, NAKHLA e HAFEZ, 2012).

Analisando resultados de ensaios BMP reportados na literatura, Maciel (2009) observou que quanto maior a proporção de SV na amostra, maior o potencial de produção de metano; e que quanto mais antigo o resíduo, menor foi a geração de biogás.

Uma avaliação do BGP (*Biochemical Gas Potential*) foi feita por Maciel e Jucá (2011), com o uso de reatores que consistiam em frascos de 250 mL com tampas contendo duas válvulas e manômetro. O substrato foi feito triturando-se resíduos orgânicos, e adicionando água destilada numa proporção de 0,2 g_{RSU}.mL⁻¹, resultando em uma mistura de 12,5 mL (contendo 2,5 g de RSU em base úmida) junto com a qual foi adicionado lodo de esgoto doméstico como inóculo, no volume de 50 mL, formando o substrato que foi adicionado a cada reator. Após, estes foram mantidos a 37°C durante 75 dias. O volume de gás produzido foi determinado por meio da equação 12, baseada na Lei dos Gases Ideais, convertendo o resultado para CNTP (MACIEL e JUCÁ, 2011).

$$V_{LFG} = \frac{P \times V_V \times C}{R \times T} \quad (12)$$

Em que:

V_{LFG} = Volume de biogás de aterro sanitário (L);

P = pressão interna de gás do reator (mbar);

V_V = volume do reator vazio;

C = volume molar (22,41 L.mol⁻¹);

R = constante universal dos gases (83,14 L . mbar . mol⁻¹ . K⁻¹);

T = temperatura do reator (K).

A determinação do potencial de geração de metano consiste em um método biológico sujeito a grandes variações, pois os inóculos utilizados não são padronizados e os resíduos têm composição heterogênea, o que denota a necessidade de procedimentos que permitam repetibilidade e reprodutibilidade dos experimentos (HANSEN et al., 2004).

Segundo Elbeshbishy, Nakhla e Hafez (2012), apesar de não existir um procedimento padrão para o teste BMP, diversos estudos mostram procedimentos muito semelhantes, sendo que as principais diferenças estão na consideração da produção do metano a partir do inóculo e a fonte do inóculo. Também são reportadas variações na amostra (tipo, quantidade e pré-tratamento), inóculo, método de medição de gases e tempo de incubação (PALMISANO e BARLAZ, 1996 apud ALVES, 2008).

A falta de compatibilidade entre as pesquisas é ressaltada por Angelidaki et al. (2009). A comparação dos resultados de biodegradabilidade disponíveis na literatura é muito difícil. Isso se deve não apenas à variedade de equipamentos utilizados, mas também às diferentes condições ambientais e protocolos empregados nos ensaios, como por exemplo: a mistura de inóculo e nutrientes, volumes de líquido no frasco e *headspace*, pH, pressão interna no *headspace* e sistema de detecção da mesma, são algumas das variáveis que diferem de um ensaio para outro. Outro ponto que dificulta comparações é a forma com que o resultado é expresso, muitas vezes em unidades diferentes (ANGELIDAKI et al., 2009).

Analisando experimentos de outros autores, Maciel (2009) observou as seguintes faixas de variação: quantidade de resíduos colocada no recipiente: 0,25 a 140 g; volume do recipiente: 125 a 2000 mL; duração do ensaio: 30 a 600 dias; temperatura de incubação: 30 a 37°C; além do tipo de nutriente adicionado, quantidade de inóculo e forma de medição do biogás. Chen et al. (1995 apud MACIEL, 2009) recomenda, para que o ensaio BMP seja rápido (mais de 90% da geração de gás ocorrendo em 50 dias), utilizar quantidade de RSU menor do que 30 g de SV por litro, e o inóculo tenha conteúdo maior que 25% (v.v⁻¹).

A produção de metano dos reatores de controle (branco), ou seja, contendo apenas inóculo sem substrato, deve ser subtraída da produção de metano obtida nos ensaios com substrato. Os reatores de controle devem ser realizados em triplicata para que possuam significância estatística, bem como os reatores contendo substrato (ANGELIDAKI et al., 2009).

3.7 Recuperação do biogás para fins energéticos

A crescente preocupação acerca das mudanças climáticas, da qualidade do ar, da dependência da importação de energia e com a escassez dos combustíveis fósseis, tem impulsionado um aumento da demanda por combustíveis renováveis (RASI, LÄNTELÄ e RINTALA, 2011).

O lixo orgânico pode ser considerado um tipo de biomassa, termo que, de acordo com o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES e CGEE, 2008), corresponde aos:

[...] recursos naturais que dispõem de bioenergia e que podem ser processados para fornecer formas bioenergéticas mais elaboradas e adequadas para o uso final. Portanto, seriam exemplos de fontes de bioenergia a lenha e os resíduos de serrarias, o carvão vegetal, o biogás resultante da decomposição anaeróbia de lixo orgânico e outros resíduos agropecuários, bem como os biocombustíveis líquidos, como o bioetanol e o biodiesel, e a bioeletricidade, gerada pela queima de combustíveis como o bagaço e a lenha (BNDES e CGEE, 2008, p. 25).

Grande parte do lixo doméstico consiste em material biológico, cuja disposição em células profundas de aterros sanitários permite o estabelecimento das condições adequadas para a digestão anaeróbia. A produção de metano por aterros sanitários é conhecida há décadas, porém, somente nos anos 1970 a ideia de utilizar esse subproduto tido como indesejável ganhou atenção (IMRE et al., 2009).

O gás de aterro, ou biogás¹, se constitui em uma mistura gasosa combustível (PECORA, 2006) e representa uma fonte de energia alternativa e mais sustentável, pois reduz o impacto ambiental na fonte poluidora (SALOMON e LORA, 2005). O biogás é um combustível renovável e versátil que pode ser utilizado na produção de energia e calor, ou ainda, pode ser convertido a biometano para uso como combustível veicular. O biogás pode tanto ser utilizado no local em que é produzido como pode ser distribuído por redes de distribuição de gás (RASI, LÄNTELÄ e RINTALA, 2011).

A coleta do biogás seguida da sua ventilação para a atmosfera traz poucos benefícios. Cada vez mais as regulamentações governamentais exigem o controle das emissões de gases de aterro sanitário, o que pode ser feito mediante: combustão do gás, com ou sem recuperação de energia (podendo incluir *flares*, incineradores e sistemas de recuperação de energia); purificação para reutilização como gás de qualidade (por adsorção, absorção ou membranas filtrantes) (COOPER et al., 1992).

O Brasil apresenta uma grande dependência da energia hidrelétrica. Em 2001, diante da escassez dessa fonte de energia e a necessidade de prevenir futuras crises energéticas, o país lançou programas de incentivo à energia térmica e renovável, a exemplo do PROINFA (Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica) (ANSELMO FILHO e BADR, 2004).

¹Cabe salientar que neste estudo tratou-se do biogás a partir de resíduos sólidos urbanos ou de aterro sanitário, portanto, quando citado o biogás, o mesmo se refere ao gás de aterro e/ou de resíduos sólidos urbanos.

A pesquisa de Anselmo Filho e Badr (2004) identificou o potencial de energia da biomassa na região nordeste do Brasil, sendo que apenas dos resíduos sólidos urbanos esse potencial era de 16,7 TWh.

Atualmente existem no Brasil 46 projetos de MDL na área de resíduos sólidos e aterros. Deste total, 23 incluem o aproveitamento da energia do biogás, sendo 22 destinados à geração de energia elétrica (com capacidade instalada de geração de 254 MW) e apenas um considerava a purificação do biogás para injeção na rede de gás natural, sendo que este único projeto foi retirado pelos proponentes. A capacidade instalada para geração de energia elétrica declarada nos Documentos de Concepção de Projeto é de 254 MW. A distribuição por regiões é a seguinte: 16 na região Sudeste, 4 na região Nordeste e 1 na região Norte (ABRELPE e MGM INNOVA, 2013).

Segundo Maciel (2009), os únicos aterros sanitários no Brasil que na época da pesquisa faziam a recuperação energética do biogás em escala comercial eram: o Aterro Bandeirantes (SP), o Aterro São João (SP) e o Aterro de Nova Iguaçu (RJ).

Já segundo informações da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE e MGM INNOVA, 2013), com base em dados de 2012, 2 projetos de MDL no Brasil relatavam a geração de eletricidade, sendo eles: o Aterro Bandeirantes, com geração de 755.700 MWh, e o Aterro São João, com geração de 476.900 MWh, perfazendo juntos uma geração de aproximadamente 1,2 milhões de MWh. A mesma pesquisa realizada pela ABRELPE e MGM Innova identificou mais um projeto de geração de energia a partir de gás de aterro, no Aterro de Salvador, Bahia. Este aterro possui usinas instaladas para tal finalidade, porém não havia dados disponíveis sobre a geração de energia e do início das atividades (ABRELPE e MGM INNOVA, 2013).

Percebe-se que, mesmo diante da possibilidade de operar outros projetos no Brasil para geração de energia e do grande potencial inexplorado, as perspectivas de que se faça o uso da energia do gás de aterro ainda são incipientes.

Em se tratando de potencial energético, o biogás possui poder calorífico de 22.500 a 25.000 kJ m⁻³, enquanto o do metano é de aproximadamente 35.800 kJ m⁻³. Se tratado, o poder calorífico do biogás pode chegar a 60% do poder calorífico do gás natural (SALOMON e LORA, 2005).

Quanto às formas de utilização, o uso mais frequente para o biogás é na geração de eletricidade (COELHO et al., 2006; MACIEL, 2009). Deve-se atentar que o reaproveitamento

do biogás requer tratamento para remoção de impurezas, o que deve ser feito conforme o uso pretendido. Faz-se imprescindível a remoção do sulfeto de hidrogênio (H_2S), agente causador de corrosão em compressores, tanques e motores, dentre outros equipamentos (RODRIGUES, 2009).

Para a produção de eletricidade e calor a partir do biogás existem diversas tecnologias disponíveis, tais como a caldeira tradicional, motor de combustão interna, turbina a gás e célula combustível (RASI, LÄNTELÄ e RINTALA, 2011).

Quando existe a possibilidade de uso para o CO_2 contido no biogás, é possível fazer a separação do CO_2 e do CH_4 do biogás. Essa separação pode ser feita por adsorção física, adsorção química e por separação por membranas, em que há o uso de uma membrana semipermeável para remover o CO_2 do CH_4 , de forma que a membrana permite a passagem do CO_2 , H_2S e H_2O , retendo o CH_4 (TCHOBANOGLOUS, THEISEN E VIGIL, 1993).

O gás de aterro (LFG) também pode ser empregado como combustível de baixo rendimento, porém, isso exige um mínimo de processamento do gás, como uma câmara de remoção de condensado, para reduzir a quantidade de umidade presente no gás. Após, o gás pode ser transportado até um usuário, geralmente por um gasoduto dedicado, seja no próprio aterro ou externo a ele, para ser utilizado no aquecimento de espaços e processos, como combustível de caldeiras na produção de vapor para calefação ou de energia elétrica por meio de turbinas a vapor, além do uso para aquecer estufas, fornos dentre outros (ABRELPE e MGM INNOVA, 2013).

O uso no aquecimento é atraente, devido ao baixo custo apresentado e à eficiência de conversão energética, que é maior no uso para aquecimento do que quando comparado ao uso para conversão em energia elétrica. Desde que haja demanda regular e o usuário esteja localizado próximo ao aterro (preferencialmente num raio de 10 km), o combustível de baixo rendimento pode ser uma alternativa lucrativa. Outro ponto relevante, é que, devido ao baixo poder calorífico do LFG bruto, se faz necessário que os equipamentos sejam projetados para receber este tipo de combustível e para suportar a presença dos gases-traço, que podem ser apresentar corrosividade. A combustão direta do gás de aterro tem se mostrado como a opção de uso mais fácil e barata, além disso, este tipo de combustível pode substituir ou complementar a demanda por carvão, petróleo, propano e gás natural, com aplicações variadas tais como na queima em caldeiras, aquecimento de espaços, fornos de cimento e tijolos, secagem de lodo, secagem e incineração de chorume (ABRELPE e MGM INNOVA,

2013).

A conversão do biogás de aterro em um gás de qualidade por adsorção demanda a remoção de hidrocarbonetos não-metanogênicos (NMHC) e água, por meio de leitos de carvão ativado. A seguir, um processo de oscilação de pressão realiza a remoção de CO₂. Já a remoção de nitrogênio do fluxo de biogás é, em geral, impraticável. É comum a opção pelo carvão ativado para remover NMHC porque outros adsorventes são mais seletivos e menos eficientes quando há alto teor de umidade no gás (COOPER et al., 1992).

O uso do metano produzido no tratamento dos RSU no aterro, além de ajudar a reduzir os custos operacionais, pode também ser um processo rentável. Enquanto as fontes de combustíveis fósseis tendem ao esgotamento, a produção de metano a partir de recursos renováveis ganhará relevância nas estratégias de gerenciamento energético (IMRE et al., 2009).

Existe ainda a alternativa de recuperar o metano com a digestão dos resíduos em plantas específicas e não no aterro sanitário. Alkanok, Demirel e Onay (2014) apontam que a digestão anaeróbia na faixa mesofílica de resíduos de supermercados (resíduos orgânicos) como fonte de recuperação de metano é uma opção interessante para o gerenciamento desses resíduos, ao invés de depositá-los em aterros sanitários ou lixões a céu aberto nos países em desenvolvimento. Essa medida contribui positivamente para o aumento da vida útil dos aterros sanitários, uma vez que menos resíduos serão confinados, bem como reduz as emissões de gases de efeito estufa e a geração de lixiviados, além de representar uma fonte de energia renovável (ALKANOK, DEMIREL e ONAY, 2014).

Dessa forma, observa-se que, além de interessante sob a ótica ambiental, a recuperação do biogás de aterro para fins energéticos pode ser uma alternativa viável sob o aspecto econômico-financeiro, a ser considerada no planejamento e gestão dos aterros sanitários e políticas energéticas.

3.8 Considerações a respeito da nova Política Nacional de Resíduos Sólidos

No Brasil, com o aumento da renda e do consumo de bens e serviços, tem-se percebido um crescimento no volume de resíduos gerados, os quais têm como método de tratamento e disposição final mais comum a disposição no solo, o que inclui o confinamento em aterros sanitários, dentro dos critérios de engenharia, ou métodos inadequados como a disposição direta no solo a céu aberto (BARROS, TIAGO FILHO e SILVA, 2014).

O Brasil apresenta um cenário de grande potencialidade de ganhos futuros, seja na esfera ambiental, econômico-financeira ou social, com a recuperação do biogás gerado em aterros sanitários, principalmente a partir de 2014.

A promulgação da Lei Federal nº 12.305/2010, regulamentada pelo Decreto Federal nº 7404/2010, instituiu a nova Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) no Brasil, trazendo um novo desafio para a gestão dos resíduos sólidos no país. As principais mudanças se referem ao conceito da responsabilidade compartilhada, a ser implementada por meio da logística reversa. Desta forma, a responsabilidade pelos resíduos passa a ser compartilhada entre governos, iniciativa privada e a população (BRASIL, 2010a).

O objetivo primordial da nova PNRS é reduzir a quantidade de resíduos e garantir a disposição final adequada dos materiais que não possam ser reciclados ou reutilizados, promovendo a melhoria da saúde das populações e a conservação do meio ambiente. Com esta nova legislação, as prefeituras, que são responsáveis pela coleta e destinação dos resíduos nos municípios, deverão extinguir os lixões até o final do ano de 2014 e implantar a coleta seletiva e aterros sanitários, licenciados dentro das exigências legais e ambientais (BRASIL, 2010a).

Como nenhum município brasileiro poderá dispor seus resíduos em vazadouros a céu aberto, o número de aterros sanitários deverá aumentar significativamente, impulsionando um aumento do potencial de geração de biogás passível de ser utilizado para fins energéticos.

Observa-se a necessidade de políticas de estímulo ao uso dos aterros sanitários como fontes de energia renovável, ampliando as iniciativas viáveis do ponto de vista econômico-financeiro para a recuperação energética do biogás de aterros sanitários, principalmente para populações com menos de 200.000 habitantes, que estão abaixo do número considerado atrativo em termos financeiros para tal. Ainda, considerando a relevância ambiental do biogás de aterro e a necessidade de descentralizar a geração de energia, essas políticas ampliariam a geração e uso da energia do lixo, fazendo do aterro sanitário a opção mais sustentável para a gestão dos resíduos no Brasil (BARROS, TIAGO FILHO e SILVA, 2014).

Assim, tem-se um cenário favorável para a implantação de plantas de reaproveitamento do biogás do lixo nos aterros sanitários brasileiros. A bioenergia a partir dos RSU não só contribui com a redução da dependência das fontes fósseis de energia, reduzindo as emissões dos gases de efeito estufa, podendo inclusive permitir a comercialização de créditos de carbono por meio dos mecanismos do Protocolo de Kyoto, mas também pode ser

uma importante fonte alternativa de energia, reduzindo riscos de apagões e auxiliando na autossuficiência energética do aterro sanitário, ou ainda podendo ser uma fonte de ganhos financeiros, por meio da venda dos excedentes de energia para as redes de distribuição locais.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Caracterização do local de estudo

A amostra de resíduos sólidos urbanos utilizados nesse trabalho foi coletada no Aterro Sanitário Municipal de Guarapuava, cidade da região centro-oeste do Paraná, que se localiza a 268 km de distância da capital do Estado, Curitiba.

Segundo a carta climática do Instituto Agrônomo do Paraná, feita com série de dados do IAPAR até 1998, o clima do município de Guarapuava, conforme o sistema de classificação climática de Köppen, é do tipo Cfb (IAPAR, 1998a), em que o clima é temperado, com temperatura média no mês mais frio abaixo de 18°C (mesotérmico), com verões frescos, temperatura média no mês mais quente abaixo de 22°C e sem estação seca definida (IAPAR, 1998b).

De acordo com o Censo Demográfico de 2010, o município possuía uma população residente de 167.328 habitantes, sendo 14.335 pessoas residentes na área rural e 152.993 pessoas residentes em área urbana (IBGE, 2010b). A população estimada para o ano de 2013 foi de 175.779 habitantes (IBGE, 2013). O aterro sanitário foi projetado para atender à população urbana de 150.250 habitantes (91,3%) conforme dados do IBGE referentes ao ano de 2007, e um volume inicial de RSU aterrados de 27.421 t.ano⁻¹ (dados de 2007) (VERAS JUNIOR, 2008). Ao longo da vida útil de 11 anos do aterro, a contar a partir do ano de 2008, um total de aproximadamente 160.000 habitantes será atendido, mediante a utilização de uma área de 200.995,25 m² para aterramento dos resíduos, cujo solo e subsolo apresentam características de solo argilosiltoso, conforme sondagem (VERAS JUNIOR, 2008).

4.2 Coleta e preparo dos resíduos e inóculo

A composição gravimétrica média dos resíduos sólidos urbanos de Guarapuava foi obtida junto à Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Guarapuava, a partir de relatório realizado pela empresa de consultoria Recitech Ambiental (2013). Esses dados fornecem uma estimativa sobre a composição média dos resíduos do aterro, bem como o percentual de matéria orgânica encontrado nesse material.

Para a determinação do potencial de geração (L_0) e caracterização (determinação das concentrações de CH_4 , CO_2 e H_2S) do biogás, foi coletada uma amostra de resíduo orgânico fresco. O procedimento de coleta consistiu em selecionar (em uma pilha) a fração orgânica fresca dos RSU do dia anterior, ainda não aterrado. Foram descartados materiais tais como metais, plásticos, tecidos, papéis, e madeira, tendo em vista o seu elevado tempo de degradação, inviabilizando sua utilização nesse estudo. A partir da pilha formada, a amostra de resíduo foi obtida por quarteamento, conforme a norma ABNT NBR 10.007 de 2004 (ABNT, 2004b), resultando na seleção de aproximadamente 1,50 kg de amostra inicial (resíduo orgânico fresco).

Para a determinação da constante da taxa de geração de metano (k), utilizada no estudo da previsão da geração de biogás no aterro (detalhado a seguir) foi coletada uma amostra de resíduos orgânicos com 2 anos de idade (tempo de aterramento). Para isso, uma célula encerrada há dois anos foi aberta com auxílio de uma retroescavadeira. Foi retirado material desta célula até formar uma pilha. A coleta foi realizada conforme o procedimento já descrito para o resíduo fresco. Os materiais recicláveis foram descartados da pilha inicial, restando apenas resíduos orgânicos. Desta pilha de resíduos orgânicos foi selecionada por quarteamento uma amostra de aproximadamente 1,50 kg (resíduo orgânico de 2 anos).

Já em laboratório, as amostras (tanto de resíduo fresco quanto de 2 anos) foram secas em estufa a 60°C até obtenção de massa constante. A umidade inicial (em base úmida) das amostras de resíduos foi determinada pela diferença de massa inicial dos resíduos e após secagem em estufa. Para garantir a homogeneidade das amostras, os resíduos secos foram triturados em um moinho de martelo do tipo Willey. A caracterização granulométrica de ambos os resíduos deu-se por meio do peneiramento do resíduo em peneiras da série Tyler, com malha de 9 a 270.

O inóculo utilizado nos biodigestores foi o lodo de reator RALF (reator anaeróbio de leito fluidificado), coletado na Estação de Tratamento de Esgoto da SANEPAR (Companhia de Saneamento do Paraná), ETE Riozinho, localizada em Irati (PR). O lodo foi coletado e caracterizado no mesmo dia em que os biodigestores foram preparados e tiveram partida. A caracterização físico-química do inóculo será descrita mais adiante, no item 4.4.

4.3 Montagem e partida dos biodigestores anaeróbios de bancada (ensaios BMP)

A etapa experimental consistiu na montagem e monitoramento de biodigestores anaeróbios de bancada, por meio de ensaios BMP (potencial bioquímico de metano), próprios à verificação do potencial de geração de biogás.

Cada biodigestor consistiu de um frasco de borossilicato de 250 mL, contendo tampa de nylon com rosca, equipada com uma válvula de saída de gás e uma válvula com manômetro para monitoramento da pressão interna, com range de leitura de 2,5 kgf.cm⁻² e escala de 0,10 kgf.cm⁻².

Para o resíduo fresco, foram utilizados dois tratamentos:

a) Tratamento 1: **Substrato** (nos biodigestores aqui denominados de S1, S2, S3, S4, S5, S6 e S7), composto 2,0 g do resíduo fresco seco e moído inoculado com 100 mL de lodo;

b) Tratamento 2: **Inóculo** (denominados I1, I2, I3, I4, I5), que foram os biodigestores de controle (brancos), cada um composto por apenas 100 mL de lodo.

Após cada frasco receber a respectiva amostra de inóculo ou substrato (inóculo + resíduo), as tampas foram fixadas nos vidros. Uma corrente de gás nitrogênio foi circulada no *headspace* de cada biodigestor por cerca de quatro minutos, de modo a garantir a anaerobiose do meio, conforme Figura 1.



Figura 1. Circulação de gás nitrogênio no *headspace* dos biodigestores

Em seguida, os manômetros foram acoplados à tampa (Figura 2) e os biodigestores colocados em uma estufa bacteriológica a uma temperatura constante e igual a 36°C, onde permaneceram por um período de 91 dias.



Figura 2. Biodigestores montados e carregados com o resíduo, para verificação do BMP

Das replicatas previstas inicialmente para cada tratamento (sete para substrato e cinco para os brancos), ressalta-se que os biodigestores I3 e S5 apresentaram falhas de vedação e foram descartados. Já os biodigestores S2 e S4 foram abertos no oitavo dia de incubação para caracterização físico-química, visando identificar as condições estabelecidas na biodegradação, resultando, então, em quatro repetições de cada tratamento.

Para o resíduo de 2 anos, foram montados biodigestores em triplicata contendo 1 g de resíduo de 2 anos e 50 mL de lodo de reator anaeróbio (mantendo a mesma proporção utilizada para o resíduo fresco, de 1:50), também com circulação de corrente gasosa de N₂. Após, as tampas foram inseridas nos biodigestores, e estes foram colocados em estufa bacteriológica sob temperatura constante de 36°C.

4.4 Caracterização físico-química inicial e final das amostras

Testes preliminares com o resíduo de 2 anos indicaram um potencial de geração de biogás quase nulo, em que a maioria das repetições não apresentou geração de biogás nos biodigestores. Por este motivo, neste trabalho foi feita a caracterização físico-química inicial e

final apenas do resíduo fresco e do inóculo, já que o objetivo era compreender a evolução das características físico-químicas das amostras durante o processo de biodegradação e geração de biogás, o que efetivamente só ocorreu com o resíduo fresco.

Foram realizadas análises físico-químicas para caracterização inicial e final das amostras de inóculo e de substrato (resíduo fresco + inóculo), conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998). As análises foram feitas no Laboratório de Saneamento Ambiental e Qualidade da Água, do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual do Centro-Oeste, *campus* de Irati.

Os seguintes parâmetros foram observados: umidade, pH, alcalinidade, condutividade, ácidos voláteis, demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF) e sólidos totais voláteis (STV).

Além da caracterização inicial e final, foi feita uma análise intermediária em dois biodigestores, abertos no oitavo dia (S2 e S4, como já citado). Nesse caso, foram determinados: pH, alcalinidade, condutividade e ácidos voláteis.

No quadro 1 são apresentados os métodos analíticos utilizados para cada parâmetro de caracterização.

Quadro 1. Parâmetros de caracterização do inóculo e substrato e métodos analíticos utilizados

Parâmetro	Método analítico utilizado	Descrição
Umidade (%)	Gravimétrico	Secagem da amostra em estufa (103±2)°C até peso constante
ST (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	Secagem da amostra em estufa (103±2)°C até peso constante
STV (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	Após secagem em estufa, calcinação em mufla (550±50°C) por 2h
STF (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	Após secagem em estufa, calcinação em mufla (550±50°C) por 2h
DQO (mg.L ⁻¹)	Espectrofotométrico	Oxidação por dicromato de potássio (+ sulfato de mercúrio) em meio de ácido sulfúrico (+ sulfato de prata), a quente. Digestão a 150°C por 120 minutos. Leitura no espectrofotômetro.
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	Oximétrico	Medida direta por meio de eletrodo específico (OD inicial menos o OD final – 5 dias)
pH	Potenciométrico	Medida direta por meio de eletrodo específico
Alcalinidade Parcial (mg.L ⁻¹)	Titulométrico com detecção potenciométrica	5,75 < pH inicial < 8,0. Titulação com ácido sulfúrico. Alcalinidade como carbonato de cálcio. Centrifugação da amostra.
Alcalinidade Total (mg.L ⁻¹)	Titulométrico com detecção potenciométrica	pH < 5,75. Alcalinidade como carbonato de cálcio. Titulação com ácido sulfúrico. Centrifugação da amostra.
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	Potenciométrico	Medida direta através de eletrodo específico
Ácidos Voláteis (mg.L ⁻¹)	Titulométrico com detecção potenciométrica	Titulação com ácido sulfúrico. Centrifugação da amostra. Medição pela condutimetria. Ácidos voláteis como ácido acético.
Massa de RSU (g)	Pesagem em balança analítica	Precisão de 0,1 mg

4.5 Monitoramento do potencial de geração de biogás

O método utilizado para determinação do volume de biogás produzido foi o método manométrico. Para a obtenção do volume gerado, foram monitoradas diariamente as seguintes variáveis:

- a) temperatura em estufa, que foi constante e igual a 36°C;
- b) pressão interna dos frascos, por meio de leitura dos manômetros acoplados nos biodigestores, em kgf.cm⁻²;
- c) pressão atmosférica local, obtida no *site* do Instituto Nacional de Meteorologia – INMET (www.inmet.gov.br). Os dados são referentes à Estação Meteorológica Convencional do Colégio Florestal (Centro Estadual de Educação Profissional Presidente Costa e Silva, Irati-PR).

Com esses dados, a pressão interna dos frascos foi convertida em termos de volume de biogás gerado, por meio das equações 13 e 14 (HARRIES et al., 2001a; ABE Department, 2007 apud ALVES, 2008):

$$\text{Volume de Biogás gerado entre } T + (T + 1) = \left[\frac{PF(\text{mbar}) \times VUF(\text{L}) \times 22,41}{[83,14 \times TF(\text{K})]} \right] \times 1000 \quad (13)$$

Onde:

T = tempo (dias);

PF (mbar) = pressão do frasco em milibar;

VUF (L) = volume útil do frasco em litros;

TF (K) = temperatura do frasco em Kelvin.

$$\text{Volume de Biogás Acumulado (mL)} = [\text{Gerado entre } T \text{ e } (T + 1)] + \text{VGA(mL)} \quad (14)$$

Onde:

T = tempo (dias);

VGA (mL) = volume de biogás acumulado do dia anterior em mililitros.

Os valores obtidos de volume foram convertidos às condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

A produção líquida de biogás foi obtida subtraindo a produção dos biodigestores de controle (brancos) da produção dos biodigestores com substrato. O mesmo procedimento, empregado por Alves (2008) e Maciel (2009), foi recomendado por Angelidaki et al. (2009) e relatado por Alzate et al. (2012), em seu estudo acerca do BMP a partir de microalgas.

4.6 Caracterização do biogás

A caracterização do biogás foi realizada por meio de um “kit” portátil de análise de biogás, desenvolvido pela EMBRAPA Suínos e Aves em parceria com a Alfakit Ltda. Esta etapa foi realizada com os Tratamentos 1 e 2, nos quais foi verificada a geração de biogás (biodigestores contendo resíduo fresco inoculado e biodigestores contendo apenas inóculo). As análises foram feitas em triplicata para cada tratamento.

Foram monitorados, ao longo de todo o período de incubação, os seguintes gases: sulfeto de hidrogênio (H_2S), metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). A periodicidade das coletas de biogás dependia do acúmulo de gás gerado, já que todas as análises requeriam uma quantidade mínima de gás amostrado. Os gases eram coletados em saco amostrador, proveniente do “kit” e próprio à amostragem de gases.

A concentração de H_2S foi determinada por teste colorimétrico, que consiste em utilizar o método do corante azul de metileno, o qual, a partir de reações físico-químicas, permite uma comparação visual com um padrão da cartela de cores, que correspondem à leitura da concentração do sulfeto de hidrogênio em partes por milhão (ppm_v) (KUNZ, OLIVEIRA e PICCININ, 20--?).

O CH_4 e CO_2 foram determinados pelo método da diferença de volume, com uma adaptação de método de Orsat (KUNZ, OLIVEIRA e PICCININ, 20--?), que envolve a absorção e oxidação seletivas (DIAS, 2012).

4.7 Modelagem do potencial teórico de geração de biogás

4.7.1 Análise estatística dos dados

A análise estatística dos resultados do experimento realizado com o resíduo fresco foi feita para observar se existia diferença estatística entre os dois tratamentos (inóculo e

substrato), bem como para garantir que as repetições de cada tratamento realmente consistiam em réplicas.

As repetições de cada tratamento, tanto para o inóculo quanto para o substrato, foram submetidas à análise de correlação de Pearson para se determinar se poderiam ser tratadas como réplicas. Para tanto, foram utilizadas 92 unidades amostrais (número de medições diárias referentes à produção de biogás).

A produção de biogás dos dois tratamentos (inóculo e substrato) foi avaliada durante 91 dias e entre os tratamentos mediante uma análise de variância (ANOVA). Utilizou-se um fator principal, o tempo, e os tratamentos foram aninhados dentro do tempo, constituindo uma ANOVA com delineamento hierarquizado, com 5% de significância (ZAR, 1999). A variável dependente foi a geração de biogás (diária e acumulada). As premissas de homogeneidade de variância e gaussianidade foram checadas pelos testes de Bartlett e Kolmogorov-Smirnov, respectivamente (PIMENTEL-GOMES, 1990).

Para determinar as variáveis referentes à caracterização físico-química do substrato e do inóculo que mais influenciaram a geração de biogás foi utilizada uma análise de componentes principais (ACP), cuja extração de autovalores e autovetores foi efetuada na matriz de correlação (JOHNSON e WICHERN, 1988). O número de componentes principais foi determinado pela porcentagem de variação e, assim, foram considerados mais de 95% da variação dos dados (MARDIA, KENT e BIBBY, 1978).

Ressalta-se que a análise de componentes principais foi escolhida ao invés da regressão múltipla devido ao fato de que nesta era possível apenas inserir 3 variáveis devido à presença de colinearidade (pois as variáveis preditoras, tais como pH e alcalinidade, por exemplo, se relacionam entre si), enquanto na ACP foi possível adicionar 6 variáveis, ainda que correlacionadas entre si, para o estudo da correlação. Na análise de componentes principais, a matriz de correlação entre as variáveis é que dita os resultados do teste, o que faz deste método estatístico o mais apropriado para a interpretação dos dados.

4.7.2 Aplicação do modelo de primeira ordem: Scholl-Canyon (LandGEM)

Apesar da grande aplicabilidade dos estudos laboratoriais, a previsão da geração de biogás em escala real em um aterro sanitário é mais usualmente estimada por meio de modelos teóricos. Neste estudo, para relacionar os dados experimentais obtidos em

laboratório aos modelos teóricos de previsão de produção de biogás em aterros sanitários, lançou-se mão dos resultados obtidos no ensaio de bancada com os biodigestores anaeróbios para calcular as variáveis k (constante da taxa de geração de metano, expressa em ano⁻¹) e L_0 (potencial de geração de metano, em m³.t_{RSU}⁻¹) úteis aos modelos teóricos de primeira ordem. Foi selecionado, então, um modelo teórico para estimar as emissões de metano no Aterro Sanitário Municipal de Guarapuava, inserindo valores práticos (ensaio de bancada) e valores padrão (obtidos na literatura), com o objetivo de realizar comparações entre as curvas de geração obtidas para cada caso.

O modelo escolhido para ser aplicado a este trabalho foi o *Scholl-Canyon*, que é o modelo empírico de primeira ordem mais usado pelas indústrias e agências reguladoras, tais como a USEPA, a qual o utiliza em sua versão de computador, o *Landfill Gas Generation* (LandGEM) (BANCO MUNDIAL, 2004), que é considerado padrão no setor de gases de aterro sanitário quando da previsão da geração de biogás (ABRELPE e MGM INNOVA, 2013). Esse modelo também é frequentemente utilizado no meio acadêmico.

O LandGEM, ou Modelo de Emissões Atmosféricas de Aterros, consiste em um software desenvolvido pela USEPA em que é possível estimar as emissões de CH₄, CO₂, compostos orgânicos não-metanogênicos (NMOC) e poluentes perigosos a partir de aterros de resíduos sólidos urbanos, pautado em uma equação de decaimento de primeira ordem. Os dados de entrada podem ser específicos do local em estudo, ou, caso não existam dados disponíveis, valores padrão (*default*) podem ser utilizados (ABRELPE e MGM INNOVA, 2013).

A equação que rege o modelo *Scholl-Canyon* e o software (LandGEM) (BANCO MUNDIAL, 2004) é a seguinte:

$$Q_{CH_4i} = k \times L_0 \times m_i \times e^{-kt} \quad (15)$$

Em que:

Q_{CH_4i} = metano produzido no ano “i”

k = constante de geração de metano

L_0 = potencial de geração de metano

m_i = resíduos depositados no ano “i”

t = anos após o fechamento do aterro

Nesta pesquisa foi utilizado o software LandGEM sob duas abordagens:

a) Abordagem prática: operacionalização do modelo com inserção de variáveis obtidas no experimento de bancada (k e L_0);

b) Abordagem teórica: operacionalização do modelo com inserção de variáveis padrão (valores *default*).

As diferentes abordagens tiveram como objetivo possibilitar comparações, em termos das curvas obtidas e quantidades de biogás estimadas.

4.7.2.1 Abordagem prática: cálculo e seleção das variáveis

As variáveis utilizadas para operacionalizar o modelo foram obtidas da seguinte forma:

- a) Q_{CH_4i} : variável que se pretende identificar (em quantidade de biogás);
- b) k : valor calculado a partir dos dados do experimento de bancada;
- c) L_0 : valor calculado a partir dos dados do experimento de bancada;
- d) m_i : quantidade de resíduos aterrados ao ano – foi utilizado dado real de volume de RSU produzido referente ao ano de 2007, fornecido pela Secretaria de Meio Ambiente de Guarapuava-PR, a partir do qual foi feita a estimativa de quantidades aterradas por 80 anos, considerando uma taxa de crescimento da população atendida e da respectiva quantidade de RSU de $0,87\% \text{ ano}^{-1}$, percentual obtido junto ao site do IBGE (Taxa média geométrica de crescimento anual da população - população presente e residente, ano 2010, referente à região Sul do Brasil) (IBGE, 2010c);
- e) t : anos após o fechamento do aterro. Foi utilizado um período igual a 80 anos para a estimativa de produção de RSU, conforme o limite de *inputs* do modelo, considerando ainda que a vida útil do aterro é de 11 anos (de 2008 a 2019) para a aceitação de resíduos. A estimativa de produção de biogás compreendeu o período de 2008 a 2148 (conforme formatação própria do modelo).

Como já reportado no item 4.2, o valor da variável k foi obtido por meio de ensaio BMP com resíduos orgânicos de 2 anos de aterramento, provenientes do Aterro Sanitário de Guarapuava. Com os resultados do ensaio BMP e características do resíduo orgânico de 2

anos, determinou-se o valor de t (tempo) e a constante de geração de biogás (k). Justifica-se a utilização do resíduo de 2 anos para determinação do valor de k pelo fato de que este depende do período de degradação do resíduo dentro da célula, fator que só pode ser estimado com o estudo das condições de resíduos já confinados há um tempo mínimo necessário para degradação da matéria orgânica (considerando que este estudo se concentra nas características desta parcela dos RSU).

A variável L_0 foi calculada mediante os resultados de geração máxima de metano nos ensaios BMP com o resíduo orgânico fresco. Foi utilizado como percentual de composição de metano no biogás o valor de 50%, que é o valor *default* sugerido pelo LandGEM.

Tanto o valor de k como o de L_0 , neste caso, se referem à parcela composta por resíduos orgânicos. Salienta-se que o valor de k partiu dos resíduos de 2 anos porque o ponto de interesse era o conteúdo final de matéria orgânica (estágio mais avançado da biodegradação, em que a parcela mais facilmente biodegradável já foi consumida e quase não há geração de metano, pois o objetivo era estimar qual o tempo necessário para este processo). Por outro lado, o valor de L_0 partiu dos resíduos frescos, pois o foco da análise era o conteúdo inicial de matéria orgânica nos resíduos (estágio inicial da biodegradação, em que há disponibilidade do conteúdo máximo de material passível de degradação e geração de biogás), da qual dependerá a capacidade total de produção de metano. Da mesma forma, para o BMP foi considerado o resíduo fresco, pois foi a amostra que efetivamente gerou biogás, que era a finalidade do ensaio.

4.7.2.2 Abordagem teórica: cálculo e seleção das variáveis

As variáveis utilizadas para operacionalizar o modelo foram obtidas da seguinte forma:

- a) Q_{CH_4i} : variável que se pretende identificar (em quantidade de biogás);
- b) k : valor padrão sugerido na literatura;
- c) L_0 : valor padrão sugerido na literatura;
- d) m_i : quantidade de resíduos aterrados ao ano, por 80 anos (o mesmo procedimento do item 4.7.2.1, “d”, foi aplicado);
- e) t : anos após o fechamento do aterro. Período igual a 80 anos para a estimativa de produção de RSU, considerando ainda que a vida útil do aterro é de 11 anos (de 2008 a

2019). A estimativa de produção de biogás compreendeu o período de 2008 a 2148.

4.7.2.3 Comparação entre as curvas de geração: abordagem prática x abordagem teórica

Com o valor de biogás gerado pelas duas abordagens, foram obtidas as curvas de geração de biogás ao longo dos anos de 2008 a 2148. Embora na abordagem prática as variáveis k e L_0 se refiram à fração orgânica, foi utilizada a mesma quantidade de resíduos (valor total, orgânicos e não orgânicos) nas duas abordagens, a fim de possibilitar comparações.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos RSU de Guarapuava-PR

A caracterização física, obtida por meio da composição gravimétrica média dos resíduos do município de Guarapuava, está demonstrada na tabela 7.

Tabela 7. Composição gravimétrica dos RSU: média dos roteiros de coleta

Componente	Peso (kg)	Porcentagem (%)
Borracha	2,23	1,00
Couro	0,81	0,36
Madeira	1,21	0,54
Matéria orgânica	89,87	40,24
Metais ferrosos	2,41	1,08
Papel	16,99	7,61
Papelão	17,90	8,01
Plásticos	34,40	15,40
Trapos	19,47	8,72
Vidro	14,01	6,27
Outros materiais (Não Recicláveis)	24,04	10,76
TOTAL	223,34	100,00
Recicláveis	85,71	38,38
Não Recicláveis	47,76	21,38
Orgânicos	89,87	40,24

Fonte: RECITECH AMBIENTAL (2013).

Percebe-se que a geração de lixo pela população de Guarapuava segue a tendência apontada como padrão nos países em desenvolvimento (LOPES, LEITE e PRASAD, 2004; TCHOBANOGLIOUS, THEISEN e VIGIL, 1993), em que a maioria dos RSU é composta por matéria orgânica, neste caso representada por 40,24%.

Interessante observar que, depois da matéria orgânica, o maior percentual de resíduo gerado é de plásticos, seguidos de papelão, itens de grande viabilidade para reciclagem. O item “outros materiais” é composto por rejeitos. Os recicláveis estão bem equiparados ao percentual de matéria orgânica no município, no entanto, ainda restam 22% de resíduos que não são passíveis de reciclagem (rejeitos, que devem ser dispostos em aterro sanitário). Isso denota que, se corretamente gerido o lixo no município, o volume a ser aterrado é a minoria dos resíduos gerados, pois para os orgânicos pode ser implantada uma usina de compostagem e os recicláveis podem ser comercializados por cooperativas de catadores, medidas que

prolongariam a vida útil do aterro, garantindo maior sustentabilidade à gestão dos RSU municipais.

5.2 Umidade e caracterização granulométrica da amostra

A amostra, constituída de resíduo orgânico fresco, no momento da coleta apresentava umidade inicial média de 76% em base úmida (valor obtido a partir de três medições). Esse valor ficou acima dos valores encontrados por Firmo (2013), de 70%; por Maciel (2009), de $52,1\% \pm 9,7\%$ (em célula experimental); e Alcântara (2007), na faixa de 52% (em lisímetros).

A moagem visa melhorar a homogeneidade da amostra de resíduos bem como aumentar sua área superficial, pois, conforme Angelidaki et al. (2009), o tamanho das partículas é um parâmetro importante na taxa de produção de biogás. A redução da granulometria do material contribui para uma maior reatividade da amostra, acelerando o tempo de degradação, o que é essencial aos estudos em escala laboratorial.

Nesse caso, foi obtida a seguinte classificação, em percentual de massa retida nas peneiras de 4 diferentes faixas granulométricas: 0 % Mesh/Tyler 9 (2 mm); 19,56 % Mesh/Tyler 18 (1 mm); 60,41 % Mesh/Tyler 65 (0,212 mm); 20,03 % Mesh/Tyler 270 (0,053 mm). Logo, 80,44% do resíduo utilizado pertencia à faixa granulométrica menor do que 0,212 mm.

5.3 Ensaio com biodigestores anaeróbios de bancada

5.3.1 Caracterização físico-química inicial e final das amostras (inóculo e substrato)

A tabela 8 apresenta os resultados (valores médios) da caracterização físico-química inicial e final (após 91 dias de incubação) do inóculo e substrato (resíduo fresco inoculado). Todos os parâmetros foram determinados em triplicata.

Tabela 8. Caracterização físico-química inicial e final do substrato e do inóculo

Parâmetros	Unidade	Caracterização do Substrato (Inóculo + Resíduo)			Caracterização do Inóculo		Percentual de variação - Inicial para Final (%)	
		Inicial (Dia 0)	Parcial (Dia 8)	Final (Dia 91)	Inicial (Dia 0)	Final (Dia 91)	Substrato	Inóculo
Umidade	%	94,23	-	95,78	95,73	96,60	1,64	0,91
ST	mg.L ⁻¹	57.891	-	41438	42.281	34445	-28,42	-18,53
STV	mg.L ⁻¹	37.509	-	22803	21.753	15240	-39,21	-29,94
STF	mg.L ⁻¹	20.381	-	18635	20.528	19205	-8,57	-6,44
DQO	mg.L ⁻¹	34.467	-	41233	20.433	22433	19,63	9,79
DBO ₅	mg.L ⁻¹	7.463	-	6130	3.168	845	-17,86	-73,32
pH	-	6,14	4,95	6,59	6,62	7,31	7,33	10,32
Alcalinidade Parcial	mg.L ⁻¹	282	0	734	377	2193	160,09	482,30
Alcalinidade Total	mg.L ⁻¹	593	612	2740	621	2627	362,06	322,80
Condutividade	μS.cm ⁻¹	1732	4987	6697	855	5090	286,64	495,09
Ácidos Voláteis	mg.L ⁻¹	1225	3562	3792	1.175	2208	209,61	87,97
Massa de resíduo	g	2,00	-	-	0	0	-	-

O teor de umidade inicial das amostras (inóculo + resíduo) foi de 94%, o que está acima da faixa desejável; segundo Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993), um valor ótimo de teor de umidade para a biodegradação fica no intervalo de 50 a 60%. O valor obtido também fica acima da faixa destacada pela USEPA (1991) como ideal para aumentar a taxa de geração de gás a partir de resíduos, que é de 60 a 90%. O lodo de esgoto utilizado como inóculo tinha umidade bastante elevada (96%), fato que se explica pelo período de coleta, que foi após ocorrência de chuvas na região, o que resulta da diluição do afluente do reator. Cabe lembrar que o resíduo utilizado foi previamente seco; portanto, toda a umidade do substrato era proveniente do inóculo. Praticamente não houve variação da umidade até o final do experimento. Comparativamente a estudos similares, o valor da umidade do lodo utilizado ficou próximo dos empregados por Firmo (2013) em seus ensaios BMP, cujas amostras de lodo de UASB apresentaram valores de umidade iguais a 92,10% e 84,15%.

O pH inicial do experimento, que para o substrato era de 6,14 e para o inóculo igual a 6,62, ficou dentro do desejável, próximo da neutralidade. Segundo Bidone e Povinelli (1999), a maioria dos microrganismos apresenta melhor crescimento em pH neutro, pois, valores de pH acima de 7,6 ou abaixo de 6,0 podem levar à inibição da atividade dos microrganismos. Segundo Paes (2003 apud ALVES, 2008), o pH ideal para a digestão anaeróbia deve estar na faixa de 6,3 e 7,8, que apresenta maior eficiência da fase metanogênica, o que se aproxima dos valores obtidos no presente ensaio. Ao oitavo dia, quando foi feita a caracterização intermediária do substrato, foi obtido um pH igual a 4,95, o que era esperado, pois, segundo O'Leary e Tchobanoglous (2002), na fase de transição (fase II) da degradação anaeróbia, o pH começa a diminuir pela presença de ácidos e altas concentrações de CO₂ dentro da célula do aterro, o que continua na fase III, em que o pH da fase líquida do aterro cai para a faixa de 5,0 a 6,0, o que se aproxima do valor obtido neste estudo. Esse comportamento relativo ao aterro se aplica aos biodigestores em discussão.

De acordo com os valores de pH, os resultados sugerem que o experimento atingiu a quarta fase da degradação anaeróbia, pois, ao final do experimento, o pH subiu para um patamar mais próximo da neutralidade, igual a 6,59 para o substrato e igual a 7,31 para o inóculo. Na fase IV da degradação anaeróbia é esperado um aumento do pH, para o intervalo entre 6,8 a 8,0 (O'LEARY e TCHOBANOGLOUS, 2002), faixa que abrange os resultados obtidos neste experimento para o inóculo e fica próxima do pH final do substrato. Ainda, de acordo com a Lei de Henry, que governa a solubilidade dos gases nos líquidos, juntamente com a Lei de Dalton, o CO₂ permanece em equilíbrio variando entre as formas gasosa e

aquosa. Com a produção de CO₂ na biodegradação e a dinâmica da Lei de Henry, esse gás particiona do *headspace* do biodigestor para a fase líquida (SCHIRMER et al., 2014), onde reage com a água formando bicarbonato, o qual implica no aumento da alcalinidade e do pH (VON SPERLING, 2005).

Os ácidos graxos voláteis formados durante a fase ácida da digestão anaeróbia tendem a diminuir o pH do meio, o que leva à redução da atividade das bactérias metanogênicas, sensíveis a pH baixos (ZHANG et al., 2008). Por isso, a alcalinidade é de grande importância na digestão anaeróbia, pois é um parâmetro que possibilita a neutralização dos ácidos formados durante o processo e o tamponamento do pH, na eventualidade do acúmulo de ácidos voláteis (CHERNICHARO, 1997).

De acordo com o tipo de substrato, os digestores anaeróbios podem ser operados em diferentes faixas de alcalinidade, de 2000 a 18000 mg CaCO₃.L⁻¹ (CUETOS et al., 2008; GELEGENIS et al., 2007; MURTO et al., 2004; MSHANDETE et al., 2004 apud ÁLVAREZ, OTERO e LEMA, 2010). Piveli e Kato (2006) pontuam que nos digestores anaeróbios de lodo de esgoto (que é o inóculo da presente pesquisa) é necessária uma alcalinidade de bicarbonatos elevada, situando-se na faixa de 1000 a 5000 mg.L⁻¹ em CaCO₃. Isso é necessário para promover o efeito tampão para impedir quedas bruscas no pH no ambiente do reator. No entanto, os reatores anaeróbios modernos têm a alcalinidade como uma condição de segurança e não indispensável, pois os mesmos já são operados em faixas mais baixas de pH. Ainda assim, deve-se manter uma relação de alcalinidade/sólidos voláteis elevada. A produção de alcalinidade pode ocorrer naturalmente na digestão anaeróbia devido à formação de sais de ácidos voláteis no interior do reator (PIVELI e KATO, 2006).

No presente estudo, foi observada a produção de alcalinidade durante os 91 dias de experimento, sendo que a alcalinidade total aumentou mais de 300% tanto nos biodigestores de controle quanto nos que continham resíduo inoculado, passando de inicialmente 593 mg.L⁻¹, no substrato, para 612 mg.L⁻¹ ao oitavo dia, e terminando o ensaio com 2740 mg.L⁻¹, o que fica dentro da faixa considerada ideal por Piveli e Kato (2006). Isso provavelmente ocorreu devido à formação de sais de ácidos voláteis, já que os mesmos também aumentaram significativamente nos biodigestores com substrato (inicialmente a concentração de ácidos voláteis era igual a 1225 mg.L⁻¹, passando para 3562 mg.L⁻¹ no oitavo dia e 3792 mg.L⁻¹ no final da degradação), e também nos biodigestores com inóculo, embora em menor escala. Essa produção de alcalinidade e ácidos voláteis indica a conversão de matéria orgânica com a produção de ácidos orgânicos a partir do material orgânico complexo, em uma reação de equilíbrio de acetato a ácido acético, o que vai ao encontro da redução do pH no oitavo dia e

das reações químicas da degradação anaeróbia apresentadas por Alcântara (2007), em que o ácido acético é um dos produtos da acetogênese, ocorrida na fase III (ácida).

Outra razão para o aumento da alcalinidade, impulsionado pela necessidade de tamponamento pela formação de ácidos orgânicos, segundo Von Sperling (2005) é a reação do gás carbônico com a água resultando na produção de bicarbonato, conforme exposto anteriormente quando da discussão sobre a evolução do pH, que segue a mesma dinâmica. A presença de amônia também é apontada como possível motivo para o aumento da alcalinidade, já que a mesma exerce efeito tampão sobre os ácidos voláteis formados na fase ácida da degradação (CHO, PARK e CHANG, 1995; GEORGACAKIS, SIEVERS e IANNOTTI, 1982; RAPOSO, 2006; SCHIRMER et al., 2014). Já a alcalinidade parcial (alcalinidade falsa para reatores anaeróbios), que é medida quando o pH está no intervalo de 5,75 a 8,0, também aumentou do início para o final no substrato (160%) e no inóculo (482%), mas não foi detectada na caracterização intermediária do substrato no oitavo dia, o que já era esperado, visto que o pH igual a 4,95 estava abaixo da faixa necessária à detecção.

Com relação ao teor de matéria orgânica, evidenciado pela DQO inicial do substrato de 34.467 mg.L^{-1} , nota-se que apenas 22%, correspondente ao valor da DBO_5 de 7463 mg.L^{-1} , era biodegradável. De acordo com Von Sperling (2005), uma relação DQO/DBO_5 baixa, menor do que 2,5, indica uma fração biodegradável elevada, adequada para tratamento biológico. Já um valor maior do que 3,5 ou 4,0 denota uma fração inerte, não biodegradável, elevada, situação mais adequada para tratamento físico-químico. A relação DQO/DBO_5 foi considerada elevada para todas as amostras, sendo que no substrato era igual a 4,62 no início do ensaio e 6,73 ao final. Já para o inóculo, essa relação foi igual a 6,45 no início do experimento e 26,55 no final. O aumento dos valores após o tempo de incubação se deve ao consumo da matéria orgânica biodegradável, evidenciada pela DBO_5 . Esses resultados mostram que o inóculo não apresentava as melhores condições para propiciar a degradação biológica. Firmo (2013) também utilizou lodos com baixa biodegradabilidade (relação DBO/DQO igual a 0,23 e 0,33) em seus dois ensaios BMP. Comparando com os dados do presente estudo, o valor da relação DBO/DQO inicial no substrato (0,22) ficou bem próximo do obtido para o lodo 1 de Firmo (2013), de 0,23. A relação DBO/DQO inicial do inóculo, de 0,16, ficou abaixo da faixa destacada pela mesma autora. Já Beaven (2009 apud FIRMO, 2013) utilizou inóculos em ensaio BMP com DQO de $90.200 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$ e DBO de $3.100 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$, o que corresponde a uma relação DBO/DQO de 0,03, bem abaixo do valor encontrado para o inóculo deste estudo.

Ainda sobre a matéria-orgânica, houve um aumento na DQO durante os 91 dias de

ensaio, de quase 20% no substrato e quase 10% no inóculo. Um fato que converge para esse resultado e pode justificá-lo foi a diminuição no teor de sólidos fixos (9% no substrato e 6% no inóculo), os quais são compostos por material inerte, cuja redução indica que esses inertes passaram a ser oxidáveis e, portanto, detectáveis na DQO. Além disso, para explicar o aumento da DQO cabe uma análise da Figura 3, que relaciona a composição do biogás e as características do lixiviado ao longo da biodegradação (como o lixiviado não foi drenado dos biodigestores, este foi considerado como parte do substrato e inóculo caracterizados ao final do experimento, para fins de análise).

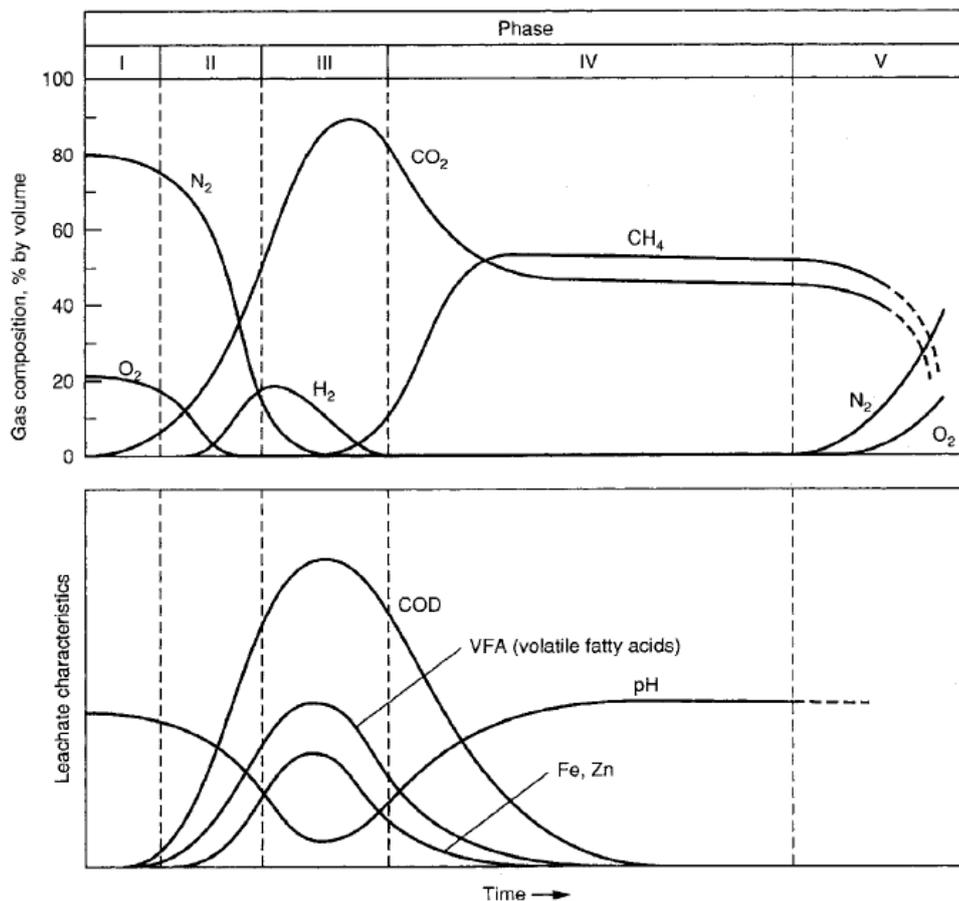


Figura 3. Fases da geração de gases de aterro (I - Ajuste inicial, II - Transição, III - Fase ácida, IV - Fase metanogênica e V - Maturação)

Fonte: Adaptado de Farquhar e Rovers, 1973; Parker, 1983; Pohland, 1987; Pohland, 1991 apud O'Leary e Tchobanoglous, 2002.

Para situar a DQO do experimento na Figura 3, pode-se utilizar a evolução do pH nos biodigestores, que no substrato foi de 6,14 inicialmente, passando pela faixa ácida (4,95, ao oitavo dia) e terminando em 6,59 (aos 91 dias), conforme discutido anteriormente. Os valores de pH indicam que o experimento chegou à quarta fase (metanogênica) da biodigestão

anaeróbia, onde o pH já está mais elevado, pois segundo O'Leary e Tchobanoglous (2002), na fase IV, o pH dentro do aterro aumentará até valores próximos da neutralidade (6,8 a 8,0). Para identificar o ponto que o experimento atingiu na fase IV, levou-se em consideração que não foi atingido um platô na geração de biogás pelo substrato (conforme será apresentado adiante). Essas informações situam o experimento no início da quarta fase. Voltando à DQO, conforme a Figura 3, no início da fase IV a demanda química de oxigênio na fase líquida do aterro ainda está mais elevada do que no início da biodegradação (fase I). O aumento da DQO na fase III (e que começa a diminuir significativamente na fase IV), é esperado, pois, conforme O'Leary e Tchobanoglous (2002), a DQO aumenta significativamente nesta etapa devido à dissolução dos ácidos orgânicos, o que de fato ocorreu, conforme mostra o perfil do aumento do parâmetro ácidos voláteis, principalmente no substrato (aumento de mais de 200%).

A DBO_5 teve uma redução de 18% no substrato e 73% no inóculo, o que demonstra que o consumo da matéria-orgânica biodegradável foi mais intensa nos biodigestores de controle (brancos) do que nos biodigestores contendo resíduo. O consumo mais acentuado da DBO_5 nos biodigestores contendo apenas inóculo (brancos) pode ser justificado pela adaptação das bactérias ao ambiente, já que por conter apenas o lodo, sem adição de resíduo, as condições estabelecidas eram parecidas às inerentes ao reator de onde foi coletado, o que facilita o processo de degradação. Por outro lado, nos biodigestores contendo substrato, com a inserção de um material estranho (resíduo) às condições originais em que as bactérias estavam se desenvolvendo (presença de apenas o lodo), pode ter motivado a necessidade de um maior tempo de adaptação das bactérias ao meio. Ainda, pode ter havido uma competição entre as bactérias no substrato, de forma que, enquanto uma parcela desses microrganismos trabalha para degradar o lodo, outra parcela se dedica à degradação do substrato, panorama que pode ter resultado em um retardamento no consumo da matéria orgânica. O consumo da DBO_5 indica a conversão anaeróbia da matéria orgânica carbonácea, em que, conforme Von Sperling (1996), uma parte da matéria orgânica é convertida a uma forma mais oxidada (produção de CO_2) e em outra forma mais reduzida (produção de CH_4), sendo que a maior parte do metano é desprendida para a fase gasosa, o que resulta na efetiva remoção da matéria orgânica.

A porcentagem de STV no total de matéria sólida do substrato era inicialmente 65%, chegando a 55% no final do experimento (base seca). Já o percentual de STV do inóculo foi de 51% a 44% durante o período de degradação. De acordo com Decottignies et al. (2005), um resíduo pode ser considerado estabilizado na faixa de sólidos voláteis de 10 a 17,4%; já

segundo Kelly (2002), amostras podem ser consideradas estabilizadas quando as concentrações de sólidos voláteis são menores que 20% (já que contêm pouco material degradável), portanto, bem abaixo dos valores finais observados nesse trabalho após os 91 dias de digestão. Ao longo desse período de incubação, observou-se percentuais de redução de 39% e 30% para o substrato e inóculo, respectivamente, indicando um potencial remanescente de sólidos voláteis no substrato (55%) passíveis de degradação e geração de biogás, a exemplo do reportado por Schirmer et al. (2014), que, em estudo semelhante com reatores BMP utilizando resíduos orgânicos provenientes do Aterro Sanitário Municipal de Jaboatão dos Guararapes, em Recife-PE, obteve um teor de sólidos voláteis remanescente igual a 46% para resíduo fresco (novo), o que é considerado um valor elevado diante das faixas de 10 a 17,4% e 20% supracitadas.

A condutividade, que indica a capacidade de transmissão de corrente elétrica (LIBÂNIO, 2008) na solução, apresentou um significativo aumento durante o período de monitoramento, tanto no substrato, que variou de 1732 a 6697 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (no oitavo dia a condutividade já havia atingido o valor de 4987 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), como no inóculo, que foi de 855 a 5090 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Como este parâmetro se relaciona com a presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions (LIBÂNIO, 2008), o aumento da condutividade está intimamente ligado com o aumento da quantidade de íons dissolvidos, o que vai ao encontro dos resultados dos outros parâmetros, tais como a alcalinidade (produção de íons carbonatos). As faixas de valores de condutividade obtidas ao final do experimento ficam próximas dos valores de condutividade obtidos por Melo, Silva e Dias (2008) para amostras de lodo de esgoto, iguais a 5100 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (muito próxima do valor final do inóculo) e 3900 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

A dificuldade de estabelecer uma relação direta entre as características físico-químicas das amostras e os respectivos resultados do potencial bioquímico de metano é ressaltada por Maciel (2009), isso porque existem outros fatores intervenientes no processo e que não foram controlados, a exemplo dos nutrientes presentes e das características da população microbiana (relativas ao resíduo e ao inóculo utilizados).

5.3.2 Geração de biogás: resultados quantitativos

A taxa de produção máxima diária de biogás foi atingida nos primeiros dias de monitoramento, conforme pode ser visto na Figura 4, que apresenta a taxa de produção diária para os dois tratamentos: substrato (resíduo fresco inoculado) e inóculo (branco).

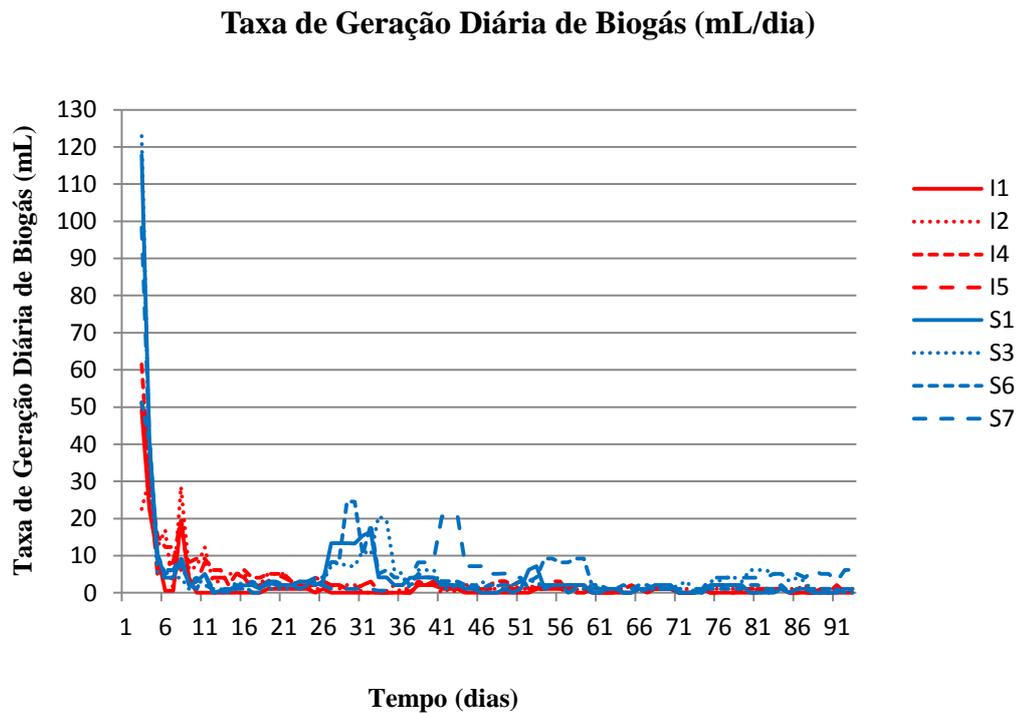


Figura 4. Taxa de geração diária de biogás para os dois tratamentos (substrato e inóculo)

Para o substrato, a taxa máxima de produção diária média de biogás foi igual a $97,56 \text{ mL.dia}^{-1}$. Subtraindo a geração média dos biodigestores de controle (brancos), de $48,11 \text{ mL.dia}^{-1}$, a taxa máxima de produção diária média de biogás atribuída ao resíduo foi igual a $49,45 \text{ mL.dia}^{-1}$.

Segundo Von Sperling (1996), quanto maior a quantidade de DBO remanescente no meio, mais rapidamente se processa a taxa de estabilização (ou biodegradação). Após algum tempo, onde a concentração da DBO já se encontra reduzida, pois parte foi estabilizada, a taxa de diminuição da DBO restante, e geração de metano, serão menores, devido à menor concentração de matéria orgânica no meio. Isso explica o pico de geração de biogás, e consequente remoção da matéria orgânica em forma de metano, logo nos primeiros dias de incubação das amostras, já que no início a quantidade de matéria orgânica era maior, possibilitando maior rapidez na geração de biogás. Na medida em que essa disponibilidade se reduz, o ritmo de conversão e remoção da carga orgânica também se reduz, conforme observado na curva ao longo dos 91 dias de monitoramento dos biodigestores.

O pico de geração de biogás logo no primeiro dia também pode ser explicado pela

ausência de oxigênio desde o início do experimento, pois a circulação da corrente de nitrogênio gasoso no *headspace* dos biodigestores garantiu a anaerobiose do meio, otimizando a produção de biogás. Ainda, a alta geração no primeiro dia deve-se às substâncias facilmente biodegradáveis presentes no substrato e ao grande volume de inóculo utilizado (PARAWIRA et al., 2004) proporcionalmente à quantidade de resíduo. Esse comportamento se repetiu em todos os biodigestores analisados. Observa-se que, após convertida a fração facilmente biodegradável, o processo seguiu em um ritmo mais lento, denotando a presença de materiais de mais difícil degradação por parte dos microrganismos.

Nos ensaios BMP de Alves (2008) a maior produção de biogás foi obtida até o quinto dia, o que está de acordo com os resultados deste trabalho. A autora ainda justifica que essa rápida geração pode ser devida à pequena quantidade de resíduo utilizada (2,5 g), pois, no ensaio com biodigestor de bancada, utilizando 550 g de amostra, o período de geração da maior quantidade de biogás foi mais extenso, entre o primeiro e o décimo dia, já que uma quantidade maior de resíduo, pela maior complexidade do meio, tende a demandar maior tempo para sua biodegradação.

Seguindo a mesma tendência já apontada, Firmo (2013) identificou as maiores taxas de geração de biogás no início do experimento, com destaque para as obtidas em seu primeiro ensaio BMP, no qual a taxa máxima para todos os materiais utilizados foi atingida em menos de 10 dias. A taxa máxima de geração de biogás para o substrato resíduo alimentar foi atingida com 1 dia de ensaio (ensaio BMP 1) e com 2 dias de ensaio (ensaio BMP 2). Já para o lodo, a taxa máxima foi atingida com 8 dias (ensaio BMP 1) e com 2 dias (ensaio BMP 2). Esses resultados estão em consonância com os obtidos no presente estudo.

No estudo de Hansen et al. (2004), que abordou o potencial de metano a partir de resíduos sólidos orgânicos, em reatores com 10 g de sólidos voláteis, 400 mL de inóculo, período de incubação de 50 dias e temperatura controlada de 55°C, a maior parte do biogás foi produzida nos primeiros dez dias de ensaio, o que também vem ao encontro dos resultados obtidos no presente trabalho. Da mesma forma, Schirmer et al. (2014) obtiveram uma curva semelhante para a taxa de produção diária de biogás, em que o pico de geração foi atingido nos primeiros 5 dias de experimento.

O potencial de metano é definido por Hansen et al. (2004) como o máximo de metano produzido durante o experimento, o que é evidenciado pela geração acumulada do gás. Na Figura 5 está ilustrada a geração acumulada de biogás durante os 91 dias de ensaio, para os dois tratamentos.

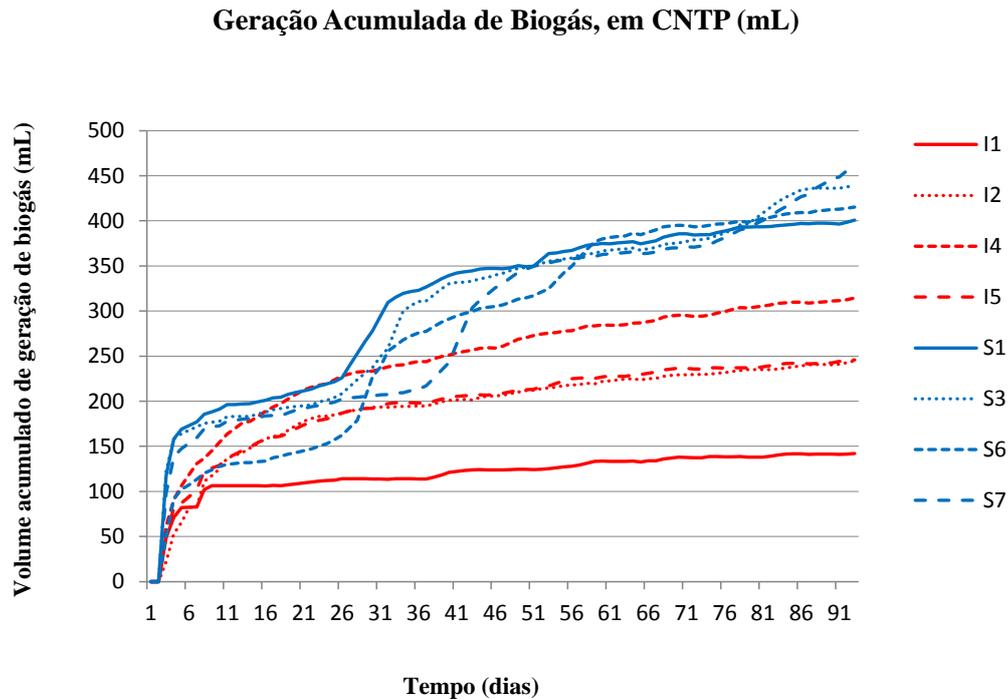


Figura 5. Geração acumulada de biogás

Observa-se que a partir do 32º dia a geração de biogás referente ao substrato começa a se distanciar da produção do inóculo. Ao final do período de 91 dias, o inóculo já quase apresenta um platô, enquanto as curvas da produção do substrato ainda mostram tendência de crescimento. Os biodigestores com substrato alcançaram 50% da produção total de biogás do período antes de 30 dias, exceto o biodigestor S7, que o fez com 37 dias.

A geração de biogás do experimento de Alkanok, Demirel e Onay (2014), com resíduos orgânicos, atingiu um platô com um mês de biodigestão. Schirmer et al. (2014) conduziram experimento (semelhante ao do presente trabalho) cujo platô foi atingido com aproximadamente 60 dias. Esses dois períodos são mais curtos do que o necessário para este estudo, em que com 91 dias ainda não havia um platô para a geração de biogás pelo substrato. Tal fato pode ter ocorrido devido ao grande percentual de STV remanescente no substrato (55%) ao final do período, indicando que a produção de biogás ainda aumentaria, embora em menor taxa diária.

As curvas de produção acumulada de biogás apresentadas por Schirmer et al. (2014) e Parawira et al. (2004) mostram a forma semelhante e a mesma tendência observadas neste estudo.

A tabela 9 traz os resultados quantitativos de geração de biogás nos biodigestores ao longo dos 91 dias de monitoramento.

Tabela 9. Produção de biogás após 91 dias

Repetições	Geração bruta acumulada de biogás (mL)	Geração média bruta acumulada de biogás (mL)	Geração média líquida acumulada de biogás (mL)	Geração média líquida por SV adicionado ($\text{mL}\cdot\text{g}_{\text{SV}}^{-1}$ adicionado)	Geração média líquida por SV degradado ($\text{mL}\cdot\text{g}_{\text{SV}}^{-1}$ degradado)	Geração média líquida por grama de resíduo seco ($\text{mL}\cdot\text{g}_{\text{resíduo seco}}^{-1}$)
I1	141,87	236,70	-	-	-	-
I2	244,67					
I4	314,58					
I5	245,70					
S1	400,93	429,97	193,27	122,66	235,90	96,64
S3	440,00					
S6	415,32					
S7	463,64					

A produção média bruta de biogás nos biodigestores contendo substrato (resíduo inoculado) foi igual a 429,97 mL, já a produção média dos biodigestores de controle (contendo apenas o inóculo) foi igual a 236,70 mL. Subtraindo o valor da produção média dos biodigestores de controle, tem-se uma produção líquida média igual a 193,27 mL de biogás, o que corresponde à efetiva geração de biogás pelo resíduo sólido orgânico fresco. A produção de biogás pelo resíduo (produção líquida) em termos de sólidos voláteis adicionados (SV proveniente do resíduo) atingiu um total de $122,66 \text{ mL}_{\text{biogás}}\cdot\text{g}_{\text{SV adicionado}}^{-1}$; considerando o teor de SV degradado, a produção líquida de biogás pelo resíduo foi igual a $235,90 \text{ mL}_{\text{biogás}}\cdot\text{g}_{\text{SV degradado}}^{-1}$. Em termos de resíduo adicionado, a geração líquida de biogás foi igual a $96,64 \text{ mL}\cdot\text{g}_{\text{resíduo seco}}^{-1}$ (ou $96,64 \text{ m}^3\cdot\text{t}_{\text{resíduo seco}}^{-1}$), o que corresponde ao potencial de geração de biogás (do qual uma parte consiste no L_0 obtido experimentalmente).

Comparativamente a outros estudos, a geração de biogás pode ser considerada baixa (considerando ainda que os resultados foram expressos em termos de biogás e não apenas metano, cuja conversão reduz ainda mais o valor obtido, para cerca de 50 a 60%). A produção observada por Cho, Park e Chang (1995), em ensaio BMP com restos de alimentos (mistos), foi igual a $472 \text{ mL}_{\text{CH}_4}\cdot\text{g}_{\text{SV}}^{-1}$. Faixa semelhante de produção de metano em ensaio BMP foi obtida por Hansen et al. (2004), de $495 \text{ mL}_{\text{CH}_4}\cdot\text{g}_{\text{SV}}^{-1}$.

No estudo de Imre et al. (2009) foram utilizados fermentadores de 5 L em modo de operação contínuo na degradação de resíduos orgânicos domésticos, com alimentação diária de 36,22 g (peso seco) com tempo de permanência de 25 dias. Nessas condições, a produção de biogás obtida ficou entre 426,08 a 485,26 L.kg⁻¹, bem acima do obtido neste estudo.

O trabalho de Scano et al. (2014) mostrou os resultados da digestão anaeróbia em uma planta piloto utilizando resíduos de frutas e vegetais como único substrato, coletados no Mercado Atacadista de Frutas e Vegetais da Sardenha (Itália). Ao longo de seis meses, determinou-se que a produção específica média de biogás foi de aproximadamente 0,78 Nm³.kg_{SV}⁻¹, com rendimento específico de metano da ordem de 0,43 Nm³.kg_{SV}⁻¹ (SCANO et al., 2014). Este resultado é superior ao obtido na presente pesquisa, porém o estudo de Scano et al. (2014) aborda uma planta piloto, cuja escala é maior do que os ensaios do presente trabalho, bem como o tempo de monitoramento, o que dificulta a comparação direta dos resultados.

A digestão anaeróbia de resíduos de frutas, legumes, flores, produtos lácteos, de carne e de açúcar, obtidos em supermercados na Turquia, foram analisados como fonte de energia renovável por Alkanok, Demirel e Onay (2014). A maior produção de metano se deu no reator com resíduos mistos com 10% de sólidos totais, tendo sido obtido, 0,44 L_{CH₄}.g_{SV}⁻¹, com concentração de metano igual a 66,4% no biogás gerado. O inóculo foi obtido em uma estação de tratamento anaeróbio de efluentes industriais. A digestão ocorreu durante um mês e os reatores foram montados em vidros de borossilicato com volume de 1 L, fechados com tampas de borracha. A proporção de substrato para inóculo em peso foi de 9:1. Observa-se que este resultado também é significativamente superior aos dados obtidos neste estudo, mas a proporção e tipo de inóculo também diferem, assim como o volume de reator, que era 4 vezes maior do que os empregados neste estudo.

Com a digestão anaeróbia de resíduos de batata, Parawira et al. (2004) obtiveram uma produção máxima de metano igual a 0,32 L.g_{SV degradado}⁻¹, resultado também superior ao deste trabalho.

O estudo de Firmo (2013) apresentou o valor do potencial de geração de metano (L_0) para o lodo igual a 89,58 NmL.g_S⁻¹ no ensaio BMP1 e 14,88 NmL.g_S⁻¹ no ensaio BMP2; para o resíduo alimentar o potencial de geração de metano no ensaio BMP2 foi igual a 204,68 NmL.g_S⁻¹. Essa faixa de valores abrange o resultado deste estudo, de 96,64 mL.g_{resíduo seco}⁻¹ (considerado o volume total de biogás), porém, se utilizado o valor máximo como referencial, o valor obtido neste estudo ficou abaixo da metade do resultado de Firmo (2013).

Em estudo semelhante com resíduos frescos (ou novos) do Aterro da Muribeca (Pernambuco) inoculados com lodo, Alves (2008) obteve um potencial de geração de biogás da ordem de 216,4 NmL, o que equivale a 162,0 NmL.g_{SV}⁻¹, o que fica mais próximo dos resultados desse trabalho, de 122,66 mL.g_{SV adicionado}⁻¹. Já a produção de biogás reportada por Schirmer et al. (2014), igual a 1816 NmL ou 75 NmL.g_{SV}⁻¹ para resíduos frescos, ficou abaixo da observada neste estudo.

O potencial de geração de biogás obtido por Maciel (2009) em seu ensaio BMP com resíduo *in natura* variou de 124,0 a 189,6 NmL, o que equivale a 381,5 a 462,4 NmL.g_{SV}⁻¹. Em termos de matéria seca, o potencial de biogás (BGP) variou de 112,7 a 172,4 NmL.g_{seca}⁻¹ (MACIEL, 2009; MACIEL e JUCÁ, 2011), sendo que o valor inferior fica próximo do encontrado neste estudo, que foi igual a 96,64 mL.biogás.g_{resíduo seco}⁻¹.

Fica evidente que as comparações entre a produção de metano (ou biogás) dos estudos encontrados na literatura são difíceis, o que se deve às diferenças nos experimentos, que vão desde o tipo de resíduo e inóculo utilizados, até as diferentes condições operacionais que são empregadas (PARAWIRA et al., 2004). Ratificando essa afirmação, Maciel (2009) aponta como possíveis fatores responsáveis pelas diferenças entre resultados de ensaios BMP a quantidade e qualidade do lodo, nutrientes adicionados, temperatura, volume do reator, quantidade de resíduos utilizados e tempo de execução dos experimentos. O mesmo autor ainda acrescenta que a literatura não é conclusiva quanto à taxa anual máxima de geração de biogás e a respectiva curva ao longo do tempo, visto que as variáveis são peculiares para cada caso e não podem ser generalizadas.

5.3.3 Caracterização do biogás: determinação das concentrações de CH₄, CO₂ e H₂S

A análise do potencial odorante do biogás foi feita por meio da medição da concentração de sulfeto de hidrogênio (H₂S), o qual se constitui no gás odorante mais representativo devido ao forte odor desagradável, característico de ovo podre (GIORGI e FASAN, 2005). Esse incômodo olfativo pode ser percebido mesmo em concentrações de 0,005 ppm (GOSTELOW, PARSONS e STUETZ, 2001).

A concentração de H₂S, produzido pelos biodigestores contendo substrato (resíduo fresco + inóculo) e apenas inóculo (brancos), pode ser observada na Figura 6.

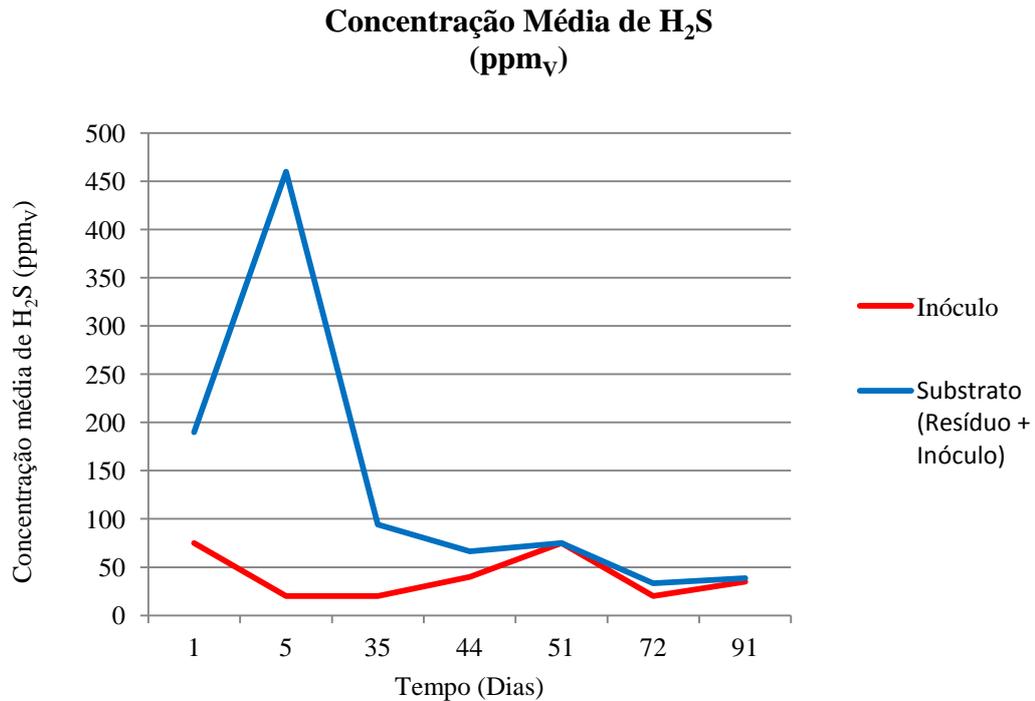


Figura 6. Concentração média de H₂S (ppmv)

No dia 1, a concentração de sulfeto de hidrogênio observada foi em média 75 ppm para o inóculo e 190 ppm para o substrato. A diferença de 115 ppm mostra a grande contribuição do resíduo na emissão de H₂S, fator de atenção quando da gestão de um aterro sanitário, visto que esse parâmetro envolve o incômodo olfativo às populações circunvizinhas à unidade de disposição de RSU. A maior geração de H₂S no substrato pode ainda ser atribuída ao sinergismo que pode ter ocorrido nas amostras, em que, segundo Alves (2008), por meio de reações bioquímicas, o efeito total da ação combinada é superior à soma dos efeitos isolados de cada substância. Em outras palavras, os microrganismos apresentaram maior potencial de biodegradação quando associados (resíduos inoculados) do que individualmente (inóculo), favorecendo a geração de H₂S.

No quinto dia, a emissão média para o inóculo caiu substancialmente, para 20 ppm, sendo que o mesmo não foi observado para o substrato, cujo biogás apresentou uma concentração média de H₂S igual a 460 ppm (ou 0,046%), que foi o pico do período. Após esse pico, a concentração foi caindo gradualmente até o 51º dia, data em que foi verificado mais um leve aumento na concentração em ambos os tratamentos, terminando o período de monitoramento com uma concentração de 35 ppm (0,004%) no biogás do inóculo e 39 ppm (0,004%) no biogás do substrato. Esses resultados mostram que 90 dias foram suficientes para

reduzir significativamente a concentração de sulfeto de hidrogênio, sobretudo nos biodigestores contendo resíduos.

O equilíbrio químico das espécies de sulfeto se dá em função do pH (McCARTNEY e OLESZKIEWICZ (1990), de forma que em pH ácido prevalece o H_2S na forma molecular (quando possui característica odorante), já em meio básico a formação do H_2S é inibida, fazendo prevalecer as formas ionizadas do sulfeto, o que resulta no controle das emissões odorantes provenientes dos compostos sulfurados (GOSTELOW e PARSONS, 2001). Essa dinâmica está em consonância com os resultados deste estudo, considerando que o pH do substrato inicialmente era igual a 6,14, próximo da neutralidade (portanto com maior parcela de sulfetos na forma ionizada). No oitavo dia o pH passou a 4,95, período próximo do pico na produção de H_2S , que foi verificado no quinto dia, o que indica maior proporção de H_2S na forma molecular devido ao pH ácido. Ao final do experimento o pH do substrato voltou a ficar em um patamar mais neutro, igual a 6,59, e, por consequência, com menor concentração de H_2S . A Figura 7 ilustra a dissociação do H_2S em função do pH, conforme a qual pode-se inferir que aproximadamente 50% das espécies sulfuradas se apresentaram na forma de H_2S no início e no final do experimento, fases em que o pH estava próximo da neutralidade.

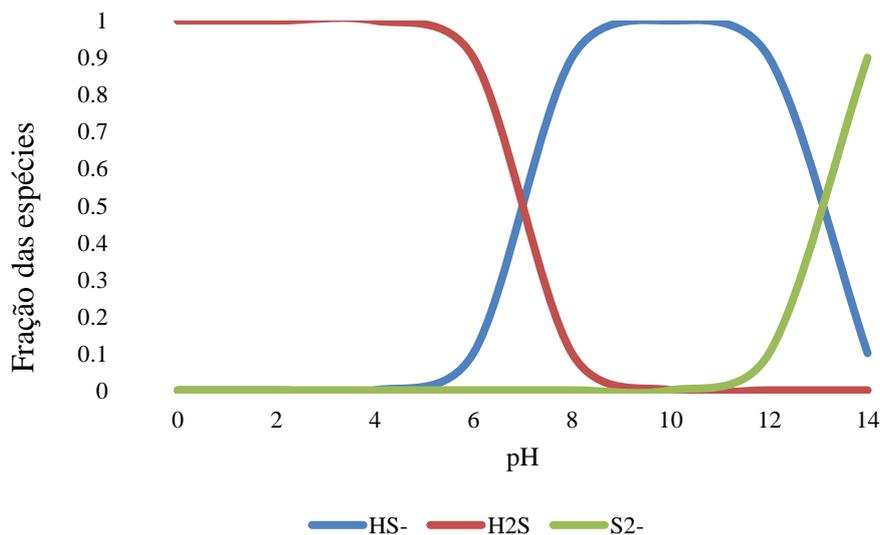


Figura 7. Dissociação do H_2S de acordo com o pH do meio
Fonte: GOSTELOW e PARSONS (2001).

Comparativamente a outros estudos, a emissão de H_2S seguiu a mesma tendência da curva obtida por Schirmer et al. (2014), sendo que a produção deste gás foi decrescente durante o período de digestão, ao mesmo tempo em que a geração de metano apresenta uma curva ascendente. Este fato fica evidente nas curvas de emissão de sulfeto de hidrogênio e

metano, pois, enquanto o primeiro apresenta a queda mais acentuada na concentração no biogás do substrato do 5º ao 35º dia, é após esse período que a concentração de metano no biogás produzido pelo substrato começa a aumentar de forma mais expressiva (conforme será discutido adiante). A diminuição da geração de H₂S, concomitantemente ao aumento na concentração de metano no substrato, se deve provavelmente à aceleração na produção de ácidos orgânicos durante a fase ácida da digestão anaeróbia, que precede a fase metanogênica. À medida que a fase metanogênica avança, os ácidos (a exemplo do H₂, que é precursor do H₂S) são convertidos a CH₄ e CO₂ (TCHOBANOGLOUS, THEISEN e VIGIL, 1993), o que implica na depleção do H₂S.

A curva da concentração obtida ao longo do ensaio vem ao encontro da obtida por Imre et al. (2009), estudo no qual a concentração de H₂S no biogás foi menor do que 1% (abaixo do limite de detecção para análise cromatográfica).

A concentração de H₂S presente no biogás obtido na pesquisa de Scano et al. (2014), igual a 444 ppm na fase de partida do reator, 395 ppm na fase 1, e 262 ppm na fase 2, e 43 ppm na fase 3, ficou bem próxima dos valores obtidos neste estudo, principalmente quanto ao valor de pico e ao valor final.

No estudo de Rasi, Veijanen e Rintala (2007) foi obtida para biogás de aterro sanitário uma concentração de H₂S de 36 a 115 ppm, faixa que fica dentro do intervalo obtido neste estudo, cujo valor máximo atribuído ao resíduo foi de 115 ppm, em média.

O biogás caracterizado por Rey, Font e Aracil (2013) era composto por $7,7 \times 10^{-3}$ a 0,34% de H₂S, o que em outras palavras equivale a 77 a 3400 ppm, sendo que o valor máximo é muito superior à faixa de concentração verificada neste estudo, porém, o valor mínimo se enquadra no intervalo delimitado no estudo.

Cabe salientar que mesmo com a redução da concentração de H₂S ao longo da biodigestão, o patamar de concentração (35 ppm no biogás do inóculo e 39 ppm no biogás do substrato) ainda ficou em um nível que exige atenção na gestão de um aterro sanitário, devido à sua toxicidade e característica odorante. Segundo a *Occupational Safety & Health Administration* – OSHA (2009) ambientes ocupacionais com atmosfera cuja concentração de H₂S excede 30 ppm são considerados como ambientes de alta periculosidade e o limite de exposição recomendado pelo *National Institute for Occupational Safety and Health* – NIOSH (2011) é de até 10 ppm por 10 minutos (valor teto).

O limite de tolerância estabelecido pela *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH) para exposição média, considerando jornada de trabalho de 8 h.dia⁻¹, é de 1 ppm (TLV-TWA), e para exposição de curta duração, não maior do que 15

minutos e de até 4 vezes por dia, é de 5 ppm (TLV-STEL) (OSHA, 20--?). O limite de tolerância adotado no Brasil é de 8 ppm, considerando uma exposição média ao longo da jornada de trabalho semanal (até 48 horas por semana), conforme estabelece a Norma Regulamentadora nº15 do Ministério do Trabalho e Emprego (BRASIL, 1978). Observa-se que, comparando os limites de tolerância para exposição média durante a jornada de trabalho, a legislação brasileira é menos restritiva do que estabelece a ACGIH (1 ppm) e, ainda assim, o limite recomendado (8 ppm) fica abaixo do mínimo encontrado neste trabalho (que foi igual a 35 a 39 ppm, para o inóculo e substrato, respectivamente).

Quanto ao potencial energético do biogás gerado em um aterro sanitário, além da quantidade produzida, o teor de metano do biogás é um dos fatores mais importantes no planejamento do aproveitamento dessa energia e nos estudos de viabilidade técnica e econômica. A concentração de CH₄ medida no biogás produzido pelos biodigestores contendo inóculo e substrato está representada na Figura 8.

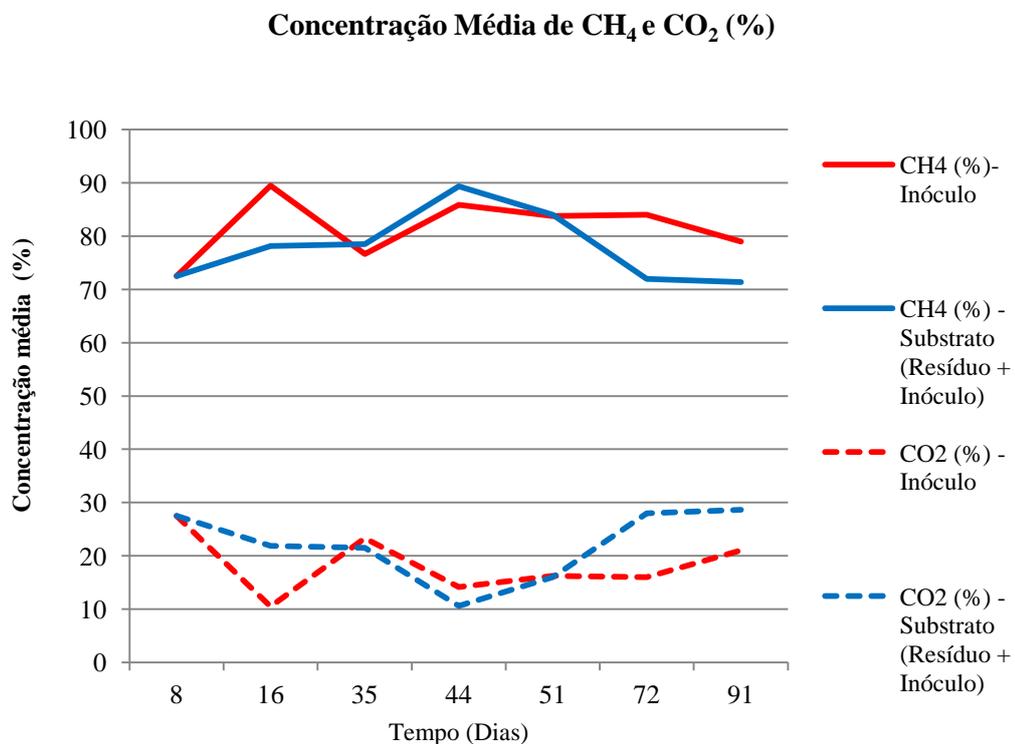


Figura 8. Concentração média de CH₄ e CO₂ (%)

Em estudo semelhante, Firmo (2013) obteve uma concentração máxima de metano da ordem de 38,10% para o lodo e 46,50% para o resíduo alimentar. Rasi, Veijanen e Rintala

(2007) avaliaram a composição do biogás de diferentes fontes de produção, sendo que para biogás de aterro sanitário foi verificada a concentração de metano de 47 a 57%. Imre et al. (2009) obtiveram, por cromatografia, uma concentração de metano no biogás na faixa de 51-57%. A faixa de concentração de metano presente no biogás obtido na pesquisa de Scano et al. (2014) foi de 54,4 a 58,2 %. Rey, Font e Aracil (2013) realizaram a caracterização do biogás gerado em áreas de disposição de resíduos, visando principalmente à identificação da presença de gases-traço. A concentração (% v.v⁻¹) em base seca de metano variou de 32 a 58%. No monitoramento das células experimentais por Maciel e Jucá (2011), foi obtida a concentração média de CH₄ da ordem de 54,3 ± 2,7%. Schirmer et al. (2014) reportam uma concentração média de metano no biogás produzido (resíduo fresco) de 54,2%. Parawira et al. (2004) obtiveram, a partir de resíduos de batata, um rendimento máximo de metano de até 84%.

Com exceção do resultado de Parawira et al. (2004), os valores supracitados estão bem abaixo do encontrado neste estudo, em que o inóculo apresentou um percentual de metano variando entre 72 e 90%, e o substrato um intervalo de 71 a 89% (valores médios). Observa-se ainda que o pico de produção de metano nos biodigestores foi verificado no 44º dia de ensaio para o substrato (aproximadamente na metade do período de monitoramento), e o valor mais baixo foi verificado na última caracterização, aos 91 dias de ensaio. Já a proporção de CO₂ neste estudo variou de 11 a 28%, em média, nos biodigestores contendo inóculo, e de 11 a 29% nos biodigestores contendo substrato. Complementando a tendência apontada para o metano, no substrato, o pico de produção de CO₂ foi verificado no último dia de monitoramento (dia 91), e o percentual mínimo de CO₂ foi obtido no 44º dia, quando a produção de metano obteve seu pico.

A diferença na comparação dos valores reportados na literatura com os verificados neste estudo podem estar relacionadas com o método de análise (volumétrico), visto que este incorre em maior erro experimental do que o método tido como o mais adequado para este tipo de análise, que é a cromatografia gasosa. Outra hipótese para o alto teor de metano em detrimento ao CO₂, é que este poderia estar solubilizado no meio líquido dos biodigestores, já que permanece em equilíbrio variando entre as formas gasosa e aquosa, implicando em uma maior proporção de metano presente no biogás extraído do *headspace* dos biodigestores.

5.4 Modelagem do potencial de geração de biogás

5.4.1 Análise estatística dos dados

A matriz de correlação de Pearson, com 5% de significância, foi determinada para comprovar que a produção diária de biogás entre os 4 biodigestores de cada tratamento está estatisticamente correlacionada, e que, portanto, os 4 biodigestores podem ser considerados réplicas de cada tratamento (Inóculo e Substrato).

Os resultados da matriz de correlação construída para o tratamento “Inóculo”, podem ser vistos na tabela 10.

Tabela 10. Matriz de correlação de Pearson para os biodigestores contendo inóculo

Correlações	I1	I2	I4	I5
I1		0,41 (92) P<0,01	0,90 (92) P<0,01	0,93 (92) P<0,01
I2			0,40 (92) P<0,01	0,43 (92) P<0,01
I4				0,92 (92) P<0,01

O primeiro valor de cada célula consiste no coeficiente de correlação linear de Pearson, a partir do qual se pode verificar que as repetições do tratamento “Inóculo” apresentam correlação significativa ($P < 0,05$) e elevada (coeficientes maiores que 0,8), com exceção do I2, o qual apresentou correlação baixa com as demais réplicas (com I1 = 0,41; I4 = 0,40; I5 = 0,42), porém, ainda significativa (valores de P muito inferiores a 0,05). O segundo valor da tabela (92) equivale ao universo amostral, já que cada tratamento foi monitorado por 91 dias, mais o dia de partida dos biodigestores, totalizando 92 medições para cada réplica. Por fim, o terceiro valor de cada célula corresponde ao valor de P, que quando menor do que 0,05 tem-se a significância comprovada, que foi o caso deste estudo.

Os resultados da matriz de correlação determinada para o tratamento “Substrato”, podem ser vistos na tabela 11.

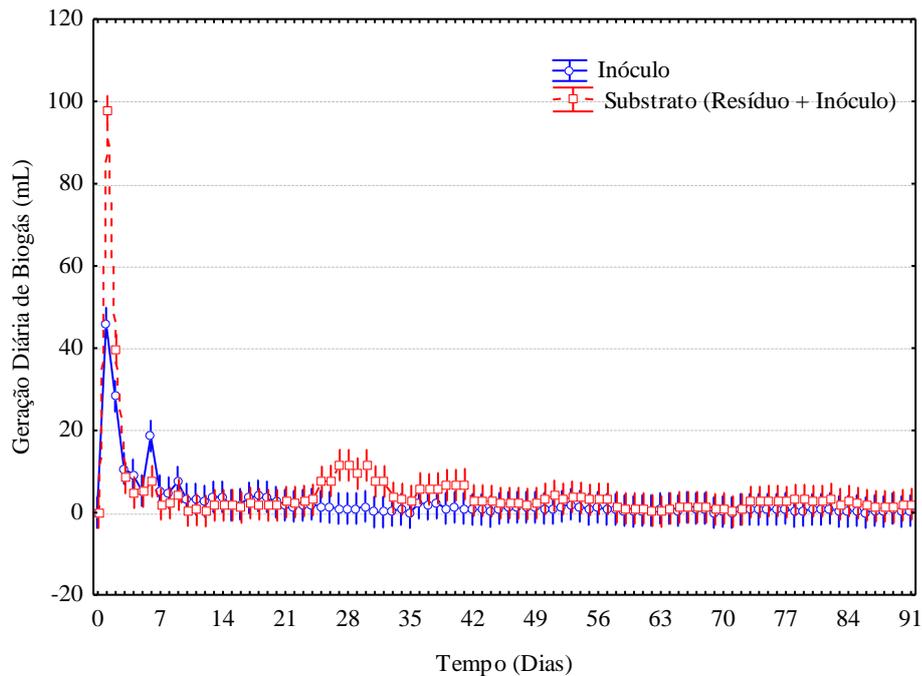
Tabela 11. Matriz de correlação de Pearson para os biodigestores contendo substrato

Correlações	S1	S3	S6	S7
S1		0,98 (92) P<0,01	0,98 (92) P<0,01	0,93 (92) P<0,01
S3			0,99 (92) P<0,01	0,97 (92) P<0,01
S6				0,96 (92) P<0,01

O coeficiente de correlação linear de Pearson demonstra que as repetições do tratamento “Substrato” apresentam correlação significativa ($P<0,05$) e elevada (coeficientes maiores que 0,8). O universo amostral é o mesmo do tratamento inóculo, igual a 92 medições para cada réplica.

Diante do exposto, é possível concluir que as repetições dos dois tratamentos podem ser consideradas réplicas e, portanto, possuem confiabilidade estatisticamente comprovada.

O resultado da ANOVA para a geração diária de biogás pode ser visto na Figura 9.

**Figura 9.** Médias e intervalos de confiança (95%) da geração diária de biogás

O valor de $F_{\text{calculado}}$ (da análise de variância) foi igual a 20,38. Este valor indica que existe diferença estatística ($P < 0,05$) na geração diária de biogás entre o inóculo e o substrato, especificamente para os dias 0 ao 3, e do dia 27 ao 32.

Na Figura 10 podem ser verificados os resultados da ANOVA para a geração acumulada de biogás, ao longo dos 91 dias.

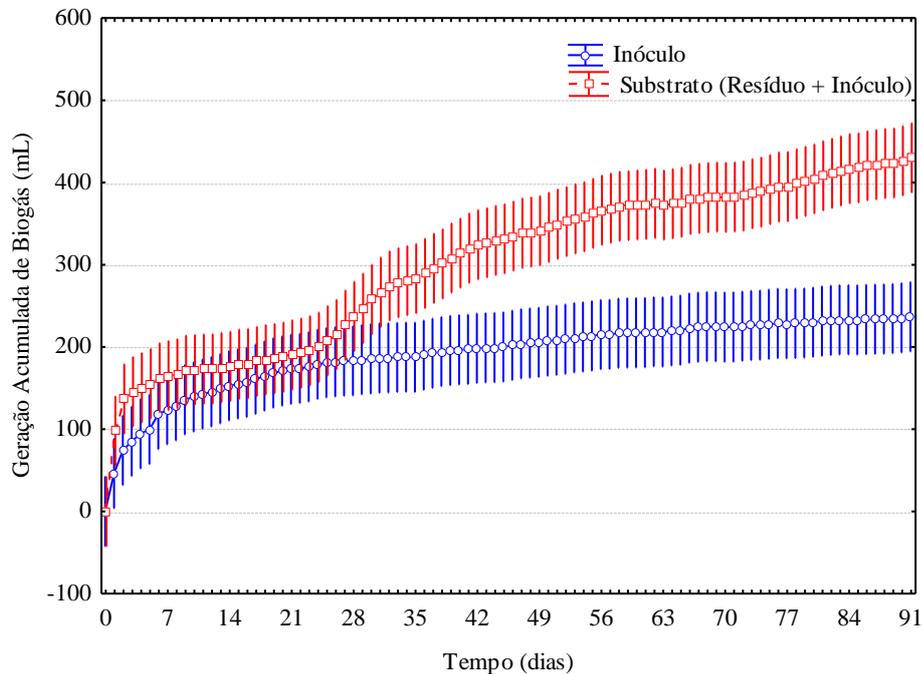


Figura 10. Médias e intervalos de confiança (95%) da geração acumulada de biogás

O valor de $F_{\text{calculado}}$ foi igual a 12,81. Este valor indica que existe diferença estatística ($P < 0,05$) na geração acumulada de biogás entre o inóculo e o substrato. Observa-se que as médias entre os tratamentos são numericamente distintas durante todo o período, porém a diferença estatística ($P < 0,05$) é verificada a partir do 32º dia até o final do experimento, período em que a produção de biogás referente ao substrato se distancia da produção do inóculo.

A última análise estatística aplicada ao ensaio foi a análise de componentes principais (ACP), utilizando dados da caracterização físico-química final de três biodigestores de cada tratamento (triplicata): I1, I2, I4, S3, S6, S7. A ACP foi aplicada com o objetivo de verificar quais as variáveis físico-químicas mais influenciaram a geração de biogás.

Os resultados do *loading* podem ser vistos na tabela 12.

Tabela 12. Correlação das variáveis com as componentes principais (*Loading*)

Variáveis	ACP 1	ACP 2
	$\lambda = 5,03$	$\lambda = 0,83$
pH	0,99	-0,22
STV	-0,99	0,12
DQO	-0,98	0,10
Biogás produzido	-0,95	-0,10
Umidade	0,99	-0,11
Alcalinidade total	-0,50	-0,86

Conforme é possível verificar na tabela 12, a ACP 1 possui autovalor (λ) igual a 5,03 e na ACP 2 o autovalor é igual a 0,83. Os sinais positivos denotam uma correlação direta com a componente e os sinais negativos significam uma correlação inversa. A ACP 1 possui a maior porcentagem de explicação dos resultados (84%) e, portanto, maior peso. O pH possui uma correlação alta com as duas componentes (maior coeficiente, portanto, é uma variável que exerce grande influência na produção de biogás); já a alcalinidade total é a que apresenta menor correlação com a ACP 1, logo, mesmo sendo verificado um coeficiente alto na ACP 2, não é a variável que mais interfere na produção de biogás. As variáveis com maior peso na ACP 1 são (em ordem de importância) o pH, STV e umidade; na ACP 2, as variáveis com maior peso são a alcalinidade total, pH e STV. Analisando pelos coeficientes, pode-se dizer que as variáveis que mais influenciaram na geração de biogás foram o pH (em primeiro lugar), seguido pelos STV, umidade e DQO.

Cada ACP representa um polinômio de primeira ordem, os quais podem ser expressos pelas equações 16 e 17:

$$y_{ACP\ 1} = (0,44 \times \text{umidade}) + (-0,44 \times \text{STV}) + (-0,44 \times \text{DQO}) + (0,44 \times \text{pH}) + (-0,22 \times \text{Alcalinidade Total}) + (-0,42 \times \text{biogás}) \quad (16)$$

$$y_{ACP\ 2} = (-0,12 \times \text{umidade}) + (0,13 \times \text{STV}) + (0,10 \times \text{DQO}) + (-0,24 \times \text{pH}) + (-0,94 \times \text{Alcalinidade Total}) + (-0,10 \times \text{biogás}) \quad (17)$$

A Figura 11 demonstra graficamente a correlação entre as variáveis e as componentes principais do estudo.

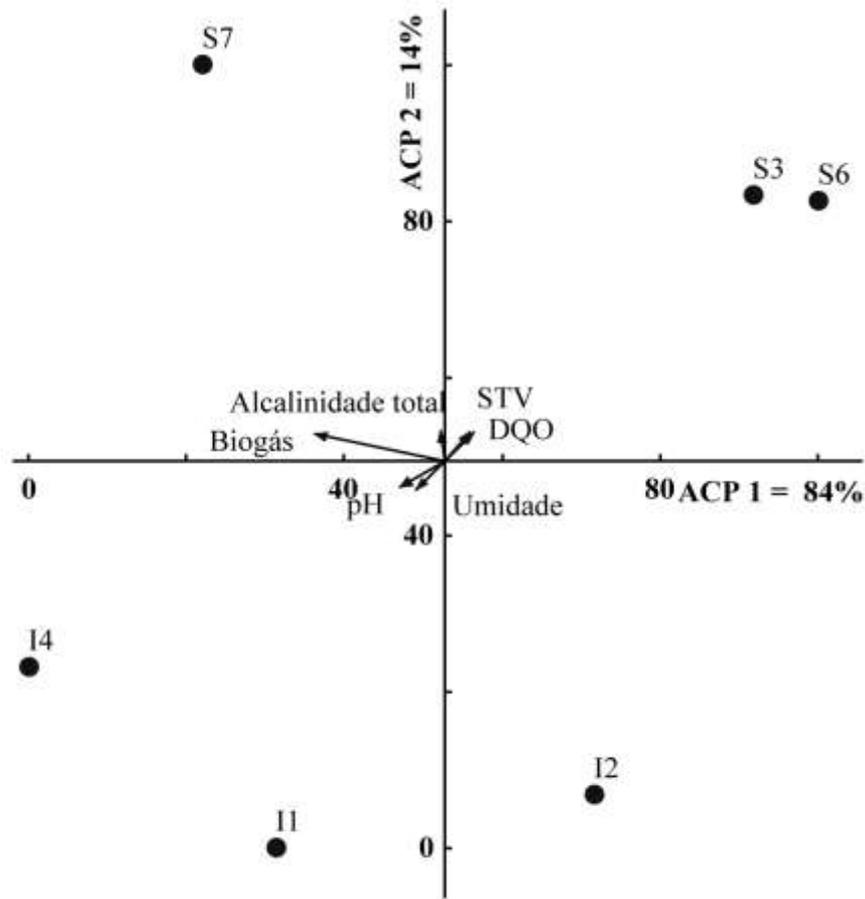


Figura 11. Correlação das variáveis com as componentes principais: ACP

Para a análise foram selecionadas as variáveis que, em uma análise preliminar, demonstraram maior correlação com a geração de biogás: pH, alcalinidade total, umidade, DQO e STV. As retas representam os grupos (componentes) principais das variáveis intervenientes, por meio de polinômios de primeira ordem. Cada reta equivale a uma componente principal que explica um percentual de variação dos dados, e as variáveis selecionadas se relacionam com essas componentes principais. Foram escolhidas as duas componentes principais significativas, ou seja, que somadas alcançam mais de 95% da variação dos dados.

Após 91 dias de monitoramento, a geração de biogás estava mais relacionada com o pH, seguido dos STV, umidade e DQO. Isso é verificado pelo ângulo formado entre a produção de biogás e as demais variáveis. No caso do pH e da umidade, a correlação com a produção de biogás fica clara devido ao ângulo agudo. Já no caso da DQO e sólidos voláteis, a correlação com a produção de biogás é verificada pelo ângulo obtuso, ou seja, nenhum forma ângulo de 90° , o que significaria ausência de correlação. Assim, na ACP 1, o pH, STV e a umidade explicam em conjunto 84% da variação dos resultados; na ACP 2, alcalinidade

total, pH e STV explicam juntos 14% dessa variação. Somando os dois eixos, a ACP 1 e a ACP 2 explicam 98% dos dados gerados (produção de biogás).

5.4.2 Aplicação do modelo Scholl-Canyon (LandGEM)

5.4.2.1 Abordagem prática

5.4.2.1.1 Cálculo das variáveis k e L_0 obtidas experimentalmente

O valor de L_0 foi obtido por meio dos ensaios BMP com o resíduo fresco, cuja produção máxima de biogás foi igual a 193,27 mL. Em termos de resíduo adicionado, a geração de biogás foi de 96,64 mL.g_{resíduo seco}⁻¹ (ou 96,64 m³.t_{resíduo seco}⁻¹), o que corresponde ao potencial de geração de biogás. Para o cálculo do potencial de geração de metano foi aplicado um percentual de 50%, que é o valor *default* sugerido pelo LandGEM, resultando em um L_0 obtido experimentalmente igual a 48,32 m³.t_{resíduo seco}⁻¹. Salienta-se que esse percentual aplicado foi escolhido em detrimento ao obtido pelo método volumétrico para uma estimativa mais conservadora e mais próxima do que é reportado na literatura, além de tornar a comparação posterior com a abordagem teórica mais adequada.

A variável k foi obtida a partir dos ensaios BMP com a amostra de resíduo orgânico de 2 anos de idade. Diante do resultado de não geração de biogás no primeiro dia de incubação e pelo aspecto da amostra no momento da coleta, que já estava em estágio avançado de degradação, inferiu-se que a parcela facilmente biodegradável já fora praticamente consumida dentro da célula. Assim, determinou-se um valor de t (tempo) para degradação dos resíduos orgânicos igual a 2,5 anos, e k igual a 0,4 ano⁻¹.

No trabalho de Aguilar-Virgen et al. (2014) foi feita a estimativa da produção de biogás a partir de RSU na cidade de Ensenada, localizada no noroeste do México. Para isso, as variáveis k e L_0 foram modificadas para as condições locais da pesquisa, sendo o valor de k obtido igual a 0,0482 ano⁻¹ e L_0 igual a 94,457 m³.t⁻¹ (valor de k bem inferior ao calculado no presente estudo, e o valor de L_0 quase o dobro).

Utilizando dados do Aterro Metropolitano, em Salvador, Estado da Bahia, Machado et al. (2009) obtiveram um valor de L_0 igual a 70 m³ de metano por tonelada de RSU (em campo e em laboratório), e afirmam que este valor está abaixo do comumente apresentado na literatura para países tropicais em desenvolvimento, o que pode ser atribuído ao teor elevado de umidade (valor que ainda é superior ao encontrado no presente estudo). O valor de k

utilizado foi de $0,2 \text{ ano}^{-1}$, que é consistente com a alta temperatura e alto teor de água, o que tende a acelerar o processo de biodegradação (MACHADO et al., 2009). Quanto ao valor de k , o encontrado neste estudo foi maior do que o obtido por Machado et al. (2009), sugerindo que a degradação se deu de forma mais rápida, porém, como é um valor aproximado, as variações são esperadas e inerentes à diversidade das condições operacionais de cada aterro sanitário.

Realizando simulações com o programa LandGEM, Fernandes (2009) utilizou valores de k e L_0 sugeridos pelo programa, comparando com os seguintes dados obtidos em campo: L_0 para o Aterro de Belo Horizonte igual a $53,52 \text{ kg}_{\text{CH}_4} \cdot \text{t}_{\text{RSU}}^{-1}$; valores de k , reportados por Ensinas (2003), para o Aterro de Bandeirantes, igual a $0,0395 \text{ ano}^{-1}$; e para o Aterro Delta, $0,0283 \text{ ano}^{-1}$. Esses valores de k foram bem menores que o adotado neste estudo ($0,4 \text{ ano}^{-1}$), o que equivale a uma degradação mais lenta nos aterros de São Paulo. Já o valor de L_0 utilizado por Fernandes (2009), referente aos dados de campo ($53,52 \text{ kg}_{\text{CH}_4} \cdot \text{t}_{\text{RSU}}^{-1}$), foi um pouco maior do que o do presente estudo, que foi aproximadamente $34,60 \text{ kg}_{\text{CH}_4} \cdot \text{t}_{\text{resíduo}}^{-1}$ valor advindo da conversão do resultado em volume ($48,32 \text{ m}^3 \cdot \text{t}_{\text{resíduo seco}}^{-1}$) para massa de metano.

5.4.2.1.2 Operacionalização do modelo LandGEM (variáveis experimentais)

O resultado obtido com a operacionalização do modelo LandGEM, utilizando a abordagem prática, ou seja, fazendo uso das variáveis calculadas experimentalmente, pode ser visto na Figura 12.

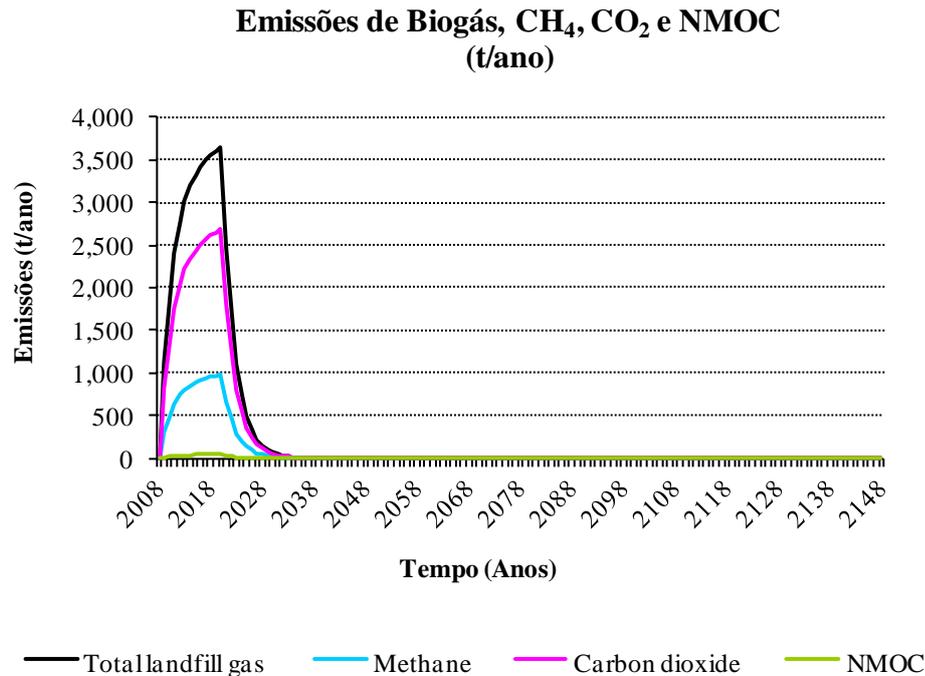


Figura 12. Resultados obtidos com o LandGEM: abordagem prática

Observa-se que o maior ritmo de produção de biogás se dá nos primeiros 20 anos, até 2028, ano em que a geração seria de aproximadamente $150 \text{ t}_{\text{biogás}} \cdot \text{ano}^{-1}$. Esta rápida geração se deve ao fato de que as variáveis k e L_0 foram calculadas com base nas características dos resíduos orgânicos, os quais possuem um tempo menor de degradação do que os materiais recicláveis. A produção em 2038 já cairia para cerca de $3 \text{ t}_{\text{biogás}} \cdot \text{ano}^{-1}$, e em 2040 para aproximadamente $1 \text{ t} \cdot \text{ano}^{-1}$. Em 2052 já pode ser considerada finalizada a geração de biogás, sendo que volumetricamente a mesma já estaria bastante reduzida.

O pico da geração de biogás ocorreria, segundo esta estimativa, no ano 2020, a uma taxa de $3.654 \text{ t} \cdot \text{ano}^{-1}$ de biogás e $976 \text{ t} \cdot \text{ano}^{-1}$ de metano. Neste ano de pico, a parcela referente ao CO_2 seria igual a $2.678 \text{ t} \cdot \text{ano}^{-1}$ e de NMOC igual a $42 \text{ t} \cdot \text{ano}^{-1}$ (dentre esses gases está o H_2S). Nota-se que a parcela dos gases traço (expressa em quantidades de NMOC) é bem pequena, quando comparada ao total de biogás produzido, o que está de acordo com a literatura, em que se destacam o metano e dióxido de carbono na composição majoritária do biogás.

O total de biogás acumulado de 2008 a 2148, de acordo com a estimativa utilizando a abordagem prática, seria de aproximadamente 42.877 t de biogás e 11.453 t de metano.

5.4.2.2 Abordagem teórica

5.4.2.2.1 Seleção das variáveis *default*

Foram selecionados como *inputs* para a operacionalização da abordagem teórica do LandGEM os valores reportados pela USEPA (2005) para k e L_0 , cujos intervalos são os seguintes:

- Valor de k : 0,02 a 0,7 ano⁻¹;
- Valor de L_0 : 96 a 170 m³.t_{RSU}⁻¹.

O valor padrão para k é igual a 0,05 ano⁻¹; e para L_0 igual a 170 m³.t_{RSU}⁻¹ (USEPA, 2005), valores que foram adotados para operacionalização do modelo.

5.4.2.2.2 Operacionalização do modelo LandGEM (variáveis *default*)

O resultado da operacionalização do modelo LandGEM, utilizando a abordagem teórica, ou seja, utilizando variáveis *default*, pode ser observado na Figura 13.

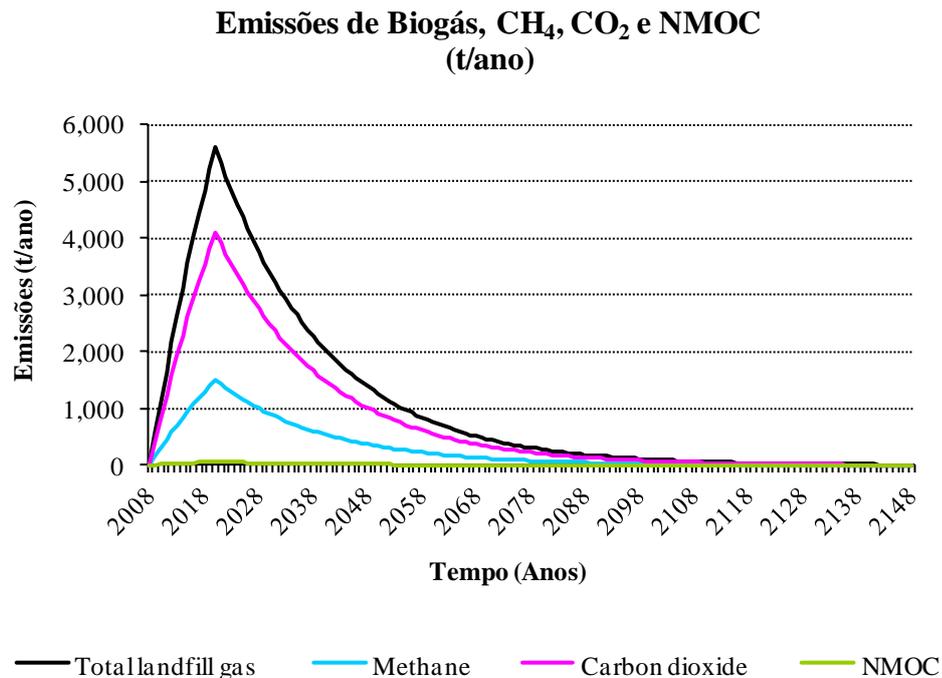


Figura 13. Resultados obtidos com o LandGEM: abordagem teórica

É possível identificar as maiores taxas de produção de biogás nos primeiros 70 anos, até 2078, ano em que a geração seria de aproximadamente 300 t.ano⁻¹. A estimativa é feita até o ano de 2148, porém ainda não pode ser considerada finalizada a geração de biogás, pois neste período a geração do mesmo seria ainda de cerca de 9 t.ano⁻¹.

O pico da geração de biogás ocorreria, da mesma forma que na abordagem prática, no ano de 2020, a uma taxa de 5.602 t.ano⁻¹ de biogás e 1496 t.ano⁻¹ de metano. Neste ano de pico, a parcela referente ao CO₂ seria igual a 4.106 t.ano⁻¹ e de NMOC igual a 64 t.ano⁻¹. A parcela dos gases traço (NMOC) também é pequena em relação ao total de biogás produzido. Essas proporções convergem com a literatura, já que os gases predominantes na composição do biogás são o metano e o dióxido de carbono (IMRE et al., 2009, MAGHANAKI et al., 2013).

O total de biogás acumulado de 2008 a 2148, de acordo com a estimativa utilizando a abordagem prática, seria de aproximadamente 148.062 t de biogás e 39.549 t de metano.

5.4.2.3 Análise comparativa das curvas de geração: abordagem prática x abordagem teórica

A tabela 13 apresenta um resumo dos resultados obtidos com as duas abordagens de previsão de geração de biogás por meio do LandGEM.

Tabela 13. Comparação entre as abordagens prática e teórica: resumo

Abordagem	L_0 (m ³ .t ⁻¹)	k (ano ⁻¹)	Pico da geração de biogás				Final da geração de biogás		Total acumulado no período (2008 a 2148)		
			Ano	Total de biogás (t.ano ⁻¹)	CH ₄ (t.ano ⁻¹)	CO ₂ (t.ano ⁻¹)	NMOC (t.ano ⁻¹)	Ano	Total de biogás (t.ano ⁻¹)	Total de biogás (t)	CH ₄ (t)
Prática	48,32	0,4	2020	3654	976	2678	42	2052	0,01	42.877	11.453
Teórica	170	0,05	2020	5.602	1.496	4.106	64	2148	9,31	148.062	39.549

Nas duas abordagens, o pico na taxa de produção de biogás ocorre no mesmo ano, em 2020, ou seja, o que determina o maior volume de produção, neste caso, é principalmente a quantidade de lixo aterrada, já que o ano de 2020 é o ano após o encerramento do aterro, quando o maior volume de lixo está confinado para degradação. Assim, verifica-se que a

maior taxa de geração de biogás (em $t.\text{ano}^{-1}$) ocorrerá, muito provavelmente, quando o máximo de resíduos estiver disposto no aterro, ao final da sua vida útil.

Já os períodos de distribuição das maiores taxas de geração de biogás diferiram bastante entre uma abordagem e outra, já que na abordagem prática o maior ritmo de produção ocorre em aproximadamente 20 anos, e na abordagem teórica esse período se estende por cerca de 70 anos. Isso ocorre porque as variáveis que determinam a cinética da degradação foram calculadas, na abordagem prática, segundo os resultados do ensaio BMP, ou seja, utilizando como referência apenas resíduos orgânicos, os quais possuem um tempo menor de degradação do que a massa contendo orgânicos e recicláveis, que é o caso da abordagem teórica, em que as variáveis se referem aos resíduos de fácil/rápida e difícil/lenta degradação. Fica clara a diferença do tempo previsto de degradação pelos valores adotados como k , pois enquanto na abordagem prática o k foi igual a $0,4 \text{ ano}^{-1}$, na abordagem teórica o k foi igual a $0,05 \text{ ano}^{-1}$, ou seja, o k calculado era 8 vezes maior que o *default*. Isso resulta em duas curvas distintas, uma em que a degradação se dá de forma mais rápida e outra mais lenta, o que indica que a viabilidade econômica da atividade de recuperação energética do biogás pode compreender um período bem mais curto do que a teoria pressupõe.

Firno (2013) aponta que nas estimativas de geração de biogás no Brasil é possível utilizar dados *default*, construindo, assim, um cenário conservador. Por outro lado, a mesma autora destaca que é possível duplicar ou aumentar ainda mais a constante cinética da degradação para que se tenha um cenário mais otimista. Esse procedimento reflete o adotado neste estudo, em que o valor prático da variável k foi aumentado em relação ao valor *default*.

No ano de pico da taxa de geração na abordagem prática o volume gerado seria menor do que previsto teoricamente e, em termos de valores acumulados ao longo de todo o tempo, a abordagem prática apresenta um volume de aproximadamente 29% do volume total teórico. Essa diferença na geração acumulada já era esperada, pois o parâmetro L_0 da abordagem prática (igual a $48,32 \text{ m}^3.t_{\text{resíduo}}^{-1}$) foi bem menor do que o valor *default* adotado na abordagem teórica (de $170 \text{ m}^3.t_{\text{RSU}}^{-1}$), valores estes que relacionam uma quantidade a ser gerada de biogás com o volume de resíduo aterrado. Como a quantidade de resíduo era a mesma em ambas as abordagens, a diferença pode ser atribuída ao valor de L_0 , então na abordagem prática seria gerado menos biogás por tonelada de resíduo.

Assim, a comparação dos resultados mostra que teoricamente a geração acumulada de biogás poderia ser quase 3 vezes maior do que na prática, levando-se em conta a natureza essencialmente orgânica dos resíduos trabalhados bem como as condições padronizadas de degradação do resíduo, controle e monitoramento do processo nos ensaios BMP, que foi o

meio de determinação das variáveis experimentais. Logo, mesmo que um resultado real no aterro possa mostrar uma curva melhor distribuída no tempo, mais parecida com a teórica, a produção prática pode ainda provavelmente ser menor do que a teórica. Cabe salientar que os valores padrão (utilizados na abordagem teórica) podem conduzir a erros também, pois não são exatos e específicos para os diferentes locais de aplicação. Cada país ou região apresenta fatores diversos que interferem na dinâmica da biodegradação e na emissão de gases, tais como a temperatura, biota local, umidade, formas de operação do aterro, características da camada de cobertura, composição do lixo, dentre outros.

Como cada aterro se constitui em um ecossistema único, comparações diretas entre estudos abordando estimativas de geração de biogás a partir de resíduos sólidos podem ser difíceis, o que reforça a importância do estudo individualizado do comportamento de cada aterro. Resultado diverso deste estudo foi obtido por Aguilar-Virgen et al. (2014), que utilizaram o modelo *2.0 Mexico Landfill Gas Model*, proposto por *Stearns, Conrad and Schmidt Consulting Engineers, Inc. (SCS Engineers)*, utilizando valores de k e L_0 calculados para as condições locais do estudo. Os resultados mostraram um aumento de 26% na estimativa de geração em relação às previsões utilizando dados padrão (*default*) (AGUILAR-VIRGEN et al., 2014). Isso reforça a possibilidade de que os dados padrão podem conduzir a erros de estimativas, pois são aproximações, e, dependendo do uso que se pretende fazer dos resultados, essa variação pode dificultar a aplicação dos programas de uso energético do biogás de aterros sanitários.

Utilizando modelos matemáticos para simular a geração de biogás em aterro experimental, Firmo (2013) observou que a aplicação do modelo com valores *default* resultou em uma produção subestimada de biogás. Após aperfeiçoar os parâmetros de entrada no modelo da USEPA, a geração de biogás pelo aterro experimental foi de 2 a 3 vezes mais rápida do que o recomendado pelo modelo, mesma tendência observada no presente estudo. Ou seja, a base de dados norte-americana e europeia pode não ser adequada para representar a geração dos aterros brasileiros, de forma que os ensaios experimentais podem auxiliar na adequação dos valores de *inputs* adotados (FIRMO, 2013).

Segundo Maciel (2009), a utilização de modelos existentes na literatura internacional deve ser feita com cautela e, se possível, estudos piloto devem ser empregados para subsidiar a obtenção dos parâmetros de entrada do modelo, devido às diferentes condições operacionais e climáticas que podem ser encontradas. Trabalhando em escala piloto e ajustando os modelos, Maciel (2009) determinou que a velocidade de degradação dos resíduos da célula

experimental foi de 4 a 5 vezes maior do que o previsto quando utilizados valores *default* de primeira ordem, o que está de acordo com o obtido neste trabalho.

Outro ponto que demanda atenção é que o volume de biogás a ser gerado no aterro é maior do que o volume que efetivamente pode ser recuperado para fins energéticos, pois, conforme aponta Firmo (2013), deve ser considerado o fluxo de biogás na massa de resíduos, o sistema de drenagem disponível, pontos de emissão fugitiva pela camada de cobertura, acúmulo no interior do aterro e a oxidações do biogás pelas bactérias. Além disso, a mesma autora salienta o desafio de se realizar estudos acerca da cinética de crescimento microbiano nos aterros, o que é extremamente complexo, devido à variedade de substratos presentes, bem como agentes tóxicos à população microbiana e a grande variação da composição espacial e temporal da massa de lixo, fato que é acentuado pela falta de uma separação mais efetiva na coleta e recepção dos RSU e de um controle dos materiais que estão sendo confinados no aterro. Logo, o desafio atual na modelagem da geração de biogás é conseguir representar essa heterogeneidade e diferentes condições locais, e adequar cada realidade a modelos comercialmente disponíveis ou que apresentem com menor erro o comportamento hidráulico, térmico, mecânico e bioquímico do sistema. E é neste aspecto que os estudos experimentais e de aterros podem servir como subsídio aos valores dos parâmetros de entrada nos modelos, de forma que se tenha uma base de dados brasileira, mais adequada a essa realidade específica, e que permita uma análise crítica dos valores *default* reportados pela literatura (FIRMO, 2013).

Pesquisas envolvendo os modelos teóricos de geração de biogás são importantes diante da necessidade de melhoria contínua dos modelos disponíveis, principalmente no que concerne aos parâmetros de previsão e validação. Ainda, se houvesse uma simplificação na estimativa de parâmetros, estes seriam mais facilmente obtidos para utilização em estudos preliminares e em países onde o acesso a esse conhecimento específico é mais difícil (MACHADO et al., 2009).

O estudo da quantidade de biogás a ser produzida ao longo da vida útil de um aterro e após seu encerramento traz informações importantes à adequada e eficiente gestão de um aterro sanitário. Conhecer a provável curva de geração de biogás pelos resíduos sólidos confinados é um fator primordial ao estudo da viabilidade técnica e econômica da venda da energia do biogás, pois norteia o cálculo da provável receita a ser obtida com a recuperação energética das emissões gasosas, bem como o custo do sistema necessário para a coleta e aproveitamento, que depende diretamente das quantidades e características do biogás gerado, o que determinará os parâmetros fundamentais ao projeto da planta de recuperação, tais como o número de drenos de gases necessários, dimensões, nível de tratamento exigido, dentre

outros. Além desses benefícios, as estimativas de produção e recuperação do gás do lixo possibilitam a construção de um panorama acerca da redução de emissões e projetos do mecanismo de desenvolvimento limpo, medidas que podem transformar um aterro sanitário em um negócio rentável e ambientalmente adequado.

6 CONCLUSÕES

Os ensaios BMP se mostraram como alternativa viável ao estudo da biodegradação de resíduos sólidos. Isso se deve ao baixo custo e simplicidade operacional, quando são comparados aos estudos de campo, que são mais dispendiosos e de maior complexidade. Com o estudo experimental foi possível, ainda, obter alguns dos parâmetros de entrada necessários à modelagem do potencial de geração de biogás, utilizando o modelo de primeira ordem LandGEM.

Retomando os objetivos iniciais deste trabalho, cabe ressaltar algumas das constatações obtidas durante o estudo:

- 1) A produção média de biogás pelo resíduo foi igual a 193,27 mL. Em termos de SV, a produção de biogás foi de 122,66 mL.g_{SV adicionado}⁻¹ e de 235,90 mL.g_{SV degradado}⁻¹. O potencial de geração de biogás foi igual a 96,64 mL.g_{resíduo seco}⁻¹ (ou 96,64 m³.t_{resíduo seco}⁻¹).
- 2) A taxa de produção máxima diária de biogás foi atingida nos primeiros dias de monitoramento dos biodigestores. A taxa máxima média para o substrato foi igual a 97,56 mL_{biogás}.dia⁻¹ e para o inóculo (branco) foi igual a 48,11 mL_{biogás}.dia⁻¹, resultando em uma taxa máxima atribuída ao resíduo de 49,45 mL_{biogás}.dia⁻¹.
- 3) A concentração de H₂S no biogás do substrato foi na faixa de 39 ppm (final) a 460 ppm (pico) e no biogás do inóculo foi de 35 ppm (final) a 75 ppm. Foi possível observar que 90 dias foram suficientes para reduzir significativamente a concentração de sulfeto de hidrogênio, sobretudo nos biodigestores contendo resíduos. No entanto, mesmo o patamar final mínimo de concentração exige atenção na gestão do aterro sanitário, pois os valores medidos ficaram bem acima do valor teto de 10 ppm recomendado pela NIOSH e também acima do limite de tolerância para exposição média durante a jornada de trabalho de 1 ppm (TLV-TWA) estabelecido pela ACGIH, e do limite de 8 ppm adotado no Brasil e determinado pela NR-15.
- 4) O biogás do inóculo apresentou um percentual de metano variando entre 72 e 90%, e o biogás do substrato obteve um intervalo de 71 a 89%, em média.
- 5) A ACP demonstrou que, após 91 dias de ensaio, a geração de biogás estava mais relacionada com o pH, seguido dos STV, umidade e DQO. A soma da ACP 1 e 2 explica 98% dos dados de produção de biogás.

- 6) O total de biogás acumulado de 2008 a 2148, de acordo com a estimativa utilizando a abordagem prática, seria de aproximadamente 42.877 t de biogás e 11.453 t de metano, e de acordo com a abordagem teórica, seria cerca de 148.062 t de biogás e 39.549 t de metano.

Os resultados obtidos foram diversos dos reportados na literatura, o que pode ser atribuído principalmente ao fato de que o ensaio BMP não é padronizado. Ainda são necessários estudos mais aprofundados envolvendo a geração de biogás em aterros sanitários no Brasil, pois o aprimoramento desse tipo de informação é essencial para fundamentar os projetos de recuperação energética do biogás, medida que contribui para a sustentabilidade dos aterros sanitários.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante das observações feitas durante o estudo experimental, destacam-se algumas sugestões para trabalhos futuros, visando aprimorar os resultados e o conhecimento acerca da geração de biogás a partir de resíduos sólidos urbanos:

- Realizar ensaios BMP com maior número de tratamentos, incluindo variações na composição do substrato, diferentes inóculos e conteúdos de umidade, e resíduos com diferentes composições gravimétricas, buscando identificar quais condições favorecem ou inibem a ação microbiana e a consequente geração de biogás;
- Testar em escala laboratorial possíveis sistemas de tratamento do biogás gerado;
- Caracterizar o biogás gerado ao longo do processo de degradação mediante análise cromatográfica;
- Aperfeiçoar as técnicas de obtenção dos *inputs* para os modelos teóricos de previsão de geração de biogás e facilitar a criação e o acesso a uma base de dados ampla e nacional, que reflitam as condições operacionais e as características do lixo produzidos nas diferentes regiões do Brasil;
- Realizar estudos econômico-financeiros a partir das estimativas de modelos ou ensaios BMP para diferentes aterros sanitários, visando estabelecer parâmetros mínimos para a viabilidade econômica e ambiental da recuperação do biogás de resíduos sólidos urbanos.

REFERÊNCIAS

- ABE Department - Department of Agricultural and Biological Engineering - University of Florida. **Responses of biological systems to environmental stimuli – Biochemical Methane Potential determination.** 2007. Disponível em: <www.abe.ufl.edu/~chyn/download/ABE2012C/bmplab_leary.doc>. Acesso em: 20 de Janeiro de 2007.
- AGUILAR-VIRGEN, Q.; TABOADA-GONZÁLEZ, P.; OJEDA-BENÍTEZ, S.; CRUZ-SOTELO, S. Power generation with biogas from municipal solid waste: prediction of gas generation with *in situ* parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p.412–419, 2014.
- ALCÂNTARA, P. B. **Avaliação da influência da composição de resíduos sólidos urbanos no comportamento de aterros simulados.** 2007. 364f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.
- ALKANOK, G.; DEMIREL, B.; ONAY, T. T. Determination of biogas generation potential as a renewable energy source from supermarket wastes. **Waste Management**, v. 34, n. 01, p.134–140, 2014.
- ÁLVAREZ, J. A.; OTERO, L.; LEMA, J. M. A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes. **Bioresource Technology**, v.101, n.04, p.1153-1158, 2010.
- ALVES, I. R. F. S. **Análise experimental do potencial de geração de biogás em resíduos sólidos urbanos.** 2008. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, CTG - Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.
- ALZATE, M. E.; MUÑOZ, R.; ROGALLA, F.; FDZ-POLANCO, F.; PÉREZ-ELVIRA, S. I. Biochemical methane potential of microalgae: influence of substrate to inoculum ratio, biomass concentration and pretreatment. **Bioresource Technology**, v.123, p.488-494, 2012.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20.ed., Washington, 1998.
- ANGELIDAKI, I.; ALVES, M.; BOLZONELLA, D.; BORZACCONI, L.; CAMPOS, J. L.; GUWY, A. J.; KALYUZHNYI, S.; JENICEK, P.; VAN LIER, J. B. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water Science & Technology**, v. 59, n. 05, p. 927–934, 2009.
- ANSELMO FILHO, P.; BADR, O. Biomass resources for energy in North-Eastern Brazil. **Applied Energy**, v.77, n. 01, p.51–67, 2004.
- ASSMUTH, T.; KALEVI, K. Concentrations and toxicological significance of trace organic compounds in municipal solid waste landfill gas. **Chemosphere**, Oxford, v. 24, n. 9, p.1207-1216, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS – ABRELPE; MGM INNOVA. **Atlas brasileiro de emissões de GEE e potencial energético na destinação de resíduos sólidos**. São Paulo: ABRELPE, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8419**: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro: ABNT, 1992. 7p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004a. 71p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10007**: Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004b. 21p.

AUGENSTEIN, D.; PACEY, J. Modelling landfill methane generation. **Proceedings of the Third International Landfill Symposium**, Sardenha, Italia, v.1, p.115-148, 1991.

BANCO MUNDIAL. **Manual para a Preparação de Gás de Aterro Sanitário para Projetos de Energia na América Latina e Caribe**. 2004.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL – BNDES; CENTRO DE GESTÃO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS - CGEE. (coord). **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. 1.ed. Rio de Janeiro: BNDES, 2008. 316p.

BARLAZ, M. A.; HAM, R. K.; SCHAEFER, D. M. Mass-balance analysis of anaerobically decomposed refuse. **Journal of Environmental Engineering**, ASCE, v.115, n.06, p.1088-1102, 1989.

BARROS, R. M.; TIAGO FILHO, G. L.; SILVA, T. R. The electric energy potential of landfill biogas in Brazil. **Energy Policy**, v.65, p.150–164, 2014.

BEAVEN, R. A challenge to modellers to predict the performance of a landfill cell. In: **Proceedings Sardinia 2009**. Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium, Sardinia, Italy, 05-09 October 2009.

BENNETT, G. F. Air Quality Aspects of Hazardous Waste Landfills. **Journal of Hazardous Waste and Hazardous Materials**, v.4, n.02, p.119,1987.

BIDONE, F. R. A; POVINELLI, J. **Conceitos básicos de resíduos sólidos**. 1.ed. São Carlos: EESC/USP, 1999. 109p.

BORGES, M. E.; GUEDES, R. M. **Aterro sanitário: planejamento e operação**. Viçosa: CPT, 2008. 274p.

BOSCOV, M. E G. **Geotecnia ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008. 248p.

BRASIL. **Lei Federal nº 12.305, de 02 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília, 2010a. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-

2010/2010/lei/112305.htm>. Acesso em: 13 jan. 2014.

BRASIL. MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA – COORDENAÇÃO-GERAL DE MUDANÇAS GLOBAIS DE CLIMA. **Segunda comunicação nacional do Brasil à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima**. v.1. Brasília: Ministério da Ciência e Tecnologia, 2010b.

BRASIL. MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO - MTE. **NR-15 – Atividades e operações insalubres**. 1978. Disponível em: <http://portal.mte.gov.br/data/files/FF8080812DF396CA012E0017BB3208E8/NR-15%20%28atualizada_2011%29.pdf>. Acesso em: 24 jun. 2014.

BROSSEAU, J.; HEITZ, M. Trace gas compound emissions from municipal landfill sanitary sites. **Atmospheric Environment**, v. 28, n. 02, p.285-293, 1994.

CASTILHOS JR., A. B.; MEDEIROS, P. A.; FIRTA, I. N.; LUPATINI, G.; SILVA, J. D. Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS JR., A. B. (Coord.). **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Rio de Janeiro: ABES, Rima, 2003. Cap. 2, p. 19-50.

CHEN, H.; ECKE, H.; KYLEFORS, K.; BERGMAN, A.; LAGERKVIST, A. Biochemical methane potential assays of solid waste samples. In: **Proceedings Sardinia 1995**, Fifth International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Itália, 1995.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. 2.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997. 380p. (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v. 5).

CHO, J. K.; PARK, S. C.; CHANG, H. N. Biochemical methane potential and solid state anaerobic digestion of korean food wastes. **Bioresource Technology**, v.52, n.03, p.245-253, 1995.

COELHO, S. T.; VELÁZQUEZ, S. M. S. G.; SILVA, O. C.; PECORA, V.; ABREU, F. C. Geração de energia elétrica a partir do biogás proveniente do tratamento de esgoto. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6., 2006, Campinas, SP. **Anais...** Campinas, 2006.

COOPER, C. D.; REINHART, D. R.; RASH, F.; SELIGMAN, D.; KEELY, D. **Landfill gas emissions - Report # 92-2**. Orlando: Civil and Environmental Engineering Department, University of Central Florida, 1992.

COOPS, O.; LUNING, L.; OONK, H.; WEENK, A. Validation of landfill gas models. In: **Proceedings Sardinia 1995**. The Fifth International Landfill Symposium, Sardinia, Itália, p.635-646, 1995.

CUETOS, M. J.; GÓMEZ, X.; OTERO, M.; MORÁN, A. Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). **Biochemical Engineering Journal**, v. 40, n.01, p. 99-106, 2008.

D'ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. (Coord.) **Lixo municipal**: manual de gerenciamento integrado. 2.ed. São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000.

DECOTTIGNIES, V.; GALTIER, L.; LEFEBVRE, X; VILLERIO, T. Comparison of analytical methods to determine the stability of municipal solid waste and related wastes. In: **Proceedings Sardinia**, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium, 2005.

DIAS, J. W. C. (trad.). **Orsat**: manual de procedimentos de amostragem. Rio de Janeiro: Energética Ind. e Com. Ltda, 2012. Disponível em: <http://www.energetica.ind.br/pdf/Manual_Orsat_Rev_00.pdf >. Acesso em: 30. Mar. 2014.

EHRIG, H.J. Prediction of gas production from laboratory scale tests. In: **Proceedings Sardinia 1991**. The Third International Landfill Symposium, Sardinia, Itália, v.1, p.87-114, 1991.

ELBESHISHY, E.; NAKHLA, G. HAFEZ, H. Biochemical methane potential (BMP) of food waste and primary sludge: influence of inoculum pre-incubation and inoculum source. **Bioresource Technology**, v.110, p.18–25, 2012.

ENSINAS, A. V. **Estudo da geração de biogás no aterro sanitário Delta em Campinas – SP**. 129 f. Dissertação (Mestrado) – Comissão de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

FARQUHAR, G. J.; ROVERS, F. A. Gas Production During Refuse Decomposition. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 2, p.483–495, 1973.

FERNANDES, J. G. **Estudo da emissão de biogás em um aterro sanitário experimental**. 2009. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

FIRMO, A. L. B. **Estudo numérico e experimental da geração de biogás a partir da biodegradação de resíduos sólidos urbanos**. 2013. 286 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

GARG, A.; ACHARI, G.; JOSHI, R. C. A model to estimate the methane generation rate constant in sanitary landfills using fuzzy synthetic evaluation. **Waste management and Research**, v.24, p.363-375, 2006.

GELEGENIS, J.; GEORGAKAKIS, D.; ANGELIDAKI, I.; MAVRIS, V. Optimization of biogas production by co-digesting whey with diluted poultry manure. **Renewable Energy**, v.32, n.13, p.2147-2160, 2007.

GEORGACAKIS, D.; SIEVERS, D. M.; IANNOTTI, E. L. Buffer stability in manure digesters. **Agricultural Wastes**, v.4, n.06, p. 427-41, 1982.

GIORGI, M.; FASAN, S. Analytical determination of odour-causing compounds in ambient air at odour threshold levels applied to the identification and control of odour causing events. **Proceedings Sardinia 2005**, Tenth International Waste Management and Landfill

Symposium. Cagliari, Italy. Cagliari: CISA. 3 – 7 October 2005.

GOSTELOW, P.; PARSONS, S. A.; STUETZ, R. M. Odour measurements for sewage treatment works. **Water Research**, v.35, n.03, p.579–597, 2001.

GOSTELOW, P.; PARSONS, S. A. Hydrogen sulphide measurement. In: STUETZ, R.; FRECHEN, F.B. **Odours in wastewater treatment: Measurement, modelling and control**. London: IWA Publishing, 2001. 437p.

GUNASEELAN, V. N. Biochemical methane potential of fruits and vegetables solid waste feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, v.26, n.04, p.389-399, 2004.

HANSEN, T. L.; SCHMIDT, J. E.; ANGELIDAKI, I.; MARCA, E.; JANSEN, J. L. C.; MOSBÆK H.; CHRISTENSEN, T. H. Method for determination of methane potentials of solid organic waste. **Waste Management**, v.24, n.04, p.393-400, 2004.

HARRIES, C.R.; CROSS, C.J.; SMITH, R. Development of a biochemical methane potential (BMP) test and application to testing of municipal solid waste samples. In: **Proceedings Sardinia**, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium. Cagliari, Italy. Cagliari: CISA. v.1, p.579-588, 2001a.

IGNATIUS, S. **Fluxo unidirecional de gás através de um solo compactado - Determinação laboratorial de parâmetros**. 1999. 337 f. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, 1999.

IGONI, A. H.; AYOTAMUNO, M. J.; EZE, C. L.; OGAJI, S. O. T.; PROBERT, S. D. Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste. **Applied Energy**, v.85, n.06, p.430-438, 2008.

IMRE, E.; KOVÁCS, K. L.; BAGI, Z.; ÁCS, N.; PEREI, R. K.; BARTHA, I.; TRANG P. Q.; TELEKES, G. Biotechnological methods to increase landfill gas production. In: **Proceedings Sardinia 2009. TWELFTH INTERNATIONAL WASTE MANAGEMENT AND LANDFILL SYMPOSIUM**, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, 2009.

INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ – IAPAR. **Cartas climáticas do Paraná: classificação climática segundo Köppen**. IAPAR, 1998a. Disponível em: <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=597>>. Acesso em: 27 fev. 2014.

INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ – IAPAR. **Cartas climáticas do Paraná**. IAPAR, 1998b. Disponível em: <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=863>>. Acesso em 27 fev. 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa nacional de saneamento básico 2008**. Rio de Janeiro: IBGE, 2010a. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf>. Acesso em: 16 jan. 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Censo demográfico 2010: sinopse** – município de Guarapuava-PR. IBGE, 2010b. Disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/temas.php?lang=&codmun=410940&idtema=1&search=paranalguarapuava|censo-demografico-2010:-sinopse->>. Acesso em: 14 jan. 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Taxa média geométrica de crescimento anual da população (população presente e residente)** – grandes regiões – sul. IBGE, 2010c. Disponível em: <<http://seriesestatisticas.ibge.gov.br/series.aspx?vcodigo=pop119>>. Acesso em: 05 maio. 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Cidades: Guarapuava-PR.** IBE, 2013 Disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=410940>>. Acesso em: 14 jan. 2014.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE - IPCC. **Guidelines for National Greenhouse Inventories: Reference Manual.** v.3, 2006.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE - IPCC. **Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories: Reference Manual - Revised.** v. 3, cap.6, 1996.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE - IPCC. **Waste.** In: Climate Change 2001: A Scientific Basis. P.6.1-6.20, 2001.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. **Applied multivariate analysis.** Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1988. 607 p.

JUCÁ, J. F. T.; MONTEIRO, V. E. D.; OLIVEIRA, F. J. S.; MACIEL, F. J. Monitoramento Ambiental do Aterro de Resíduos Sólidos da Muribeca, **III Seminário Nacional sobre Resíduos Sólidos Urbanos**, Toledo, Paraná. 1999.

KELLY, R. J. **Solid waste biodegradation enhancements and the evaluation of analytical methods used to predict waste stability.** Master Thesis (Master of Science in Environmental Science and Engineering) - Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg-Virginia, 2002. 66p.

KUNZ, A.; OLIVEIRA, L.; PICCININ, L. S. **Manual de análise: biogás.** EMBRAPA Suínos e Aves/Alfakit Ltda, 20--?.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água.** 2.ed. Campinas: Editora Átomo, 2008. 444p.

LOPES, W. S.; LEITE, V. D.; PRASAD, S. Influence of inoculum on performance of anaerobic reactors for treating municipal solid waste. **Bioresource Technology**, v.94, n.03, p.261-266, 2004.

MACHADO, S. L.; CARVALHO, M. F.; GOURC, J. P.; VILAR, O. M.; NASCIMENTO, J. C. F. Methane generation in tropical landfills: simplified methods and field results. **Waste Management**, v. 29, n. 01, p.153–161, 2009.

- MACIEL, F. J. **Estudo da geração, percolação e emissão de gases no aterro de resíduos sólidos da Muribeca/PE**. 2003. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.
- MACIEL, F. J. **Geração de biogás e energia em aterro experimental de resíduos sólidos urbanos**. 2009. 333 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.
- MACIEL, F. J., JUCÁ, J. F. T. Evaluation of landfill gas production and emissions in a MSW large-scale experimental cell in Brazil. **Waste Management**, v.31, n.05, p.966–977, 2011.
- MAGHANAKI, M. M.; GHOBADIAN, B.; NAJAFI, G.; GALOGAH, R. J. Potential of biogas production in Iran. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.28, p.702–714, 2013.
- MARDIA, K. V.; KENT, J. T.; BIBBY, J. M. **Multivariate Analysis**. New York: Academic Press, 1978.
- McCARTNEY, D. M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate. **Water Research**, v.25, n.02, p.203-209, 1990.
- MEGONIGAL, J. P.; HINES, M. E.; VISSCHER, P. T. Anaerobic metabolism: linkages to trace gases and aerobic processes. In: SCHLESINGER, W. H. (ed.). **Biogeochemistry**. Oxford, UK: Elsevier-Pergamon, p.317-424, 2004.
- MELO, L. C. A.; SILVA, C. A.; DIAS, B. O. Caracterização da matriz orgânica de resíduos de origens diversificadas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, n.01, p. 101-110, 2008.
- MSHANDETE, A.; KIVAIISI, A.; RUBINDAMAYUGI, M.; MATTIASSON, B. Anaerobic batch co-digestion of sisal pulp and fish wastes. **Bioresource Technology**, v.95, n.01, p.19-24, 2004.
- MURTO, M.; BJÖRNSSON, L.; MATTIASSON, B. Impact of food industrial waste on anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure. **Journal of Environmental Management**, v.70, n.02, p.101-107, 2004.
- NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH – NIOSH. **NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards: hydrogen sulfide**. NIOSH, 2011. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0337.html>>. Acesso em: 28 maio 2014.
- OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION – OSHA. **Hydrogen sulfide: exposure limits**. OSHA, 20--?. Disponível em: <https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_246800.html>. Acesso em: 24 jun. 2014.
- OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION – OSHA. **Oil and Gas Well Drilling and Servicing eTool: H₂S special precautions**. OSHA, 2009. Disponível em: <https://www.osha.gov/SLTC/etools/oilandgas/general_safety/h2s_precautions.html>. Acesso

em: 28 maio 2014.

O'LEARY, P. R.; TCHOBANOGLIOUS, G. Landfilling. In: TCHOBANOGLIOUS, G.; KREITH, F. (Ed.). **Handbook of solid waste management**. 2. ed. New York: McGraw-hill, 2002. Cap. 14, p. 14.1-14.93.

OWEN, W. F.; STUCKEY, D. C.; HEALY JR. J. B.; YOUNG, L. Y.; McCARTY, P. L. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. **Water Research**, v.13, n.06, p.485-492, 1979.

OWENS, J. M.; CHYNOWETH, D. P. Biochemical methane potential of municipal solid waste (MSW) components. **Water Science and Technology**, v.27, n.02, p.1-14, 1993.

PAES, R. F. C. **Caracterização do chorume produzido no Aterro da Muribeca-PE**. 2003. 150f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2003.

PALMISANO, A. C.; BARLAZ, M. A. **Microbiology of solid waste**, CRC Press, Inc., Boca Raton, Flórida, USA. 1996.

PARANÁ. **Resolução conjunta nº01 – SEMA/IAP/SUDERHSA, de 21 de agosto de 2006**. Estabelece requisitos, critérios técnicos e procedimentos para a impermeabilização de áreas destinadas à implantação de Aterros Sanitários, visando à proteção e à conservação do solo e das águas subterrâneas. Curitiba: SEMA/IAP/SUDERHSA, 2006.

PARAWIRA, W.; MURTO, M.; ZVAUYA, R.; MATTIASSON, B. Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves. **Renewable Energy**, v.29, n.11, p.1811-1823, 2004.

PARKER, A. Chapter 7: "Behaviour of Wastes in Landfill-Leachate," and Chapter 8: "Behaviour of Wastes in Landfill-Methane Generation". In: HOLMES, J. R. (ed.) **Practical Waste Management**, John Wiley & Sons, Chister, England, 1983.

PECORA, V. **Implantação de uma unidade demonstrativa de geração de energia elétrica a partir do biogás de tratamento do esgoto residencial da USP – Estudo de Caso**. 2006. 152 f. Dissertação (Mestrado). Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia (PIPGE), Instituto de Eletrotécnica e Energia (IEE), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

PHILIPPI JÚNIOR, A. Agenda 21 e resíduos sólidos. In: RESID'99 – Seminário sobre Resíduos Sólidos, 1999, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, p.15-26, 1999.

PIMENTEL-GOMES, F. **Curso de estatística experimental**. 13.ed. Piracicaba: Nobel, 1990. 468p.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. ABES, 2006.

POHLAND, F. G. **Critical Review and Summary of Leachate and Gas Production from Landfills**. EPA/600/S2-86/073, U.S. EPA, Hazardous Waste Engineering Research Laboratory, Cincinnati, OH, 1987.

POHLAND, F.G. Fundamental Principles and Management Strategies for Landfill Codisposal Practices. **Proceedings Sardinia 91 Third International Landfill Symposium**, v.II, p.1445–1460, Grafiche Galeati, Imola, Italy, 1991.

RAPOSO, F.; BANKS, C. J.; SIEGERT, I.; HEAVEN, S.; BORJA, R. Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests. **Process Biochemistry**, v.41, n.06, p.1444-1450, 2006.

RASI, S.; LÄNTELÄ, J.; RINTALA, J. Trace compounds affecting biogas energy utilisation – a review. **Energy Conversion and Management**, v.52, n.12, p.3369–3375, 2011.

RASI, S.; VEIJANEN, A.; RINTALA, J. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. **Energy**, v.32, n.08, p.1375–1380, 2007.

RECITECH AMBIENTAL. **Diagnóstico da coleta dos resíduos sólidos com ênfase no levantamento de custos**. Guarapuava: Recitech Ambiental, 2013. 43p.

REY, M. D.; FONT, R.; ARACIL, I. Biogas from MSW landfill: Composition and determination of chlorine content with the AOX (adsorbable organically bound halogens) technique. **Energy**, v.63, n.15, p.161-167, 2013.

RICHARD, T. L. **Municipal solid-waste composting: biological processing**. 1998. Disponível em: <<http://www.dept/compost/msw.factsheets/msw.Fs2.html/>>.

RICHARD, T. L. Municipal solid waste composting: physical and biological processing. **Biomass and Bioenergy**, v.3, n.3/4, p.163-180, 1992.

RODRIGUES, T. S. N. **Estudo de viabilidade do aproveitamento energético do biogás gerado em célula experimental no aterro controlado da Muribeca – Pernambuco (PE)**. 2009. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós- Graduação em Engenharia Civil, CTG, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

SALOMON, K. R.; LORA, E. E. S. Estimativa do potencial de geração de energia elétrica para diferentes fontes de biogás no Brasil. **Biomassa & Energia**, v.02, n.01, p. 57-67, 2005.

SARAL, A.; DEMIR, S.; YILDIZ, S. Assessment of odorous VOCs released from a main MSW landfill site in Istanbul-Turkey via a modelling approach. **Journal of Hazardous Materials**, v.168, n.01, p. 338-345, 2009.

SCANO, E. A.; ASQUER, C.; PISTIS, A. ORTU, L.; DEMONTIS, V.; COCCO, D. Biogas from anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: experimental results on pilot-scale and preliminary performance evaluation of a full-scale power plant. **Energy Conversion and Management**, v.77, p.22-30, 2014.

SCHIRMER, W. N.; JUCÁ, J. F. T.; SCHULER, A. R. P.; HOLANDA, S.; JESUS, L. L. Methane production in anaerobic digestion of organic waste from Recife (Brazil) Landfill:

evaluation in refuse of different ages. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.31, n.02, p.373-384, April - June, 2014.

SHARHOLY, M.; AHMAD, K.; VAISHYA, R. C.; GUPTA, R. D. Municipal solid waste characteristics and management in Allahabad, India. **Waste Management**, v.27, n.04, p. 490-496, 2007.

SILVA, W. R. **Biogás**: potencialidade dos aterros sanitários do Estado do Paraná. 2010. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Tecnologia - PRODETEC, Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC)/Instituto de Engenharia do Paraná (IEP), Curitiba, 2010.

TCHOBANOGLIOUS, G.; KREITH, F.; WILLIAMS, M. E. Introduction. In: TCHOBANOGLIOUS, G.; KREITH, F. (Ed.). **Handbook of solid waste management**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 2002. Cap. 1, p. 1.1-1.27.

TCHOBANOGLIOUS, G., THEISEN, H., VIGIL, S. A. **Integrated solid waste management**: engineering principles and management issues. New York: McGraw-Hill, 1993, 978p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Air emissions from municipal solid waste landfills**: background information for proposed standards and guidelines. Emission Standards Division. 1991.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Landfill Gas Emissions Model (LandGEM)**: version 3.02 – user's guide. USEPA, 2005.

VERAS JUNIOR, F. C. **Projeto executivo de aterro sanitário** – Prefeitura Municipal de Guarapuava-PR. Guarapuava, 2008. 94p.

VOGT, W. G.; AUGENSTEIN, D. **Final report**: comparison of models for predicting landfill methane recovery. SCS Engineers and Institute for Environmental Management (IEM). 1997. 102p.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. 1.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. 211 p. (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v. 2).

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. 452 p. (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v. 1).

WARITH, M.; LI, X.; JIN, H. Bioreactor landfills: state-of-the-art review. **Emirates Journal for Engineering Research**, v.10, n.01, p.1-14, 2005.

WILHELM, V. **Safety aspects of the planning, construction and operation of landfill gas plants**. Proc. 3rd Int. Landfill Symp., S. Margherita di Pula, Cagliari, 14-18.10.1991. v.1, p.221-230, 1991.

YOUCAI, Z.; LUOCHUN, W.; RENHUA, H.; DIMIN, X.; GUOWEI, G. A comparison of

refuse attenuation in laboratory and field scale lysimeters. **Waste Management**, v.22, n.01, p.29-35, 2002.

YOUNG, C.P.; BLAKEY, N.C.; LEWIO, K. **Emissions from power generation plants fuelled by landfill gas**. Proc. 3rd Int. Landfill Syrup., S. Margherita di Pula, Cagliari, 14-18.10.1991. v.1, p.359-368, 1991.

ZANTA, V. M.; FERREIRA, C. F. A. Gerenciamento integrado de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS JR., A. B. (Coord.). **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Rio de Janeiro: ABES, Rima, 2003. Cap. 1, p. 1-18.

ZAR, J. H. **Biostatistical analysis**. New Jersey: Prentice-Hall, 1999. 666p.

ZHANG, P.; ZENG, G.; ZHANG, G.; LI, Y.; ZHANG, B.; FAN, M. Anaerobic co-digestion of biosolids and organic fraction of municipal solid waste by sequencing batch process. **Fuel Processing Technology**, v.89, n.04, p. 485-489, 2008.