

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**INIBIÇÃO E TOXICIDADE NO PROCESSO DE DIGESTÃO  
ANAERÓBIA DOS LODOS GERADOS NA ETE BRASÍLIA SUL:  
ESTUDO EM ESCALA LABORATORIAL**

**GABRIEL CAMPOS VIEIRA**

**ORIENTADORA: ARIUSKA KARLA BARBOSA AMORIM**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM TECNOLOGIA  
AMBIENTAL E RECURSOS HÍDRICOS**

**BRASÍLIA/DF: JULHO – 2017**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**  
**PÓS GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E RECURSOS HÍDRICOS**

**INIBIÇÃO E TOXICIDADE NO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA DOS  
LÓDOS GERADOS NA ETE BRASÍLIA SUL: ESTUDO EM ESCALA  
LABORATORIAL**

**GABRIEL CAMPOS VIEIRA**

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E  
AMBIENTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE  
BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO  
DO GRAU DE MESTRE EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E RECURSOS HÍDRICOS.

APROVADA POR:

---

**PROF. ARIUSKA KARLA BARBOSA AMORIM, DOUTORA (ENC-UnB)**  
**(Orientadora)**

---

**PROF. LENORA NUNES LUDOLF GOMES, DOUTORA (ENC-UnB)**  
**(Examinadora Interna)**

---

**PROF. MARTHA DE ALMEIDA PRADO MONTENEGRO, DOUTORA (IFB)**  
**(Examinadora Externa)**

**BRASÍLIA/DF, JULHO DE 2017**

Dedico  
aos meus pais Cristina e Marcelo,  
com muito amor.

## **AGRADECIMENTOS**

Serei eternamente grato à toda minha família, especialmente aos meu pais, Marcelo e Cristina, pelo apoio incondicional frente as mais diversas circunstâncias da minha vida. Amo vocês!

À minha orientadora Ariuska, meus sinceros agradecimentos pela confiança depositada, ensinamentos e por facilitar a oportunidade de ter meu primeiro emprego.

À professora Lenora, pelas orientações, apontamentos e dedicação para que parte desse trabalho fosse realizada.

Aos professores: Yovanka, Ricardo, Conceição, Dirceu, Oscar, Cristina, Francisco, Marco Antonio, Carlos e Jérémie. Agradeço por todo conhecimento compartilhado e pelo apoio de diferentes formas durante minha formação e elaboração dessa dissertação.

Aos amigos que fiz no PTARH: Fernanda, Renei, Greisson, Angélica, Ariela, Norminha, Alana, Emílio, Karina, Érica, Érika, Cahola, Daniel e Ramon. Fico muito feliz por dividir tantos conhecimentos, angústias e alegrias com vocês!

Às técnicas do LSA: Marcilene, Manu, Sara e Carlas. Agradeço pelo aprendizado, paciência e momentos de descontração durante o período no laboratório. Ao Adélias e Dani por todo suporte e atenção.

Aos guerreiros que me ajudaram nas coletas e análises: Robson, Rafael, Victor e Matheus. Vocês apareceram nos momentos em que mais precisei de ajuda. Sou muito grato pela força!

Aos amigos distantes, porém sempre presentes: Divry, Ro, Pedrão, Thaisini, Gabiru, Marasmão e Rasta, que acompanharam toda essa jornada e me trouxeram o conforto de “casa” nos momentos difíceis.

Aos grandes e queridos amigos dessa Brasília: Cabra, Fernandes, Ju, Marinex, André e Livs. Vocês fizeram com que tudo isso fosse mais divertido e alegre!

Por fim, agradeço à todas as pessoas, próximas ou não, que constelaram meu caminho até aqui. Reconheço o papel de cada uma no meu crescimento acadêmico, profissional e pessoal!

## RESUMO

### INIBIÇÃO E TOXICIDADE NO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA DOS LODOS GERADOS NA ETE BRASÍLIA SUL: ESTUDO EM ESCALA LABORATORIAL

A digestão anaeróbia de lodos gerados em Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) tem sido amplamente aplicada, principalmente devido ao potencial energético do gás metano gerado. No entanto, processos de inibição/toxicidade na atividade metanogênica são relatados na presença de lodos gerados por adição de coagulantes à base de alumínio. Nesse sentido, o presente estudo teve como objetivo avaliar a inibição na digestão do lodo misto (LM), mistura na proporção de 1 (v/v) dos lodos primário e biológico (lodos ativados), coletados na ETE Brasília Sul devido ao lodo químico (LQ) (sulfato de alumínio como coagulante) e ao alumínio isoladamente. Os experimentos foram conduzidos em frascos de 1 L e em condições mesofílicas. Proporções de 0, 25, 50, 75 e 100% de LQ (etapa 1) e doses de 0, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g/L de  $Al(OH)_3$  (etapa 2) foram avaliadas quanto à qualidade do lodo digerido e produção de biogás. Na etapa 1, para as proporções de 50, 75 e 100% de LQ as remoções de SV foram de 10,1, 10,7 e 7,1%, respectivamente. As remoções de DQO também responderam negativamente em presença do LQ, chegando a 35% e praticamente nulas nas proporções de 25, 75 e 100%, respectivamente. Os resultados do teste BMP (*Biochemical Methane Potential*) mostraram que as proporções de 25, 75 e 100% LQ causaram níveis de inibição na ordem de 30, 38 e 83% na produção de metano em relação ao reator controle ao final de 31 dias, reafirmando os efeitos inibidores causados pelo LQ. Na etapa 2, as doses de  $Al(OH)_3$  aplicadas não provocaram maiores efeitos na taxa de remoção de SV em relação ao controle. Para nenhum tratamento houve remoção satisfatória de SV, com máximo de 13% no reator controle. Quanto às remoções de DQO, foram observadas alterações devido à presença do alumínio. A remoção máxima de 52,5% foi observado no reator controle, decrescendo para 42,4, 37,1, 39,2, 39,6% de acordo respectivas doses aplicadas de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g/L  $Al(OH)_3$ . Calculada em relação ao reator com dose de 0,5 g/L e produção máxima de 14,5 NmL  $CH_4/g$  SV, a inibição para as doses 1,0, 1,5 e 2,0 g/L  $Al(OH)_3$  foi de 78,6, 63,4 e 80%, respectivamente ao final de 39 dias. Efeitos de aclimação também foram observados para as doses de 1,0 e 2,0 g/L, com claras fases de adaptação e recuperação da produção ao nível da atividade do inóculo utilizado no experimento.

## **ABSTRACT**

### **INHIBITION AND TOXICITY IN ANAEROBIC DIGESTION PROCESS OF SEWAGE SLUDGE GENERATED AT WWTP BRASÍLIA SUL: A LABORATORY-SCALE STUDY**

Anaerobic digestion of sewage sludge has been widely applied, mainly due to the potential for energy production by methane generation. However, processes of inhibition / toxicity in the methanogenic activity are reported in the presence of sludge generated by the addition of aluminum-based coagulants and polymers. Therefore, the present study had as objective to evaluate the inhibition in the digestion of the mixed sludge (LM), mixing ratio of 1 (v / v) of the primary and biological sludge (activated sludge), colected in the ETE Brasilia Sul due to chemical sludge (LQ) (aluminum sulphate as coagulant) and the individual effect of aluminum as  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Batch experiments were conducted in 1 L flasks in mesophilic conditions. Proportions of 0, 25, 50, 75 and 100% of LQ (step 1) and doses of 0, 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 g/L of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (step 2 ) were evaluated for the quality of digested sludge and methane production. In step 1, the proportions of 50, 75 and 100% LQ removed SV for 10.1, 10.7 and 7.1%, respectively. COD removals also responded negatively to LQ, reaching 35% and practically null in proportions of 25, 75 and 100%, respectively. The results of the BMP (Biochemical Methane Potential) test showed that proportions of 25, 75 and 100% LQ caused levels of inhibition for methane production of 30, 38 and 83% compared to the control reactor in 31 days, reaffirming the inhibitory effects caused by LQ on anaerobic digestion. In step 2, aluminum applied doses did not cause greater effects in the SV removal compared to control. For any treatment SV removal was satisfactory, with a maximum of 13% for the control reactor. Regarding the removal of COD, the effect of aluminum was clearly observed. The maximum removal of 52.5% was observed in the control reactor, decreasing to 42.4, 37.1, 39.2, 39.6% for the respective applied doses of 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 g/L  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Compared to the reactor at a dose of 0.5 g / L and maximum production of 14.5 NmL  $\text{CH}_4$  / g SV, inhibition following the doses of 1.0, 1.5 and 2.0 g / L  $\text{Al}(\text{OH})_3$  were 78,6, 63,4 and 80% respectively at the end of 39 days. Acclimation effects were also observed for the doses of 1.0 and 2.0 g / L, with clear adaptation phases and recovery of the production at the inoculum activity level over the experiment.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVOS.....	4
2.1	OBJETIVO GERAL.....	4
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1	PRODUÇÃO E MANEJO DE LODO DE ETE.....	5
3.1.1	Aspectos da geração de lodo em ETE .....	6
3.1.2	Características gerais dos lodos gerados em ETE .....	8
3.1.3	Gerenciamento do lodo gerado na ETEB Sul.....	11
3.2	PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA .....	13
3.2.1	Princípios básicos .....	13
3.2.2	Parâmetros de controle do processo .....	17
3.3	BIOGÁS GERADO EM DIGESTORES ANAERÓBIOS.....	20
3.3.1	Biogás: características e seu potencial energético.....	21
3.3.2	Produção de biogás a partir de substratos orgânicos .....	24
3.4	TOXICIDADE E INIBIÇÃO NA DIGESTÃO ANAERÓBIA .....	27
3.4.1	Medidas e técnicas de avaliação.....	27
3.4.2	Componentes tóxicos e inibidores.....	30
3.4.3	Adição de compostos químicos no tratamento de esgoto sanitário.....	37
4.	METODOLOGIA.....	40
4.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL .....	40
4.1.1	Etapa 1 .....	40
4.1.2	Etapa 2 .....	41
4.2	<i>BIOCHEMICAL METHANE POTENTIAL (BMP)</i> .....	43

4.2.1	Condições experimentais.....	43
4.2.2	Reator em escala de bancada.....	43
4.2.3	Monitoramento da produção de biogás.....	44
4.2.4	Tratamento dos dados.....	46
4.3	METODOLOGIAS ANALÍTICAS.....	46
4.3.1	<i>Fluorescent in Situ Hybridization</i> (FISH).....	47
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1	ETAPA 1.....	49
5.1.1	Caracterização dos substratos e eficiência dos reatores.....	49
5.1.2	Produção de metano (BMP).....	55
5.1.3	Caracterização microbiológica (FISH).....	59
5.2	ETAPA 2.....	61
5.2.1	Caracterização e eficiência dos reatores.....	61
5.2.2	Produção de metano (BMP).....	66
6.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	69
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Produção teórica e características do lodo para diferentes sistemas de tratamento de esgoto doméstico (Fonte: Adaptado de Além Sobrinho, 2001 e von Sperling, 2002) .....	6
Tabela 3.2 - Características e quantidade de lodo gerado em sistemas de lodos ativados convencional.....	7
Tabela 3.3 - Composição e propriedades de lodo bruto e digerido (Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy, 2003) .....	9
Tabela 3.4 - Organismos patogênicos e indicadores de contaminação fecal em lodo de ETEs brasileiras (Fonte: Adaptado de Tysutia et al., 2001).....	10
Tabela 3.5 - Produção mensal (em m <sup>3</sup> ) dos lodos primário (LP), biológico (LB) e químico (LQ) nos meses de Janeiro a Maio de 2016 .....	12
Tabela 3.6 - Composição volumétrica típica de biogás gerado em reatores anaeróbio, aterro sanitário e digestores de lodo (Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy, 2006) .....	21
Tabela 3.7 - Poder calorífico do biogás em função da fração de metano (Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy, 2003) .....	23
Tabela 3.8 - Resumo de alguns trabalhos sobre a digestão anaeróbia de lodos com diferentes substratos .....	25
Tabela 3.9 - Concentrações críticas para diversas substâncias (Appels et al., 2008, modificado).....	31
Tabela 3.10 - Efeito da amônia livre na digestão anaeróbia (Fonte: Adaptado de McCarty, 1964).....	32
Tabela 3.11 - Condições experimentais na avaliação do efeito do alumínio na digestão anaeróbia.....	35
Tabela 4.1 - Proporção de lodo químico no lodo misto na etapa 1 .....	41
Tabela 4.2 - Doses de alumínio aplicadas nos reatores da etapa 2.....	42
Tabela 4.3 - Variáveis físico-químicas e biológicas e tipos de lodos analisados durante o experimento .....	47
Tabela 5.1- Caracterização físico-química inicial do inóculo e dos reatores na etapa 1.....	49
Tabela 5.2 - Caracterização físico-química inicial do LP, LB, inóculo e dos reatores na etapa 2 .....	62

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Etapas do gerenciamento de lodo e os principais processos empregados. (Fonte: Adaptado de Andreoli et al., 2016).....	11
Figura 3.2 - Etapas da digestão anaeróbia (Appels et al., 2008, modificado).....	14
Figura 3.3 - Representação esquemática da relação entre TDH e produção específica de biogás (Appels et al., 2008).....	19
Figura 4.1 - Delineamento experimental das etapas 1 e 2.....	40
Figura 4.2 - Frascos utilizados como reatores no teste BMP.....	44
Figura 4.3 - Aparato experimental (a) e diagrama esquemático do sistema de deslocamento de volume (b).....	45
Figura 5.1 - Valores iniciais e finais de alcalinidade total, ácidos voláteis e pH na etapa 1..	51
Figura 5.2 - Remoções de SV e DQO na etapa 1.....	53
Figura 5.3 - Concentrações de N-NH <sub>3</sub> e relação DQO/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> na etapa 1.....	54
Figura 5.4 - Produção acumulada de metano na etapa 1.....	56
Figura 5.5 - Produção máxima de metano e % de inibição em relação ao reator controle (R2) na etapa 1.....	57
Figura 5.6 – Imagens geradas da técnica de FISH para os reatores R2, R3, R4, R5 e R6 na etapa 1.....	60
Figura 5.7 - Valores iniciais e finais de alcalinidade total, ácidos voláteis e pH na etapa 2.....	63
Figura 5.8 - Remoções de SV, DQO e valores de P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> e N-NH <sub>3</sub> na etapa 2.....	65
Figura 5.9 - Produção acumulada de metano na etapa 2.....	67
Figura 5.10 - Produção máxima de metano e % inibição em relação ao R3 na etapa 2.....	68

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

AL - Biomassa algal	CG – Caixa de gordura
AME - Atividade metanogênica específica	CH <sub>4</sub> – Metano
atm – pressão atmosférica	CO – Monóxido de carbono
AV – Ácidos voláteis	CO <sub>2</sub> – Dióxido de carbono
BMP – <i>Biochemical methane potential</i>	CODEPLAN – Companhia de planejamento do Distrito Federal
BRS – Bactérias redutoras de sulfato	DQO – Demanda química de oxigênio
Ca <sup>2+</sup> - Cálcio	EP – Equivalente populacional
CaCO <sub>3</sub> – Carbonato de cálcio	ETE – Estação de Tratamento de Esgotos
CAESB - Companhia de Saneamento Ambiental do	

ETEB SUL –	Kwh –
ETE Brasília	Kilowatt hora
Sul	
	L – Litro
Fe <sup>3+</sup> - Ferro	
	LB – Lodo
FISH –	biológico
<i>Fluorescent in</i>	
<i>situ</i>	LP – Lodo
<i>Hybridization</i>	primário
g - gramas	LX –
	Lixiviado de
GEE – Gas de	aterro sanitário
efeito estufa	
	m <sup>3</sup> - metros
H <sub>2</sub> –	cúbicos
Hidrogênio	
	mg –
H <sub>2</sub> S – Ácido	Miligramas
sulfídrico	
	Mg <sup>2+</sup> –
hab - Habitante	Magnésio
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> –	MJ –
Bicarbonato	Megajoule
K <sup>+</sup> - Potássio	
	N – Nitrogênio
Kg –	
Kilograma	N <sub>2</sub> –
	Nitrogênio
K <sub>h</sub> – Constante	gasoso
de hidrólise	
	Na <sup>+</sup> - Sódio
KJ – Kilojoule	

ND – Não detectado

NH<sub>3</sub> – Amônia

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - Íon amônio

NMP – Número mais provável

N-NH<sub>3</sub> – Nitrogênio amoniacal

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Nitrato

O<sub>2</sub> - Oxigênio

Pb - Chumbo

PCI – Poder calorífico inferior

PDAD – Pesquisa Distrital por Amostra de Domicílio

pH – Potencial hidrogeniônico

RO – Resíduos Urbanos

s - Segundo

S<sup>-</sup> - Sulfeto

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - Sulfato

SS – Sólidos em suspensão

ST – Sólidos totais

SV – Sólidos voláteis

t - Tempo

TDH – Tempo de detenção hidráulica

UASB – *Upflow anaerobic sludge blanket*

Zn - Zinco

# 1. INTRODUÇÃO

A geração de lodos em estações de tratamento de esgotos sanitários constitui um dos principais desafios para as companhias de saneamento, devido basicamente ao grande volume gerado, que implica em custos elevados relacionados ao armazenamento, tratamento, transporte e disposição final.

No Distrito Federal, segundo dados publicados na Pesquisa Distrital por Amostras de Domicílios (PDAD), realizada pela Companhia de Planejamento do Distrito Federal (CODEPLAN, 2016), 85,5 % dos domicílios ocupados possuem sistema de coleta de esgoto sanitário. De acordo com relatório emitido pela Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB), em 2013, 100% do esgoto coletado no Distrito Federal foi tratado, sendo essa marca atingida em 2005, o que representa um dos melhores índices do Brasil. Por outro lado, a atenção se volta para a inevitável geração de lodo nas ETEs e, conseqüentemente, para seu devido tratamento e disposição final.

Em 2012, a CAESB produziu 18.360 toneladas de lodo de esgoto, base seca, correspondendo a 122.400 toneladas, base úmida, dos quais 9,3 toneladas foram destinadas para a recuperação de áreas degradadas e 19% foram submetidos ao processo de secagem natural. O restante permaneceu armazenando nas próprias unidades de tratamento aguardando destinação adequada (CAESB, 2013).

Para o manejo do volume de lodo gerado nas ETEs, é considerada uma sequência lógica de etapas com objetivo de adequar sua qualidade para a destinação final desejada. Tem-se basicamente seis etapas: adensamento, estabilização, condicionamento, desidratação, higienização e destinação final.

A estabilização do lodo pode ser realizada por técnicas como a digestão anaeróbia ou aeróbia, tratamento térmico ou estabilização química. Entretanto, o processo de digestão anaeróbia em reatores se destaca como alternativa para o tratamento de diferentes tipos de resíduos sólidos. É uma técnica que tem sido largamente estudada nas últimas décadas e aplicada para o tratamento dos lodos gerados em estações de tratamento de esgotos (ETE).

As principais vantagens da utilização da digestão anaeróbia estão relacionadas a bioestabilização da matéria orgânica, redução no número de organismos patogênicos, controle do odor e a produção do biogás contendo metano (CH<sub>4</sub>), que pode ser aproveitado na geração de energia térmica e/ou elétrica. Por outro lado, um dos problemas relacionados com a digestão anaeróbia é a manutenção de condições que favoreçam a atividade dos diferentes grupos de micro-organismos que participam do processo (McLeod *et al.*, 2015; Kim e Kang, 2015).

Na Estação de Tratamento de Esgotos Brasília Sul (ETEB Sul), operada pela CAESB, foram implementados dois digestores anaeróbios para o tratamento da mistura de lodos gerada: os lodos produzidos na etapa de decantação primária (LP), no tratamento secundário por lodos ativados modificado para remoção de nutrientes (LB) e no tratamento terciário físico-químico, por coagulação com sulfato de alumínio, floculação com o uso de polímero catiônico seguida de flotação por ar dissolvido (LQ). Apesar de já estarem em operação durante um ano, os digestores ainda não dispõem de dispositivos para o monitoramento do volume e qualidade do biogás gerado. Não se sabe, portanto, a relação entre as características dos lodos que os alimentam e o potencial energético a ser aproveitado dentro da própria estação.

A produção de biogás com elevado teor de metano depende de vários fatores, como a presença de substâncias ou compostos tóxicos, capazes de inibir o processo de digestão anaeróbia. Neste caso, pode-se destacar a amônia, sulfetos, compostos orgânicos, metais pesados (cromo, cobalto, zinco, cádmio, níquel) e íons metálicos (sódio, potássio, magnésio, cálcio, alumínio) (Chen *et al.*, 2008). Além disso, outros estudos têm associado processos de inibição à micro-organismos metanogênicos e acetogênicos em digestores anaeróbios com lodos gerados pela adição de coagulantes e polímeros inorgânicos, como sulfato de alumínio, cloreto férrico e policloreto de alumínio (PAC) (Dentel and Gossett, 1988; Ghyoot & Verstraete, 1997; Cabirol *et al.*, 2003; Kim & Chung, 2015; Ju *et al.*, 2016).

Considerando o tratamento anaeróbio dos lodos gerados na ETEB Sul, a presença de concentrações de sulfato de alumínio e polímero catiônico, utilizados como coagulante e auxiliar de coagulação no lodo a ser digerido pode resultar em problemas relacionados com a estabilidade do processo de digestão anaeróbia e, conseqüentemente, baixa produção de metano e inviabilização da sua utilização como fonte de energia. Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a influência do lodo químico (LQ) no

desempenho da digestão anaeróbia dos lodos primário (LP) e biológico (LB), nomeados aqui de lodo misto (LM), gerados na ETEB Sul em escala laboratorial.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar a inibição e/ou toxicidade no processo de digestão anaeróbia dos lodos gerados na ETE Brasília Sul devido ao lodo químico gerado no tratamento terciário pela adição de sulfato de alumínio e polímeros catiônicos.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Verificar efeitos de inibição/toxicidade na produção de metano e na eficiência da digestão anaeróbia a partir de diferentes proporções do lodo químico no lodo misto;
- Identificar a presença do domínio *Archaea* antes e após a digestão anaeróbia das diferentes proporções de lodo químico e lodo misto como indicativo indireto da atividade metanogênica;
- Avaliar o efeito inibitório/tóxico isolado do alumínio na produção de metano e na eficiência da digestão anaeróbia do lodo misto.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 PRODUÇÃO E MANEJO DE LODO DE ETE

Tipicamente, o tratamento de esgotos em ETEs é realizado em níveis conhecidos como: preliminar, primário, secundário e, eventualmente, terciário ou avançado. A tecnologia de tratamento a ser empregada é função do nível de tratamento a ser alcançado e do tipo de poluente a ser removido. Consequentemente, as características dos lodos gerados, tanto qualitativas quanto quantitativas, são função do tipo e da etapa do tratamento.

Em relação à cada etapa do tratamento, pode-se distinguir diferentes tipos de lodos. A areia e outros materiais sedimentados durante o tratamento primário constituem o lodo primário. No tratamento secundário ou biológico, onde grande parte da matéria orgânica é removida e, eventualmente, parte dos nutrientes, o material sólido produzido é conhecido como lodo secundário ou biológico. No caso em que se faça necessária a remoção mais eficiente de fósforo ou micro-organismos patogênicos, o esgoto sanitário é submetido ao tratamento terciário ou avançado. Associada à essa etapa, a geração do lodo terciário ou químico, no caso da adição de coagulantes e/ou polímeros, pode representar um sensível aumento na produção total de lodo da ETE.

Com destaque em relação ao volume e impacto, o lodo é considerado um dos principais passivos ambientais produzidos em ETEs e, em muitos casos, carecendo de devida atenção quanto a seu manejo. Dessa forma, um dos principais desafios que se colocam no campo do tratamento de esgotos são os relativos ao tratamento e à disposição final dos lodos gerados ao longo das etapas do processo de tratamento (Nielfa *et al.*, 2015). Metcalf e Eddy (2003) apontam três principais causas que tornam o manejo de lodos um processo complexo: i) composto, em sua maioria, por substâncias responsáveis pelo caráter ofensivo de esgotos não tratados, ii) o lodo produzido por meio do tratamento biológico é composto por matéria orgânica, a qual pode se decompor e, eventualmente, causar algum impacto ao ser disposta e iii) somente uma pequena fração do lodo é realmente sólida. Em suma, o objetivo do manejo de lodo em uma ETE abrange principalmente práticas para reduzir os volumes gerados e adequar suas características para as etapas de processamento seguintes, como o condicionamento, desidratação, higienização e disposição final. Para tanto, a estimativa e o

monitoramento dos volumes gerados, de suas propriedades e características, são aspectos essenciais para um consistente dimensionamento e controle de cada etapa do manejo de lodos.

### 3.1.1 Aspectos da geração de lodo em ETE

De forma geral, a produção *per capita* diária de lodo é da ordem de 20 a 35 g SS/hab.dia (base seca) em processos aeróbios, e de 3 a 15 g SS/hab.dia de (base seca) nos processos anaeróbios (Campos, 2000). Na Tabela 3.1 são relacionadas algumas características do lodo gerado, assim com a produção *per capita* de acordo com o processo de tratamento empregado.

Tabela 3.1 - Produção teórica e características do lodo para diferentes sistemas de tratamento de esgoto doméstico (Fonte: Adaptado de Além Sobrinho, 2001 e von Sperling, 2002)

Origem do lodo	Produção de lodo (gSS/hab.dia)	Teor de sólidos (%ST)	Estabilidade	Aspecto	Desaguamento
Decantador primário	35 a 45	2 a 6	Necessita estabilização	Marrom, aparência flocculenta, odor pouco ofensivo, tende a tornar-se séptico e gerar odores rapidamente	Bom
Aeração prolongada	38 a 45	0,8 a 1,2	Estabilizado		Regular
UASB	7 a 18	3 a 6	Estabilizado		Bom
Filtro anaeróbio (após UASB)	3 a 9	0,5 a 4	Estabilizado	Negro, aparência flocculenta, odor não ofensivo	Bom
Lagoas anaeróbias	13 a 45	15 a 20	Estabilizado		Bom
Lagoas facultativas	20 a 25	10 a 20	Estabilizado		Bom
Lagoas de maturação	3 a 20	10 a 20	Estabilizado		Bom
Filtro biológico de alta taxa - Lodo secundário	20 a 30	1 a 3	Necessita estabilização		Bom
Lodo ativado convencional	40 a 60	0,2 a 0,4			

Conforme observado na Tabela 3.1, o sistema de lodos ativados recebe maior destaque em relação à produção de lodo, principalmente por ser um dos principais sistemas utilizados para o tratamento de águas residuárias no mundo. Na Tabela 3.2 são apresentadas as características e a quantidade de lodo gerado nos sistemas de tratamento por lodos ativados convencional.

Tabela 3.2 - Características e quantidade de lodo gerado em sistemas de lodos ativados convencional

<b>Tipo de Lodo</b>	<b>kg SS/kgDQO aplicada</b>	<b>Massa de lodo (gSS/hab.dia)</b>
Primário	0,35 – 0,45	35 - 45
Secundário	0,25 – 0,35	25 - 35

Embora eficiente no tratamento de águas residuárias, o processo de lodos ativados gera uma quantidade significativa de lodo excedente a ser descartado. Esse lodo contém uma elevada fração de sólidos voláteis e grande quantidade de água, resultando em um volume elevado de lodo a ser desidratado e, posteriormente, disposto. O grande volume de lodo produzido está entre as principais desvantagens do sistema de lodos ativados.

No caso do tratamento terciário, um dos métodos é a adição de sais de cálcio, ferro ou alumínio a fim de promover a precipitação do fósforo na forma de fosfatos insolúveis, que é removido por meio de sedimentação ou de flotação. A quantidade necessária desses sais é função de fatores como a concentração afluente de fósforo, local da aplicação do produto químico, pureza do produto, pH, alcalinidade, quantidade e natureza dos sólidos suspensos, dentre outros. Devido a tal complexidade, a adição pode ser feita em excesso, o que representa maior produção de lodo químico ao final dessa etapa (Barber, 2014).

Embora a produção teórica de lodo químico possa ser estimada por meio das reações químicas que se espera ocorrer, reações competitivas podem dificultar essa estimativa. Para isso, Turovskiy & Mathai (2006) sugerem a aplicação de experimentos com Testes de Jarros como forma de estimar a quantidade de lodo químico gerada no processo. Os autores ainda destacam que a quantidade de precipitados é, assim como a quantidade de sais aplicada, dependente de fatores como o pH, gradiente de mistura, tempo de reação e oportunidade para floculação.

Alguns dos tipos de precipitados que merecem atenção no cálculo da estimativa de produção de lodo químico são apresentados a seguir (USEPA, 1979):

- *Fosfatos*:  $\text{AlPO}_4$  ou  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{OH})_2$  na adição de sais de alumínio,  $\text{FePO}_4$  com sais de ferro e  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  com cal.
- *Carbonatos*: Com adição de cal há formação de  $\text{CaCO}_3$ .
- *Hidróxidos*: Com adição de sais de ferro e alumínio em excesso, há formação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  or  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Com uso da cal pode ocorrer a formação de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .
- *Sólidos inertes dos químicos*: Mais significativa na adição de cal, com até 8% de sua composição feita de sólidos inertes que, ao final, compõem o lodo químico.
- *Polímeros*: Utilizados como coagulantes primários e para melhorar a performance de outros coagulantes, pouco contribuem na massa total. No entanto, como aumentam a eficiência de remoção de sólidos, aumentam a produção de lodo.
- *Sólidos suspensos da água residuária*: A adição de qualquer processo químico no tratamento de águas residuárias afeta a eficiência do processo. Portanto, a mudança na produção de lodo deve ser considerada

Por se tratar de um nível avançado no tratamento de esgotos e ainda incipiente no Brasil, poucos dados referentes à produção de lodo químico gerados pelo tratamento terciário são apresentados na literatura, inclusive internacional.

Além do volume de lodo produzido em cada etapa, o conhecimento sobre as características químicas e microbiológicas do lodo produzido é de suma importância na seleção das tecnologias a serem adotadas para seu tratamento.

### **3.1.2 Características gerais dos lodos gerados em ETE**

Boa parte do lodo proveniente de sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias é composto por organismos vivos, sendo que no lodo aeróbio essa fração é elevada (50 a 90% da biomassa total). Já no lodo anaeróbio essa fração corresponde de 2 a 20% da biomassa presente (Aisse *et al.*, 1999). Nas principais etapas do processo de tratamento, o lodo é constituído por mais de 95% de água e concentração de sólidos de 0,25 a 12% do lodo em

massa, a depender do tipo de operação e do processo utilizado (Metcalf e Eddy, 2003). Na Tabela 3.3 é apresentada a composição típica do lodo primário bruto, digerido e do lodo ativado.

Tabela 3.3 - Composição e propriedades de lodo bruto e digerido (Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy, 2003)

Item	Lodo primário bruto		Lodo primário digerido		Lodo ativado
	Faixa	Típico	Faixa	Típico	Faixa
pH	5 a 8	6	6,5 a 7,5	7	6,5 a 8
Alcalinidade (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	500 a 1500	600	2500 a 3000	3000	580 a 1100
Ácidos orgânicos (mg/L)	200 a 2000	500	100 a 600	200	1100 a 1700
Sólidos totais (%)	2 a 8	5	6 a 12	10	0,83 a 1,16
Sólidos voláteis (%ST)	60 a 80	65	30 a 60	40	59 a 88
G & G*(%ST)	6 a 30	-	5 a 20	18	5 a 12
Proteínas (%ST)	20 a 30	25	15 a 20	18	32 a 41
Nitrogênio (N, % ST)	1,5 a 4	2,5	1,6 a 6	3	2,4 a 5
Fósforo (%ST)	0,8 a 2,8	1,6	1,5 a 4	2,5	2,8 a 11
Potássio (%ST)	< 1	0,4	< 3	1	0,5 a 0,7
Celulose (%ST)	8 a 15	10	8 a 15	10	-
Ferro (%ST)	2 a 4	2,5	3 a 8	4	-
Sílica (%ST)	15 a 20	-	10 a 20	-	-

\* Graxas e gorduras

Muitos dos constituintes químicos presentes nos lodos provenientes de sistemas de tratamento de águas residuárias são importantes ao se considerar a disposição final do lodo processado e o líquido removido do lodo durante o processamento. As variáveis pH, alcalinidade e ácidos orgânicos são importantes para o controle da digestão anaeróbia. As concentrações de metais pesados, pesticidas e hidrocarbonetos devem ser determinadas no caso de incineração e aplicação no solo, e a energia térmica do lodo no caso do processo de redução térmica ou incineração (Metcalf e Eddy, 2003).

A matéria orgânica presente no lodo pode ser expressa em termos da concentração de sólidos em mg/L, teor de sólidos secos em percentagem, ou representada pela relação sólidos voláteis/sólidos totais, em % (SV/ST). O teor de sólidos do lodo gerado nas estações de tratamento de esgotos domésticos costuma apresentar faixas típicas de variação de acordo com o próprio tipo de lodo. Valores típicos para lodo gerado em estações de tratamento de esgotos domésticos estão na faixa de 75 a 85% SV/ST (Jordão e Pessoa, 2005).

Outro aspecto a ser considerado são as características microbiológicas, que refletem o potencial de contaminação por organismos patogênicos reconhecidamente presente nos esgotos sanitários e, conseqüentemente, no lodo produzido. Andreoli (2003) aponta para o fato de que esses organismos podem ser transmitidos diretamente aos animais e ao homem, ao solo e aos corpos d'água, enfatizando o lodo como um resíduo com elevado potencial de contaminação, seja por organismos patogênicos, seja pela inadequada disposição no meio.

Na Tabela 3.4 são apresentados alguns resultados sobre a determinação de organismos patogênicos e indicadores de contaminação fecal em lodos produzidos em ETEs brasileiras.

Tabela 3.4 - Organismos patogênicos e indicadores de contaminação fecal em lodo de ETEs brasileiras (Fonte: Adaptado de Tysutia *et al.*, 2001)

ETE	Concentração de patógenos			
	Coliformes fecais (NMP/g)*	<i>Salmonella sp.</i> (NMP/4g)	Ovos Helmintos viáveis/4g	Cistos de protozoários (NMP/g)
ETE Barueri	5,4	Ausente	1,25	Ausente
ETE Barueri <sup>2</sup>	475000	36,5	Ausente	Ausente
ETE Suzano	< 3,0	Ausente	Presente em 25% das amostras	Ausente
ETE ABC	1250	ND	ND	ND
ETE Lavapés	138	Ausente	ND	ND
ETE Franca	760000	3,1	1,4	0,2
ETE Belém	864000	Presente em 17% das amostras	17,2	0,1

\*Indicador de contaminação fecal.

Segundo Andreoli (2003), dentre os organismos patogênicos, os helmintos são de grande interesse sanitário pois encontram ambiente favorável ao embrionamento de seus ovos nos processos de tratamento de esgotos, sendo o grupo que melhor resiste às condições do meio. Dentre as bactérias entéricas patogênicas, o autor aponta a *Salmonella spp.* como a que apresentam maior risco de infecção para humanos, bactéria patogênica mais frequentemente encontradas em esgoto doméstico bruto.

Frente às características apresentadas, destaca-se a importância do gerenciamento de lodo adequado às condições locais incluindo o tratamento e a destinação final efetivos que reduzam ou minimizem os potenciais impactos inerentes ao manejo desse tipo de material.

### 3.1.3 Gerenciamento do lodo gerado na ETEB Sul

O manejo adequado do lodo gera consideráveis custos de implantação e operação dos sistemas de tratamento. Apesar do volume de lodo gerado em uma ETE estar entre 1-2% do volume de esgoto tratado, Andreoli *et al.* (2001) indicam que seu tratamento e disposição final chega a atingir valores entre 40% e 60% do custo operacional da ETE. Compreende, portanto, operações como adensamento, desaguamento, estabilização, higienização, secagem e disposição (Figura 3.1); sendo que, quando não realizado de forma adequada, pode trazer, além dos prejuízos operacionais, sérios impactos ao meio ambiente.

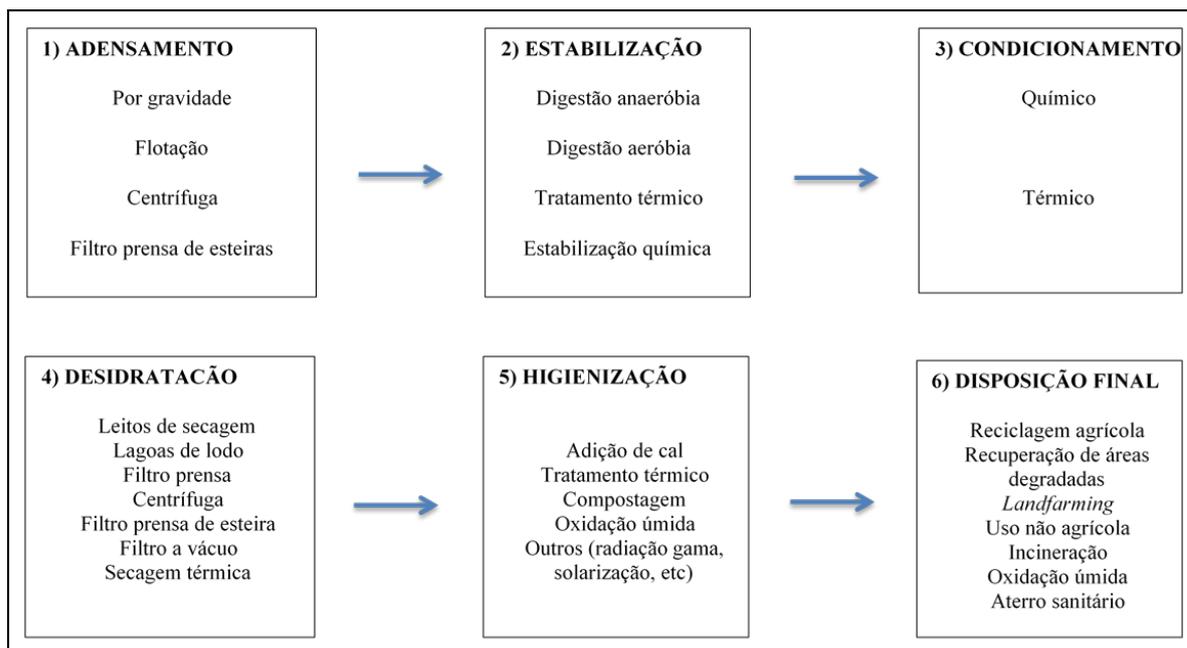


Figura 3.1 - Etapas do gerenciamento de lodo e os principais processos empregados. (Fonte: Adaptado de Andreoli *et al.*, 2016).

O contexto atual do gerenciamento do lodo gerado na ETEB Sul se enquadra justamente na adequação da fase de estabilização por meio do processo de digestão anaeróbia, o qual, segundo Appels *et al.* (2008) pode desempenhar muito bem as etapas de transformação da matéria orgânica em biogás, redução do volume de lodo a ser disposto e inibição de possíveis

odores associados.

Basicamente, a ETEB Sul é composta pelas seguintes etapas de tratamento do esgoto sanitário: preliminar (gradeamento automatizado), primário (decantadores primários), biológico (Lodos Ativados modificado para remoção de nitrogênio e fósforo) e polimento final (tratamento físico-químico com adição de  $Al_2(SO_4)_3$  e polímero catiônico seguido de flotação por ar dissolvido para remoção de fósforo).

À cada etapa, pode-se associar a geração de determinado tipo lodo com características específicas e volume variável de acordo com o desempenho da ETE. O lodo biológico, descartado do sistema de Lodos Ativados, é ainda submetido ao processo de adensamento por meio de centrífugas, o qual reduz seu volume antes de ser transportado à fase de estabilização junto aos lodos primário e químico.

Diariamente são gerados, em média, 1.500 m<sup>3</sup> de lodo provenientes do tratamento primário (lodo primário), tratamento biológico ou secundário (lodo biológico) e polimento final (lodo químico). Na Tabela 3.5 são apresentadas a produção mensal e a proporção entre os lodos primário (LP), biológico (LB) e químico (LQ) para os meses de Janeiro a Maio de 2016 na ETEB Sul (CAESB, 2016).

Tabela 3.5 - Produção mensal (em m<sup>3</sup>) dos lodos primário (LP), biológico (LB) e químico (LQ) nos meses de Janeiro a Maio de 2016

Meses (Ano 2016)	Volume (m <sup>3</sup> ) LP	Volume (m <sup>3</sup> ) LB	Volume (m <sup>3</sup> ) LQ	% (LP)	% (LB)	% (LQ)
<b>Jan</b>	10.205,00	6.411,90	8.253,00	41,03	25,78	33,18
<b>Fev</b>	7.105,00	4.832,18	8.551,00	34,68	23,59	41,74
<b>Mar</b>	5.078,00	9.821,34	12.169,00	18,76	36,28	44,96
<b>Abr</b>	7.670,00	10.611,00	9.649,00	27,46	37,99	34,55
<b>Mai</b>	3.180,00	6.379,30	7.796,00	18,32	36,76	44,92

Nota-se, por meio dos dados da Tabela 3.5, que o volume e, conseqüentemente, a proporção entre os tipos de lodo podem apresentar ampla variação, a qual pode ser atribuída a fatores como a época do ano, qualidade do esgoto bruto, cargas de choque, desempenho das unidades de tratamento, adição de coagulantes, polímeros, dentre outros. Todos esses fatores devem também afetar a composição química dos lodos, podendo implicar em variações no desempenho da etapa seguinte do gerenciamento dos lodos, a estabilização biológica.

Para a etapa de estabilização biológica, foram implementados dois digestores anaeróbios de fluxo contínuo, com volume útil de 8.000m<sup>3</sup> cada um para tratar os três tipos de lodos gerados em cada etapa do tratamento do esgoto sanitário, com vazão de aproximadamente 1.500 m<sup>3</sup> de lodo por dia. Até o momento, tanto a vazão quanto a composição do biogás gerado nos digestores não são determinadas, o que ainda impede uma avaliação completa do comportamento da digestão anaeróbia dos lodos gerados na ETEB Sul frente à complexidade do substrato a ser digerido.

Nesse sentido, estudos voltados para uma avaliação detalhada do desempenho da digestão anaeróbia dos lodos gerados na ETE Sul se mostram pertinentes, sobretudo devido à escassez de informação relacionada às características de lodos químicos e sua influência no processo anaeróbio.

### **3.2 PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA**

Tal processo envolve uma associação de micro-organismos na conversão da matéria orgânica complexa em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico, amônia, além de novas células bacterianas, as quais constituem o lodo formado em digestores anaeróbios. Por se tratar de um processo complexo e passível de sofrer interferências, busca-se descrever sucintamente as principais etapas envolvidas na digestão anaeróbia e seus parâmetros intervenientes para subsidiar estratégias de otimização.

#### **3.2.1 Princípios básicos**

O processo anaeróbio ocorre em etapas sequenciais e depende basicamente da atividade de três grupos de micro-organismos: bactérias fermentativas (acidogênicas), bactérias sintróficas (acetogênicas) e arqueas metanogênicas. Dessa forma, o processo pode ser subdividido didaticamente em várias rotas metabólicas, ilustrado na Figura 3.2, e descritas em seguida (Chernicharo, 2007; Appels *et al.*, 2008).

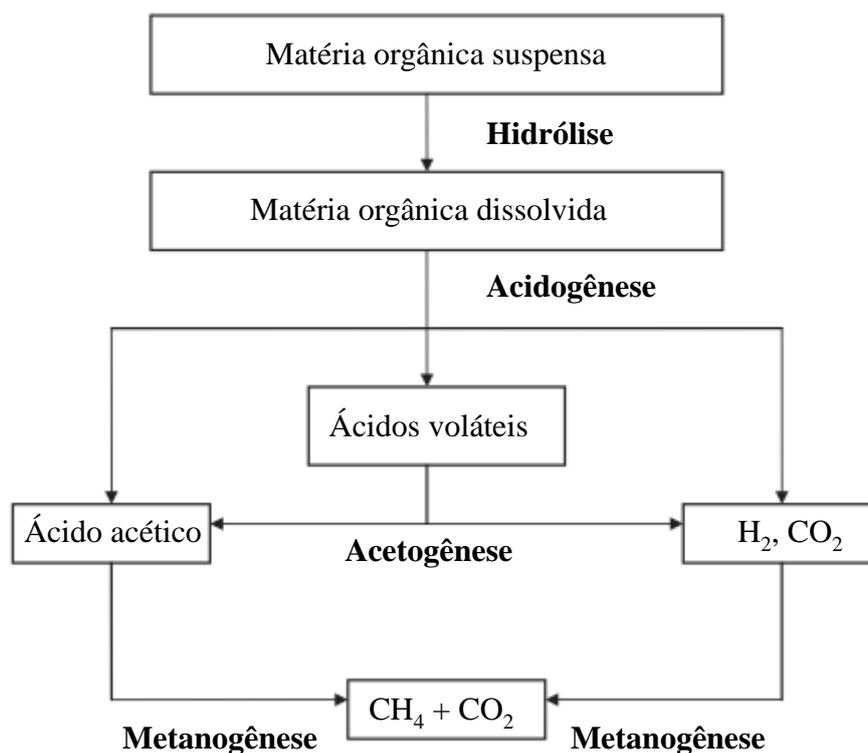


Figura 3.2 - Etapas da digestão anaeróbia (Appels *et al.*, 2008, modificado).

Na primeira etapa, chamada hidrólise, os materiais particulados complexos (polímeros) são hidrolisados em moléculas menores através da ação de enzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas. Essas, por sua vez, apresentam composição relativa e ativa de acordo com o tipo de substrato presente no sistema. Chernicharo (2007) aponta que, como os digestores convencionais destinam-se preferencialmente à estabilidade de resíduos com elevada concentração de material particulado, a hidrólise pode se tornar a etapa limitante de todo o processo de digestão anaeróbia, sendo que sua taxa pode ser afetada pela temperatura, tempo de residência, composição do substrato e tamanho das partículas presentes no digestor.

Durante a acidogênese os produtos hidrolisados são metabolizados por meio do metabolismo fermentativo no interior das células dos micro-organismos acidogênicos, os quais produzem uma gama de compostos mais simples, como ácidos orgânicos (acético, propiônico e butírico), álcoois (etanol), cetonas (acetona), dióxido de carbono e hidrogênio, além de novas células bacterianas. Esses produtos têm grande importância e servirão de substrato nas etapas seguintes para as bactérias acetogênicas e arqueas metanogênicas. Importante destacar que as bactérias fermentativas acidogênicas são as que mais se beneficiam energeticamente na

etapa sequencial de degradação do substrato. Assim, a etapa de acidogênese só limitará todo o processo caso o material a ser degradado (substrato) não seja facilmente hidrolisável.

Na acetogênese, as bactérias sintróficas acetogênicas são responsáveis por oxidar compostos orgânicos intermediários, como propionato e butirato, em substrato adequado para as arqueas metanogênicas (acetato, hidrogênio e dióxido de carbono), e são assim denominadas por dependerem da atividade de micro-organismos consumidores de hidrogênio. Os gêneros de bactérias sintróficas conhecidos são *Syntrophobacter* e *Syntrophomonas*.

A formação de acetato, no entanto, resulta em grande quantidade de hidrogênio, fazendo com que o pH do meio diminua. Além disso, a formação de acetato a partir do propionato e butirato é termodinamicamente inibida pela presença de concentrações relativamente baixas de hidrogênio dissolvido e de acetato. Mostra-se assim a importância da ação dos micro-organismos consumidores de acetato e hidrogênio, uma vez que as reações da etapa da acetogênese só ocorrerão em ambientes em que a concentração desses produtos seja baixa.

Os micro-organismos metanogênicos realizam a etapa final do processo de conversão da matéria orgânica em metano e dióxido de carbono. Esse grupo de micro-organismos é classificado dentro do domínio *Archaea*, o qual muito se distingue das bactérias típicas. As arqueas apresentam diversos atributos bioquímicos e estruturais únicos, o que possibilita a capacidade de se desenvolverem em habitats particulares. O domínio *Archaea* é constituído de micro-organismos anaeróbios estritos, presentes em ambientes em que os aceptores de elétrons, como  $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $Fe^{3+}$  e  $SO_4^{2-}$ , são praticamente ausentes. Os substratos utilizados pelas arqueas metanogênicas incluem o ácido acético, hidrogênio, dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono.

O excesso de hidrogênio e dos produtos da fermentação advindo da etapa acetogênica é capturado pelas arqueas, o que representa seu papel fundamental em um reator anaeróbio, promovendo a redução da pressão parcial de hidrogênio no meio e possibilitando as reações dependentes das bactérias acetogênicas.

Por conta da fisiologia diferenciada e do substrato utilizado na formação de metano (hidrogênio e acetato), as arqueas metanogênicas são divididas em dois grupos principais: i) metanogênicas acetoclásticas e ii) metanogênicas hidrogenotróficas. Os dois principais mecanismos básicos de formação de metano são descritos a seguir:

- *Decomposição do ácido acético*: Na ausência de hidrogênio, a decomposição do ácido acético leva à formação de metano e gás carbônico. O grupo metil do ácido acético é reduzido a metano, enquanto o grupo carboxílico é oxidado a gás carbônico (Equação 1):



Grupo microbiano: metanogênicas acetoclásticas.

- *Redução do gás carbônico*: O mecanismo de formação de metano através dessa rota é apresentado a seguir (Equação 2):



Grupo microbiano: metanogênicas hidrogenotróficas.

Quando há hidrogênio disponível, a maior parte do metano restante é formada a partir da redução do gás carbônico. Este atua como acceptor dos átomos de hidrogênio, removidos dos compostos orgânicos pelas enzimas. Já que o gás carbônico é abundante em reatores anaeróbios, sua redução não é fator limitante ao processo.

A presença de sulfato na água residuária ou no próprio lodo pode propiciar a produção de sulfetos, processo no qual o sulfato e outros compostos à base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos. Tal processo é mediado pela ação de um grupo de bactérias anaeróbias estritas, conhecidas como bactérias redutoras de sulfato (BRS). Nessas condições, muitos dos compostos intermediários formados durante a digestão anaeróbia passam a ser utilizados pelas BRS, alterando as rotas metabólicas e causando competição com as bactérias fermentativas, acetogênicas e metanogênicas. Como produtos finais são formados: metano (metanogênese) e sulfeto (sulfetogênese), a depender da concentração de sulfato no meio. A relação  $DQO/SO_4^{2-}$  é indicativa da importância dessa competição, sendo que quando a relação é menor, é esperado um aumento da competição e, conseqüentemente, um aumento da produção de sulfetos e diminuição da produção de metano. Um dos problemas associados à essa condição é a formação de gás sulfídrico, que pode acarretar em corrosão do reator e tubulações, maus odores e toxicidade do meio.

Nota-se assim a alta complexidade de todo o processo microbiológico envolvido durante na digestão anaeróbia e a necessidade de se ter indicadores do grau de estabilidade de digestores que se propõem justamente a otimizar cada etapa aqui descrita.

### **3.2.2 Parâmetros de controle do processo**

No que se refere às condições ambientais, alguns parâmetros importantes como pH, alcalinidade, ácidos voláteis e temperatura podem afetar as velocidades das reações contidas nas etapas da digestão anaeróbia. Dessa forma, se constituem em parâmetros de controle do processo anaeróbio e devem ser frequentemente analisados e ajustados no caso de eventuais distúrbios.

#### **3.2.2.1 pH, alcalinidade e razão ácidos voláteis / alcalinidade**

Cada grupo de micro-organismos que atua no processo anaeróbio tem uma faixa de pH ótima para seu desenvolvimento. As arqueas metanogênicas mantêm sua atividade ótima na faixa entre 6,5 e 7,2. As bactérias fermentativas já toleram a faixa de pH 4 a 8,5, sendo que em valores mais baixos os principais produtos dessa etapa são os ácidos acético e butírico, enquanto em pH 8 se destacam os ácidos acético e propionico (Turovskiy e Mathai, 2006; Appels *et al.*, 2008).

Os ácidos voláteis (AV) são uns dos mais importantes intermediários durante a digestão anaeróbia, em que são degradados pela sua redução devido a ação das bactérias acetogênicas com arqueas metanogênicas consumidoras de hidrogênio (Appels *et al.*, 2008). Por outro lado, a produção de AV pode ser tóxica aos micro-organismos, principalmente aos metanogênicos nas concentrações de 6,7 a 9,0 mol/m<sup>3</sup> (Batstone *et al.*, 2000). O aumento da concentração de AV é atrelado à desequilíbrios durante o processo, possivelmente desencadeados pela variação na temperatura, carga orgânica, compostos tóxicos, dentre outros. Nesses casos, as arqueas não são capazes de remover o hidrogênio e os AV rápido o suficiente. Como resultado, a acumulação de AV provoca queda do pH a níveis em que a hidrólise e a acetogênese podem ser inibidas (Siegert e Banks, 2005).

O equilíbrio do pH no sistema é controlado pela concentração de CO<sub>2</sub> na fase gasosa e a alcalinidade a carbonato na fase líquida. Se a concentração de CO<sub>2</sub> se mantém constante, a possível adição de alcalinidade pode aumentar o pH no digestor. A capacidade de tamponamento de 70 meq CaCO<sub>3</sub>/L ou a razão molar de, pelo menos, 1,4:1 de bicarbonato/AV desse ser mantida para a manutenção de um processo estável e bem tamponado (Turovskiy e Mathai, 2006; Appels *et al.*, 2008). Amani *et al.* (2010) destacam ainda a necessidade de cerca de 1000 a 3000 mg/L CaCO<sub>3</sub> ou 7 mg de CaCO<sub>3</sub> para cada mg de DBO para a prevenção de variações extremas de pH em digestores anaeróbios de forma geral.

### 3.2.2.2 Temperatura

Diversos trabalhos têm avaliado a influência da temperatura no processo de digestão anaeróbia, tanto na faixa mesofílica (30 a 38°C) quanto na faixa termofílica (50 a 57°C) (Yu *et al.*, 2015; Tezel *et al.*, 2014; Peces *et al.*, 2013; Ziembra e Peccia, 2011; Bousková *et al.*, 2005), ainda que a digestão sob condições mesofílicas seja mais comum (Chen *et al.*, 2008).

Assim como o pH, a temperatura tem forte influência na taxa de crescimento dos microorganismos (Turovskiy e Mathai, 2006) assim como nas propriedades físico-químicas dos componentes presentes no substrato (Appels *et al.*, 2008). De acordo com Turovskiy e Mathai (2006), a estabilização é mais lenta em baixas temperaturas, sendo 20°C um limite mínimo para que o processo se dê de forma satisfatória.

Turovskiy e Mathai (2006) ainda destacam a importância da estabilidade da temperatura durante a operação dos digestores. Mudanças bruscas ou frequentes na temperatura alteram a atividade das bactérias, principalmente das arqueas metanogênicas. Falhas no digestor podem ocorrer com alterações maiores que 1°C/d, e variações maiores que 0,6 °C/d devem ser evitadas.

### 3.2.2.3 Tempos de detenção hidráulica e detenção celular

O tempo de detenção celular ( $\theta_c$ ) é relacionado ao tempo médio que os sólidos ficam no digestor, ao passo que tempo de detenção hidráulico (TDH) se relaciona ao tempo médio

que a fração líquida do lodo é mantida no digestor. É importante ressaltar a relação direta entre as etapas subsequentes do processo de digestão anaeróbia e  $\theta_c$ , sendo que a diminuição de  $\theta_c$  provoca também a diminuição dos tempos de reação. A cada descarte de lodo, é removida uma fração dos micro-organismos, o que implica que o crescimento celular deve, pelo menos, compensar a remoção da célula para garantir o estado de equilíbrio dinâmico e evitar o colapso do reator (Turovskiy e Mathai, 2006).

De acordo com Appels *et al.* (2008), a influência do TDH na eficiência do processo de digestão anaeróbia de lodos é geralmente estudada em escala laboratorial. Uma representação esquemática da relação entre TDH e produção específica de biogás é dada pela Figura 3.3.

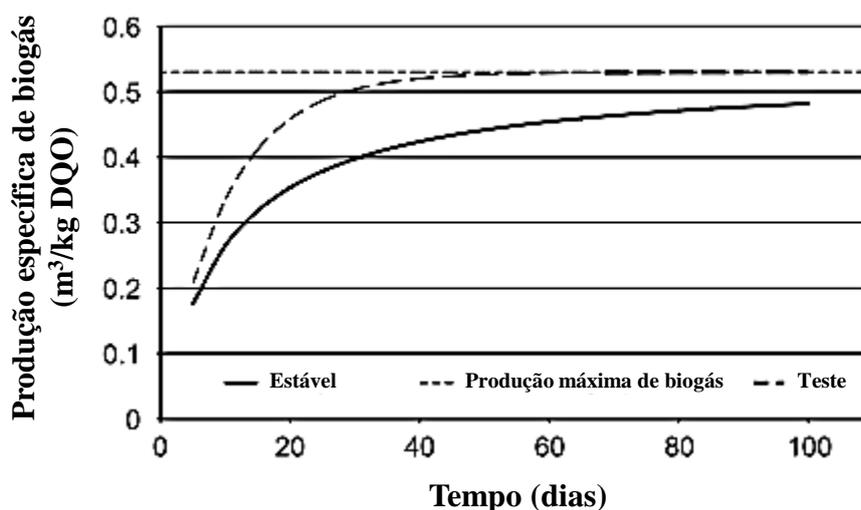


Figura 3.3 - Representação esquemática da relação entre TDH e produção específica de biogás (Appels *et al.*, 2008).

A relação entre produção de biogás e TDH citada pelos autores indica que (i) TDH menores que 5 dias são insuficientes para a estabilidade do reator, (ii) para  $\theta_c$  de 5 a 8 dias a concentração de ácidos voláteis ainda é relativamente alta devido à quebra incompleta de compostos, especialmente os lipídios, (iii) a estabilidade da digestão pode ser observada após 8 ou 10 dias, com baixa concentração dos ácidos voláteis e início da quebra dos lipídios e (iv) a curva de quebra dos compostos se estabiliza com  $\theta_c > 10$  dias. Em um dos poucos trabalhos com digestores em escala real, Bolzonella *et al.* (2005) avaliaram a digestão de

lodo ativado em um digestor com TDH na faixa de 20 a 40 dias, faixa de máxima produção de biogás na Figura 3.6, e alimentação com 1 Kg SV/m<sup>3</sup>. A produção de biogás variou na faixa de 0,07 a 0,18 m<sup>3</sup>/Kg SV e a concentração de SV foi reduzida em cerca de 13 a 27%.

### **3.3 BIOGÁS GERADO EM DIGESTORES ANAERÓBIOS**

Um dos principais objetivos da digestão anaeróbia dos lodos de esgotos, assim como para outros substratos, é a otimização da produção de biogás, dada pela maior proporção de metano em sua composição. Mais especificamente, busca-se aumentar a produção de metano por unidade de matéria orgânica (Dai *et al.*, 2017), o que garante a ampla aplicabilidade dessa tecnologia, uma vez que viabiliza a recuperação e aproveitamento da energia.

Os digestores anaeróbios promovem um importante papel no tratamento de lodos, principalmente por propiciar a transformação da matéria orgânica em biogás (60 a 70% de metano), reduzindo assim a quantidade de lodo a ser disposta, além reduzir a carga de organismos patogênicos presentes e limitar possíveis problemas com odores associados à matéria orgânica em degradação.

Em meio às etapas de manejo do lodo, a digestão anaeróbia geralmente é precedida pela fase de adensamento e antecede a fase de desidratação e espera-se que os seguintes efeitos sejam observados: redução dos sólidos voláteis, abatimento da carga de organismos patogênicos, estabilização total ou parcial da matéria orgânica e redução do volume de lodo através dos fenômenos de liquefação, gaseificação e adensamento, com redução de sólidos voláteis na faixa de 35 a 60%, a depender da natureza do lodo e das condições de operação empregadas (Tsutiya *et al.*, 2001). Destaca-se ainda que a condição de minimização da atração de vetores é atingida por meio da redução de mais de 38% da concentração de sólidos voláteis. Frente a isso, Appels *et al.* (2008) consideram que a digestão anaeróbia de lodos é capaz de otimizar os custos em uma ETE, sendo parte essencial de uma ETE moderna. Ademais, com toda a ênfase à sustentabilidade energética em ETE e à compensações no âmbito das mudanças climáticas, a tecnologia de digestão anaeróbia é considerada o “estado da arte” no manejo de resíduos orgânicos (McLeod *et al.*, 2015).

### 3.3.1 Biogás: características e seu potencial energético

Como produto gasoso final do processo anaeróbio é formado o biogás, um gás incolor, comumente inodoro, insolúvel, pouco denso e constituído principalmente de metano, gás carbônico e outros gases em pequenas concentrações. Como o metano é o gás combustível do biogás, seu poder calorífico está diretamente relacionado à concentração de metano na mistura.

O gás metano, um dos gases responsáveis pelo efeito estufa, pode ser produzido tanto naturalmente, como em pântanos, oceanos, águas doces, como em fontes onde o homem tem determinada influência como plantações de arroz, criação de gado, queima de biomassa, manejo de resíduos (aterro sanitário e tratamento de efluentes), e combustíveis fósseis. A saber, o setor de tratamento de esgotos sanitários contribui com cerca de 7% das emissões globais de metano para a atmosfera (Andreoli, 2003).

A composição final do biogás produzido durante a digestão anaeróbia varia em função das condições presentes no meio, dos substratos a serem digeridos, além de mudar consideravelmente durante o período de partida do sistema ou quando o processo de digestão é inibido. Entretanto, durante uma operação estável a composição pode ser considerada uniforme (Chernicharo, 2007). Na Tabela 3.6 é apresentada uma comparação entre a composição volumétrica típica do biogás gerado por diferentes fontes (substratos).

Tabela 3.6 - Composição volumétrica típica de biogás gerado em reatores anaeróbio, aterro sanitário e digestores de lodo (Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy, 2006)

Componente	Unidade	Composição volumétrica típica		
		Reatores anaeróbios	Aterro sanitário	Digestores de lodo
Metano - CH <sub>4</sub>	%	60 a 85	45 a 50	60 a 70
Gás carbônico - CO <sub>2</sub>	%	5 a 15	30 a 45	20 a 40
Monóxido de carbono - CO	%	0 a 0,3	0 a 0,2	-
Nitrogênio - N <sub>2</sub>	%	10 a 25	0 a 15	< 2
Hidrogênio - H <sub>2</sub>	%	0 a 3	traços a >1	-
Sulfeto de hidrogênio - H <sub>2</sub> S	ppmv	1000 a 2000	10 a 200	até 1000
Oxigênio - O <sub>2</sub>	%	traços	0,8	-

Nota-se que o biogás gerado no tratamento de esgotos em reatores anaeróbios pode conter até 85% de metano, seguido dos digestores de lodo (70%) e aterros sanitários (50%). No entanto, como discutido anteriormente, diversas variáveis influenciam a qualidade do biogás gerado. O biogás pode ainda conter siloxanos, formados a partir da degradação anaeróbia de materiais comumente encontrados em cosméticos, desodorantes, aditivos de alimentos e alguns sabões. Durante a combustão de biogás contendo siloxanos, pode ocorrer a formação de depósitos contendo sílica ( $\text{SiO}_2$ ) ou silicatos ( $\text{Si}_x\text{O}_y$ ), e, ainda, cálcio, enxofre, zinco e fósforo. Esses depósitos minerais provocam incrustações nas tubulações com vários milímetros de espessura e devem ser removidos por meio de métodos físicos, químicos ou mecânicos.

De acordo com Jordão e Pessôa (2009), a produção aproximada de biogás na digestão anaeróbia de lodo de ETE é de 20 l/hab.dia, para lodo primário, e de 30 l/hab.dia para o lodo misto (primário e secundário). Em termos de matéria orgânica afluyente ao digestor, a produção é da ordem de 400 a 700 litros por kg de matéria orgânica introduzida, a depender das condições ambientes, principalmente da temperatura.

Na medida em que o gerenciamento do lodo é feito eficientemente, sua produção em ETEs pode gerar uma quantidade apreciável de energia em forma de biogás, potencialmente tornando a estação autossuficiente em energia elétrica. Ademais, a digestão anaeróbia do lodo não só é importante para fins energéticos. Shen *et al.* (2015) aponta o aproveitamento do biogás como substituto aos combustíveis fósseis, reduzindo as emissões de gases de efeito estufa (GEE) para a atmosfera.

A utilidade do biogás é dada pelo seu conteúdo energético, traduzido pela sua capacidade de ser queimado e produzir calor. O poder calorífico do biogás depende diretamente da concentração de metano, a qual varia de 55 a 65% no biogás produzido pela digestão de lodo (Appels *et al.*, 2008). Com cerca de 33% de eficiência na conversão elétrica, podem ser produzidos cerca de 2,24 kWh/m<sup>3</sup> a partir do gás metano (Gude, 2015).

Na Tabela 3.7 são apresentados valores do poder calorífico inferior (PCI) do biogás em diferentes concentrações de metano no biogás.

Deve ser observado que o PCI é a quantidade total de energia liberada pela combustão completa de uma unidade de massa de determinada substância, considerando-se a quantidade de calor necessária para a evaporação da água. De acordo com Metcalf e Eddy (2003), nos

casos em que o biogás é aproveitado através de sua combustão, a temperatura em sistemas reais é muito superior a 100 °C, o que resultará no consumo de certa quantidade de energia equivalente ao calor latente de vaporização.

Tabela 3.7 - Poder calorífico do biogás em função da fração de metano (Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy, 2003)

% Metano	% Gás carbônico (em volume)	Poder calorífico inferior (PCI)	
		kJ/g	MJ/L
50	50	13,4	17,9
65	35	20,3	23,3
80	20	29,9	28,7
100	0	50	35,9

Além de representar o potencial energético do biogás, a fração de metano desempenha um papel importante na garantia do bom funcionamento dos equipamentos de queima e/ou de geração de energia. Caso a fração de metano for muito baixa, alguns equipamentos podem não conseguir manter a chama acesa e o aproveitamento energético pode ser prejudicado. Nesse sentido, tanto a composição do biogás gerado quanto a tecnologia de seu aproveitamento devem ser alvos de avaliação conjunta em sistemas em que se prevê a geração de energia em ETEs.

Segundo Andreoli (2003) os principais fatores que devem ser controlados e influem a atividade dos micro-organismos e, conseqüentemente, a produção de biogás em biodigestores anaeróbios são:

- *Impermeabilidade ao ar:* Como as arqueas metanogênicas são estritamente anaeróbias, o reator deve ser devidamente vedado. Caso contrário, a presença de oxigênio aumenta a produção apenas do gás carbônico.
- *Temperatura:* Toda a microbiota envolvida no processo é sensível a alterações de temperatura. Assim, a faixa ótima para produção de biogás é de 35 a 45 °C (mesofílica). A faixa termofílica (50 a 60° C) também é praticada em digestores anaeróbios tratando lodo. Assim, é importante que se mantenha a estabilidade da temperatura em determinada faixa, garantindo a produção estável de biogás.
- *Alcalinidade e pH:* As arqueas metanogênicas sobrevivem em uma estreita faixa de pH (6,5 a 8,0). Assim a garantia da capacidade de tamponamento do meio é fundamental para a manutenção desses microrganismos no digestor.

- *Teor de água*: Deve variar de 60 a 90% do peso do conteúdo total no digestor.
- *Nutrientes*: Uma relação específica de carbono e nitrogênio deve ser mantida entre 20:1 e 30:1.

Além de tais fatores, determinadas substâncias eventualmente presentes no substrato ou produzidas durante o processo anaeróbio são conhecidas por afetar a população microbiana ou até mesmo inibir seu crescimento. A inibição é geralmente identificada pelo decréscimo na produção de gás metano e acumulação de ácidos orgânicos (Chen *et al.*, 2008). Frente ao exposto, ressalta-se a importância de considerar a concentração de substâncias inibitórias ou tóxicas durante a avaliação do desempenho de digestores anaeróbios para um substrato específico.

### **3.3.2 Produção de biogás a partir de substratos orgânicos**

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos recentemente na tentativa de otimizar o desempenho de digestores, principalmente com vistas à possibilidade de co-digestão, a digestão simultânea do lodo com substratos orgânicos de natureza e origens diferente, tais como resíduos sólidos orgânicos (Jang *et al.*, 2015; Lagerkvist *et al.*, 2015; Nielfa *et al.*, 2015), microalgas e lixiviado de resíduos (Kim e Kang, 2015), resíduo de caixa de gordura (Davidsson *et al.*, 2008), lodo de sistemas de tratamento de água, dejetos animais, resíduos de poda, resíduos industriais, dentre outros (Esposito *et al.*, 2012)

Além do possível efeito sinérgico ao atingir relação C/N ótima para a digestão anaeróbia, Esposito *et al.* (2012) citam como outros benefícios da co-digestão: i) diluição de compostos potencialmente tóxicos eventualmente presentes em algum dos substratos; ii) ajuste da umidade e pH da mistura; iii) suprimento do efeito tampão necessário à mistura; iv) aumento da biodegradabilidade e v) diversificação dos tipos de bactérias atuantes no processo.

Por outro lado, efeitos negativos podem ser esperados caso o substrato a compor a mistura apresente características e/ou componentes que possam causar a inibição do processo, ou seja, causar alterações negativas na população microbiana ou limitação de seu crescimento, usualmente indicada pelo decréscimo na taxa de produção de metano e/ou acumulação de ácidos orgânicos (Chen *et al.*, 2008).

Nesse sentido, a busca por uma dada proporção entre os substratos que garanta o melhor desempenho do reator para cada situação, assim como a maior produção de metano, tem direcionado os estudos nessa área. O resumo dos trabalhos aqui discutidos é apresentado na Tabela 3.8.

Kim e Kang (2015) investigaram o efeito da composição do substrato (proporções de lixiviado, biomassa algal e lodo biológico) na produção de metano durante a digestão anaeróbia em um reator em escala de bancada, numa batelada de 42 dias. Nesse caso a co-digestão não propiciou vantagens na produção de metano, uma vez que a digestão isolada do lodo biológico atingiu o máximo de 127 mLCH<sub>4</sub>/gSV em 20 dias. Os autores atribuíram o fato à menor biodegradabilidade dos outros substratos e a elevada concentração de sais no meio, que possivelmente inibiram a produção de metano quando misturados ao lodo biológico.

Tabela 3.8 - Resumo de alguns trabalhos sobre a digestão anaeróbia de lodos com diferentes substratos

Referência	Proporção substratos	Volume	Duração (dia)	Condição	Resultados
Davidsson <i>et al.</i> (2008)	60% (CG)/40% (BP)	-	37	Mesofílica	681 mL CH <sub>4</sub> /SV
Qiao <i>et al.</i> (2011)	100% (LB)	250 mL	14	Mesofílica	202 mL Biogás/SV; 76,9% CH <sub>4</sub>
Astals <i>et al.</i> (2013)	70% (LP)/30% (LB)	115 mL	33	Mesofílica	214 mL CH <sub>4</sub> /DQO (5° dia)
Nielfa <i>et al.</i> (2015)	20% (LB)/80% (RO)	2 Litros	39	Mesofílica	220 mL CH <sub>4</sub> /gSV
Jang <i>et al.</i> (2015)	25% (LB)/ 75% (RO)	5 Litros	20	Termofílica	316 mL CH <sub>4</sub> /g DQO; 77 e 65,5% (SV e DQO)
Kim e Kang (2015)	0% (LX)/ 0% (AL)/ 100% (LB)	500 mL	42	Mesofílica	127 L CH <sub>4</sub> /g SV

Nota: (CG): resíduo de caixa de gordura; (BP): 50% lodo primário e 50% lodo biológico; (LP): lodo primário; (LB): lodo biológico; (RO): resíduo orgânico; (LX): lixiviado de aterro sanitário; (AL): biomassa algal.

Nielfa *et al.* (2015) concluíram que a proporção de 20% de lodo biológico e 80% de resíduo orgânico foi a mais vantajosa em termos de produção de metano, atingindo cerca de 220 mLCH<sub>4</sub>/gSV em teste experimental (*Biochemical methane potential – BMP*) em escala de bancada durante 39 dias. Os autores ainda atentam para a maximização do efeito sinérgico

da mistura nessa proporção em relação ao resíduo orgânico isolado (9%) e lodo biológico (32%). Jang *et al.* (2015) também avaliaram a mesma mistura, porém em reator com condições termofílicas. O experimento foi conduzido em um reator de 5 L com agitação contínua e TDH de 20 dias. Foram aplicadas cinco cargas orgânicas diferentes (2.83, 4.18, 5.62, 6.88 e 8.21 kg DQO/m<sup>3</sup>d) sequencialmente durante 300 dias. A melhor performance (1422,5 mL CH<sub>4</sub>/Ld, 68,24% de metano no biogás, 316,11 mL CH<sub>4</sub>/g DQO<sub>removida</sub>, eficiências de 77 e 65,5% para SV e DQO, respectivamente) foi obtida com a proporção de 75% resíduo orgânico e 25% lodo biológico, semelhante à proporção ótima obtida no experimento de Nielfa *et al.* (2015).

Por outro lado, um efeito positivo na produção de metano foi relatado por Davidsson *et al.* (2008) através por meio da co-digestão de lodo (50% biológico e 50% primário) (BP) em diferentes proporções com resíduo de caixa de gordura (CG). Os resultados dos reatores com as misturas (10:90, 25:75 e 60:40 CG:BP) mostraram que a produção potencial de metano é maior com o aumento da quantidade de CG na mistura. Os autores reportaram produção de até 681 NmLCH<sub>4</sub>/SV na proporção 60:40, enquanto que a digestão do lodo isoladamente (BP) apresentou produção de apenas 325 NmLCH<sub>4</sub>/SV. Os testes (BMP) foram realizados durante 37 dias a 35 °C.

Qiao *et al.* (2011) avaliaram a produção de biogás a partir da digestão anaeróbia de lodo proveniente de uma ETE com tratamento biológico. O BMP foi conduzido em um reator de 250 mL a 37°C durante 14 dias. A produção máxima de biogás foi de 202 mL/gSV com 76,9% de metano. Os autores também aplicaram o BMP a outros tipos de substrato, o que serve a título de comparação. Os substratos utilizados foram estrume de vaca, estrume de porco, resíduo orgânico (alimentos) e resíduos de frutas e vegetais. A produção de metano para tais substratos foi de 140, 254, 281 e 531 mL/gSV, respectivamente. Em condições similares, sete misturas diferentes de lodo provindos de diferentes ETEs foram avaliadas por Astals *et al.* (2013) quanto à biodegradabilidade durante a digestão anaeróbia. Para tal, o BMP foi conduzido em recipientes de 115 mL e proporção inóculo/substrato igual a 2 (em termos de SV). As misturas foram feitas com lodo primário (LP) e biológico (LB), nas dadas proporções (%LP e %LB): 67 e 33% (A), 70 e 30% (B), 60 e 40% (C), 50 e 50% (D), 50 e 50% (E), 68 e 32% (F), 60 e 40% (G) (base úmida). As remoções de DQO variaram de 58,4 (mistura F) a 64,7% (mistura E). A produção final de metano variou de 188 (mistura F) a

214 (B) mL CH<sub>4</sub>/gDQO, sendo que os perfis acumulativos das diferentes proporções foram similares, atingindo maior taxa de produção de metano durante os 5 primeiros dias.

É importante destacar que um dos objetivos em comum dos trabalhos citados na Tabela 3.8 foi a obtenção da máxima produtividade de metano durante a digestão anaeróbia de lodo. Ainda que realizados em escala laboratorial, os dados obtidos em escala de bancada podem servir de base para a estimativa da produção de metano em digestores em escala real, assim como indicar possíveis efeitos de inibição e toxicidade devido a presença de substâncias ou compostos indesejáveis ao processo.

### **3.4 TOXICIDADE E INIBIÇÃO NA DIGESTÃO ANAERÓBIA**

Como o processo da digestão anaeróbia depende de um equilíbrio minucioso entre quatro grupos de micro-organismos sintróficos, pode facilmente sofrer inibição (McLeod *et al.*, 2015) ou efeitos de toxicidade, termos que indicam processos diferentes. Dentre os grupos tróficos que compõem a comunidade anaeróbia, o grupo das metanogênicas acetoclásticas é considerado como o mais suscetível frente a mudanças nas condições ambientais, de operação e à presença de componentes inibidores/tóxicos (Astals *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2008)

Na definição de Speece (1996), inibição indica um efeito prejudicial que determinada substância causa na atividade de certa população microbiana, comprometendo uma função particular de cada célula; toxicidade representa efeitos adversos em todo o metabolismo celular, ou seja, todas as funções celulares. Batstone *et al.* (2002) ainda acrescentam que a inibição é um efeito bioestático que resulta em prejuízo reversível para dada função celular, enquanto a toxicidade tem efeito biocida tipicamente irreversível, mas não necessariamente letal.

#### **3.4.1 Medidas e técnicas de avaliação**

Geralmente, a inibição ou a toxicidade são avaliadas por comparação com uma atividade de referência em condições ótimas (por exemplo, sem limitação da concentração de substrato), sendo expressa como porcentagem de redução da atividade específica (Speece, 1996). Dois

padrões distintos de toxicidade/inibição são comumente observados (Young e Tabak, 1993), conforme ilustrado na Figura 3.4.

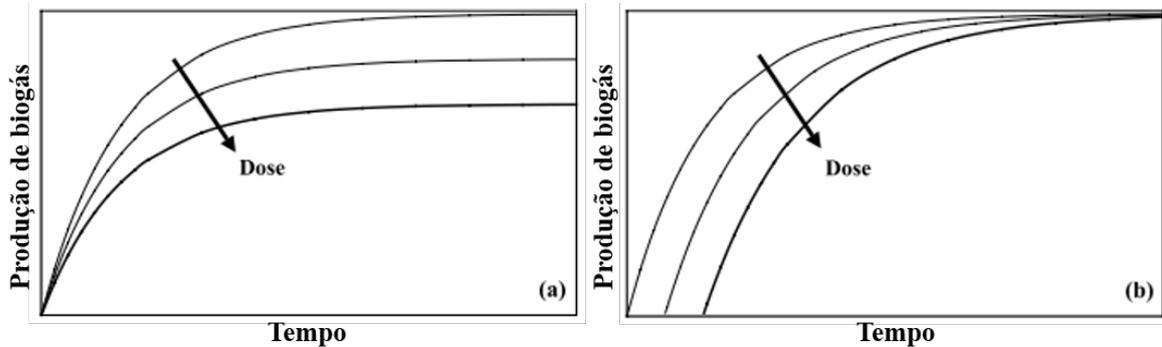


Figura 3.4 - Padrões típicos de inibição e toxicidade na digestão anaeróbia (Fonte: adaptado de Young e Tabak, 1993).

- (i) O efeito de inibição aumenta com o aumento da dose da substância a ser estudada, mas a atividade relativa se mantém constante em determinado tempo ao longo do período de teste (Figura 3.7a), o que denota a incapacidade da biomassa se recuperar do efeito tóxico, ou seja, não há o efeito de aclimatação.
- (ii) O efeito da inibição ocorre logo nas primeiras fases do teste (chamada fase-lag); ao longo do teste, a biomassa se adapta à presença do composto tóxico, recuperando sua atividade (Figura 3.7b).

As técnicas experimentais utilizadas nesse tipo de avaliação não diferem, a princípio, das técnicas de estimativa da atividade microbiológicas, ou no caso de condições anaeróbias, do BMP (*Biochemical Methane Potential*), por exemplo. De acordo com Rozzi e Remigi (2004), se um sistema em bateladas for utilizado, a atividade básica e o efeito inibitório são avaliados separadamente: primeiro, a atividade básica é medida em dada concentração do substrato de referência e, em seguida, a mesma concentração do substrato é aplicada em recipientes (reatores), cada um com diferentes concentrações da substância potencialmente inibitória ou tóxica e assim medida a redução percentual relativa à atividade básica. Em

sistemas contínuos, é feita a alimentação com o substrato de referência à carga constante até que a produção de biogás seja estabilizada; adiciona-se então a substância inibitória ao reator.

Outra forma cada vez mais comum de se verificar os efeitos de inibição ou toxicidade é a quantificação direta dos principais grupos tróficos presentes nos digestores anaeróbios por meio de técnicas de biologia molecular como PCR (*Polymerase Chain Reaction*) e FISH (*Fluorescent in situ Hybridization*). Assim, a quantificação de determinados grupos tróficos ou espécies tem sido utilizada como forma de avaliar o efeito na digestão anaeróbia devido à variação de fatores como concentração de sólidos, TDH, taxa de aplicação, composição do substrato, temperatura e amônia (Hao *et al.*, 2016; Couras *et al.*, 2014; Shin *et al.*, 2010; Nakasaki *et al.*, 2015; Fotidis *et al.*, 2013), podendo indicar quais etapas da digestão anaeróbia estão sendo favorecidas ou inibidas por dada gama de substâncias e compostos eventualmente presentes no digestor anaeróbio.

A técnica de FISH, utilizada no presente trabalho, trata-se de um método que permite identificar, por microscopia, micro-organismos com uso de sondas (pequenas sequências complementares ao RNAr 5S, 16S, 23S ou complementares ao RNAm) marcadas com compostos fluorescentes. Como todas as técnicas, FISH também apresenta limitações como a necessidade de conhecimento prévio da amostra, inacessibilidade da região alvo à sonda, existência de falsos positivos ou falsos negativos. No entanto, trata-se de um método direto e relativamente rápido que permite a visualização da distribuição espacial do micro-organismo na amostra, além de visualizar e quantificar individualmente cada um dos micro-organismos (Godinho, 2010).

Como um dos mais utilizados substratos de alimentação de digestores anaeróbios, o lodo de esgoto em si é propenso a variações naturais causadas por vários aspectos, como o tipo, fonte e sazonalidade (Mcleod *et al.*, 2015), que levam a comunidades microbianas estruturadas altamente diversas e específicas. Isso aumenta ainda mais a dificuldade de investigar as correlações entre as populações microbianas e os parâmetros físico-químicos e o acesso às regras comuns que podem revelar os mecanismos que conduzem a diferenciação de comunidades microbianas em diferentes condições operacionais (Hao *et al.*, 2016).

Cabe destacar a observação de Chen *et al.* (2008), que identificaram uma ampla variação entre coeficientes de inibição para diversos compostos em diferentes estudos publicados, o

que torna dificultosa a comparação dos resultados. Esta variação foi atribuída aos diferentes tipos de substrato, composição da comunidade microbiológica no ambiente anaeróbio, condições ambientais e períodos de aclimatização, mas também às diferenças nas técnicas experimentais. Geralmente, as metodologias aplicadas são consideradas dispendiosas e caras, desencorajando ambos profissionais acadêmicos e técnicos a analisarem rotineiramente os efeitos de inibição/toxicidade. Conseqüentemente, testes desse tipo raramente fazem parte de estudos sobre digestão anaeróbia, apesar da utilidade da informação fornecida (Astals *et al.*, 2015).

Considerando a importância desse tipo de informação e a ampla gama de substâncias (inibitórias ou tóxicas) que podem impactar negativamente os micro-organismos anaeróbios (Batstone *et al.*, 2002), busca-se aqui descrever algumas das principais substâncias potencialmente tóxicas descritas na literatura, assim como seus respectivos efeitos na atividade microbiológica, no tratamento do resíduo e na produção final de metano.

### **3.4.2 Componentes tóxicos e inibidores**

Diversos compostos orgânicos e inorgânicos podem ser considerados tóxicos ou inibidores ao processo anaeróbio. No entanto, o efeito geral resultante da presença da maioria desses pode variar de estimulante a tóxico. A depender da substância, a estimulação é usualmente atingida a baixas concentrações. A medida que a concentração é aumentada pode ocorrer a inibição e a taxa de atividade microbiana pode reduzir consideravelmente (Chernicharo, 2007).

Na Tabela 3.9 são apresentadas algumas faixas de concentração de substâncias estimuladoras do processo, com moderada inibição e com forte inibição para diversos componentes eventualmente presente nos lodos (Appels *et al.*, 2008).

Tabela 3.9 - Concentrações críticas para diversas substâncias (Appels *et al.*, 2008, modificado)

Substância	Efeito da concentração (mg/L)		
	Estimuladora	Inibição moderada	Forte inibição
Na <sup>+</sup>		3500 - 5500	8000
K <sup>+</sup>	200 - 400	2500 - 4500	12000
Ca <sup>2+</sup>	100 - 200	2500 - 4000	8000
Mg <sup>2+</sup>	75 - 150	1000 - 1500	3000
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		1500 - 3500	3000
S <sup>2-</sup>		200	200
Cu <sup>2+</sup>			0,5 (solúvel) 50 - 70 (total)
Ni <sup>2+</sup>			30 (total)
Zn <sup>2+</sup>			1,0 (solúvel)
Arseniato e arsenito		> 0,7	
Cianeto		1 - 2 (possível aclimatização acima de 50)	
Compostos c/ Pb		5	
Compostos c/ Fe		> 35	

O mecanismo de inibição mais comumente relatado na literatura é o da amônia (Yenigün and Demirel, 2013). No entanto, efeitos relacionados ao pH, sulfetos, ácidos voláteis, metais pesados e a diversos compostos orgânicos também são reportados (Chen et al., 2008). A sensibilidade frente a tais efeitos pode se traduzir em digestores que não conseguem atender aos resultados de projeto ou, em casos extremos, seu colapso completo. Os aspectos principais de cada um desses componentes são descritos adiante.

#### 3.4.2.1 Amônia

Amônia é produzida por meio da degradação da matéria orgânica nitrogenada, principalmente na forma de proteínas e ureia, sendo o íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e amônia livre

(NH<sub>3</sub>) as duas formas mais predominantes. Segundo Chernicharo (2007), a presença do bicarbonato de amônia é benéfica ao digestor, como fonte de nitrogênio e como solução tampão. No entanto, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NH<sub>3</sub> são considerados inibidores quando presentes em elevadas concentrações. Nesse caso, cabe destacar a amônia, apontada como a principal causa de inibição, uma vez que tem a capacidade de ultrapassar a membrana celular causando desequilíbrio no número de prótons e deficiência de potássio na célula (Chen *et al.*, 2008).

A concentração de NH<sub>3</sub> depende basicamente da concentração total de amônia, pH e temperatura (Hensen *et al.*, 1998). Em condições de pH elevado, o equilíbrio entre NH<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> é deslocado para a formação de NH<sub>3</sub>, a qual pode se tornar o agente inibidor (Chernicharo, 2007). Appels *et al.* (2008) afirmam que o aumento da temperatura auxilia na taxa de crescimento dos micro-organismos, mas também aumenta a concentração de NH<sub>3</sub> no meio. Sendo assim, os digestores termofílicos são geralmente mais sensíveis à inibição da amônia que os mesofílicos. As concentrações de NH<sub>3</sub> que podem favorecer ou inibir o processo de digestão anaeróbia são apresentadas na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 - Efeito da amônia livre na digestão anaeróbia (Fonte: Adaptado de McCarty, 1964)

<b>N-NH<sub>3</sub> (mg/L)</b>	<b>Efeito na digestão anaeróbia</b>
50 a 200	Benéfico
200 a 1000	Sem efeito adverso
1500 a 3000	Inibidor em pH elevado
acima de 3000	Tóxico

De acordo com a Tabela 3.10, se a concentração está entre 1500 a 3000 mg/L e o pH maior que 7,4 a amônia gasosa pode se tornar inibitória. De acordo com McCarty (1964), nessas condições ocorre um aumento na concentração de ácidos voláteis, o que tende a diminuir o pH, temporariamente amenizando o efeito inibitório. Nessa situação a concentração de ácidos voláteis se mantém elevada a não ser que o pH seja diminuído de alguma outra forma, como a adição de ácido clorídrico para manter o pH entre 7 e 7,2. Quando a concentração de N-NH<sub>3</sub> está acima de 3000 mg/L o íon amônio se torna altamente tóxico independente do pH e o digestor pode entrar em colapso. A melhor solução indicada pelo autor é a diluição ou remoção da fonte de nitrogênio no digestor.

### 3.4.2.2 Sulfatos e Sulfetos

A inibição pela presença de sulfeto é tida como problema potencial no tratamento anaeróbio devido à redução biológica dos sulfatos e de outros compostos orgânicos contendo enxofre, assim como pela degradação anaeróbia de compostos ricos em proteínas (Chernicharo, 2007). Em digestores anaeróbios, o sulfato é reduzido a sulfeto pelas bactérias redutoras de sulfato (SRB). A redução é realizada por dois grandes grupos de SRB, oxidantes incompletos e completos. O primeiro grupo oxida compostos como lactato a acetato e  $\text{CO}_2$ , enquanto que o segundo converte o acetato a  $\text{CO}_2$  e  $\text{HCO}_3^-$  (Chen *et al.*, 2008). Em ambos os processos há a conversão de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) a sulfetos ( $\text{S}^-$ ). De acordo com o equilíbrio das espécies químicas, em pH 8 predomina-se a forma solúvel ( $\text{HS}^-$ ), enquanto em pH 6 a forma gasosa ( $\text{H}_2\text{S}$ ) é predominante.

Como resultado da redução do sulfato são observados dois níveis de inibição. O primeiro devido à competição por substratos orgânicos e inorgânicos entre as SBR e arqueas metanogênicas, reduzindo a produção de metano no digestor. O segundo nível de inibição é dado pela toxicidade do sulfeto a vários grupos de bactérias (Chen *et al.*, 2008). A toxicidade do sulfeto é mais frequentemente associada à sua forma indissociada ( $\text{H}_2\text{S}$ ) devido a facilidade em penetrar moléculas neutras através da membrana celular e sua alta reatividade com os componentes celulares. Sendo assim, a toxicidade/inibição da metanogênese devido ao sulfeto é proporcional à sua concentração no substrato e à concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  no biogás gerado no reator (Chen *et al.*, 2014).

Em digestores anaeróbios, a relação entre a DQO e a concentração de sulfato ( $\text{DQO}/\text{SO}_4^{3-}$ ) é um importante parâmetro de controle da inibição por sulfetos. Segundo Chernicharo (2007), a toxicidade do  $\text{H}_2\text{S}$  decresce com o aumento da concentração de DQO afluente (maior produção de  $\text{CH}_4$ ), sendo que com essa relação maior que 10 não se espera efeitos de inibição ou toxicidade no reator. Tal comportamento foi observado por Jeong *et al.* (2009), que avaliaram a inibição da produção de metano por sulfato durante a digestão de lodo biológico proveniente de sistema de Lodos Ativados tratando esgotos sanitários em biodigestor contínuo. A taxas de produção de metano foram de 0,07, 0,13, 0,24, 0,31 e 0,33  $\text{LCH}_4 / \text{g DQO}$  quando as relações  $\text{DQO}/\text{sulfato}$  iniciais eram 3,3, 5,0, 6,7, 10 e 20, respectivamente. Além da produção aumentar com o incremento na relação  $\text{DQO}/\text{sulfato}$ ,

foi observado o mesmo comportamento para as remoções de sulfato e DQO. Os valores máximos de 91% (sulfato) e 69% (DQO) foram atingidos com a relação DQO/sulfato de 20.

#### 3.4.2.3 Íons metálicos

Quando em concentrações elevadas, alguns sais podem causar a desidratação de células devido à pressão osmótica. A toxicidade desses está associada mais fortemente à presença de cátions. Íons como sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) estão presentes no meio devido à quebra de matéria orgânica (biomassa) ou pela adição de produtos químicos no ajuste de pH. Tais íons são requeridos no crescimento microbiológico, porém em elevadas concentrações podem desacelerar o crescimento, até mesmo causar forte inibição ou toxicidade (Chen *et al.*, 2008). Estudos mais detalhados discutem os efeitos de tais íons no processo de digestão anaeróbia (Jackson-Moss & Duncan, 1989; McCarty, 1964, Chen *et al.*, 2008; Appels *et al.*, 2008).

De acordo com Cabirol *et al.* (2003), o mecanismo de inibição do alumínio é associado à competição com o ferro e magnésio ou pela sua adesão à parede celular, o que afeta o crescimento microbiano. Ainda que não presente na Tabela 3.9 e que seus efeitos não sejam amplamente discutidos na literatura como outros componentes (Chen *et al.*, 2008), a presença de alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) em águas residuárias pode provocar elevados níveis de inibição em digestores anaeróbios, seja no tratamento de efluentes ou na digestão dos lodos.

Já documentada em alguns trabalhos de destaque no assunto (Hsu & Pipes, 1973; Jackson-Moss & Duncan, 1991; Cabirol *et al.*, 2003; Abbott & Eskicioglu, 2015), a inibição do processo anaeróbio por alumínio sustenta a preocupação em relação à mistura do lodo químico, produzido pela coagulação com sulfato de alumínio, ao lodo biológico em digestores anaeróbios.

A Tabela 3.11 apresenta as principais condições experimentais desses estudos, assim como as doses aplicadas e os respectivos efeitos na digestão anaeróbia de lodos.

Tabela 3.11 - Condições experimentais na avaliação do efeito do alumínio na digestão anaeróbia

Substrato	Reator	Dose crítica	Efeitos	Ano de publicação
Lodos primário e biológico <sup>1</sup>	Bancada	1,5 g/L Al(OH) <sub>3</sub>	Inibição de 15% da produção de biogás	1973
Esgoto sintético <sup>2</sup>	UASB	2,5 g/L AlCl <sub>3</sub>	Inibição de 76% na produção de CH <sub>4</sub>	1991
Glicose <sup>3</sup>	Semi-contínuo (1L)	1,0 g/L Al(OH) <sub>3</sub>	Inibição de 72% na produção de CH <sub>4</sub>	2003
Lodos primário e biológico <sup>4</sup>	Semi-contínuo (1,5L)	10,7 mg/gST Al <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Inibição completa da produção de CH <sub>4</sub>	2015

<sup>1</sup> Hsu and Pipes (1973) *apud* Kim & Chung (2014); <sup>2</sup> Jackson-Moss & Duncan (1991); <sup>3</sup> Cabirol *et al.* (2003); <sup>4</sup> Abbott & Eskicioglu (2015).

Jackson-Moss & Duncan (1991), ao avaliarem a toxicidade do alumínio em reatores UASB no tratamento de esgoto sanitário, concluem que as arqueas metanogênicas podem se aclimatar em concentrações de até 2500 mg Al<sup>3+</sup>/L, adicionado na forma de AlCl<sub>3</sub>. Acima dessa concentração, a inibição da produção de metano pôde ser observada, com a correspondente piora no desempenho do reator. Os autores ainda afirmam a possibilidade de terem publicado o primeiro trabalho relacionado ao tema. Todavia, um estudo realizado anteriormente já houvera avaliado o efeito do alumínio na digestão anaeróbia. Os autores apontam que em concentrações de até 1549 mg/L de Al(OH)<sub>3</sub>, a digestão de lodo primário e lodo biológico proveniente de sistema de Lodos Ativados em escala laboratorial também sofreu inibição. Nesse caso, a produção de biogás diminuiu cerca de 15% em relação ao controle (Hsu and Pipes, 1973 *apud* Kim & Chung, 2014).

Os resultados obtidos por Cabirol *et al.* (2003) indicam diminuição de até 72% na atividade das bactérias acetogênicas e arqueas metanogênicas pelo alumínio e 65% no mesmo grupo de bactérias devido ao sulfato. Nesse caso, a produção de metano foi avaliada mediante a atividade metanogênica específica (AME). Os efeitos foram provocados por concentrações de 1000 mg/L de Al(OH)<sub>3</sub> e 150 mg/L de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O experimento foi conduzido em um reator semi contínuo com capacidade de 1 L no tratamento de lodo primário durante 114 dias, sendo inoculado com lodo de reator UASB. Os autores ponderaram que tais as bactérias acetogênicas e as arqueas metanogênicas são aptas a se adaptarem na presença dos

inibidores, porém a combinação de alumínio e sulfato resulta numa inibição ainda maior, principalmente das metanogênicas hidrogenotróficas.

Em relação ao desempenho de um digestor anaeróbio no tratamento do LP, Cabirol *et al.* (2003) notaram dificuldades na digestão em presença de alumínio. Baixas taxas de conversão da matéria orgânica em metano, acúmulo de ácidos voláteis, diminuição na capacidade de tamponamento no reator em taxas de aplicação orgânica elevadas e sensível decréscimo na remoção dos SV.

O estudo de Abbott & Eskicioglu (2015) parece corroborar com as observações de Cabirol *et al.* (2003), sendo que a dosagem de alumínio ao lodo misto (LP e LB) afetou a relação SV/ST nos reatores, sugerindo uma mudança na mineralização do lodo, além da diminuição na remoção de SV de até 6,2% com concentração de alumínio de 10,74 mg/gST. A adição de alumínio também causou instabilidade e, antes mesmo do fim do experimento, cessou a produção de biogás quando o reator foi operado com TDH de 7 dias.

Para Leighton & Forster (1997), o alumínio se torna gradualmente inibidor apenas acima de 1500 mg/L na forma de  $Al_2(SO_4)_3$  e seu alto limiar de toxicidade é associado à sua baixa solubilidade sob condições anaeróbias. Segundo Dai *et al.* (2016), a limitação na produção de metano é desencadeada devido à interação da matéria húmica, íons metálicos (Fe, Ca e Al) e siltes com a matéria orgânica facilmente biodegradável presente nos lodos de esgotos.

Percebe-se que os efeitos do alumínio têm sido estudados há pelo menos quatro décadas, desde a publicação de Hsu and Pipes, 1973 *apud* Kim & Chung, 2014. No entanto, foram poucas publicações e bem distribuídas ao longo dos anos, fato que ressalta a pertinência de se avançar em relação ao assunto, inclusive devido à crescente utilização de compostos químicos no processo de tratamento e geração de lodos em ETE.

#### 3.4.2.4 Metais pesados

Classificados como substâncias inorgânicas altamente tóxicas, os elementos como cromo, cromatos, níquel, zinco, cobre, arsênio e cianeto, dentre outros, também podem inibir o processo de digestão anaeróbia. Mais especificamente, a presença de cobre, zinco e níquel

em solução, mesmo em baixas concentrações, são elementos altamente tóxicos ao tratamento anaeróbio.

Mais de 50% da quantidade de metais pesados presentes nos esgotos e no lodo é atribuída à contribuição de efluentes industriais, incluindo zinco, cromo, níquel, cádmio e cobre. De origem doméstica pode-se citar o lixiviado de tubos (Cu e Pb), calhas e telhados (Cu e Zn), materiais galvanizados, o uso de detergentes e materiais de limpeza contendo Cd, Cu e Zn, e cosméticos contendo Zn (Chernicharo, 2007).

De acordo com Chen *et al.* (2014), muitos dos metais são essenciais na ativação ou funcionamento de diversas enzima e co-enzimas na digestão anaeróbia. Entretanto, quantidades excessivas de tais metais podem causar inibição ou toxicidade aos micro-organismos presentes no digestor (Li and Fang, 2007).

Com o objetivo de evitar os impactos negativos, os metais pesados podem ser removidos, ou terem suas concentrações reduzidas, por mecanismos como precipitação, adsorção e quelação por componentes orgânicos ou inorgânicos, frequentemente utilizados como métodos de mitigação da toxicidade por metais pesados (Chen *et al.*, 2014). Por exemplo as concentrações dos metais pesados que podem ser toleradas no processo anaeróbio estão relacionadas com o pH e com as concentrações de sulfeto disponível para combinar com os metais e formar os sais de sulfeto, os quais são bastante insolúveis. A toxicidade dos sulfetos isolados é conhecida, mas quando combinados com metais pesados, formam sais insolúveis, não apresentando qualquer efeito adverso (McCarty, 1964).

Apesar de boa parte das substâncias tóxicas presentes nos lodos terem origem no próprio esgoto sanitário e/ou efluente industrial, algumas podem ser incrementadas em etapas do processo de tratamento de esgotos dentro da própria ETE, o que amplia ainda mais as possibilidades de desencadear algum efeito inibitório ou tóxico durante a digestão anaeróbia dos lodos.

### **3.4.3 Adição de compostos químicos no tratamento de esgoto sanitário**

A utilização de compostos químicos como o alumínio, polialumínio e cloreto férrico no tratamento de águas residuárias é amplamente aplicada com vistas à precipitação e remoção

de fósforo e, em alguns casos, para aumentar a eficiência de remoção de sólidos suspensos e matéria orgânica (Ju *et al.*, 2016; Kim & Chung, 2015; Dentel and Gossett, 1988; Cabirol *et al.*, 2003; Ghyoot & Verstraete, 1997). A aplicação desses compostos geralmente é feita no esgoto bruto, em algum processo biológico ou ainda no efluente secundário, no caso do tratamento terciário ou polimento final em filtros, decantadores ou flotadores (Turovskiy e Mathai, 2006). Trata-se, portanto, de uma prática bastante adequada à locais com restrição de área e alta variabilidade na vazões e cargas afluentes à ETE, garantindo vantagens como a efetiva remoção de matéria orgânica e fósforo em condições favoráveis de operação e manutenção (Ju *et al.*, 2016).

Geralmente, o lodo primário gerado em etapas quimicamente assistidas (LQP) apresenta matéria orgânica mais biodegradável que os lodos advindos do processo de lodos ativados. Em relação ao lodo primário convencional, ainda apresenta características diferentes devido à incorporação de metais (ferro ou alumínio), sais e/ou polímeros além da elevada concentração de sólidos orgânicos (Sanin *et al.* 2011). Nesse sentido, tais característica têm sido associadas à efeitos indesejáveis na performance de digestores anaeróbios, ainda que os coagulantes melhorem sensivelmente a qualidade do efluente final Kim & Chung (2015).

De fato, Cabirol *et al.* (2002) observaram diminuição da atividade metanogênica em reator alimentado com LQP com sulfato de alumínio como coagulante; o efeito de inibição na atividade das bactérias hidrogenofílicas e acetoclásticas foi mantido em 70% (média) ao final de 114 dias de experimento. O acúmulo de ácidos voláteis também foi observado e atribuído pelos autores como resultado da inibição da atividade metanogênica. Desse modo, os autores puderam sugerir que outros fatores presentes no LQP, além do alumínio e sulfato, exerçam potencial de inibição na digestão anaeróbia de lodos.

Kim e Chung (2014) avaliaram o efeito inibitório de coagulantes na fase da acidogênese durante a digestão de lodo sintético. Quando utilizados PAC (Policloreto de alumínio) e cloreto férrico, a taxa de conversão do substrato orgânico para ácidos voláteis diminuiu mais de 10% em dosagens de 46 mg/L e 120 mg/L, sendo que o efeito do alumínio se mostrou mais severo que do ferro. Segundo os autores, a biodegradabilidade das proteínas foi a mais afetada, sugerindo que interações químicas e “physical enmeshment” são fatores importantes na determinação dos efeitos inibitórios produzidos por coagulantes. O efeito inibitório pelo uso de um polímero aniônico (Poliacrilamida) também foi investigado por Kim & Chung (2014). O efeito foi crescente de acordo com a dose aplicada, tendo seu máximo quando a

dose excedeu 100 mg/L no reator. No entanto, os autores não identificaram maiores detalhes do fenômeno.

Por outro lado, ao comparar o desempenho de dois reatores alimentados com LQP (Cloreto férrico como coagulante) e outro com lodo misto (LP e LB, 4:1, v:v), Ju *et al.* (2016) observaram desempenho pouco melhor da digestão anaeróbia no primeiro reator (LQP), com cerca de 0,62 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg SV em relação a 0,57 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg SV do lodo misto. Os valores mais expressivos foram quanto à redução de sólidos voláteis (54 e 36%, respectivamente). Os reatores foram operados em digestores semi-contínuos, com TDH de 12 dias, durante 90 dias. Os autores concluem ainda sobre o efeito da adição de FeCl<sub>3</sub> na diminuição da concentração de H<sub>2</sub>S no biogás gerado, o que contribui para o melhor aproveitamento do metano como fonte de energia.

As conclusões obtidas por Ghyoot & Verstraete (1997), ao avaliar o desempenho da digestão anaeróbia do LQP (cloreto férrico como coagulante) em relação ao LP, corroboram em partes com os resultados de Ju *et al.* (2016). A remoção de sólidos voláteis também foi superior para o LQP (57%) em relação ao LP (38%). No entanto, a produção de metano (178 a 217 L CH<sub>4</sub>/kg SV para LP e 163 a 207 L CH<sub>4</sub>/kgVS para LQP) sugere que LQP é enriquecido com material orgânico com menor potencial de produção de metano, como proteínas Dentel and Gossett (1988), evidenciando uma mudança na composição da fração orgânica do lodo por meio da precipitação com coagulantes.

Ainda que haja algumas discrepâncias em relação aos estudos citados, fica claro que os coagulantes adicionados ao tratamento de esgotos alteram a composição do lodo gerado, podendo haver mudanças no desempenho da digestão anaeróbia. É importante atentar para o fato de que os lodos de esgoto são propensos a variações naturais e causadas por inúmeros aspectos, como os fluxos de tempo seco e úmido, os resíduos comerciais e às variações sazonais, o que representa um grande obstáculo na obtenção de otimização completa do processo (McLeod *et al.*, 2015). Ao analisar os trabalhos aqui apresentados, percebe-se essa mesma variação, seja em relação à produção e características dos lodos gerados em ETE, assim como os diversos mecanismos de ação de uma gama de substâncias potencialmente tóxicas. Nesse sentido, também fica evidente a necessidade de se avaliar os reais riscos de inibição causados por determinado tipo de lodo, coagulante, condições ambientais, etc.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

As etapas experimentais foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília.

Para que os objetivos da pesquisa fossem alcançados, o presente trabalho foi desenvolvido por meio de duas etapas experimentais em escala de bancada, ilustradas pela Figura 4.1.

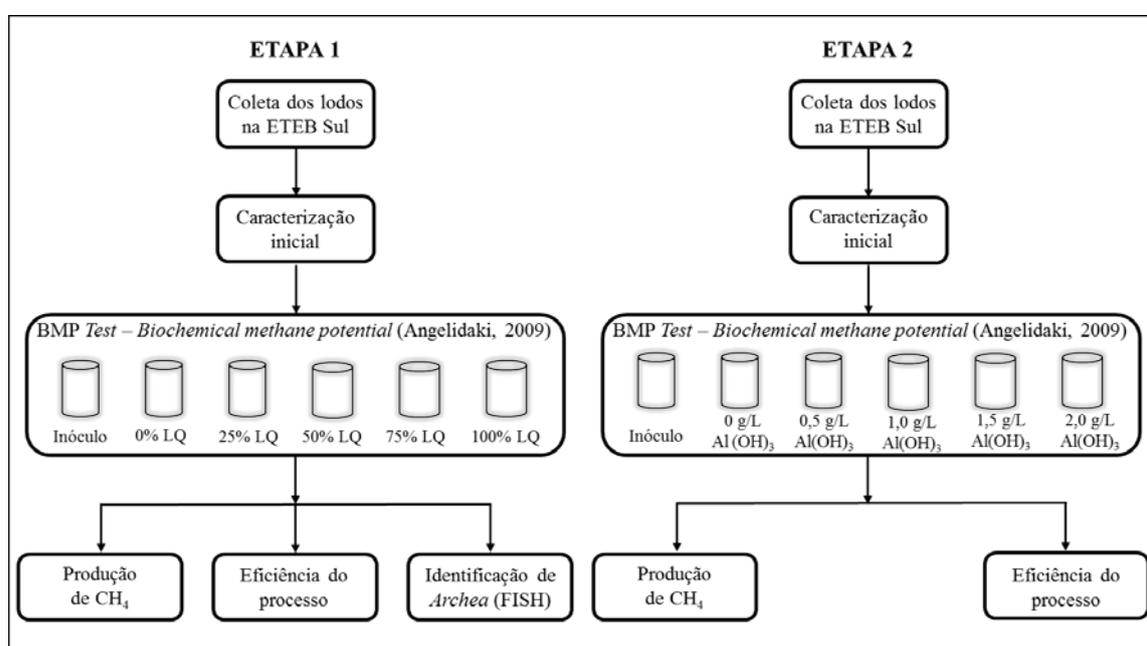


Figura 4.1 – Delineamento experimental das etapas 1 e 2.

#### 4.1.1 Etapa 1

Nesta etapa, buscou-se avaliar a influência do lodo químico (LQ) no processo de digestão anaeróbia do lodo misto (lodo primário e biológico) gerados na ETEB Sul, uma vez que se esperava certo nível de inibição ou toxicidade advinda do sulfato de alumínio como coagulante na formação do LQ.

Como forma de padronização do experimento, o lodo misto (LM) foi definido como a mistura de LP e LB na proporção 1:1 (v:v). Definiu-se assim, diferentes proporções de LQ

no LM para cada reator, a fim de observar o desempenho da digestão anaeróbia nas diferentes condições potencialmente inibidoras ou tóxicas (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Proporção de lodo químico no lodo misto na etapa 1

<b>ETAPA 1</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>Proporção de LQ no LM (%)*</b>	Atividade do inóculo	0%	25%	50%	75%	100%

\* Proporção volumétrica em relação ao lodo misto (LP e LB, 1 v/v).

As proporções definidas foram de 0, 25, 50, 75 e 100% de LQ em relação ao volume de lodo misto (LM) totalizando 6 reatores (R1, R2, R3, R4, R5 e R6), sendo R1 a medida da atividade do inóculo. As proporções foram calculadas com base volumétrica (v/v). Dessa forma, foi possível definir os volumes necessários de cada tipo de lodo para satisfazer as proporções em cada reator. O experimento foi conduzido em duplicatas.

A coleta do LP, LB, LQ e inóculo foi realizada na ETEB Sul no dia 10 de novembro de 2016, em seguida transportada para o LSA onde foram armazenadas a 4 °C como forma de minimizar os efeitos de degradação (McLeod *et al.*, 2015). Como sugerido por Angelidaki *et al.* (2009), o inóculo foi mantido à temperatura ambiente.

Feitas as misturas de lodos para cada proporção, foi realizada a caracterização inicial de cada mistura e tipo de lodo (LP, LB, LQ e inóculo) em relação às variáveis físico-químicas e, assim, iniciado o ensaio (*BMP test*) no dia 14 de novembro de 2016.

Por fim, foi possível discutir a relação entre a produção de metano, eficiência da digestão anaeróbia, possíveis inibidores do processo e a quantificação de *Archaea* presentes em cada reator. Uma descrição mais detalhada da caracterização físico-química, biológica e do teste BMP é apresentada nos itens 4.2 e 4.3, respectivamente.

#### **4.1.2 Etapa 2**

A etapa 2 objetivou avaliar, mais especificamente, a influência do alumínio no processo de digestão anaeróbia, já que o metal pode ser encontrado nos diferentes tipos de lodos gerados

na ETEB Sul e principalmente no LQ devido à adição de sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2\text{SO}_4$ ) na etapa do tratamento terciário na estação.

Nesse sentido, foram definidas diferentes doses de alumínio aplicadas ao LM na forma de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (hidróxido de alumínio) a fim de identificar a contribuição do alumínio nos possíveis efeitos inibitórios ou tóxicos na presença desse metal (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 - Doses de alumínio aplicadas nos reatores da etapa 2

<b>ETAPA 2</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>
<b>Concentração de <math>\text{Al}(\text{OH})_3</math> no LM*</b>	Atividade do inóculo	0 g/L	0,5 g/L	1,0 g/L	1,5 g/L	2,0 g/L

\*Concentração em relação ao lodo misto (LP e LB, 1 v/v).

As concentrações avaliadas foram de 0, 0,5, 1, 1,5 e 2 g/L de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  totalizando 6 reatores (R1, R2, R3, R4, R5 e R6), sendo que R1 mediu a atividade do inóculo. O experimento foi conduzido em duplicatas. A definição dessa faixa de concentração foi feita a partir dos resultados obtidos por Cabirol *et al.* (2003), em que a concentração avaliada de 1 g/L  $\text{Al}(\text{OH})_3$  afetou a atividade das Arqueas metanogênicas na digestão anaeróbia de lodo primário quimicamente assistido.

A coleta dos lodos primário (LP), biológico (LB) e do inóculo foi realizada no dia 10 de março de 2017 na ETEB Sul. As condições de transporte e armazenamento foram as mesmas da Etapa 1. Feitas as composições definidas no experimento, foi realizada a caracterização inicial do LP, LB, e das misturas, e o teste *BMP* teve início no dia 14 de março de 2017.

Os resultados finais foram discutidos à cerca da produção de metano para cada tratamento dado às amostras e da qualidade do lodo já digerido. A descrição das etapas de todo o experimento também é apresentada nos itens 4.2 e 4.3.

## **4.2 BIOCHEMICAL METHANE POTENTIAL (BMP)**

Os experimentos das Etapas 1 e 2 foram baseados na metodologia proposta por Angelidaki *et al.* (2009), o *Biochemical Methane Potential* (BMP); um teste amplamente aplicado a diversos substratos orgânicos na avaliação da produção de biogás (Angelidaki *et al.*, 2009; Holliger *et al.*, 2016). As especificações das condições experimentais e materiais utilizados para as etapas 1 e 2 são descritas a seguir.

### **4.2.1 Condições experimentais**

Os testes das Etapas 1 e 2 foram conduzidos em duplicata e em regime de batelada. Os reatores foram mantidos em uma câmara com paredes revestidas de material isolante e monitoramento da temperatura por meio de um termômetro. A temperatura foi aferida diariamente no momento da medição do volume de metano produzido.

A relação inóculo/substrato (I/S) de 0,9, baseado em %SV, foi definida para as duas etapas (Angelidaki *et al.*, 2009; Holliger *et al.*, 2016), sendo que o substrato considerado seriam as proporções de LQ e LM na Etapa 1, e o LM com as diferentes concentrações de  $Al(OH)_3$  na Etapa 2.

### **4.2.2 Reator em escala de bancada**

Como reatores nos ensaios em escala de bancada, foram utilizados frascos de vidro âmbar (Duran, Germany) com volume total de 1 L e volume útil de 0,5 L. Os frascos são apresentados na Figura 4.2.



Figura 4.2 - Frascos utilizados como reatores no teste BMP.

Em uma das duas saídas da tampa rosqueável, foram acopladas mangueiras de silicone para a coleta do biogás e seu direcionamento para o dispositivo de medição do volume de metano produzido.

Todos os reatores foram testados com relação à vedação, feitos com o aumento da pressão pela injeção de ar comprimido e imersão em água para verificação de possíveis fugas de gás.

Para a garantia de um ambiente anaeróbico, foi realizada a injeção de gás nitrogênio (80% N, 20% O<sub>2</sub>) durante 5 minutos no interior dos frascos já preenchidos com lodo, fase que antecedeu a partida do experimento.

A agitação dos reatores foi feita manualmente, uma vez ao dia, durante toda a duração das bateladas.

#### **4.2.3 Monitoramento da produção de biogás**

O monitoramento da produção de biogás foi feito pela técnica de deslocamento de volume à pressão constante (Angelidaki *et al.*, 2009 e Raposo *et al.*, 2011) ou também denominada como *Continuous measurements with liquid replacement system* (CLRS) (Pham *et al.*, 2013).

O líquido a ser deslocado conforme a produção de biogás foi uma solução alcalina de NaOH 1M, com objetivo de dissolver os gases CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Dessa forma, o volume de líquido deslocado pôde ser atribuído diretamente à produção do gás CH<sub>4</sub> (Raposo *et al.*,2011).

Com base no trabalho de Nghiem *et al.* (2014), provetas de 250 mL foram preenchidas com a solução alcalina e parcialmente submergidas de forma inversa em uma bacia contendo a mesma solução. Através das mangueiras, o biogás era introduzido pela parte submersa da proveta, fazendo com que a solução de NaOH absorva os gases CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S e seja deslocada para a bacia.

Na Figura 4.3 são apresentados o aparato experimental em escala de bancada (a) e um diagrama esquemático do sistema de deslocamento de volume (b).

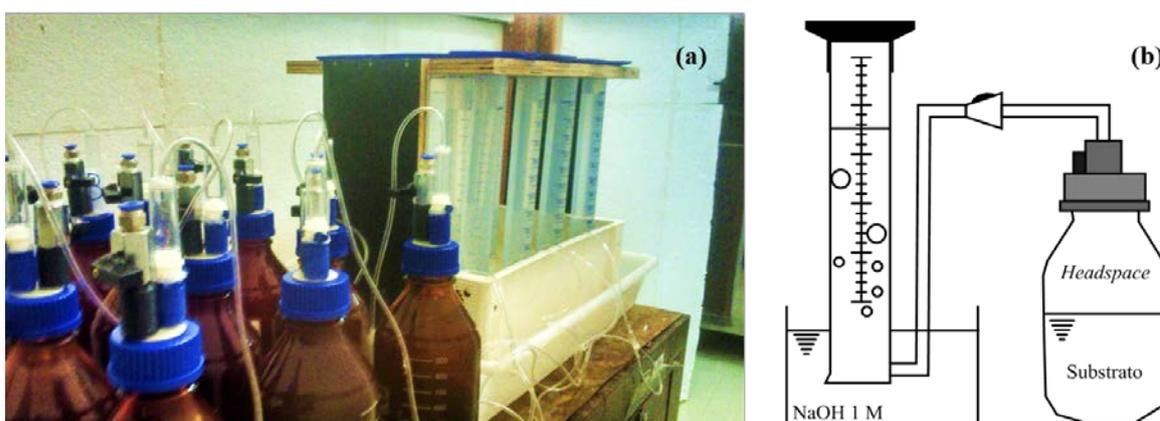


Figura 4.3 - Aparato experimental (a) e diagrama esquemático do sistema de deslocamento de volume (b).

O volume de líquido deslocado foi aferido diariamente pela marcação do nível de líquido em cada uma das provetas logo após a agitação manual, a qual favorecia a transferência do gás contido nos reatores para o aparato de medição.

As bateladas foram finalizadas quando a produção diária de metano durante três dias consecutivos foi menor que 1% da produção acumulada, critério estabelecido por Angelidaki *et al.* (2009) que indica a estagnação da atividade metanogênica. Assim, a Etapa 1 teve a

duração de 31 dias, no período de 14/11 a 14/12 de 2016, e a Etapa 2 foi desenvolvida durante o período de 14/03 a 17/04 de 2017, totalizando 39 dias.

#### **4.2.4 Tratamento dos dados**

Os dados relativos à produção (diária e acumulada) de metano de cada reator foram reportados como a média de cada duplicata, assim como o desvio padrão associado.

Em ambas as etapas, alguns reatores apresentaram problemas de vazamento de gases, identificados pela baixa ou até nula produção de metano em comparação à respectiva duplicata, refletindo num elevado desvio padrão dos dados. Esses reatores, portanto, foram desconsiderados na apresentação e discussão dos resultados.

De posse dos valores relativos à produção diária e acumulada de metano em mL, os dados foram corrigidos para as condições padrão de temperatura e pressão (0 °C e 1 atm), em NmL CH<sub>4</sub>, facilitando a comparação com os dados apresentados nas literaturas pesquisadas. Com os valores já corrigidos, os resultados relativos à produção de metano foram calculados em relação à quantidade de SV no início da batelada de cada reator, dados em NmL CH<sub>4</sub>/g SV (Angelidaki *et al.*, 2009). Os níveis de inibição da produção de metano foram calculados pela relação entre as produções máximas de metano do reator em questão e o reator controle (R2), dados em porcentagem (%).

### **4.3 METODOLOGIAS ANALÍTICAS**

As variáveis físico-químicas e biológicas avaliadas no inóculo (I), lodo primário (LP), lodo biológico (LB), lodo químico (LQ) e nos reatores (R) durante as etapas 1 e 2 são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Variáveis físico-químicas e biológicas e tipos de lodos analisados durante o experimento

Variável	Etapa 1					Etapa 2			
	I	LP	LB	LQ	R	I	LP	LB	R
Série de sólidos	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Amônia N-NH <sub>3</sub>	x				x	x	x	x	x
Fósforo	x				x	x	x	x	x
DQO	x				x	x	x	x	x
pH	x				x	x	x	x	x
Alcalinidade	x				x	x	x	x	x
Ácidos voláteis	x				x	x	x	x	x
Sulfato	x				x				
Alumínio	x				x				

As variáveis, alcalinidade total, ácidos voláteis, demanda química de oxigênio, sólidos suspensos totais e voláteis e fósforo total foram analisadas de acordo com as metodologias estabelecidas no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). A amônia (N-NH<sub>3</sub>) foi analisada pelo método de Nessler. O teor de alumínio foi analisado por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado ICP – OES (*Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*), em parceria com o Laboratório de Geoquímica da UnB.

#### 4.3.1 *Fluorescent in Situ Hybridization* (FISH)

A caracterização do domínio *Archaea* presente nas amostras da Etapa 1 foi realizada por meio da técnica de FISH (*Fluorescent in situ Hybridization*), de acordo com o procedimento adotado por Couras *et al.* (2014) e Godinho (2010).

As amostras analisadas foram coletadas no início e fim do experimento, sendo centrifugadas e imediatamente congeladas a -20 °C a fim de assegurar a preservação das células. A coloração das células foi feita com o corante DAPI (4,6-diamidino-2-phenilindol, Sigma) a 0,001%. A sonda utilizada para a caracterização específica de *Archaea* foi a Arc915 (5'-GTGCTCCCCCGCCAATTCCT-3'). Por fim, as amostras foram analisadas em microscópio equipado com filtros específicos para a emissão de fluorescência da sonda e do DAPI são entre 510 a 550 nm e de 330 a 385 nm, respectivamente, o que possibilitou

confirmação do organismo alvo. As imagens foram capturadas pela câmera acoplada ao microscópio.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ETAPA 1

#### 5.1.1 Caracterização dos substratos e eficiência dos reatores

A composição dos substratos no início do experimento pode indicar o que se espera do desempenho de cada reator durante a digestão anaeróbia, assim como da produção final de metano (Qiao *et al.*, 2011). A caracterização inicial das variáveis físico-químicas do inóculo (R1) e das misturas de lodos dos reatores R2, R3, R4, R5 e R6 é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5.1 - Caracterização físico-química inicial do inóculo e dos reatores na etapa 1

Variáveis	Média da duplicata (reatores) ± desvio padrão					
	R1(Inóculo)	R2(0%)	R3(25%)	R4(50%)	R5(75%)	R6(100%)
ST (%)	2,5 ± 0,0	2,7 ± 0,1	8,1	2,7	2,5 ± 0,0	2,3 ± 0,0
SV (%)	68,5 ± 0,9	55,8 ± 18,4	89,9	67,6	66,1 ± 0,3	60,8 ± 1,6
DQO (g/L)	28,5 ± 2,1	42,0 ± 9,2	31	18	13,7 ± 1,1	17,2 ± 1,8
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	2667,5 ± 378,3	2160 ± 198	2030	3525	2645 ± 700	3080 ± 254,5
N-NH <sub>3</sub> (mg/L)	490 ± 84,8	335,0 ± 21,2	360	150	170 ± 28,3	120 ± 14,1
SO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	125 ± 39,0	42,0 ± 8,5	64	90	160 ± 39,6	206 ± 22,6
pH	7,3 ± 0,0	6,8 ± 0,0	6,8	7	7,1 ± 0,1	7,2 ± 0,0
Alcalinidade (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	1575 ± 35,3	1625,0 ± 176,7	1600	1450	1500 ± 70,7	1125 ± 35,3
Ác. Voláteis (mg/L)	712 ± 302,6	705 ± 32,5	422	592	532 ± 50,9	488 ± 5,6
DQO/ SO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	242,4 ± 92,4	998,3 ± 17,2	484	200	89,5 ± 28,8	84,7 ± 17,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	4,1 ± 0,008	3,96 ± 0,008	4	4,2	4,3 ± 0,1	4,3

A composição do inóculo é fundamental para a boa representatividade do teste BMP na estimativa de produção máxima de biogás a partir de substratos orgânicos (Angelidaki *et al.*, 2009). Os valores de pH (7,3) e AV (926 mg/L) do inóculo coletado é coerente com a orientação de pH entre 7 e 8,5 e AV < 1000 mg/L dada por diversos autores na tentativa de padronizar o teste BMP (Holliger *et al.*, 2016), enquanto que a alcalinidade (1575 mg CaCO<sub>3</sub>/ L) é inferior ao mínimo requerido de 3000 mg CaCO<sub>3</sub>/ L. Além disso, os autores

concordam que o lodo deva ser coletado em um digestor em bom funcionamento e em estado estacionário, o que não representa a realidade dos digestores da ETEB Sul, os quais ainda estavam em fase de partida e sem qualquer monitoramento da produção de biogás durante o período de coleta.

Em relação aos demais reatores, pode-se verificar que com o aumento da concentração de LQ (de R2 ao R6), há certa tendência na concentração de alguns elementos, principalmente em relação à matéria orgânica, amônia, sulfato e alumínio. Se comparado à DQO no R2 (42,0 g/L), os reatores 3, 4, 5 e 6 apresentam menores concentrações de matéria orgânica; 31, 18, 13,7, e 17,2 g/L respectivamente, fato provavelmente atrelado à menor concentração de matéria orgânica no LQ, uma vez gerado a partir de um efluente já previamente tratado pelo sistema de lodos ativados na ETEB Sul.

A concentração de amônia também segue um padrão semelhante, reduzindo a menos da metade do R2 (335 mg/L) para o R6 (120 mg/L). A maior concentração por parte do inóculo (490 mg/L) pode estar relacionada ao que se espera de um lodo já digerido anaerobicamente, onde o nitrato e nitritos são convertidos à amônia devido à ausência de oxigênio como aceptor final de elétrons. Cabe ressaltar que as concentrações de amônia em todos os reatores se enquadram nas faixas não inibitórias (50 a 200 mg/L) e sem efeito adverso (200 a 1000 mg/L) à digestão anaeróbia (McCarty, 1964).

Já as concentrações de sulfato e alumínio são maiores nos reatores com maior proporção de LQ, de 42 até 206 mg/L de sulfato e 3,96 até 4,3% de óxidos de alumínio nos reatores R2 e R6, respectivamente. Tais tendências reforçam a hipótese de que esses elementos potencialmente inibidores estejam em maiores concentrações no LQ e, conseqüentemente, estariam em maiores concentrações em um digestor sendo alimentado com maior proporção de LQ em relação aos LP e LB. Todavia, a relação  $DQO/SO_4^{3-}$  no R6 (84,7), apesar de indicar maior tendência à formação de sulfetos, é ainda superior ao limite em que se espera problemas de toxicidade no reator ( $DQO/SO_4^{3-} < 10$ ) (Chernicharo, 2007).

Os valores de pH, alcalinidade e ácidos voláteis antes e após o período de 31 dias de digestão anaeróbia dos lodos são apresentados na Figura 5.1.

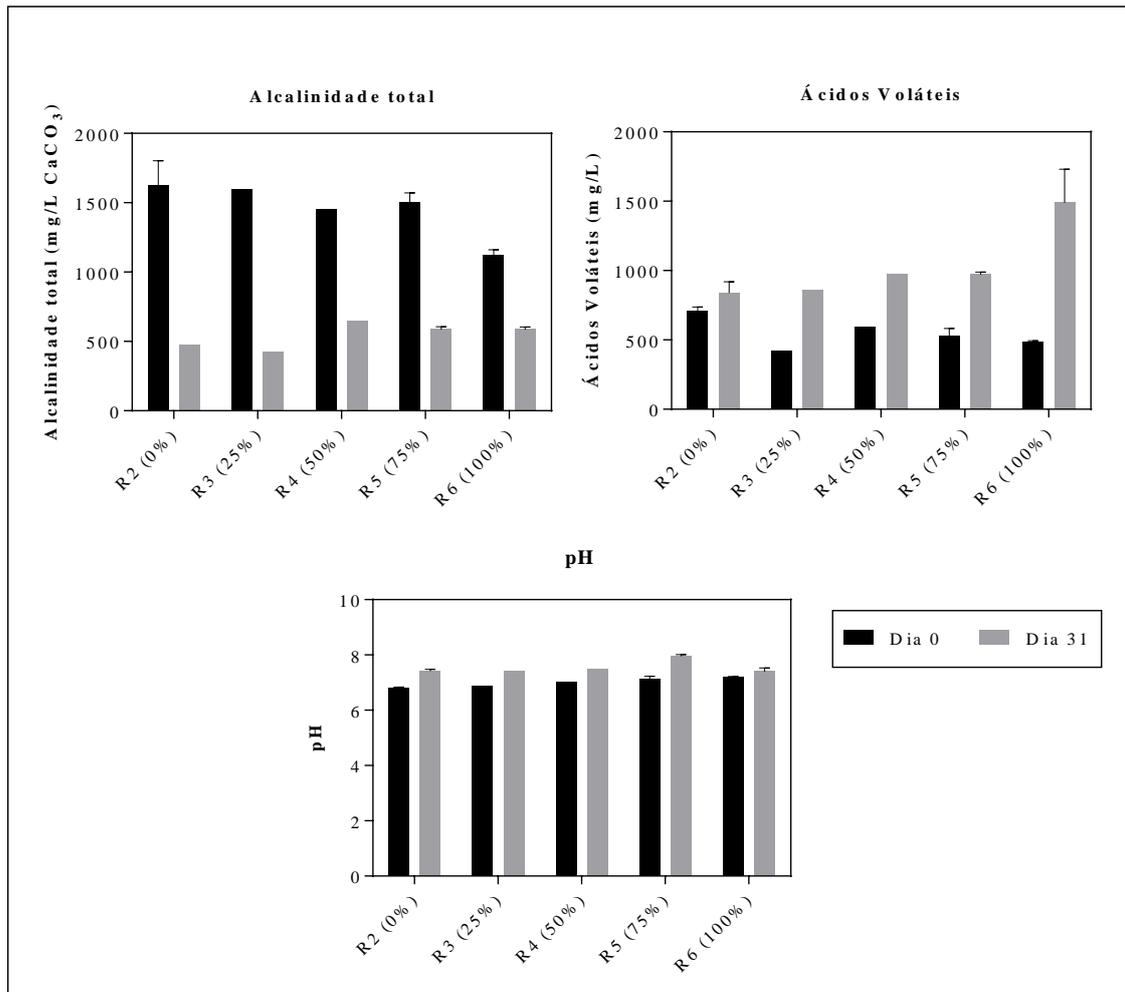


Figura 5.1 - Valores iniciais e finais de alcalinidade total, ácidos voláteis e pH na etapa 1.

Amani *et al.* (2010) apontam que a alcalinidade requerida para que se evite variações bruscas de pH situa-se na faixa de 1000 a 3000 mg/L CaCO<sub>3</sub>. As concentrações do início do experimento se enquadram nesta faixa, com valores entre 1125 (R6) e 1625 mg/L CaCO<sub>3</sub> (R2). Já os valores após digestão se mostram abaixo desse limite, independente da proporção de LQ aplicada. Valores inferiores a 500 mg/L CaCO<sub>3</sub> foram observados nos reatores R2 e R3, sendo que os demais reatores ainda apresentaram alcalinidade abaixo da faixa indicada, com máximo de 650 mg/L CaCO<sub>3</sub> no reator R4.

Durante a digestão anaeróbia de lodo gerado pela adição de FeCl<sub>3</sub> em um digestor com alimentação contínua, Ghyoot *et al.* (1997) reportam alcalinidade de 2100 mg/L CaCO<sub>3</sub> e não observaram o efeito de depleção da alcalinidade devido à baixa biodegradabilidade do

lodo introduzido no reator. Vale ressaltar que, devido à impossibilidade de monitoramento contínuo dessa e das demais variáveis no presente trabalho, a amostra final é coletada logo após o cessar da produção de metano, refletindo assim, as condições de lodo já digerido, não necessariamente as que se perduraram durante todo período de digestão.

Nesse sentido, tendo em vista o crescimento mais acelerado das bactérias fermentativas em relação às arqueas metanogênicas, os AV podem se acumular e consumir parte da alcalinidade presente no reator (Amani *et al.*, 2010). De fato, o consumo de alcalinidade e aumento na concentração de AV foram verificados em todos os reatores. Ainda que o maior consumo de alcalinidade tenha se dado nos reatores R2 e R3, o maior acúmulo de AV ocorreu no reator R6 (100% LQ), atingindo concentração de até 1490 mg/L, o que sugere maior instabilidade do sistema e baixa capacidade de consumo dos AV por parte das bactérias sintróficas acetogênicas em presença do LQ. Por outro lado, Kim & Chung (2014) identificaram efeitos adversos da adição de coagulantes (PAC e FeCl<sub>3</sub>) na fase acidogênica da digestão anaeróbia de lodo sintético, fazendo com que a taxa de conversão de substrato à AV decaísse mais de 10% para em doses maiores que 46 e 120 mg/L, respectivamente, o que provavelmente não ocorreu nas condições do presente trabalho. Os autores atribuíram o resultado à redução de contato direto entre o substrato e as bactérias acidogênicas causada pela coagulação química.

Apesar de tais variações nos balanços de alcalinidade e AV, não foram observadas variações bruscas no pH, o qual ainda se manteve na faixa considerada estável e favorável ao desenvolvimento das arqueas metanogênicas (6,5 a 7,2) e das bactérias fermentativas (4 a 8,5) (Turovskiy e Mathai, 2006; Appels *et al.*, 2008). Em todas as amostras analisadas no início do experimento, os valores de pH se mantiveram entre 6,8 (R2) e 7,2 (R6), sendo observado pequeno aumento ao final da batelada em todos os reatores, com valores de 7,4 (R6) a 8 (R5). Tal comportamento demonstra que a alcalinidade deve ter sido suficiente para tamponar o meio e manter o pH na faixa adequada, evidenciado também pelo consumo da alcalinidade durante o ensaio.

Os efeitos esperados como a redução de sólidos voláteis e remoção parcial de matéria orgânica (Chernicharo, 2007; Tsutiya *et al.*, 2001) puderam ser observados após o período de digestão anaeróbia dos lodos, como apresentado na Figura 5.2.

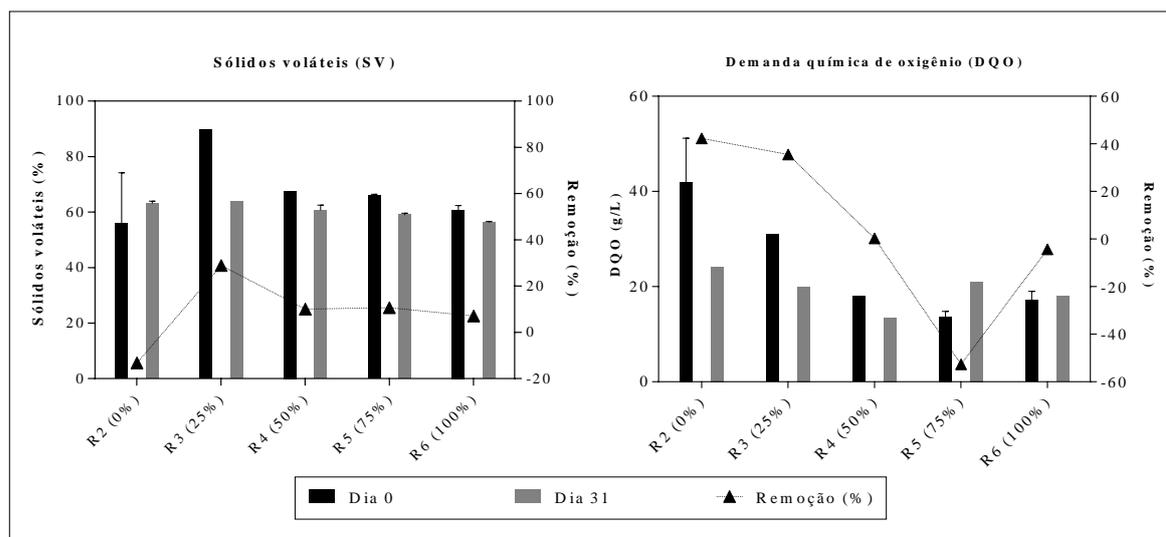


Figura 5.2 - Remoções de SV e DQO na etapa 1.

De acordo com Tsutiya *et al.* (2001), a redução de SV esperada em digestores anaeróbios é de 35 a 60 %, a depender da natureza do substrato e das condições de operação. No entanto, o desempenho dos reatores ficou aquém dos valores citados na literatura. As remoções para os reatores R2, R3, R4, R5 e R6 foram de -13,2, 28,9, 10,1, 10,7 e 7,1%, respectivamente (Figura 5.2). Apesar do valor negativo para R2, que pode ser interpretado como resultado do elevado desvio padrão entre as duplicatas, o incremento na proporção de LQ foi acompanhado pelo decaimento na remoção de SV, o que sugere possível inibição do processo frente às características do LQ. De fato, os resultados reportados por Ghyoot & Verstraete (1997) e Ju *et al.* (2016) mostram melhores eficiências quanto a remoção de SV na digestão de LQP e dentro da faixa esperada, atingindo 54 e 57%, respectivamente aos estudos citados. Contudo, em ambos, a digestão do lodo primário, sem coagulação com o cloreto férrico, resultou em valores inferiores (36 e 38%, respectivamente).

Também como indicadora da conversão do substrato a biogás, as remoções de DQO para os reatores R2, R3, R4, R5 e R6 foram de 42, 35,5, 0,25, -52,7 e -4%, respectivamente. Teoricamente, apesar de representar incremento de DQO no sistema, o que não é reportado pela literatura, os valores negativos podem ter sido gerados devido à alta sensibilidade do método analítico frente à complexidade do substrato de estudo (lodo). Os resultados também se mostram menos expressivos que os presentes na literatura. Na digestão de lodo primário, misto e biológico, Astals *et al.* (2013) obtiveram de 58,4 a 64,7 % da remoção de DQO

também no teste *BMP*. Ainda assim, é interessante notar que o aumento da proporção de LQ parece influenciar também na remoção de DQO, decaindo de 42% do reator controle (R2, 0% LQ) para 35,5% com 25% de LQ e praticamente nula (0,2 %) com 50% de LQ, apesar de que os maiores valores de DQO inicialmente nos reatores com nenhuma ou menor proporção de LQ podem também influenciar a taxa de consumo do substrato ao considerar um decaimento de primeira ordem.

A relação DQO/ sulfato e as concentrações de amônia, dois possíveis indicadores de inibição da digestão anaeróbia, são apresentados na Figura 5.3.

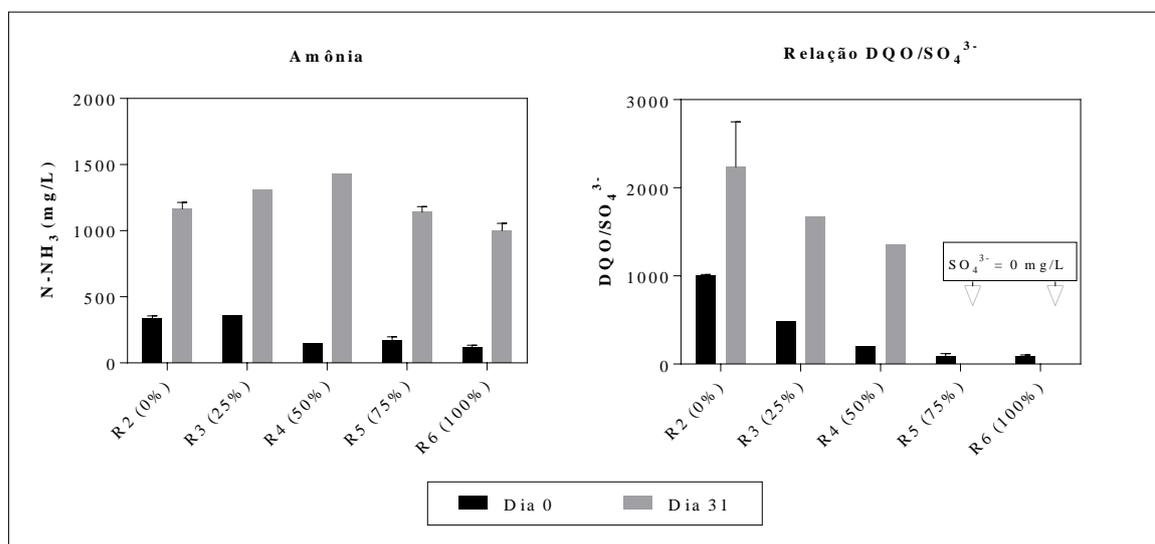


Figura 5.3 - Concentrações de N-NH<sub>3</sub> e relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>3-</sup> na etapa 1.

Ao final da digestão dos lodos, observou-se o incremento da concentração de amônia para todos os reatores. Os valores variaram de 1000 (R6) até 1430 mg/L (R4). De fato, espera-se que a amônia se acumule em digestores anaeróbios durante a degradação da matéria orgânica nitrogenada, como proteínas e uréia (Chen *et al.*, 2008; Yenigun & Demirel, 2013). Em digestores de alta taxa orgânica com inóculo não aclimatados é conhecida a completa inibição do processo com concentrações de 1700 a 1800 mg/L de amônia, sendo que para McCarty (1964), concentrações de até 1500 mg/L não apresentam efeito inibitório. Por outro lado, em sistemas já aclimatados essa concentração pode chegar até 5000 mg/L sem efeitos

adversos (Yenigun & Demirel, 2013). Cabe ainda a observação do pH, que se manteve ainda abaixo de 8,0 em todos os reatores, não favorecendo a predominância da forma livre da amônia, reconhecidamente mais tóxica que o íon amônio.

A relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ao final do experimento foi de 2237, 1667 e 1350 para R2, R3 e R4, respectivamente. Como a concentração de SO<sub>4</sub><sup>3-</sup> foi nula para R5 e R6, não foi possível o cálculo da relação nesses casos. Contudo, observou-se elevado consumo de SO<sub>4</sub><sup>3-</sup> em todos os reatores, possivelmente transformado em sulfetos no processo anaeróbio. Cabe ressaltar que apenas com relação DQO/SO<sub>4</sub><sup>3-</sup> de 6,7 Cabirol *et al.* (2003) observaram inibição da produção de metano e decréscimo da concentração de bactérias acetogênicas em reator contínuo com adição de sulfato na forma de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Destaca-se ainda, que a redução na concentração de sulfato se deu mais intensamente nos reatores R5 e R6, os quais apresentaram maiores concentrações iniciais do íon.

### **5.1.2 Produção de metano (BMP)**

Os possíveis efeitos de inibição/toxicidade devido ao LQ foram analisados de acordo com a produção de metano acumulada nos reatores R1 (inóculo), R2 (0% LQ), R3 (25% LQ), R4 (50%), R5 (75% LQ) E R6 (100% LQ), dada em NmL CH<sub>4</sub>/gSV, durante os 31 dias do teste BMP na etapa 1 (Figura 5.4).

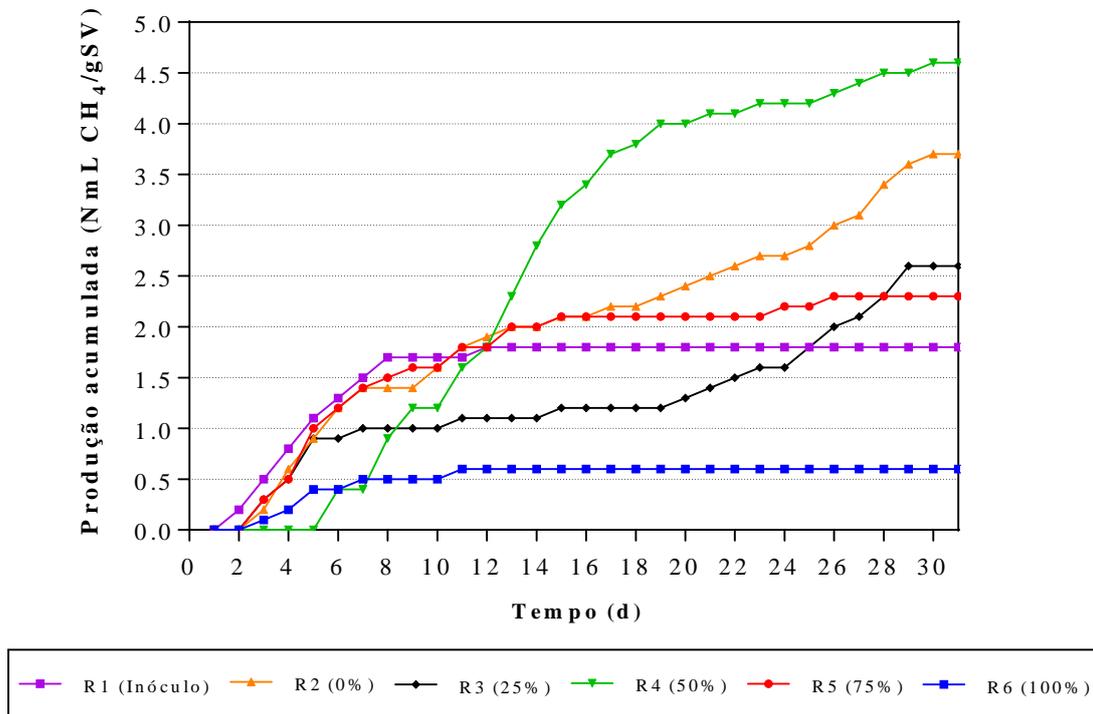


Figura 5.4 - Produção acumulada de metano na etapa 1.

Os resultados do teste BMP corroboram com as limitadas remoções de SV e DQO apresentadas anteriormente. Os valores máximos de metano produzidos pelos reatores R2, R3, R4, R5 e R6 foram de 3,7, 2,6, 4,6, 2,3 e 0,6 NmL CH<sub>4</sub>/gSV. De forma geral, a produção máxima ficou muito aquém dos valores reportados na literatura para produção de metano com substratos e condições semelhantes como: lodo biológico (lodos ativados) com 127 mLCH<sub>4</sub>/g SV (Kim e Kang, 2015), LM e resíduo de caixa de gordura com 618 mL CH<sub>4</sub>/g SV (Davidsson *et al.*, 2008), LB e resíduo orgânico com 220 mL CH<sub>4</sub>/g SV (Nielfa *et al.*, 2015), LQP e LM com 620 e 570 mL CH<sub>4</sub>/g SV, respectivamente (Ju *et al.*, 2016), LP e LQP com até 217 e 207 mL CH<sub>4</sub>/g SV (Ghyoot & Verstraete, 1997).

Uma possível justificativa para tal discrepância pode estar relacionada tanto à qualidade quanto à proporção do lodo digerido coletado no digester da ETEB Sul e utilizado como inóculo no teste BMP. Como descrito acima, trata-se de um digester que ainda não atingiu estabilidade da digestão anaeróbia, havendo a possibilidade de ter subestimado a produção

máxima de metano. Teoricamente, as substâncias potencialmente inibitórias também estão presentes no inóculo, uma vez que o digestor é alimentado com a mistura dos três tipos de lodos gerados na ETEB Sul. A relação I/S (Inóculo/substrato) também pode ter afetado o desempenho do teste. Segundo Shah *et al.* (2014), esta relação pode afetar a produção e a taxa de produção de metano, o consumo de ácidos voláteis, a ocorrência e a duração da fase lag e a susceptibilidade dos micro-organismos a efeitos inibitórios. Os autores sugerem I/S > 1 em termos de SV, o que se aproxima da relação aplicada no presente trabalho (0,9). Porém, os mesmos autores pontuam que a relação ótima depende fortemente da fonte do inóculo, reforçando a orientação de que testes experimentais sejam realizados para se estimar a relação ótima no caso de substratos com potencial inibitório ou tóxico (Holliger *et al.*, 2016). De toda forma, pôde-se identificar níveis de inibição e certo comportamento da produção de metano em relação à proporção de LQ no substrato ao longo do experimento.

Na Figura 5.5 são apresentados os níveis de inibição, dados em %, da produção de metano devido ao incremento na proporção de LQ ao LM em relação ao reator controle (R2).

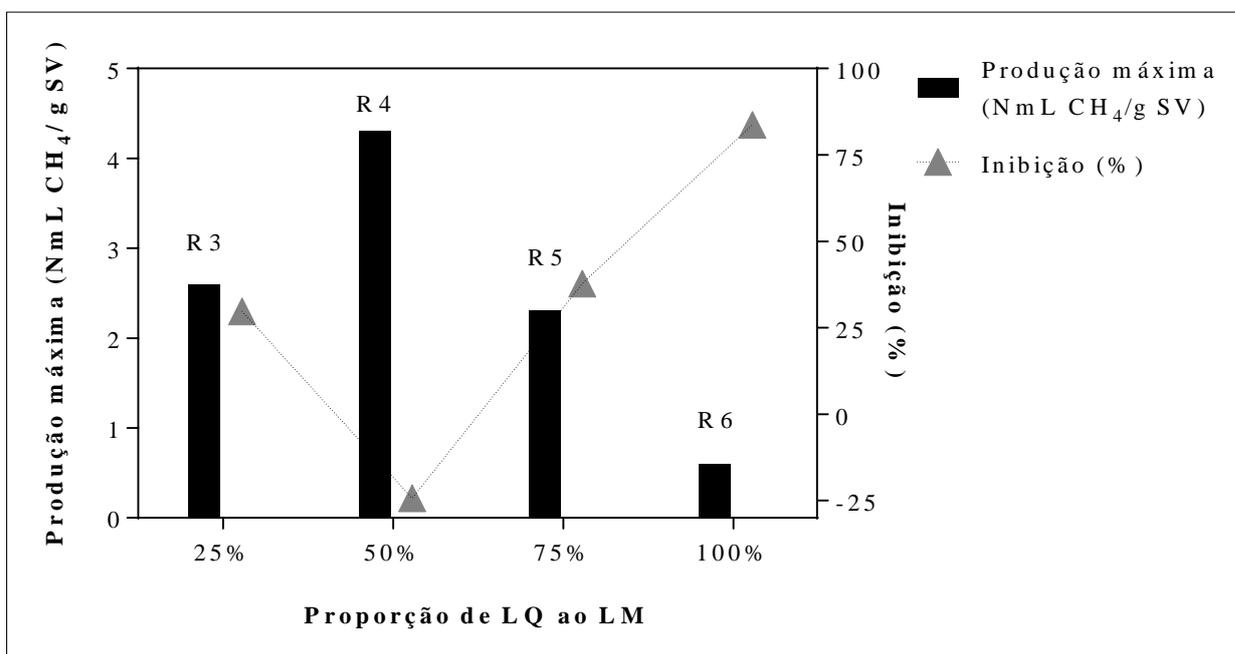


Figura 5.5 - Produção máxima de metano e % de inibição em relação ao reator controle (R2) na etapa 1.

Durante os 12 primeiros dias, a produção do inóculo, do reator controle (R2) e do R5 (75% LQ) foi praticamente a mesma, em torno de 1,8 NmL CH<sub>4</sub>/g SV. A fase *lag* observada nos 6 primeiros dias para o R4 pode representar algum tipo de inibição até mesmo da atividade do inóculo presente. Contudo, a produção de R4 também se iguala aos anteriores no 12º dia. Até então, a produção em R3 é cerca de 50% menor que os demais e R6 já apresenta sinal de forte inibição, ou até mesmo toxicidade, com a parada de produção de metano em valor abaixo da atividade do inóculo (0,6 NmL CH<sub>4</sub>/g SV) até o final do teste, com inibição de 83,7% em relação ao controle (Figura 5.5). O comportamento de R4 a partir de então pode exemplificar a aclimação dos micro-organismos em relação aos componentes presentes no substrato, chegando a produzir cerca de 90% do volume total (4,6 NmL CH<sub>4</sub>/g SV) em 23 dias de digestão, sendo a proporção que mais gerou metano na etapa 1, inclusive em relação ao reator controle. Sendo assim a inibição no reator R4 é reportada com valor negativo (-24,3%) na Figura 5.5. A princípio, o comportamento de R4 parece destoar dos demais. No entanto, não se possui elementos concretos para afirmar sobre tal comportamento, seja alguma proporção ótima entre os lodos, por efeitos de diluição, ou até mesmo alguma falha no aparato experimental para a medição do volume de metano produzido.

O fenômeno de aclimação também pode explicar a segunda fase log do reator R3 a partir do 23º dia, que até então foi inferior à produção do inóculo e ao final se assemelha à produção máxima de R5 (2,3 NmL CH<sub>4</sub>/g SV), atingindo 2,6 NmL CH<sub>4</sub>/g SV. Tais valores são ainda menores que a produção final de 3,7 NmL CH<sub>4</sub>/g SV no reator controle (R2), resultando em 37,8 e 29,7% de inibição da produção de metano para as proporções de 25 e 75% de LQ ao LM, respectivamente. Os resultados obtidos parecem estar de acordo com os indícios de inibição/toxicidade de LQ gerado com uso de coagulantes e/ou polímeros ao processo de digestão anaeróbia defendido por outros autores (Dentel & Gosset, 1982; Ghyoot & Verstraete, 1997; Cabirol *et al.*, 2003; Kim & Chung, 2015).

Cabirol *et al.* (2003) observaram que o efeito de inibição na atividade metanogênica das bactérias hidrogenofílicas e acetoclásticas chegou a 70% (média) ao final de 114 dias em reator alimentado com LQP com sulfato de alumínio como coagulante. O efeito de aclimação nesse caso foi considerado limitado pelos autores. Utilizando outro coagulante a base de alumínio (PAC) e cloreto férrico, Kim e Chung (2014) concluíram que a taxa de conversão do substrato orgânico para ácidos voláteis diminuiu em mais de 10% para dosagens de 46 mg/L e 120 mg/L. No entanto, as produções de metano ou biogás não são

reportadas. Ghyoot & Verstraete (1997), ao avaliar o desempenho da digestão anaeróbia do LQP (cloreto férrico como coagulante) em relação ao LP, observaram o decréscimo da produção de LP (178 a 217 L CH<sub>4</sub>/kg SV) para 163 a 207 L CH<sub>4</sub>/kgVS com LQP. Por outro lado, os resultados de Ju *et al.* (2016) mostram o efeito positivo na digestão de LQP (cloreto férrico como coagulante) ao comparar o desempenho com outro reator alimentado com lodo misto (LP e LB, 4:1, v:v). O reator alimentado com LQP produziu cerca de 620 mL CH<sub>4</sub>/g SV em relação a 570 mL CH<sub>4</sub>/g SV do lodo misto.

A escassez de trabalhos publicados que avaliam a influência de lodos gerados pela adição de sulfato de alumínio (Chen *et al.*, 2008) e que abordam mais especificamente lodos químicos gerados no tratamento terciário limita melhores comparações entre resultados. Cabirol *et al.* (2003) ainda conclui que, além do sulfato e do alumínio presentes no lodo, outros fatores também influenciam o comportamento da produção de metano, o que reforça a importância desse tipo de avaliação na tentativa de identificar os diferentes compostos e mecanismos de inibição, assim como seus efeitos na comunidade microbiológica e na produção e qualidade do biogás gerado.

### **5.1.3 Caracterização microbiológica (FISH)**

A análise de FISH permitiu identificar a presença do domínio *Archaea* nos substratos de todos os reatores ao fim do teste BMP. Todavia, como o protocolo da análise ainda estava sendo implementado no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA), foi possível apenas caracterizar qualitativamente, impossibilitando de contagem de células. Sendo assim, pôde-se apenas identificar a presença do domínio *Archaea* (16S) em relação aos outros microrganismos presentes na amostra.

Na Figura 5.6 são apresentadas as imagens geradas dos grânulos de lodo dos reatores R2, R3, R4, R5 e R6 ao final do experimento, corados com o DAPI (em azul), representando qualquer tipo de DNA, e com a sonda Arc 915 (em verde), representando as arqueas da porção 16S.

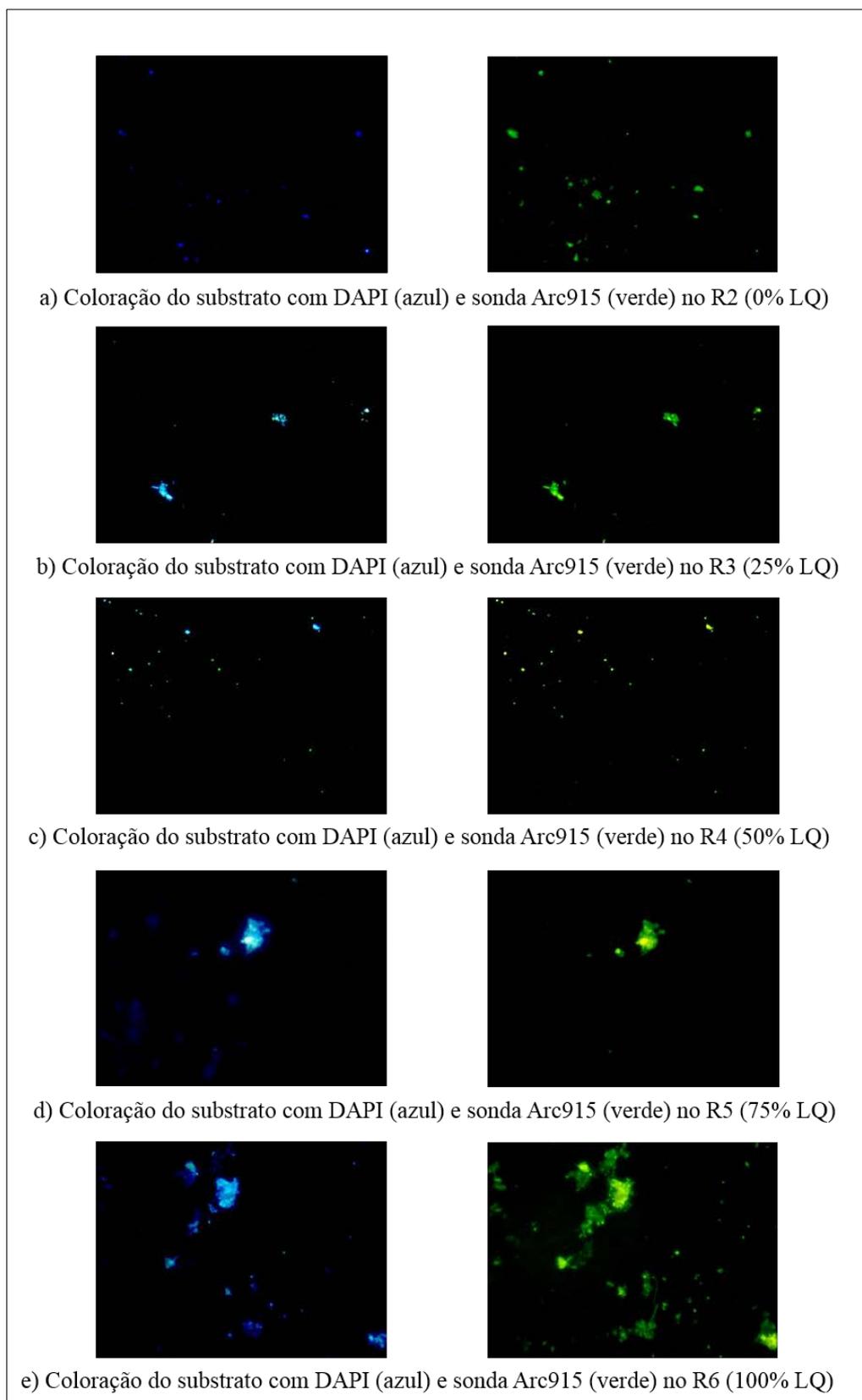


Figura 5.6 – Imagens geradas da técnica de FISH para os reatores R2, R3, R4, R5 e R6 na Etapa 1.

Como dito anteriormente, a comparação entre as Figuras permite identificar grande predominância do domínio *Archaea* na amostra analisada. Cabe destacar que a sonda Arc915 tem como alvo a porção 16S, não caracterizando necessariamente *Archeas* metanogênicas. Todavia, a produção de metano medida no teste BMP garante que ao menos parte dos micro-organismos presentes nos substratos são metanogênicos, o que pode ser observado pela coloração verde para todos os reatores nas Figuras 5.6a, 5.6b, 5.6c, 5.6d e 5.6e.

## **5.2 ETAPA 2**

O objetivo da Etapa 2 foi avaliar potenciais efeitos de inibição na digestão anaeróbia do LM (LP e LB) devido à presença de alumínio, adicionado na forma de  $Al(OH)_3$  nos reatores. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos nas próximas seções.

### **5.2.1 Caracterização e eficiência dos reatores**

A caracterização inicial das variáveis físico-químicas do inóculo (R1), LP, LB, e dos reatores R2 (0 g/L), R3 (0,5 g/L), R4 (1,0 g/L), R5 (1,5 g/L) e R6 (2,0 g/L) com as respectivas concentrações de  $Al(OH)_3$  na Etapa 2 é apresentada na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Caracterização físico-química inicial do LP, LB, inóculo e dos reatores na etapa 2

Variáveis	Média da duplicata (reatores) ± desvio padrão							
	LP	LB	R1(Inóculo)	R2	R3	R4	R5	R6
<b>ST (%)</b>	3,9 ± 0,1	5,0 ± 0,0	1,3 ± 0,1	3,2 ± 0,0	3,2 ± 0,0	3,2 ± 0,0	3,2 ± 0,0	3,3 ± 0,0
<b>SV (%)</b>	73,5 ± 1,6	70,6 ± 1,1	67,3 ± 1	71,5 ± 0,6	69,8 ± 0,2	69,6 ± 0,8	68,9 ± 1,4	68,4 ± 0,4
<b>DQO (g/L)</b>	44 ± 3	58 ± 1	21 ± 1	70 ± 8	70 ± 8	70 ± 8	70 ± 8	70 ± 8
<b>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (mg/L)</b>	1340 ± 130	3420 ± 721,8	1740 ± 222,8	2485 ± 106,1	2485 ± 106,1	2485 ± 106,1	2485 ± 106,1	2485 ± 106,1
<b>N-NH<sub>3</sub> (mg/L)</b>	390 ± 0	285 ± 7,1	745 ± 7,1	580 ± 0	580 ± 0	580 ± 0	580 ± 0	580 ± 0
<b>pH</b>	5,2	6,2	7,4	7,1	7,3	7,3	7	7,2
<b>Alcalinidade (mg/L CaCO<sub>3</sub>)</b>	500	850	1800	1150	1200	1000	1100	1100
<b>Ácidos Voláteis (mg/L)</b>	2040	1120	400	900	840	760	840	860
<b>Dose Al (OH)<sub>3</sub> (g/L)</b>	0	0	0	0	0,5	1	1,5	2

As características do inóculo são similares ao coletado na etapa 1, também apresentando alcalinidade (1800 mg/L CaCO<sub>3</sub>) abaixo do mínimo sugerido por Holliger *et al.* (2016). Como os reatores foram alimentados com a mesma proporção entre LP, LB e Inóculo (1:1), os valores de DQO, P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e N-NH<sub>3</sub> foram gerados a partir de uma amostra inicial. Percebe-se ainda que as demais variáveis são praticamente iguais entre os reatores, o que possibilitou avaliação do efeito isolado do alumínio, na forma de Al (OH)<sub>3</sub> adicionado no início do experimento. Entre LP e LB vale destacar algumas diferenças como a maior concentração de fósforo no LB (3420 mg/L) em relação ao LP (1340 mg/L), possivelmente devido à adaptação do processo de lodos ativados para remoção de fósforo, e a maior concentração de AV no LP (2040 mg/L) em relação ao LB (1120 mg/L).

As comparações dos valores de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis (AV) antes e após 39 dias de digestão anaeróbia do LM frente às diferentes doses de alumínio são apresentadas na Figura 5.7.

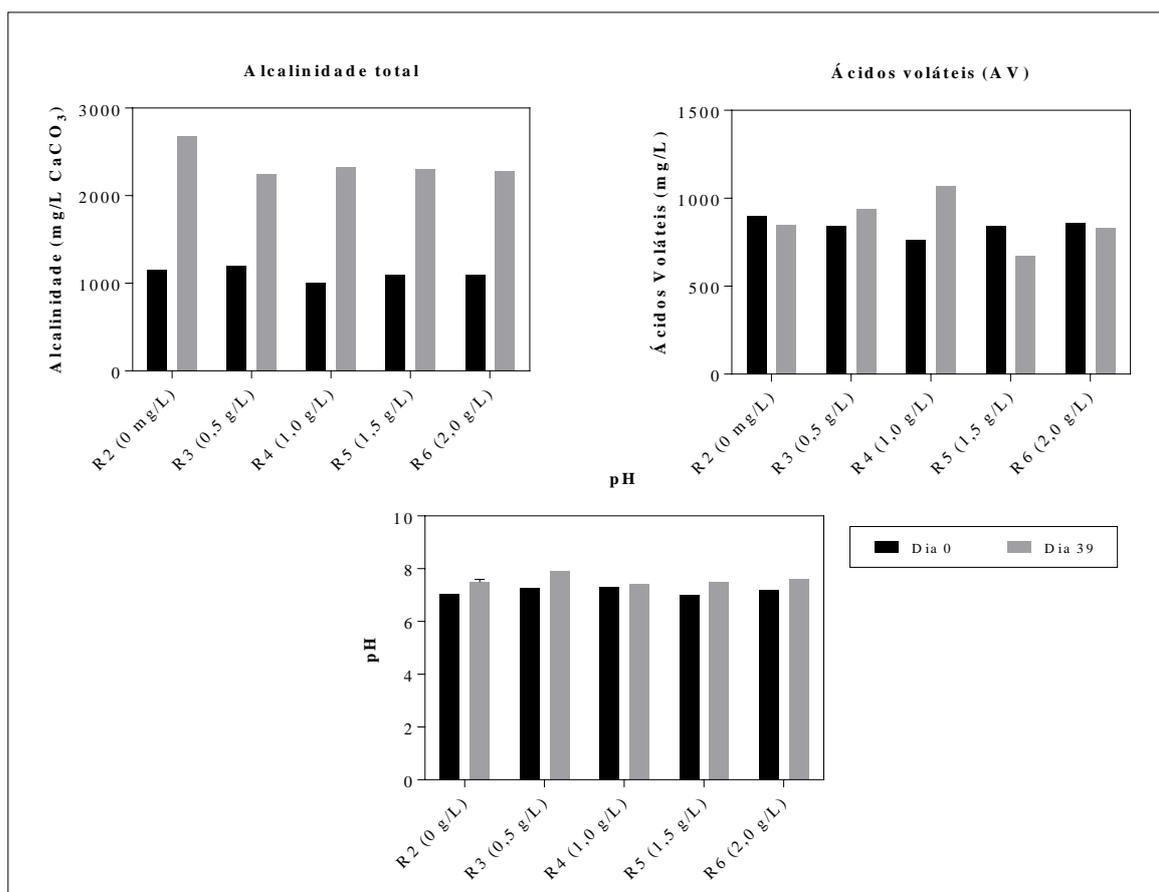


Figura 5.7 - Valores iniciais e finais de alcalinidade total, ácidos voláteis e pH na Etapa 2.

A alcalinidade em todos os reatores se manteve na faixa indicada por Amani *et al.* (2010), sendo que os valores variaram de 1000 a 1200 mg/L CaCO<sub>3</sub> no dia 0 e de 2250 a 2675 mg/L CaCO<sub>3</sub> após 39 dias. Nota-se, portanto, a produção de alcalinidade durante a digestão anaeróbia, apresentando a característica de alguns substratos considerados com o “metabolismo gerador de alcalinidade”, se referindo ao aumento na alcalinidade a partir da degradação de compostos orgânicos com liberação de cátions que conferem alcalinidade ao meio (Speece, 1996). Tais valores representam estabilidade do processo quanto a variações bruscas no pH devido à produção de AV nos reatores. De fato, o pH se manteve estável em todos os reatores e dentro da faixa ótima de crescimento dos micro-organismos aneróbios, entre 7 (R5) e 7,9 (R3).

Nos reatores R3 e R4 a concentração final de AV foi maior que no início do experimento, variando de 840 a 940 mg/L e de 760 a 1070 mg/L, respectivamente. Já para R2, R5 e R6 foi observado decréscimo na concentração de AV no dia 39. Os valores variaram de 900 a 850 mg/L, 849 a 670 mg/L e de 860 a 830 mg/L, respectivamente. Ainda que não seja uma queda brusca, vide as boas condições de alcalinidade nos reatores, tais resultados parecem corroborar com as conclusões de Kim & Chung (2015), que reportam decaimento de mais de 10% da taxa de conversão do substrato em AV na presença de coagulante a base de alumínio em lodo primário, representando limitações na etapa de acidogênese, a qual os AV são produzidos. Todavia, não esteve no escopo do presente trabalho a avaliação mais específica de tal variável nos digestores.

Na Figura 5.8 são apresentadas as concentrações iniciais e finais de amônia, fosfato, além da remoção de SV e DQO em função da concentração de hidróxido de alumínio nos reatores.

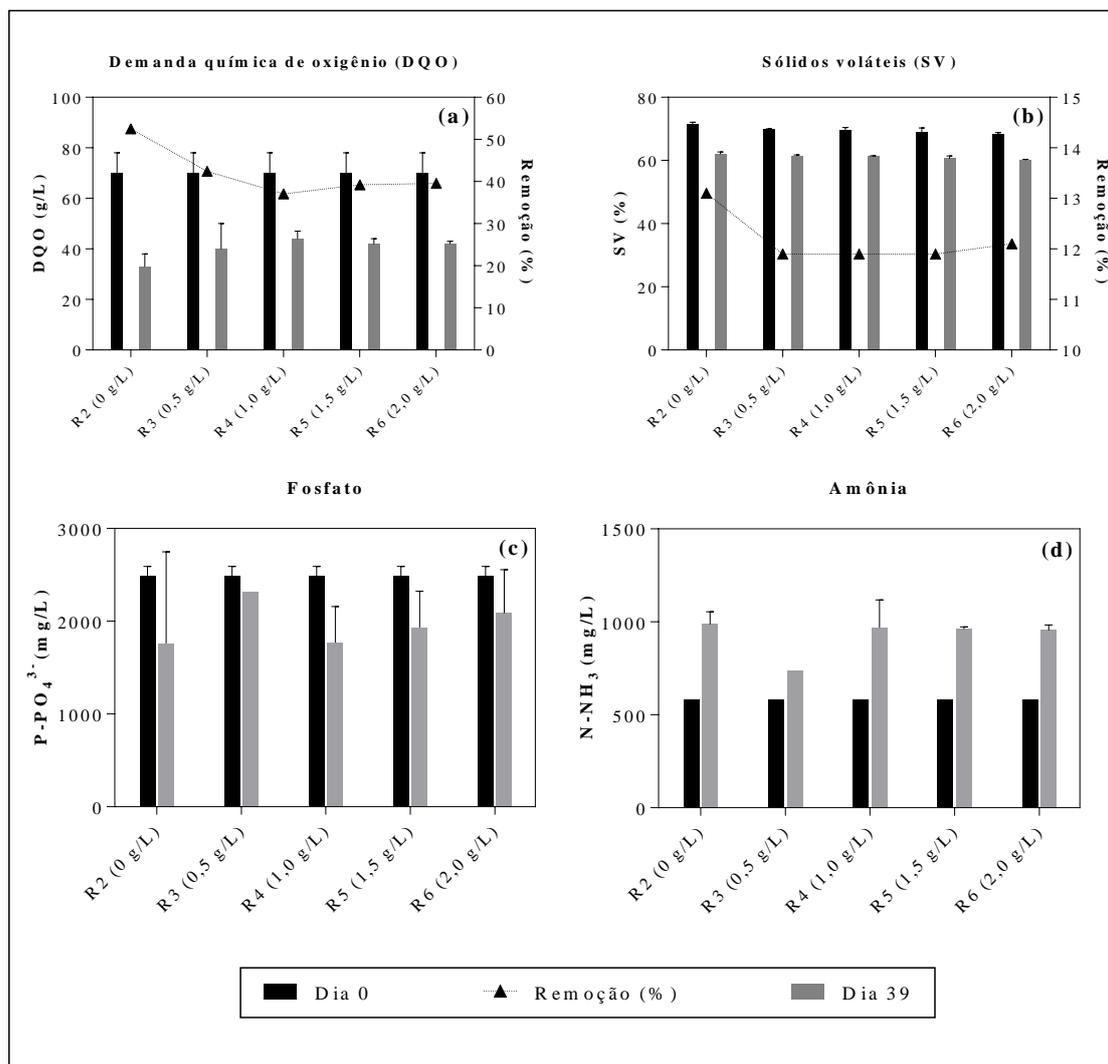


Figura 5.8 - Remoções de SV, DQO e valores de  $P-PO_4^{3-}$  e  $N-NH_3$  na etapa 2.

As remoções de DQO para os reatores R2, R3, R4, R5 e R6 foram de 52,5, 42,4, 37,1, 39,2 e 39,6 %, respectivamente (Figura 5.8a). A remoção de 52,5 % no reator controle (R2) se assemelha aos valores obtidos por Astals *et al.* (2013), com cerca de 62% de remoção também na digestão de lodo misto gerado em ETE. Já em relação aos demais, as remoções foram menores com o aumento da concentração de alumínio, principalmente se observados os reatores com 0,5 e 1,0 g/L de  $Al(OH)_3$  (R3 e R4) em relação ao controle (R2). Jackson-Moss & Duncan (1991) relatam o mesmo efeito com alimentação de 2,5 mg/L de  $Al^{3+}$  em reator anaeróbico no tratamento de esgotos, reduzindo a remoção de DQO de 80 a 35,9%. O

mesmo efeito pode ser observado quanto à remoção de SV, a qual é reduzida a partir da adição de 0,5 mg/L e mantida praticamente a mesma nas demais concentrações de Al (OH)<sub>3</sub> (Figura 5.8b). Todavia, os valores de no máximo 13% (R2) são inferiores aos valores obtidos por Ghyoot & Verstraete (1997) e Ju *et al.* (2016) com remoções na ordem de 40 a 60%, e à redução de SV esperada de 35 a 60% em digestores anaeróbios (Tsutiya *et al.*, 2001).

As concentrações de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> não apresentaram maiores diferenças entre os tratamentos e entre o dia 0 e 39, observando-se o alto desvio padrão contido em quase o total das amostras analisadas (Figura 5.8c). A sensibilidade da técnica adotada frente à complexidade da composição dos lodos pode ser entendida como justificativa para tais desvios, o que se traduziu de uma das dificuldades enfrentadas durante a caracterizações físico-químicas.

O aumento na concentração de amônia advindo da degradação de matéria orgânica nitrogenada também foi observado nesta etapa. Assim como as remoções de DQO e SV, o reator R2 (controle) obteve a maior produção de amônia em relação aos que foram alimentados com doses de alumínio, chegando à concentração de 967,5 mg/L (Figura 5.7d). Não obstante, tal concentração não é considerada potencialmente inibitória ao processo de digestão anaeróbia (McCarty, 1964; Yenigun & Demirel, 2013). O pH em todos os reatores, mantido em torno de 7,4 também não favorece a predominância da amônia livre no digestor de acordo com seu equilíbrio químico.

### **5.2.2 Produção de metano (BMP)**

Os efeitos da concentração de alumínio na forma de Al (OH)<sub>3</sub> na digestão anaeróbia do LM coletado na ETEB Sul pôde ser avaliada por meio da comparação dos perfis de produção acumulada de metano durante os 39 dias da etapa 2. Os valores para os reatores R1 (inóculo), R2 (0 mg/L), R3 (0,5 mg/L), R4 (1,0 mg/L), R5 (1,5 mg/L) e R6 (2,0 mg/L) são apresentados pela Figura 5.9.

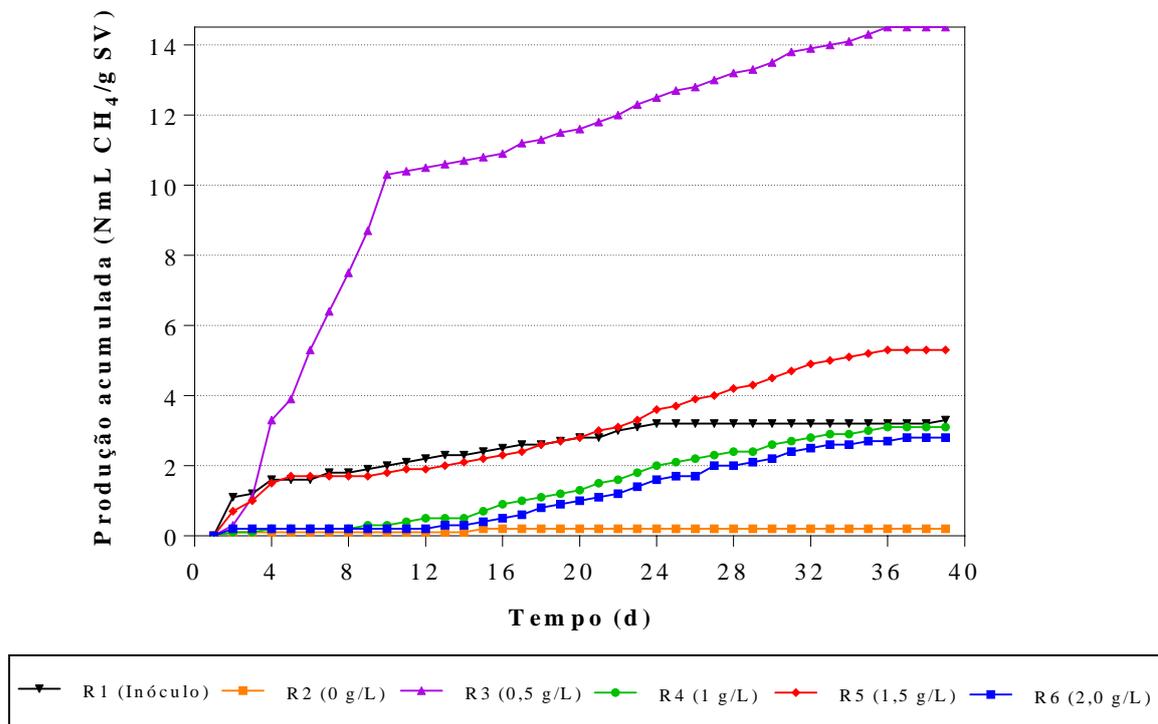


Figura 5.9 - Produção acumulada de metano na etapa 2.

Os valores máximos de metano produzidos pelo inóculo, R2, R3, R4, R5 e R6 foram de 3,3, 0,2, 14,5, 3,1, 5,3 e 2,8 NmL CH<sub>4</sub>/g SV, respectivamente (Figura 5.10). Assim como na etapa 1, os valores obtidos situam-se abaixo do que se é reportado na literatura (Dentel & Gosset, 1982; Ghyoot & Verstraete, 1997; Davidsson *et al.*, 2008; Nielfa *et al.*, 2015; Kim e Kang, 2015; Ju *et al.*, 2016), inclusive na avaliação da inibição da produção de metano por alumínio (Hsu & Pipes, 1973; Jackson-Moss & Duncan, 1991; Cabirol *et al.*, 2003; Hutnan *et al.* 2006; Abbott & Eskicioglu, 2015). Fatos também relacionados à relação I/S, qualidade do inóculo e à agitação dos reatores podem ter contribuído na subestimação dos valores.

Durante o monitoramento dos reatores, foram encontradas dificuldades na vedação e medição da produção de metano do R2 (controle), confirmada pelo valor irrisório após os 39 dias de experimento (0,2 NmL CH<sub>4</sub>/g SV). Portanto, apesar de ilustrado na Figura 5.8, os valores de R2 foram desconsiderados durante a análise, o que a princípio limita a avaliação dos resultados por se tratar do reator controle, sem adição de alumínio (0 mg/L). Ainda

assim, o resultado dos demais reatores permitiu a identificação de efeitos negativos à produção de metano nas concentrações de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  aqui avaliadas.

O reator R3 com a menor concentração de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (0,5 g/L) destacou-se com a maior produção de metano, atingindo cerca de 10 NmL  $\text{CH}_4/\text{g SV}$  logo no 10º dia e máximo 14,5 NmL  $\text{CH}_4/\text{g SV}$  ao final do experimento. Nesse sentido, os níveis de inibição foram então calculados em relação ao R3, a fim de ilustrar o potencial de inibição por alumínio em concentrações acima de 0,5 g/L de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Os valores máximos produzidos e a respectiva inibição em relação à produção em R3 de acordo com a dose de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  aplicada são apresentados pela Figura 5.10.

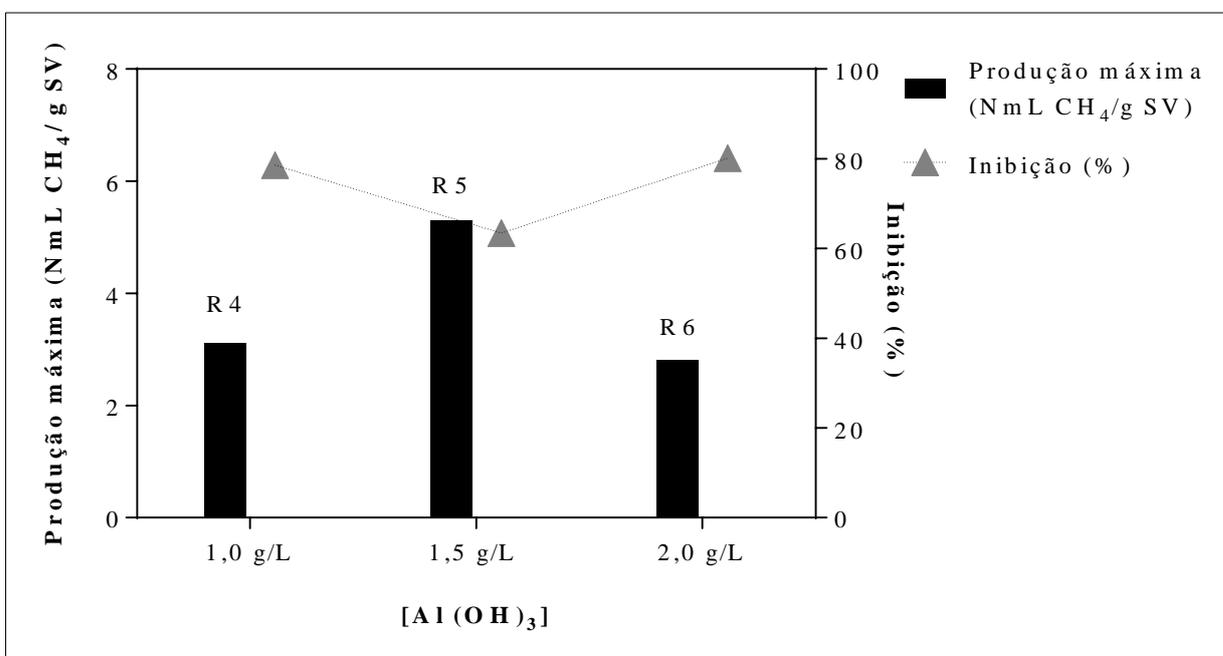


Figura 5.10 - Produção máxima de metano e % inibição em relação ao R3 na etapa 2.

De acordo com a Figura 5.10, o perfil do reator R5 é equiparado à atividade do inóculo até o 24º dia com discreto aumento ao final, atingindo produção máxima de 5,3 NmL  $\text{CH}_4/\text{g SV}$ , o que significa 63,4% de inibição em relação ao R3. Até o 12º dia, os reatores R4 e R6 mantiveram a produção ainda abaixo do nível de produção do inóculo (3,3 NmL  $\text{CH}_4/\text{g SV}$ ), sugerindo intenso efeito de inibição. A partir de então, o comportamento de R4 e R6 se assemelha a um padrão de aclimatação, chegando ao final do teste com produções próximas

a do inóculo (3,1 e 2,8 NmL CH<sub>4</sub>/g SV), o que representa diminuição de 78 e 80% na produção de metano em relação reator R3 para as concentrações de 1 e 2 g/L Al (OH)<sub>3</sub>. Contudo, o término do teste operado em batelada impossibilita inferir sobre a capacidade máxima de aclimatação por parte dos micro-organismos submetidos às concentrações de 1,0, 1,5 e 2 g/L Al (OH)<sub>3</sub> ao longo do tempo.

Tais resultados aqui apresentados corroboram com os estudos de Cabirol *et al.* (2003), que ao avaliarem o efeito de 1,0 g/L Al (OH)<sub>3</sub> em reator semi-contínuo observaram níveis de inibição semelhantes; o resultado foi de 50 e 72% na atividade metanogênica específica (AME) dos micro-organismos metanogênicos e acetogênicos, respectivamente. No entanto, o efeito inibitório decresceu com o tempo, o que segundo os autores revela uma possível adaptação dos micro-organismos frente à essa concentração de alumínio no digestor. Em concentrações acima de 1,5 g/L na forma de sulfato de alumínio, Leighton & Forster (1997) também advertem quanto ao grau de inibição causado ao digestor. Os autores afirmam que a baixa solubilidade do metal em condições anaeróbias pode justificar seu alto limiar de tolerância à toxicidade. Hsu and Pipes (1973) *apud* Kim & Chung (2014) reportam inibição menos severa na digestão de LP e LB com concentração de 1549 mg/L de Al(OH)<sub>3</sub>, com apenas 15% na redução da produção de biogás.

Por fim, cabe ressaltar que os níveis de inibição observados de 78, 63 e 80% para R4, R5 e R6 respectivamente, foram calculados em relação a um reator (R3) com concentração de 0,5 g/L Al (OH)<sub>3</sub>, o que pode significar, teoricamente, porcentagens ainda maiores caso essa concentração já seja capaz de causar efeitos de inibição (Figura 5.10). Atenta-se ainda para a importância de se avaliar tais efeitos causados durante a alimentação contínua, podendo identificar fenômenos de aclimatação em condições que mais se aproximem da condição dos digestores em escala real.

## **6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES**

Os resultados das etapas 1 e 2 permitiram esclarecer alguns aspectos em relação aos efeitos inibitórios devido ao LQ gerado no tratamento terciário da ETEB Sul a partir do uso de sulfato de alumínio e polímero catiônico, assim como efeito inibitório do alumínio na forma de Al (OH)<sub>3</sub> na digestão do LM, composto pelo LP e LB gerados na mesma ETE.

De forma geral, o desempenho dos reatores quanto à estabilização dos lodos na etapa 1 ficou aquém do que se espera na digestão anaeróbia, principalmente quanto ao abatimento das cargas de SV e DQO, com remoções máximas de 28,9% (25 % LQ) e 42% (R2; 0 % LQ), respectivamente. Com as devidas restrições, o aumento da proporção de LQ no substrato foi acompanhado pelo menor desempenho de tais variáveis, observado maior efeito ao aumentar de 25 para 50% de LQ na composição. Nas proporções de 50, 75 e 100% de LQ as remoções de SV foram de 10,1, 10,7 e 7,1%, respectivamente. As remoções de DQO também responderam negativamente em presença do LQ, chegando a 35% e praticamente nulas nas proporções de 25, 75 e 100% de LQ, respectivamente. As produções de metano também foram inferiores aos dados da literatura, o que não impediu a avaliação dos níveis de inibição causados pelo LQ. A proporções de 25, 75 e 100% de LQ causaram níveis de inibição na ordem de 30, 38 e 83%, respectivamente em relação ao reator controle. A maior produção de metano de 4,3 NmL CH<sub>4</sub>/g SV para a proporção de 50% LQ, inclusive se comparado ao controle, não pôde ser explicada por meio do delineamento experimental proposto neste trabalho. Possíveis efeitos de aclimação puderam ser observados nos perfis de produção de metano nos reatores com proporções de 25 e 50% de LQ, no entanto a operação em batelada, da forma como foi realizada neste experimento, não permite maiores conclusões sobre a exposição do LM ao LQ de forma contínua.

O desempenho na estabilização dos lodos na etapa 2 em relação à redução de SV também foi inferior ao que se espera na degradação de substratos orgânicos, com máximo de 13% de remoção no reator controle. As doses de Al (OH)<sub>3</sub> aplicadas não provocaram maiores efeitos na taxa de remoção de SV em relação ao controle. Quanto às remoções de DQO, os valores encontrados foram compatíveis aos dados já reportados e sofreram alterações devido às doses de alumínio. A remoção máxima de DQO foi observada no reator controle, alcançando 52,5% e decrescendo para 42,4, 37,1, 39,2, 39,6% de acordo respectivas doses aplicadas de 0,5 1,0, 1,5 e 2,0 g/L Al (OH)<sub>3</sub>. Assim como na etapa 1, as produções máximas de metano também foram inferiores aos valores reportados por outros autores em condições experimentais diversas. Neste estudo, foram verificados altos níveis de inibição devido ao efeito isolado do alumínio. A inibição calculada em relação aos dados do reator R3, com dose de 0,5 g/L Al (OH)<sub>3</sub> e produção máxima de 14,5 NmL CH<sub>4</sub>/g SV, para as doses 1,0, 1,5 e 2,0 g/L Al (OH)<sub>3</sub> foi de 78,6, 63,4 e 80%, respectivamente. Os efeitos de aclimação também relatados por outros autores foram observados para as doses de 1,0 e 2,0 g/L, com

claras fases de adaptação e recuperação da produção de metano ao nível da atividade do inóculo utilizado no experimento.

Conforme discutido nos resultados das etapas 1 e 2, tanto o desempenho na estabilização dos lodos, quanto as produções de metano ficaram abaixo dos valores reportados na literatura. Esse fato pode estar atrelado à qualidade do inóculo e à relação I/S (inóculo/substrato) adotada. Contudo, de maneira geral os experimentos mostraram-se efetivos na avaliação dos efeitos inibitórios do LQ e do alumínio, dada aqui uma recente linha de pesquisa que merece atenção e alguns ajustes em busca de novos resultados. Nesse sentido, traça-se as seguintes recomendações no sentido do melhor entendimento dos efeitos inibitórios possíveis na presença do LQ, de alumínio, do inóculo e outros componentes potencialmente inibitórios ou tóxicos presentes em lodo gerado por coagulação química.

- Testes iniciais quanto à qualidade e à relação I/S ótima para determinadas características dos lodos;
- Utilização de agitação mecânica dos reatores ao longo do teste BMP, a fim de garantir produção contínua de biogás e estudar a cinética das reações ocorridas na digestão anaeróbia;
- Avaliar os efeitos do LQ no desempenho da digestão anaeróbia do LM em reator com alimentação contínua, com objetivo de evidenciar possíveis níveis de inibição e aclimação ao longo do tempo.
- Realizar campanhas de monitoramento do desempenho dos digestores anaeróbios da ETEB Sul, analisando a composição e a proporção entre LP, LB e LQ na alimentação dos digestores, assim como a produção e qualidade do biogás gerado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbott, T. e Eskicioglu, C. (2015). "Effects of metal salt addition on odor and process stability during the anaerobic digestion of municipal waste sludge." *Waste Management*. **46**, 449–458p.
- Agler, M. T., Aydinkaya, Z., Cummings, T. A., Beers, A. R. e Angenent, L. T. (2010). "Anaerobic digestion of brewery primary sludge to enhance bioenergy generation: a comparison between low- and high-rate solids treatment and different temperatures." *Bioresource technology*. **101**(15), 5842–51p.
- Aisse, M.N., van Haandel, A.C., von Sperling, M., Campos, J.R., Coraucci Filho, B., Alem Sobrinho, P. (1999). "Tratamento e destino final do lodo gerado em reatores anaeróbios". In: Campos, J.R. (Eds.) Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo, Rio de Janeiro, RJ: ABES, 271-299.
- Amani, T., Nosrati, M. e Sreekrishnan, T. R. (2010). "Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects — a review." *Environmental Reviews*. **18**(NA), 255–278p.
- Andreoli, C.V., von Sperling, M., Fernandes, F. (2001). (Eds) "Lodo de esgoto: tratamento e disposição final." Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, 484p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v.6).
- Andreoli, C.V., von Sperling, M., Fernandes, F. (2001). (Eds) "Lodo de esgoto: tratamento e disposição final." Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, 484p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v.6).
- Angelidaki, I.; Sanders, W. (2004). "Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants." In: *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, **3** (2), 117–129.
- Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J., Dewil, R. (2008). "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge." In: *Progress in Energy and Combustion Science*, **34** (6), 755–781.
- APHA, AWWA, WEF (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21ª ed. Washington, D.C., USA.
- Astals, S., Batstone, D. J., Tait, S. e Jensen, P. D. (2015). "Development and validation of a rapid test for anaerobic inhibition and toxicity." *Water Research*. **81**, 208–215p.
- Astals, S., Esteban-Gutiérrez, M., Fernández-Arévalo, T., Aymerich, E., García-Heras, J. L., Mata-Alvarez, J. (2013). "Anaerobic digestion of seven different sewage sludges: a biodegradability and modelling study." In: *Water research*, **47** (16), 6033–43.
- Barber, W. P. F. (2014). "Influence of wastewater treatment on sludge production and processing." In: *Water and Environment Journal*, **28** (1), 1–10.

- Batstone, D.J., Keller J., Newell R.B., Newland M. (2000). "Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. I: model development." In: *Bioresource Technology* **75**, 67–74.
- Bellaton, S., Guérin, S., Pautremat, N., Bernier, J., Muller, M., Motellet, S., Azimi, S., Pauss, A. e Rocher, V. (2016). "Early assessment of a rapid alternative method for the estimation of the biomethane potential of sewage sludge". 279-284p.
- Blackall, L. (1999). "Practical methods for the examination and characterization of activated sludge." In: Seviour, Robert J., Blackall, L. (Eds.), *The Microbiology of Activated Sludge*.
- Bolzonella, D., Pavan, P., Battistoni, P. e Cecchi, F. (2005). "Mesophilic anaerobic digestion of waste activated sludge: influence of the solid retention time in the wastewater treatment process." *Process Biochemistry*. **40**(3–4), 1453–1460p.
- Bousková, A., Dohányos, M., Schmidt, J. E. e Angelidaki, I. (2005). "Strategies for changing temperature from mesophilic to thermophilic conditions in anaerobic CSTR reactors treating sewage sludge." *Water research*. **39**(8), 1481–8p.
- Cabirol, N., Barragán, E., Durán, A., Noyola, A. (2003). "Effect of aluminium and sulphate on anaerobic digestion of sludge from wastewater enhanced primary treatment." In: *Water science and technology: a journal of the Association on Water Pollution Research*, **48**, 235–240.
- CAESB (2016). Sinopse do Sistema de Esgotamento Sanitário do Distrito Federal – SIESG - Companhia de Saneamento do Distrito Federal – CAESB, 29ª edição. Brasília, DF.
- Campos, J. (2000). "Alternativas para o tratamento de esgotos, In: Castellano, E.G., Chaudhry, F.H. (eds.) *Desenvolvimento Sustentado: Problemas e Estratégias*, São Carlos, SP, EESC-USP, 87-106.
- Chen, Y., Cheng, J. J., Creamer, K. S. (2008). "Inhibition of anaerobic digestion process: a review." In: *Bioresource technology*, **99** (10), 4044–64.
- Chen, J. L., Ortiz, R., Steele, T. W. J. e Stuckey, D. C. (2014). "Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review." *Biotechnology Advances*. **32**(8), 1523–1534p.
- Cherninicharo, C. A. L. (2007). *Reatores anaeróbios*. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais, 2007. 380 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v.5)
- CODEPLAN – Companhia de Planejamento do Distrito Federal. [Acesso em 30/06/2017]. Disponível em: <http://www.codeplan.df.gov.br>.
- Dai, X., Xu, Y., Lu, Y. e Dong, B. (2017). "Recognition of the key chemical constituents of sewage sludge for biogas production." *RSC Adv. Royal Society of Chemistry* **7**(4), 2033–2037p.

- Davidsson, Å., Lövestedt, C., la Cour Jansen, J., Gruvberger, C., Aspegren, H. (2008). "Co-digestion of grease trap sludge and sewage sludge." In: *Waste Management*, **28** (6), 986–992.
- Demirel, B. e Scherer, P. (2008). "The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: A review." *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. **7**(2), 173–190p.
- Dentel, S. K. e Gossett, J. M. (1982). "Effect of chemical coagulation on anaerobic digestibility of organic materials." *Water Research*. **16**(5), 707–718p.
- Esposito, G., Frunzo, L., Giordano, A., Liotta, F., Panico, A., Pirozzi, F. (2005). "Anaerobic co-digestion of organic wastes." In: *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, **11** (4), 325–341.
- Fotidis, I. A., Karakashev, D., Kotsopoulos, T. A., Martzopoulos, G. G. e Angelidaki, I. (2013). "Effect of ammonium and acetate on methanogenic pathway and methanogenic community composition." In: *FEMS Microbiology Ecology*. **83**(1), 38–48p.
- Ghyoot, W. e Verstraete, W. (1997). "Anaerobic digestion of primary sludge from chemical pre-precipitation." In: *Water Science and Technology*. International Association on Water Quality **36**(6–7), 357–365p.
- Gude, V. G. (2015). "Energy and water autarky of wastewater treatment and power generation systems." In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **45**, 52–68.
- Hansen T.L., Schmidt J.E., Angelidaki I., Marca E., Jansen J., Mosbaek H. (2004). "Method for determination of methane potentials of solid organic waste." In: *Waste Management*, **24**, 393–400.
- Hao, L., Bize, A., Conteau, D., Chapleur, O., Courtois, S., Kroff, P., Desmond-Le Quéméner, E., Bouchez, T. e Mazéas, L. (2016). "New insights into the key microbial phylotypes of anaerobic sludge digesters under different operational conditions." In: *Water Research*. **102**, 158–169p.
- Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., Astals, S., Baier, U., Bougrier, C., Buffiere, P., Carballa, M., De Wilde, V., Ebertseder, F., Fernandez, B., Ficara, E., Fotidis, I., Frigon, J.-C., De Laclos, H. F., Ghasimi, D. S. M., Hack, G., Hartel, M., Heerenklage, J., Horvath, I. S., Jenicek, P., Koch, K., Krautwald, J., Lizasoain, J., Liu, J., Mosberger, L., Nistor, M., Oechsner, H., Oliveira, J. V., Paterson, M., Pauss, A., Pommier, S., Porqueddu, I., Raposo, F., Ribeiro, T., Rusch Pfund, F., Stromberg, S., Torrijos, M., Van Eekert, M., Van Lier, J., Wedwitschka, H. e Wierinck, I. (2016). "Towards a standardization of biomethane potential tests." *Water Science and Technology*. 1–9p.
- Jackson-Moss, C. A e Duncan, J. R. (1991). "The effect of aluminium on Anaerobic digestion." *Biotechnology Letters*. **13**(2), 143–148p.

- Jang, H. M., Kim, M. S., Ha, J. H. Park, J. M. (2015). "Reactor performance and methanogenic archaea species in thermophilic anaerobic co-digestion of waste activated sludge mixed with food wastewater." In: *Chemical Engineering Journal*, **276**, 20–28.
- Jenicek P., Kutil J., Benes O., Todt V., Zabransaka J., Dohanyos M. (2013). "Energy self-sufficient sewage wastewater treatment plants: is optimized anaerobic sludge digestion the key?." In: *Water Science Technology*, **68**, 1739–44.
- Jeong, T. Y., Chung, H. K., Yeom, S. H. e Choi, S. S. (2009). "Analysis of methane production inhibition for treatment of sewage sludge containing sulfate using an anaerobic continuous degradation process." *Korean Journal of Chemical Engineering*. **26**(5), 1319–1322p.
- Jimenez, J., Latrille, E., Harmand, J., Robles, A., Ferrer, J., Gaida, D., Wolf, C., Mairet, F., Bernard, O., Alcaraz-Gonzalez, V., Mendez-Acosta, H., Zitomer, D., Totzke, D., Spanjers, H., Jacobi, F., Guwy, A., Dinsdale, R., Premier, G., Mazhegrane, S., Ruiz-Filippi, G., Seco, A., Ribeiro, T., Pauss, A., Steyer, J. P. (2015). "Instrumentation and control of anaerobic digestion processes: a review and some research challenges." In: *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, **14** (4), 615–648.
- Jordão, E.; Pessôa, C. A. (2005). "Tratamento de Esgotos Domésticos". 4<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro, ABES. 906 p.
- Ju, F., Wang, Y., Lau, F. T. K., Fung, W. C., Huang, D., Xia, Y. e Zhang, T. (2016). "Anaerobic digestion of chemically enhanced primary treatment (CEPT) sludge and the microbial community structure." *Applied Microbiology and Biotechnology*. Applied Microbiology and Biotechnology.
- Kim, J., Kang, C. M. (2015). "Increased anaerobic production of methane by co-digestion of sludge with microalgal biomass and food waste leachate." In: *Bioresource Technology*, **189**, 409–412.
- Kim, J.-O. e Chung, J. (2015). "Inhibitory effects of inorganic and organic coagulants on acidogenic fermentation." *KSCE Journal of Civil Engineering*. **19**(3), 572–577p.
- Lagerkvist, A., Pelkonen, M., Wikström, T. (2015). "Quick-start of full-scale anaerobic digestion (AD) using aeration." In: *Waste management*, **38**, 102–4.
- Lesteur, M., Bellon-Maurel, V., Gonzalez, C., Latrille, E., Roger, J.M., Junqua, G., Steyer, J.P. (2010). "Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review." In: *Process Biochemistry*, **45** (4), 431–440.
- Lobato, L. C. S. (2011). Aproveitamento Energético do Biogás Gerado em Reatores UASB Tratando Esgoto Doméstico - Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais UFMG.
- McCarty, P.L., 1964. "Anaerobic waste treatment fundamentals III." In: *Public Works* 95. p. 91.

- McLeod, J. D., Othman, M. Z., Beale, D. J., Joshi, D. (2015). "The use of laboratory scale reactors to predict sensitivity to changes in operating conditions for full-scale anaerobic digestion treating municipal sewage sludge." In: *Bioresource technology*, **189**, 384–90.
- Metcalf & Eddy (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th edition, McGraw Hill, 1818 p.
- Nakasaki, K., Kwon, S. H. e Takemoto, Y. (2015). "An interesting correlation between methane production rates and archaea cell density during anaerobic digestion with increasing organic loading." In: *Biomass and Bioenergy*. **78**, 17–24p.
- Nghiem, L. D., Nguyen, T. T., Manassa, P., Fitzgerald, S. K., Dawson, M. e Vierboom, S. (2014). "Co-digestion of sewage sludge and crude glycerol for on-demand biogas production." In: *International Biodeterioration & Biodegradation*. **95**, 160–166p
- Nielfa, A., Cano, R., Fdz-Polanco, M. (2015). "Theoretical methane production generated by the co-digestion of organic fraction municipal solid waste and biological sludge." In: *Biotechnology Reports*, **5** (1), 14–21.
- Novak, J. T. e Park, C. M. (2010). "The effect of iron and aluminium for phosphorus removal on anaerobic digestion and organic sulfur generation." *Water Science and Technology*. **62**(2), 419–426p.
- Nowak, O., Enderle, P., Varbanov, P. (2015). "Ways to optimize the energy balance of municipal wastewater systems: Lessons learned from Austrian applications." In: *Journal of Cleaner Production*, **88**, 125–131.
- Pham, C. H., Triolo, J. M., Cu, T. T. T., Pedersen, L. e Sommer, S. G. (2013). "Validation and Recommendation of Methods to Measure Biogas Production Potential of Animal Manure." **26**(6), 864–873p.
- Romero-Güiza, M. S., Vila, J., Mata-Alvarez, J., Chimenos, J. M. e Astals, S. (2016). "The role of additives on anaerobic digestion: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **58**, 1486–1499p.
- Rozzi, A. e Remigi, E. (2004). "Methods of assessing microbial activity and inhibition under anaerobic conditions: A literature review." In: *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. **3**(2), 93–115p.
- Qiao, W., Yan, X., Ye, J., Sun, Y., Wang, W., Zhang, Z. (2011). "Evaluation of biogas production from different biomass wastes with/without hydrothermal pretreatment." In: *Renewable Energy*, **36** (12), 3313–3318.
- Ali Shah, F., Mahmood, Q., Maroof Shah, M., Pervez, A. e Ahmad Asad, S. (2014). "Microbial ecology of anaerobic digesters: The key players of anaerobiosis." In: *The Scientific World Journal*.
- Shen, Y., Linville, J. L., Urgan-Demirtas, M., Mintz, M. M., Snyder, S. W. (2015). "An overview of biogas production and utilization at full-scale wastewater treatment plants (WWTPs) in the United States: Challenges and opportunities towards

- energy-neutral WWTPs." In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **50**, 346– 362.
- Shin, S. G., Lee, S., Lee, C., Hwang, K. e Hwang, S. (2010). "Qualitative and quantitative assessment of microbial community in batch anaerobic digestion of secondary sludge." In: *Bioresource technology*. **101**(24), 9461–70p.
- Siegert I., Banks C. (2005). "The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors." In: *Process Biochemistry* **40**, 3412–8.
- Silvestre, G., Fernández, B., Bonmatí, A. (2015). "Significance of anaerobic digestion as a source of clean energy in wastewater treatment plants." In: *Energy Conversion and Management*, **101**, 255–262.
- Souto, G. D. de B. (2005) "Efeito da variação gradual da taxa de recirculação do lixiviado em reatores anaeróbios híbridos na digestão da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos". Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, 91 p.
- Speece, R. E. (1996) "Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters". In: *Archae Press*, Nashville, TN
- Tsutiya, M.T. (2001). "Características de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos". In: Tsutiya, M.T., Comparini, J.B., Alem Sobrinho, P., Hespanhol, I., Carvalho, P.C.T., Melfi, A.J., Melo, W.J. e Marques, M.O. (Eds.) *Biossólidos na Agricultura*. ABES, São Paulo, SP, 89-129.
- USEPA (2003). A brief characterization of gas turbines in combined heat and power applications. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency.
- Young, J. C. e Tabak, H. H. (1992). "Multilevel protocol for assessing the fate and effect of toxic organic chemicals in anaerobic treatment processes." **65**(1).
- Ziemba, C. e Peccia, J. (2011). "Net energy production associated with pathogen inactivation during mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of sewage sludge." *Water Research*. Elsevier Ltd **45**(16), 4758–4768p.

