

## MONITORAMENTO DA GERAÇÃO INICIAL DE GASES EM LISÍMETROS DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS CONTENDO NANOPRATA

Bruno Eduardo dos Santos Silva

Bruno Eduardo dos Santos Silva

**MONITORAMENTO DA GERAÇÃO INICIAL DE GASES EM  
LISÍMETROS DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS  
CONTENDO NANOPRATA**

Trabalho apresentado à Universidade  
Federal de Santa Catarina para a  
conclusão do Curso de Graduação em  
Engenharia Sanitária e Ambiental.  
Orientadora: MSc. Isabela da Cruz  
Bonatto

Florianópolis  
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Silva, Bruno Eduardo dos Santos  
Monitoramento da geração inicial de gases em lisímetros  
de resíduos sólidos urbanos contendo nanoplastica / Bruno  
Eduardo dos Santos Silva ; orientadora, Isabela da Cruz  
Bonatto - Florianópolis, SC, 2016.  
92 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -  
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico.  
Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Inclui referências

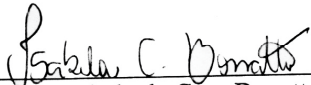
1. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2. Degradação  
anaeróbica. 3. Resíduos sólidos urbanos. 4. Biogás. 5.  
Lisímetros. I. Bonatto, Isabela da Cruz. II. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia  
Sanitária e Ambiental. III. Título.

Bruno Eduardo dos Santos Silva

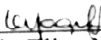
**MONITORAMENTO DA GERAÇÃO INICIAL DE GASES EM  
LISÍMETROS DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS  
CONTENDO NANOPRATA**

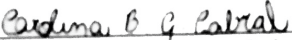
Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte dos requisitos para conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental – TCC II.

Florianópolis, 02 de dezembro de 2016.

  
MSc. Isabela da Cruz Bonatto  
Orientadora

**Banca Examinadora:**

  
Prof.<sup>a</sup> Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.<sup>a</sup>  
Universidade Federal de Santa Catarina

  
Eng.<sup>a</sup> Carolina Bayer Gomes Cabral, MSc.  
Rotária do Brasil



## AGRADECIMENTOS

Esta seção dedico àqueles que tornaram possível não somente a realização deste trabalho, mas do “viver o tudo” a que chamo a oportunidade de “viver” uma universidade pública de excelência, mas ainda mais importante: diversa. Estes todos com quem cruzei e que, de alguma forma, contribuíram para minha formação cidadã, crítica e preparada para construir um trabalho técnico de qualidade e que refletisse, de alguma forma, todo o incentivo que recebi ao longo de seis anos de UFSC. Cito aqui alguns, mas não deixo de agradecer aos tantos “outros” e “outras” que me fizeram ser o que sou hoje, diferente de ontem e preparado para talvez ser diferente amanhã.

Agradeço à família, que me apoia e me dá espaço para decisão, com sugestões e críticas, mas me fazendo sentir de opinião aceita quando assim necessário.

Agradeço aos amigos da Sanitária, aos que enfrentaram os primeiros anos, recheados de cálculos e físicas, e àqueles que encontrei apenas quando retornei de intercâmbio. Menções honrosas à Ana, Ica, Pri, que se fizeram presentes de maneira leve e livre, amizade natural que se construiu com bastante tempo e que espero manter para sempre. Pami, Nina, Júlia e Martina que tanto me acompanharam em noites de (des)tensão e fizeram desta caminhada algo divertido. Aos colegas da oitava e nona fase, que sofreram comigo a mais dura fase da graduação e por quem tenho um carinho muito grande. Ferfs e Louis, principalmente, que desde o início enfrentaram comigo os desafios do “estar (talvez nem tanto) sozinho”, agindo como família e que até hoje se fazem presentes.

Agradeço também aos tantos amigos que fiz fora do curso, em especial Natália e Edu, com quem compartilho ideologias, carinho e cuidado, para que esta amizade dure para sempre.

Agradeço também à oportunidade que a construção deste trabalho me deu em conhecer pessoas especiais, dedicadas e “queridas”: Isa, orientadora que dedicou tempo e esforço, mas também muito bom humor e amizade; Rapha e Lorena, que tanto me ajudaram para que este estudo tivesse qualidade; membros da banca, que aceitaram meu pedido para avaliar o estudo e assim o fizeram com muito gosto e dedicação. Agradeço também, neste contexto, à empresa Rotária do Brasil, que dispôs de seu material para que este trabalho fosse possível.

Por fim, agradeço ainda mais àqueles que esqueci, mas que também tiveram partes na construção do que sou e, desta forma, na construção deste trabalho.



“(...)  
While we spoke of many things  
Fools and Kings  
This he said to me  
The greatest thing you'll ever learn  
Is just to love and be loved in return.”

(Eden Ahbez, 1947)





## RESUMO

As nanopartículas de prata (nanoprata ou NPsAg) são componentes que podem ser encontrados em artigos de uso cotidiano, como cosméticos, tecidos, plásticos ou eletrônicos. Sendo assim, quando presentes na composição de resíduos sólidos urbanos (RSU) podem ter seu destino final na disposição em aterros sanitários, tornando-se assim nanoresíduos. Estes nanoresíduos podem atuar como biocidas e, deste modo, suprimir micro-organismos que realizam etapas importantes dos processos de degradação dos RSU, afetando inclusive a geração dos produtos finais, como o biogás. Considerando-se a importância em entender fatores que interferem na geração do biogás, este trabalho teve como objetivo monitorar a geração inicial de gases em lisímetros de resíduos sólidos urbanos contendo diferentes concentrações de nanoprata. Para tal, a metodologia dividiu-se em duas etapas, sendo a primeira composta da realização de ensaios preliminares de atividade metanogênica específica (AME) com a presença de nanoprata, a fim de determinar as concentrações a serem adicionadas à composição dos RSU; e a segunda etapa, que consistiu na montagem de quatro células experimentais simulando um aterro sanitário, sendo que cada um destes lisímetros recebeu uma quantidade diferente de nanoprata (R1: 50, R2: 150, R3: 450mgNPAg/kg e R4: Branco), com operação e monitoramento dos reatores considerando a composição ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ ) e quantidade dos gases gerados, verificação do pH do lixiviado e da temperatura de operação. O acompanhamento inicial dos lisímetros possibilitou uma avaliação prévia do possível impacto da nanoprata na geração do biogás em diferentes concentrações. O reator que não continha nanoprata teve maior geração inicial de gases, além de ter sido observada maior acidificação do meio para as maiores concentrações de nanoprata. Adicionalmente, o trabalho possibilitou um estudo para análise das fases de biodegradação em relação ao tempo de operação/instalação dos reatores. Este estudo proporcionou também uma verificação das etapas iniciais de um projeto com lisímetros, avaliando os procedimentos realizados e servindo como base para projetos relacionados ao monitoramento de células experimentais de RSU.

**Palavras-chave:** Nanopartículas de Prata; Metanogênese; Lisímetro; Biogás; Degradação Anaeróbia; Aterro Sanitário; Resíduos Sólidos Urbanos.



## ABSTRACT

Silver nanoparticles (nanosilver, AgNPs) are materials that can be found in the composition of daily-use articles such as cosmetics, fabrics, plastics and electronic products. Therefore, when the AgNPs are part of municipal solid waste (MSW) composition, they may be disposed in sanitary landfills, thus becoming nanowaste. Nanowaste may behave as a biocide and so being able to eliminate microorganisms responsible for carrying out important stages of MSW degradation processes, then affecting the generation of products like biogas. When considering the importance of better understanding different factors that may affect biogas, this project was developed with the objective to monitor the initial production of gases within MSW lysimeters containing different AgNPs concentration. For this purpose, the methodology of this project included two stages: the first one being the use of specific methanogenic activity (SMA) experiments to determine the ideal nanosilver concentration to be added to the lysimeters; and the second one being the construction of four lysimeters, simulating a sanitary landfill reactor. In this case, it was added a different concentration of nanosilver to each lysimeter (R1: 50, R2: 150, R3: 450, and R4: 0mgNPsAg/kg), being followed by the verification of biogas composition ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ ) and accumulated mass production. Additionally, the leachate pH was monitored, as well as the reactor's temperature. The initial lysimeters monitoring enabled a previous evaluation of the possible impact of nanosilver on biogas production. The lysimeter with 0mgNPsAg/kg of AgNPs showed a bigger production of gases, in addition to a stronger acidification for the 150mgNPsAg/kg and 450mgNPsAg/kg reactors. This study also provided a verification of the initial stages of a lysimeter regarding design, operation, and gas production, thus becoming a support for projects related to the monitoring of experimental MSW cells.

**Keywords:** Silver nanoparticles; Methanogenesis; Lysimeter; Biogas; Anaerobic Degradation; Sanitary Landfills; Municipal Solid Waste.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Disposição final de RSU no Brasil (ton/dia) .....	28
Figura 2 - Distribuição dos municípios com iniciativas de coleta seletiva no Brasil .....	30
Figura 3 - Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.....	33
Figura 4 - Fases de degradação de RSU em aterros .....	37
Figura 5 - Modelo de fases de biodegradação em aterros proposto por Pohland e Harper (1985) .....	39
Figura 6 - Lisímetros preenchidos com RSU .....	44
Figura 7 - Lisímetros de RSU utilizados por Monteiro et al. (2006).....	45
Figura 8 - Reatores construídos em concreto .....	46
Figura 9 - Lisímetro para RSU em PVC, acoplado à placa de aquisição de dados automática .....	47
Figura 10 - Lisímetro de RSU com camadas construídas para simulação mais detalhada de aterro sanitário .....	48
Figura 11 - AMPTS II da Bioprocess Controll .....	55
Figura 12 - Reatores simuladores de aterros sanitário (Lisímetros).....	56
Figura 13 - Sistema de bombeamento de água ultrapura para alimentação dos reatores e pontos de coleta de gases .....	57
Figura 14 - Uso de válvulas e torneiras para coleta de lixiviado.....	58
Figura 15 - Termômetro utilizado no controle de temperatura dos reatores .....	58
Figura 16 - Esquema dos lisímetros e sistemas para coleta de gases e lixiviado.....	60
Figura 17 - Aparelho de leitura da massa acumulada de biogás.....	62
Figura 18 - Aparelho GEM2000 para leitura da composição do biogás	63

Figura 19 - Procedimento para verificação da concentração de gases conhecidos em cilindro .....	67
Figura 20 - Comportamento do pH para os lisímetros .....	68
Figura 21 - Concentração de H <sub>2</sub> S em relação ao pH.....	70
Figura 22 – Relação do pH com a presença de H <sub>2</sub> S.....	71
Figura 23 - Concentração de CO <sub>2</sub> no biogás ao longo do tempo .....	73
Figura 24- Concentração de O <sub>2</sub> no biogás dos lisímetros ao longo do tempo .....	73
Figura 25 - Concentração de CH <sub>4</sub> no biogás dos lisímetros ao longo do tempo .....	74
Figura 26 - Concentração dos gases para os lisímetros R1, R2, R3 e R4 ao longo do tempo.....	75
Figura 27 - Concentração de H <sub>2</sub> S no biogás dos lisímetros ao longo do tempo .....	77

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 – Componentes do biogás e suas principais características... 36	
Quadro 2 - Frequência de operação dos parâmetros ..... 61	





## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Massa de resíduos orgânicos em relação aos demais, compilação IPEA .....	28
Tabela 2 - Massa de resíduos orgânicos em relação aos demais, em diversos municípios brasileiros .....	29
Tabela 3 - Dados da composição de lixiviados procedentes de aterros com diferentes idades .....	35
Tabela 4 - Composição típica do biogás de aterros sanitários.....	35
Tabela 5 - Composição Gravimétrica da fração orgânica dos resíduos utilizados no estudo.....	52
Tabela 6 - Composição gravimétrica dos RSU utilizados no preenchimento dos lisímetros.....	53
Tabela 7 - Precisão de leitura dos sensores de gases do aparelho GEM2000.....	63
Tabela 8 - Temperaturas verificadas nos lisímetros .....	65
Tabela 9 - Teste realizado para verificar a precisão do aparelho .....	67
Tabela 10 - Massa acumulada de biogás produzido nos lisímetros.....	79



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
AME	Atividade Metanogênica Específica
BMP	Potencial Biometanogênico
CH <sub>4</sub>	Metano
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
COMCAP	Companhia Melhoramentos da Capital
FORSUp	Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos Padrão
H <sub>2</sub> S	Sulfeto de Hidrogênio ou Gás Sulfídrico
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
LARESO	Laboratório de Pesquisa em Resíduos Sólidos
LIMA	Laboratório Integrado de Meio Ambiente
NBR	Norma Técnica Brasileira
NH <sub>3</sub>	Amônia
NPsAg	Nanopartículas de prata
O <sub>2</sub>	Oxigênio
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PVC	Policloreto de Vinila
RP	Reator Piloto
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
USEPA	United States Environmental Protection Agency



## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>25</b>
1.1	OBJETIVOS .....	26
1.1.1	Objetivo Geral.....	26
1.1.2	Objetivos Específicos .....	26
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>27</b>
2.1	RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU).....	27
2.1.1	Definição, Classificação e Composição Gravimétrica .....	27
2.1.2	Processos de Degradação Anaeróbia de RSU .....	30
2.2	PRODUTOS DA DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA .....	34
2.2.1	Lixiviado .....	34
2.2.2	Biogás.....	35
2.2.2.1	Geração e Composição .....	35
2.2.2.2	Fatores Influentes na Geração de Biogás .....	39
2.3	NANOPRATA E NANORESÍDUOS.....	41
2.4	MÉTODOS PARA ESTUDO DO BIOGÁS GERADO EM ATERROS SANITÁRIOS.....	43
2.4.1	Métodos de Estimativa Teórica de Geração de Biogás .....	43
2.4.2	Método Experimental: Uso de Lisímetros .....	43
2.4.3	Atividade Metanogênica Específica.....	49
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>51</b>
3.1	LOCAL DO ESTUDO.....	51
3.2	DEFINIÇÕES PRÉ-EXPERIMENTOS .....	51
3.2.1	Composição Gravimétrica dos Resíduos.....	51
3.2.2	Concentração de Nanoprata .....	54
3.3	MONTAGEM E OPERAÇÃO DOS LISÍMETROS .....	56
3.4	COLETA E ANÁLISE DE DADOS .....	61
3.4.1	pH do Lixiviado.....	61
3.4.2	Biogás.....	61

3.5	VERIFICAÇÃO DA PRECISÃO DOS APARELHOS DE MEDIÇÃO DE GASES .....	63
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>65</b>
4.1	MONITORAMENTO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DOS LISÍMETROS E VERIFICAÇÃO DA PRECISÃO DO GEM2000 ....	65
<b>4.1.1</b>	<b>Operação dos lisímetros .....</b>	<b>65</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Verificação da precisão do GEM2000.....</b>	<b>66</b>
4.2	ANÁLISE DOS GASES, PH DO LIXIVIADO E SUAS RELAÇÕES	68
<b>4.2.2</b>	<b>pH do lixiviado e H<sub>2</sub>S.....</b>	<b>68</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Biogás.....</b>	<b>72</b>
4.2.3.1	CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> .....	72
4.2.3.2	H <sub>2</sub> S.....	77
4.2.3.3	Massa acumulada de biogás.....	79
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>81</b>
5.1	CONCLUSÕES .....	81
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	82
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>83</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Diariamente é depositada uma grande quantidade de resíduos sólidos urbanos (RSU) nos aterros sanitários do Brasil, cuja degradação ocorre através de alguns processos. Durante estes processos, diversos tipos de micro-organismos atuam na bioconversão da matéria orgânica em formas solúveis e gasosas, como biogás e água (CASTILHOS JR, 2003).

O biogás é um dos produtos da degradação anaeróbia, que em sua fase estável, em aterros sanitários, possui de 45 a 60% de metano (FIRMO, 2006). A formação deste gás se dá principalmente durante a etapa final da degradação anaeróbia, a metanogênese, que utiliza os produtos gerados em fases anteriores como base para o crescimento de micro-organismos específicos, os quais necessitam de condições especiais para sua atuação. Caso alguma das etapas da degradação seja desestabilizada, os micro-organismos da metanogênese não encontrarão condições de crescimento e, com isso, a geração de biogás ficará comprometida (CHERNICHARO, 2007).

Greßler e Gzásó (2014) têm observado que alguns agentes presentes na degradação de resíduos podem representar uma ameaça aos sistemas microbióticos. A nanotecnologia produz diversos agentes com estas características, como a nanoprata. Estima-se que mundialmente cerca de cinco toneladas de nanoprata seja disposta em aterros sanitários a cada ano (MULLER; NOWACK, 2008).

Diante deste fato, questiona-se se o potencial microbicida da nanoprata é capaz de afetar o crescimento dos organismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica dos RSU de aterros. A partir deste questionamento, alguns autores têm avaliado este impacto através da análise dos produtos gerados na fase final da decomposição, como o biogás (YANG et al., 2012a; YANG et al., 2012b; YANG et al., 2013b). Este tipo de estudo é particularmente importante para a definição de leis e políticas que garantam que a quantidade de nanoprata, enquanto disposta como resíduo, esteja abaixo do nível capaz de impactar a decomposição dos RSU.

Neste contexto, o Laboratório de Pesquisa em Resíduos Sólidos (LARESO), da Universidade Federal de Santa Catarina, vem analisando diversos parâmetros envolvendo os resíduos sólidos urbanos, incluindo sua decomposição e geração de biogás. Trabalhos envolvendo a utilização de lisímetros (RESTREPO, 2013), bem como a avaliação da atividade metanogênica com presença de nanoprata (BONATTO et al., 2016) já foram apresentados. Este trabalho é parte dos estudos atuais



desenvolvidos por este grupo de pesquisa - integrando o projeto de um doutorado em andamento (BONATTO, 2016) - que envolvem a instalação e monitoramento de lisímetros para avaliar a possível interferência de nanopartículas de prata em diversos parâmetros. Este trabalho de conclusão de curso tem como foco participar das etapas iniciais de monitoramento gasoso desta pesquisa, avaliando a geração inicial de biogás de resíduos com diferentes concentrações de nanopartículas de prata.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Analisar a geração inicial de gases em lisímetros de resíduos sólidos urbanos contendo diferentes concentrações de nanopartículas de prata.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Acompanhar a instalação e operação inicial de lisímetros simuladores de aterro sanitário com resíduos sólidos urbanos e nanopartículas de prata, verificando também os equipamentos de medição de gases e elencando fatores de aprimoramento;
- Caracterizar quali-quantitativamente a emissão inicial do biogás gerado pelos lisímetros simuladores de aterro sanitário, contendo diferentes concentrações de nanopartículas de prata em comparação com um branco;
- Analisar semanalmente o pH do lixiviado gerado pelos lisímetros simuladores de aterro sanitário;
- Relacionar os valores encontrados para cada parâmetro com as fases de degradação de resíduos sólidos urbanos;

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU)

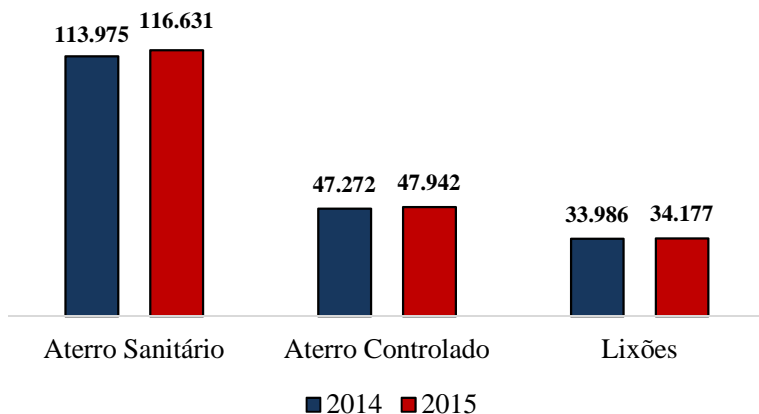
#### 2.1.1 Definição, Classificação e Composição Gravimétrica

Os chamados resíduos sólidos urbanos (RSU) correspondem à parcela de resíduos sólidos que está a cargo do município, gerados através de atividades de consumo cotidianas e da limpeza de espaços públicos e privados (DURAND, 2010 apud NEVES; MENDONÇA, 2014). Alguns exemplos desta geração são explicitados pela Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010), que cita aqueles originários de atividades domésticas em residências urbanas e também de varrição, limpeza de logradouros, vias públicas e outros serviços. Bidone e Povineli (1999) exemplificam como RSU os restos de alimentos, plásticos, metais, vidros, papéis, embalagens, restos de poda de galhos, folhas, papéis, restos de cigarros e resíduos hortifrutigranjeiros.

A geração de resíduos sólidos tem aumentado principalmente devido ao crescimento econômico brasileiro, que impulsionou o poder de compra do cidadão e, conseqüentemente, a geração de produtos residuais (LIRA; CÂNDIDO, 2013). O panorama 2015 da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2016) aponta uma geração total de 79,9 milhões de toneladas de RSU no Brasil, o que representa um aumento de 0,8% da geração per capita em relação ao ano de 2014.

Os resíduos sólidos podem ser classificados quanto às suas características físicas em perigosos (Classe I) ou não-perigosos (Classe II), no que se diz respeito à presença de corrosividade, inflamabilidade, reatividade, toxicidade e patogenicidade (ABNT, 2004). Aqueles classificados como não-perigosos podem ainda ser divididos em inertes (Classe IIA) ou não-inertes (Classe IIB), sendo esta segunda classificação baseada na solubilização, em água, de substância com concentrações superiores às definidas pelo anexo G da NBR 10.004/2004 (ABNT, 2004).

Em relação à disposição final, em 2015 (ABRELPE, 2016) a maior parte dos resíduos coletados no país (58,7%) foi encaminhada para aterros sanitários, enquanto 24,1% seguiu para aterros controlados e 17,2% para “lixões” (ABRELPE, 2016). A Figura 1 apresenta a evolução destes valores em relação ao ano de 2014.

**Figura 1 - Disposição final de RSU no Brasil (ton/dia)**

Fonte: Adaptado de ABRELPE (2016).

A fim de entender a dinâmica de geração dos resíduos sólidos urbanos e garantir formas de tratamento e disposição adequadas, é necessário conhecer as características específicas de cada tipo de resíduo em uma localidade particular: este arranjo é chamado de composição gravimétrica (FREITAS, 2006). A Tabela 1 apresenta a composição gravimétrica de resíduos sólidos urbanos a nível nacional. Nota-se que a presença de resíduos orgânicos é bem superior aos demais tipos de resíduos.

**Tabela 1 - Massa de resíduos orgânicos em relação aos demais, compilação IPEA**

Material	Massa (% do total)
Metais	2,9
Vidros	2,4
Papel	13,1
Plásticos	13,5
Outros	16,7
Orgânicos	51,4

Fonte: Adaptado de IPEA (2012).

Diversos autores apontam que a composição gravimétrica dos RSU acompanha a dinâmica da cidade e, desta forma, varia de acordo com aspectos sociais, econômicos, culturais, geográficos e climáticos (ZANTA; FERREIRA, 2003; D'ALMEIDA; VILHENA, 2000; TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993). A Tabela 2 demonstra esta dinâmica sob a comparação, entre cidades, da composição em relação à resíduos orgânicos e não-orgânicos.

**Tabela 2 - Massa de resíduos orgânicos em relação aos demais, em diversos municípios brasileiros**

Autores	Municípios	Composição Gravimétrica de RSU (% em relação ao total)	
		Orgânicos	Não-Orgânicos
CIPRIANO; LACAVA (2004)	São Luiz do Paraitinga, SP	93,63	6,37
OENNING et al. (2012)	Criciúma, SC	28,00	72,00
COSTA et al. (2012)	Salinas, MG	46,45	53,55
REZENDE et al. (2013)	Jaú, SP	49,04	50,96
COMCAP (2002)	Florianópolis, SC	46,35	53,65
GALDINO; MARTINS (2015)	Mamborê, PR	54,00	46,00

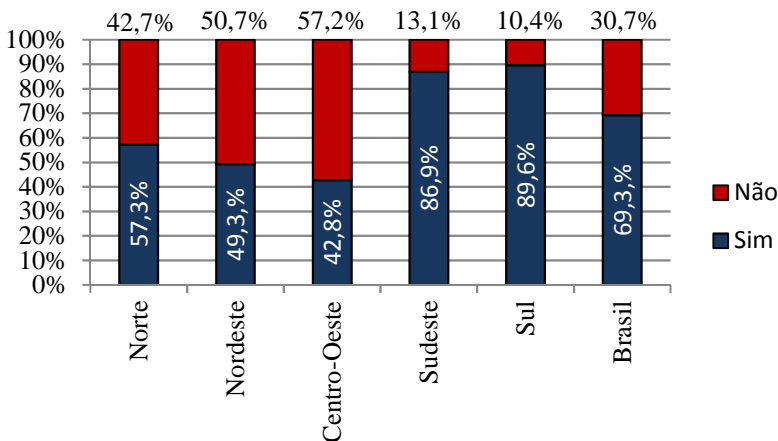
Fonte: Adaptado de: Cipriano e Lacava (2004); Oenning et al. (2012); Costa et al (2012) Rezende et al. (2013); COMCAP (2002); Galdino e Martins (2015)

Os resultados encontrados para cada estudo dependem não somente da geração de resíduos, mas também da metodologia utilizada.

Oenning et al. (2012), por exemplo, consideram especificações da Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010) não utilizadas como base metodológica de Cipriano de Lacava (2004). Já os estudos realizados pela COMCAP (2002) apresentam altos valores de resíduos não-orgânicos, já que a segregação dos resíduos foi feita de maneira criteriosa, mas sem considerar a disposição final. Em Florianópolis, apenas 7% do resíduo reciclável é enviado para a coleta seletiva, sendo o restante misturado às demais parcelas de RSU (COMCAP, 2002).

Em nível nacional, a coleta seletiva está presente em 69,3% dos municípios (ABRELPE, 2016), com maiores índices observados no sul do país (Figura 2).

**Figura 2 - Distribuição dos municípios com iniciativas de coleta seletiva no Brasil**



Fonte: Adaptado de ABRELPE (2016).

Sendo assim, uma grande parcela de resíduos de diversas origens se junta aos milhares de toneladas de resíduos sólidos urbanos depositadas nos aterros sanitários do Brasil e do mundo diariamente (LINO; ISMAIL, 2012), que deverão atravessar diversos processos até atingir sua completa degradação.

### 2.1.2 Processos de Degradação Anaeróbia de RSU

Durante o processo de decomposição ocorrido nos aterros, a matéria orgânica que compõe os RSU atravessa uma via fermentativa denominada digestão/degradação anaeróbia (BARRETO & CAMPOS, 2009 apud PRADO; CAMPOS; SILVA, 2010). Esta via é formada por uma série de processos metabólicos que exigem a presença mínima de três tipos de micro-organismos: bactérias acidogênicas, bactérias acetogênicas e micro-organismos metanogênicos (CHERNICHARO, 2007).

Embora comumente simplificada em dois processos (acidogênese e metanogênese), a digestão anaeróbia pode ser subdividida em diversas

rotas metabólicas, com a participação de distintos micro-organismos de diferentes comportamentos fisiológicos, sendo elas: hidrólise, acidogênese, acetogênese, metanogênese e sulfetogênese. Descritas a seguir:

**a) hidrólise:** durante a hidrólise, materiais compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas, lipídeos), que não são passíveis de absorção pelos organismos, são quebrados em moléculas menores através da ação de enzimas liberadas por bactérias fermentativas hidrolíticas. O tempo deste processo está ligado a fatores como temperatura do reator, tempo de residência do substrato e sua composição, pH do meio e concentração dos produtos da hidrólise (CHERNICHARO, 2007);

**b) acidogênese:** a etapa seguinte, acidogênese, toma como substrato os produtos solúveis da hidrólise, que são metabolizados no interior de bactérias fermentativas e convertidos em compostos ainda mais simples. Estes compostos são, em sua maioria, ácidos orgânicos, álcoois, cetonas, dióxido de carbono e hidrogênio, provenientes de bactérias fermentativas acidogênicas, e que alteram o pH do resíduo e lixiviado. Chernicharo (2007) ressalta que esta etapa pode ser limitante para a degradação como um todo caso o substrato a ser degradado não for facilmente hidrolisável;

**c) acetogênese:** a terceira etapa, acetogênese, é o momento em que bactérias acetogênicas geram hidrogênio, dióxido de carbono e acetato através da oxidação dos produtos da fase anterior (ácidos orgânicos), gerando um substrato ideal para a metanogênese (CHERNICHARO, 2007). Chernicharo (2007) também ressalta que a formação de acetato é particularmente importante nesta fase, pois aumenta a produção de  $H_2$  e faz com que o pH do meio decresça ainda mais. Veringa (2000), sob um ponto de vista industrial, define a digestão anaeróbia como uma via bioquímica de conversão energética de biomassa que utiliza processos biológicos e químicos e apresenta as mais adequadas condições para a geração de energia elétrica a partir do biogás. Esta definição valoriza a fase final da digestão anaeróbia: a metanogênese, onde o metano é gerado por processos bioquímicos de redução de ácido acético e dióxido de carbono produzidos na etapa anterior (WOESE; MAGRUM; FOX, 1978);

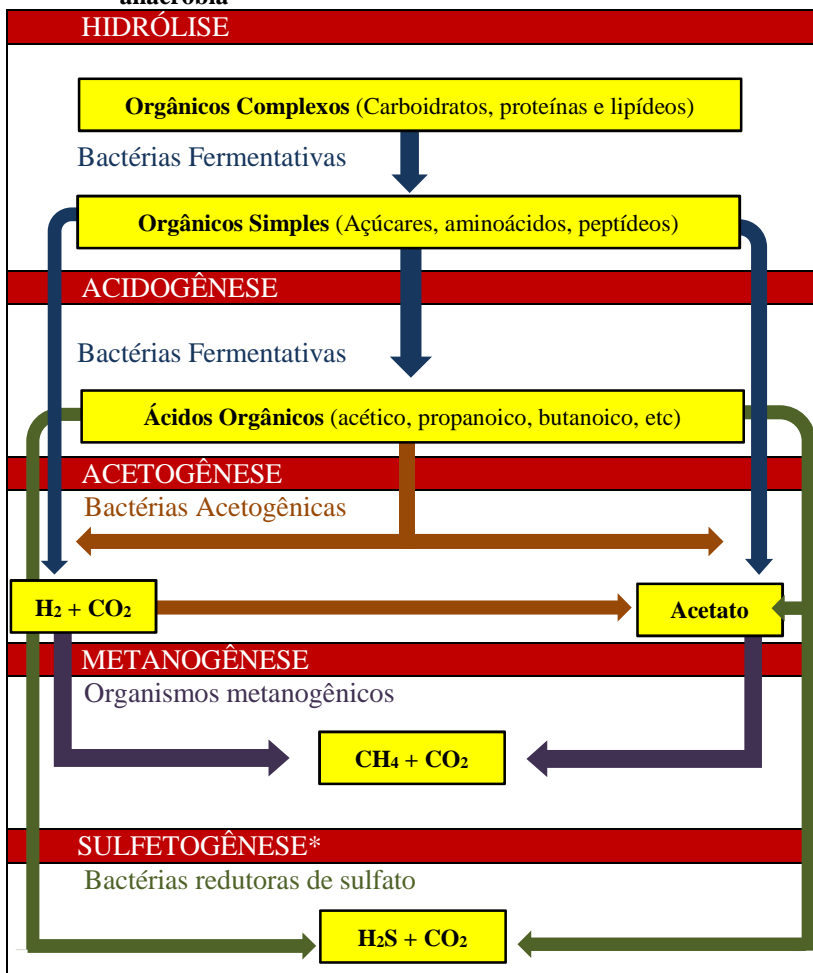
**d) metanogênese:** a metanogênese é uma etapa efetuada pelos micro-organismos metanogênicos, classificados atualmente como *Archaea*, diferenciado molecularmente das bactérias. Estes

organismos caracterizam-se pela capacidade de continuar o processo de degradação da matéria sem a presença de aceptores de elétrons, como  $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $Fe^{3+}$  e  $SO_4^{2-}$ , utilizando apenas ácido acético, hidrogênio, dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono. A formação de metano se dá a partir do ácido acético e metanol, ou através de hidrogênio e dióxido de carbono (CHERNICHARO, 2007). A metanogênese é uma fase sensível a uma série de inibidores, como metais pesados, hidrocarbonetos halogenados, ácidos orgânicos voláteis, sulfetos, amônia e cátions metálicos (BARREDO; EVISON, 1991; KHANAL; HUANG, 2005; MCCARTY; MCKINNEY, 1961; PENDER et al., 2004; PIVATO; GASPARI, 2006; ZAYED; WINTER, 2000 apud YANG, 2012b). Uma vez que a metanogênese utiliza como substrato os produtos oriundos de todas as etapas de fermentação anteriores, qualquer inibição do metabolismo de micro-organismos pode causar um desequilíbrio entre a quantidade de bactérias metanogênicas e demais, afetando ou interrompendo a geração de biogás (GRADY et al., 2011);

**e) sulfetogênese:** além das vias metabólicas usuais, um quinto processo pode incluir a redução de sulfatos e formação de sulfetos: a sulfetogênese. A existência desta fase depende da presença significativa de sulfatos e condições operacionais do reator, sendo um processo no qual os compostos à base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos. As responsáveis por esta via, as bactérias redutoras de sulfato, tornam-se uma ameaça à geração de metano, já que também são capazes de utilizar como substratos o acetato e o hidrogênio (CHERNICHARO, 2007). Como produto final da sulfetogênese tem-se o sulfeto de hidrogênio (ou gás sulfídrico), que representa riscos de toxicidade ao meio e ao ser humano, além de causar problemas de corrosividade em estruturas metálicas.

A Figura 3 resume as vias metabólicas da digestão anaeróbia, incluindo os substratos necessários para a atuação dos micro-organismos, assim como os produtos gerados ao longo de cada fase. Esta figura também demonstra a possibilidade da ocorrência de sulfetogênese, com os eventuais desvios de parte dos substratos responsáveis pela produção de metano, caracterizando a competição de bactérias redutoras de sulfato e micro-organismos metanogênicos.

**Figura 3 - Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia**



Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007).

Nota: (\*) A sulfetogênese representa uma possibilidade de ocorrência, dependendo dos fatores ambientais.



## 2.2 PRODUTOS DA DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA

Atualmente, de acordo com a ABRELPE (2016), os aterros sanitários representam a maior parcela de forma de disposição final de resíduos do país, recebendo cerca de 42,6 milhões de toneladas de RSU em 2015, ou 58,7% de todo o volume que foi coletado.

Além de um método de disposição final de resíduos, o aterro também pode ser considerado um reator bioquímico, onde o substrato de alimentação é composto basicamente por resíduos sólidos e água (FIRMO, 2006). Os principais processos observados dentro deste reator constituem a decomposição de matéria orgânica; a dissolução e posterior arraste de materiais associados aos resíduos por líquidos; a evaporação de compostos químicos e água no gás; a absorção de compostos orgânicos voláteis no material aterrado; e, por fim, as reações de óxido-redução que agem sobre os metais (TCHOBANOGLIOUS et al., 1994).

Firmo (2006) apresenta o aterro sanitário como um sistema dinâmico e complexo que, sob ação de intempéries e micro-organismos, sofre diversos processos químicos, físicos e biológicos. Sob ação conjunta destes processos, os resíduos sólidos urbanos sofrem degradação aeróbia e, após cessão de ar, anaeróbia. Para tal, os dois principais produtos gerados a partir da degradação biológica da matéria orgânica são o lixiviado e o biogás (CASTILHOS JR, 2003).

### 2.2.1 Lixiviado

Os produtos líquidos que percolam através de uma massa de resíduos são chamados de lixiviados. Estes resultam da hidrólise de compostos orgânicos e da umidade do sistema (FIRMO, 2006).

A formação do lixiviado se dá por três origens: pelo líquido da umidade do resíduo; pela água proveniente de fontes externas; e pela água gerada nos processos de decomposição. D'Almeida e Vilhena (2000) ressaltam que a água da chuva é, sem dúvidas, a mais importante contribuição. Tchobanoglous (1994) resalta que a formação de lixiviado acontece apenas quando a umidade do meio for superior à capacidade de absorção do resíduo.

Alcântara (2007) aponta o monitoramento do lixiviado como importante ferramenta para os estudos dos processos de degradação de resíduos, já que é possível analisar o arraste de substâncias, sólidos e a acidificação do meio. O monitoramento do pH do lixiviado possibilita uma ideia inicial da fase de degradação em que os resíduos se encontram (Tabela 3).

**Tabela 3 - Dados da composição de lixiviados procedentes de aterros com diferentes idades**

Parâmetro	Tempo de aterro (anos)			
	1	1 - 2	5	10+
pH	5,2 – 6,4	4,5 – 7,5	6,3	6,6 – 7,5

Fonte: Adaptado de Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993).

## 2.2.2 Biogás

### 2.2.2.1 Geração e Composição

Assim como explorado por Firmo (2006), em aterros o processo de degradação ocorre em maior parte do tempo sob anaerobiose. O biogás gerado nestas fases, também chamado de gás de aterro, é constituído tipicamente por 45 a 60% de metano e, em seu resto, por dióxido de carbono, vapor de água, nitrogênio e gases-traço, como o sulfeto de hidrogênio (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993). A Tabela 4 apresenta as quantidades dos componentes deste gás.

**Tabela 4 - Composição típica do biogás de aterros sanitários**

Componente	Percentual volumétrico (%)
Metano	45,0 – 60,0
Dióxido de Carbono	40,0 – 60,0
Nitrogênio	2,0 – 5,0
Oxigênio	0,1 – 1,0
Enxofre <sup>1</sup>	0,0 – 1,0
Amônia	0,1 – 1,0
Hidrogênio	0,0 – 0,2
Monóxido de Carbono	0,0 – 0,2
Componentes-traço	0,01 – 0,6

Fonte: Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993).

Nota: <sup>(1)</sup> Refere-se a sulfeto de hidrogênio e mercaptanas.

A seguir, o Quadro 1 apresenta as principais características para os gases componentes do biogás que apresentam maior relevância.

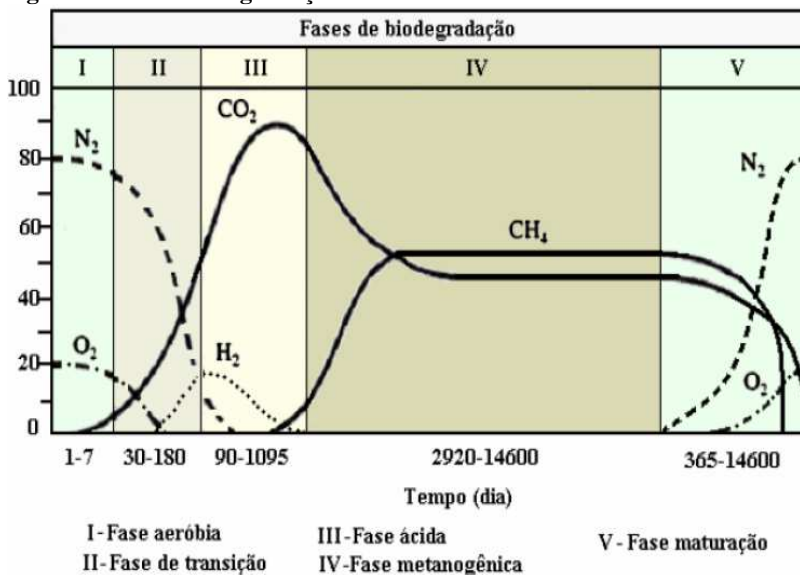
**Quadro 1 – Componentes do biogás e suas principais características**

Componente	Características
Metano	Possui alto potencial de aquecimento global quando comparado ao dióxido de carbono, sendo eventualmente citados valores entre 21 a 27 vezes o potencial do carbono (FISCHER et al., 1999; BARH et al., 2006). Sua presença no biogás traz grande potencial energético, mas, ao mesmo tempo, um risco relacionado à inflamabilidade e explosões (USEPA, 1991).
Dióxido de carbono	É produzido na biodegradação da matéria orgânica tanto aerobiamente como anaerobicamente. Por esta razão, é um dos principais gases gerados em aterros. O dióxido de carbono é classificado como intermediário entre tóxico e não-tóxico (FISCHER et al.,1999).
Sulfeto de hidrogênio	O sulfeto de hidrogênio é um gás incolor, de cheiro bastante característico e tóxico. Encontra-se no biogás devido à ação de bactérias redutoras de sulfato. Sua presença é detectada em ambiente ácido, e também representa uma ameaça aos motores de combustão para aproveitamento de biogás (CHERNICHARO, 2007), reagindo com parte metálicas (LIU et al., 2013). Goueffon et al. (2010) demonstram que a quantidade de H <sub>2</sub> S aumenta para pH inferior a 6, tendo picos para pH inferior a 4.
Hidrogênio	É um gás bastante inflamável, produzido por bactérias acetogênicas e acidogênicas, mas consumido pelos micro-organismos metanogênicos. É comum que no começo do processo de biodegradação haja um acúmulo deste gás (FISCHER et al.,1999).
Componentes-traço	Os componentes-traço do biogás são formados, em sua maioria, por compostos orgânicos oxidados do carbono, como álcoois, acetona, ácidos orgânicos, furanos e siloxanos (FISCHER et al.,1999).

Fonte: O autor (2016). Baseado em Fischer et al. (1999), Barh et al. (2006), Chernicharo (2007) e USEPA (1991).

É importante ressaltar que os valores de concentração praticados pelos autores representam médias durante as fases mais estáveis da produção de gases em aterros. Estas concentrações variam ao longo do tempo, assim como visto na Figura 4.

**Figura 4 - Fases de degradação de RSU em aterros**



Fonte: Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993), com base em estudos de Farquhar e Rovers (1973), Parker (1983), Pohland (1991) apud Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993).

Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993) apresentam este modelo compilado, baseado na evolução de pesquisas a respeito das fases ao longo dos anos. Estas fases incluem não somente a degradação anaeróbia dos resíduos (Seção 2.1.2), mas também as fases aeróbias envolvidas em escala real e as transições. A seguir são descritas as fases e os principais processos que ocorrem:

**a) fase aeróbia:** esta é a fase de início da decomposição dos resíduos sólidos urbanos. Nesta fase, ainda há oxigênio presente no resíduo, produzindo dióxido de carbono, água e calor. O período de duração é curto, variando de algumas horas (BANCO MUNDIAL, 2002) a uma semana (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993). A quantidade de oxigênio começa a

diminuir ao passo que há consumo pelas bactérias aeróbias, e o  $\text{CO}_2$  é produzido em taxa proporcional ao consumo do  $\text{O}_2$  (ALCÂNTARA, 2007);

**b) fase de transição:** esta fase representa a transição entre as condições de aerobiose e anaerobiose. Observa-se decaimento brusco do oxigênio, sem produção de metano, já que ainda há oxigênio residual puro ou em forma de nitratos e sulfatos disponíveis como aceptores de elétrons (CHERNICHARO, 2007). Também se observa um aumento na produção de gás carbônico como subproduto da fermentação inicial de matéria orgânica e uma redução do pH;

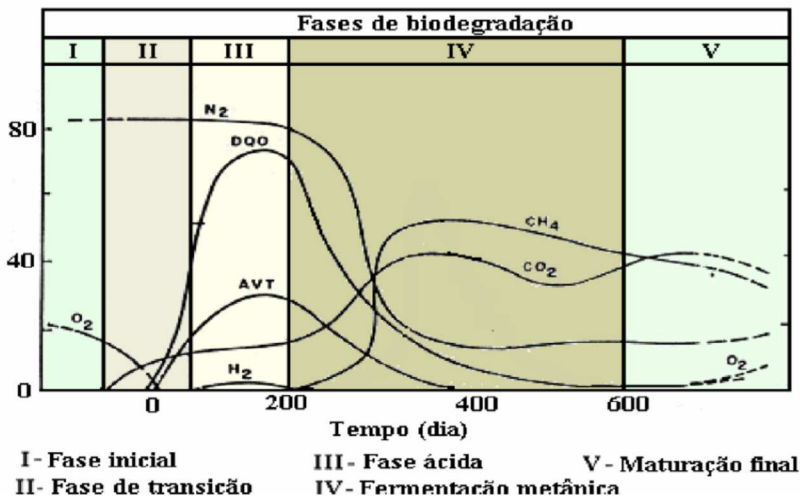
**c) fase ácida:** a fase ácida seria um momento compreendido pela acetogênese e acidogênese, exploradas por Chernicharo (2007). Nesta etapa, intensifica-se a formação de ácidos orgânicos e sua respectiva conversão em ácido acético (CHERNICHARO, 2007). A atividade microbiana também se intensifica, e a produção de  $\text{CO}_2$  atinge seu pico (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993). Com o decaimento de dióxido de carbono, verifica-se um início da produção de metano (ALCÂNTARA, 2007), além de uma pequena produção de hidrogênio e pH localizado em torno de 5,0 (AUDIBERT, 2001);

**d) fase metanogênica:** a evolução do processo de degradação intensifica-se nesta fase, quando os micro-organismos metanogênicos convertem o ácido acético,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  em  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  (ALCÂNTARA, 2007). A produção de dióxido de carbono decai a níveis de 40% (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993), e segue para uma etapa de maturação. A fase metanogênica é longa e representa a maior estabilidade na geração de biogás;

**e) fase de maturação:** a fase de maturação, sugerida inicialmente por Ress (1980, apud ALCÂNTARA, 2007) caracteriza-se pela redução considerável da taxa de geração de gases e pelo ressurgimento do nitrogênio e oxigênio. Restam os substratos de difícil degradação, com redução da pressão interna dos reatores (AUDIBERT, 2001).

Um segundo modelo, proposto por Pohland e Harper (1985), também é bastante utilizado, onde as fases iniciais têm menor duração e a composição do biogás é diferente inicialmente (Figura 5).

Figura 5 - Modelo de fases de biodegradação em aterros proposto por Pohland e Harper (1985)



Fonte: Pohland e Harper (1985).

Observa-se que o potencial de geração do biogás depende, fundamentalmente, da composição do substrato (resíduos), mas diversos outros fatores podem influenciar na degradação anaeróbia e consequentemente na formação deste produto (CHERNICHARO, 2007).

#### 2.2.2.2 Fatores Influentes na Geração de Biogás

A taxa de bioconversão do biogás pode ser influenciada por diversos fatores, incluindo aspectos ambientais, operacionais e físico-químicos. Alcântara (2007), Chernicharo (2007) e Filho (2005) citam os principais parâmetros:

**a) temperatura:** a temperatura, tanto do ambiente quanto do reator, é um dos fatores ambientais mais importantes na digestão anaeróbia. Observa-se a respeito deste fator:

- Afeta a taxa de reações enzimáticas de ação dos microorganismos envolvidos, comprometendo a estabilização do material orgânico (ALCÂNTARA, 2007);
- É particularmente importante no que diz respeito à seleção das espécies microbiológicas: os micro-

organismos psicrófilos (crescimento entre 4 e 15 °C), mesófilos (crescimento entre 20 e 40 °C) e termófilos (crescimento entre 45 e 70 °C). A produção de metano ocorre em qualquer uma das faixas de temperatura, mas existem níveis de temperatura ótima para favorecer a digestão anaeróbia, sendo 30 a 35 °C (mesofílicos) e 45 a 65 °C (termofílicos);

- Chernicharo (2007) ressalta que, embora altas temperaturas sejam desejadas, é mais importante a constância deste fator, com indicação de variação máxima de 2 °C ao dia;

- No tratamento de resíduos através de digestores anaeróbios, os micro-organismos termofílicos têm apresentado melhores – e mais rápidas – taxas de digestão e de geração de biogás. Entretanto, a conservação de um reator em faixas termofílicas requer maiores gastos energéticos (PARAWIRA et al., 2007; LIU et al., 2007). Karthikeyan e Visvanathan (2013) também atentam para a maior sensibilidade à variações de temperatura e pH destes organismos em relação aos mesofílicos.

**b) pH, alcalinidade e ácidos graxos voláteis:** O pH é um fator importante para o processo de digestão anaeróbia como um todo, já que influencia a velocidade das reações bioquímicas e a ativação das enzimas microbianas:

- Riuji (2009) aponta que a faixa ótima para metanogênicas é entre 6,5 e 7,5, mas observa-se boa geração de metano já entre pH 6 a 8. Valores abaixo de 6 e acima de 8,3 podem inibir as metanogênicas (Van Lier, 1995);

- A alcalinidade e ácidos graxos voláteis (AGV) estão ligados ao pH, já que este último é um indicador da presença dos ácidos, produzidos na etapa acidogênica; e de bicarbonatos, úteis para verificar o tamponamento do reator (CHERNICHARO, 2007);

- Caso o reator esteja muito ácido, Lozada et al. (2005) sugerem que se adicione substâncias alcalinizantes naturais ao processo, como o bicarbonato de sódio, que já é um produto presente na metanogênese, garantindo valores favoráveis para os micro-organismos;

- Valores de pH muito extremos (para baixo ou para cima) também podem propiciar a formação química de compostos tóxicos (JHA et al., 2011);

**c) umidade:** a presença de água também é um fator necessário para que ocorra a degradação anaeróbia, uma vez que serve como substrato e agente condutor de enzimas (ALCÂNTARA, 2007). Palmisano e Barlaz (1996) apontam que as faixas ideais são entre 20 e 40% de umidade de resíduos;

**d) composição dos resíduos:** para Alcântara (2007) e Filho (2005), a composição dos resíduos é talvez o fator mais importante na influência dos processos da degradação anaeróbia e, conseqüentemente, na produção do biogás. Alcântara (2007) também ressalta para o equilíbrio de nutrientes presentes na composição dos RSU, que influencia diretamente o crescimento bacteriano, como observado por Chernicharo (2007);

**e) outros fatores:** alguns outros fatores também afetam a geração de biogás, como a operação do reator (equipamentos e manipulação) e a qualidade do inóculo utilizado para dar a partida (BROWNE; MURPHY, 2013).

A maioria dos resíduos domésticos dispostos em aterros são biodegradáveis (ABRELPE, 2016), mas ainda havendo uma grande parcela composta por concreto, cinzas, solo, metais, plásticos, materiais hospitalares e outros (IPEA, 2012). Outros resíduos podem incluir, por exemplo, nanomateriais utilizados a nível doméstico e encaminhados ao aterro sanitário.

### 2.3 NANOPRATA E NANORESÍDUOS

Os nanomateriais são estruturas da ordem de  $10^{-9}$ m, presentes no cotidiano, cujo emprego é realizado em diversos setores de consumo, desde os setores têxtil e cosmético até os aparelhos eletroeletrônicos (GREBLER; GAZSÓ, 2014). O uso das nanopartículas sintéticas (nanomateriais) em setores de consumo se dá principalmente por seu potencial bioinibidor, papel bem empregado pela nanopartícula de prata, também chamada de nanoprata (YANG, 2012b).

A nanoprata é o nanomaterial mais proeminente em aplicações comerciais, devido ao poder microbicida, incorporada especificamente em produtos da área médico-hospitalar, sapatos, tênis, recipientes para armazenamento de alimentos, creme dental e aparelhos domésticos (PASCHOALINO; MARCONE; JARDIM, 2010). No Brasil, a maior



parte destes produtos se caracterizam por um gerenciamento comum enquanto resíduos, seguindo o “caminho dos resíduos descartados” até sua disposição final: o aterro sanitário.

Com a crescente demanda dos setores de consumo que utilizam as nanopartículas, este caminho é percorrido – por vezes, no mesmo caminho de outros resíduos, o que pode ser considerada uma maneira inadequada – e o material passa a ser um nanoresíduo (YANG, 2013a). Part (2015) discute que pouco se sabe a respeito da disposição direta de nanoresíduos em aterros sanitários, mas que sua presença em efluentes é certa, proveniente de líquidos de processamento de plásticos e cosméticos, além da lavagem de produtos da indústria têxtil. Desta forma, Yang (2013a) conclui que a disposição do lodo proveniente de estações de tratamento de esgoto em aterros sanitários é uma segunda fonte de grande importância para a presença de nanoresíduos em aterros ao redor do mundo. Alguns modelos matemáticos têm demonstrado que, no futuro, a quantidade de nanomateriais presentes em aterros sanitários será maior do que em qualquer outra localidade espacial (CABALLERO-GUZMAN et al., 2015), chegando a representar até 86% de todos os nanomateriais dispostos ou armazenados a nível mundial (KELLER et al., 2014).

A nanop prata possui, portanto, características que lhe garantem diversos fins positivos, como o preparo de cosméticos e equipamentos *free-bacteria*, a purificação de água e a remediação de áreas contaminadas (GREßLER; GAZSÓ, 2014). Entretanto, sua presença em alta quantidade nos aterros pode representar uma ameaça para processos “benéficos” em que a atividade bacteriana é necessária. Mueller e Nowack (2008) estimam que, anualmente, são dispostas 4,77 toneladas de nanop prata em aterros sanitários a nível mundial, fator importante quando se consideram seus impactos em relação ao ambiente e à possível inibição de micro-organismos que atuam na degradação de resíduos. Diversos estudos envolvendo o impacto da nanop prata em micro-organismos aeróbicos têm sido realizados, mas pouco ainda se sabe sobre o impacto real deste composto em seres anaeróbicos (YANG, 2013a).

Sendo assim, alguns pesquisadores têm analisado o impacto de nanopartículas com propriedades bioinibidoras na degradação dos RSU de forma experimental (EDUOK, 2015; SREEKANTH; SAHU, 2015; YANG et al., 2012a; YANG et al., 2012b; YANG et al., 2013b), chegando à conclusão de que as nanopartículas de prata são um exemplo de material que sob a forma de resíduo, disposto em aterros sanitários, pode apresentar interferência consistente nos mecanismos de degradação anaeróbia e geração de produtos da metanogênese (YANG et al., 2012b; YANG et al., 2013a).

## 2.4 MÉTODOS PARA ESTUDO DO BIOGÁS GERADO EM ATERROS SANITÁRIOS

Uma vez que o processo de degradação anaeróbia em aterros sanitários é longo, torna-se dispendioso acompanhá-lo *in loco* a fim de analisar a geração de biogás ao longo dos anos. Sendo assim, utilizam-se técnicas alternativas para estudar a geração de biogás a partir de uma composição gravimétrica de resíduos que simule a encontrada em aterros sanitários.

Dentre inúmeras metodologias, as mais observadas em literatura têm sido: métodos de estimativa teórica de biogás, a partir de modelos de comportamento de curva pré-estabelecidos, a fim de verificar o potencial de geração de gás; métodos experimentais em escala de reator (lisímetros), que possibilitam verificar todas as fases de degradação dos RSU e monitorar o biogás e lixiviado; e métodos de avaliação da atividade microbiana em bancada, como a metodologia AME (atividade metanogênica específica).

### 2.4.1 Métodos de Estimativa Teórica de Geração de Biogás

Diversos métodos podem ser realizados para uma estimativa teórica da produção de biogás em um aterro sanitário. Maciel (2003) aponta como opção o uso de modelos matemáticos ou formulações obtidas experimentalmente, de forma que se considerem medições reais a partir de reatores, lisímetros, digestores, entre outros. A variabilidade de métodos inclui desde métodos que apresentam uma aproximação simples, considerando somente a quantidade de resíduo sólido doméstico disposta no aterro, até métodos que considerem uma cinética de geração de biogás em função de três tipos importantes de parâmetros (condições climáticas locais, concentração de nutrientes no solo e composição do resíduo) (MENDES, 2005).

### 2.4.2 Método Experimental: Uso de Lisímetros

Lisímetros, na dimensão de resíduos sólidos urbanos, são células experimentais que simulam e possibilitam a compreensão dos processos de um aterro sanitário, facilitando a obtenção de parâmetros de projetos, dimensionamento e construção de aterros e monitoramento de processos no geral (MONTEIRO et al., 2006). Desta forma, diversos estudos têm sido realizados com a utilização de lisímetros para a avaliação da

degradação de RSU como um todo, compreendendo por vezes o monitoramento de gases, lixiviado ou ambos.

Barros (2004) avaliou o balanço hídrico de um aterro sanitário simulando condições de intempérie e modelagem computacional. Restrepo (2013), por sua vez, avaliou a transferência de elementos-traço de RSU para o lixiviado coletado em lisímetros, relacionando a presença destes com fatores físico-químicos. Utilizando-se das mesmas células experimentais de Restrepo (2013), com 200 mm de diâmetro e 2m de altura (Figura 6), Sandrin (2010) avaliou os gases gerados em três reatores durante cinco semanas, obtendo valores de metano abaixo de 1% para os dois primeiros e reatores e, somente para o terceiro – em que o material de origem veio de uma usina de triagem – os valores típicos de produção de metano para aterros foram atingidos.

**Figura 6 - Lisímetros preenchidos com RSU**

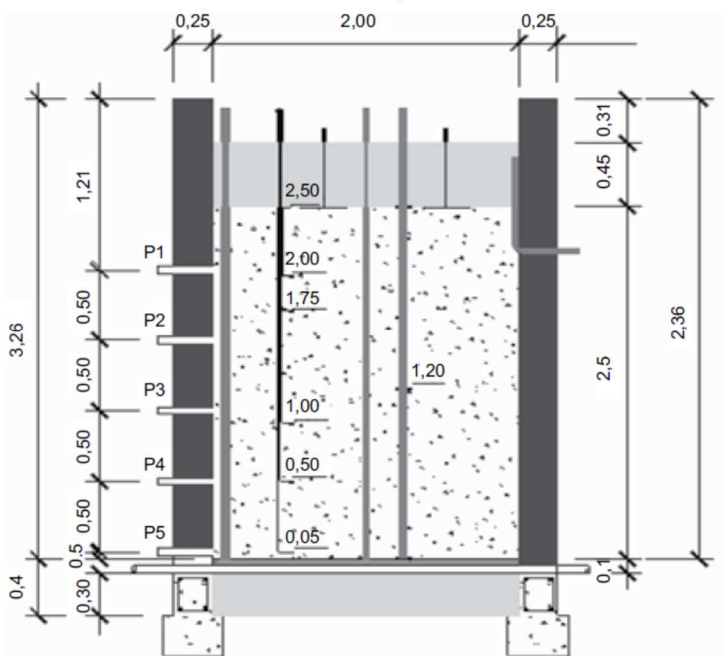


Fonte: Sandrin (2010).

Monteiro et al. (2006) realizaram uma análise dos processos biodegradativos de RSU, em correlação à parâmetros como temperatura, contagem de micro-organismos, composição e vazão de biogás. Neste experimento, a célula experimental foi construída em alvenaria, formato

circular, com 2,0 metros de diâmetro e um volume total aproximado de 11 m<sup>3</sup> (Figura 7). A composição de orgânicos foi de 45,5% - baixa para aterros no Brasil, de acordo com os autores – e umidade inicial de 52%, reduzida para 25% após um mês de fechamento do lisímetro. A célula apresentou um valor inicial de temperatura elevado, devido à ação de micro-organismos aeróbios e processos exotérmicos envolvidos; enquanto as fases de transição apresentaram queda brusca de temperatura, já que a atividade metabólica é inferior nestes processos. Por fim, os autores apresentam a composição de gases após 6 meses de experimentos: 33% de CO<sub>2</sub>, 10% de CH<sub>4</sub> e 0,8% de O<sub>2</sub>.

**Figura 7 - Lisímetros de RSU utilizados por Monteiro et al. (2006)**



Fonte: Monteiro et al. (2006).

Silva (2013), por sua vez, variou a composição gravimétrica em seus reatores, observando, após quatro meses, as seguintes características médias para a célula que simulava a composição de um aterro sanitário: 0,3% de CH<sub>4</sub>, 0,7% de CO<sub>2</sub> e 19,4% de O<sub>2</sub>. Nos oito meses seguintes, a concentração média dos gases encontrada foi 0,78% de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> com

1,63% e  $O_2$  com 18,6%. Silva (2013) observou que a vazão de biogás foi maior para uma composição gravimétrica modificada, com maior quantidade de resíduos orgânicos. Os lisímetros da autora foram construídos em concreto (Figura 8), com 3 metros de altura, diâmetro de 1,20 metros e volume total de aproximadamente  $3,4 \text{ m}^3$ .

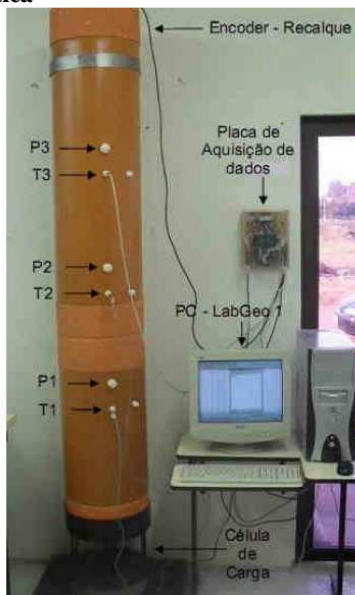
**Figura 8 - Reatores construídos em concreto**



Fonte: Silva (2013).

Santos (2010) realizou a instrumentação de um lisímetro de PVC em Passo Fundo, com 350 mm de diâmetro e 290 cm de altura (Figura 9), controlando fatores físicos do reator, como o recalque da massa utilizada como substrato. A massa de resíduos foi composta apenas por resíduos orgânicos. O pH manteve-se bastante ácido (abaixo de 5,0) durante as 11 semanas de experimentos; a temperatura variou de  $22^{\circ}\text{C}$  a  $15^{\circ}\text{C}$ . O autor sugeriu a realização de medições de biogás através de sondas de infravermelho, cromatografia, ou estimação do potencial de geração partindo-se da matéria orgânica decomposta (modelos matemáticos).

**Figura 9 - Lisímetro para RSU em PVC, acoplado à placa de aquisição de dados automática**

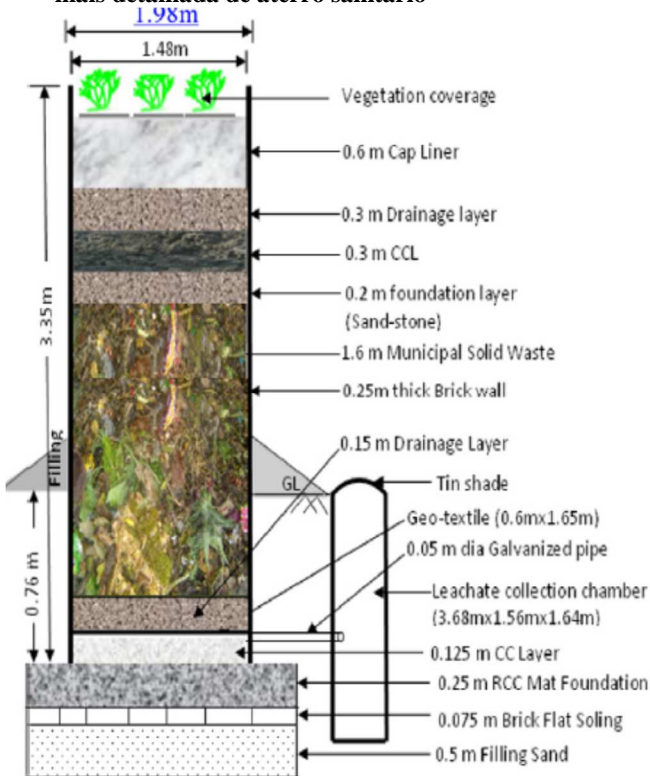


Fonte: Santos (2010).

Cunha (2008) monitorou o gás gerado em lisímetros de concreto de 3 m de altura e 2 m de diâmetro. Após um ano de decomposição, através do medidor Dräger – Xam 7000, encontrou valores de metano na faixa de 30%.

Rafizul e Almgir (2012) realizaram a montagem de lisímetros que simulavam não somente uma camada de um aterro sanitário, mas todas as camadas e condições específicas para cada profundidade deste reator em escala real. A célula possuía 2 m de diâmetro e 3,35 m de profundidade, com camadas de vegetação, drenos, diferentes tipos de solo e manta geotêxtil (Figura 10). Os autores observaram que o pH ácido tinha ligação com a baixa umidade, típica de períodos secos, e o aumento na pluviosidade fez com que pH aumentasse consideravelmente.

**Figura 10 - Lisímetro de RSU com camadas construídas para simulação mais detalhada de aterro sanitário**



Fonte: Rafizul e Alamgir (2012).

Também se utilizando de lisímetros construídos em concreto, Aires et al. (2015) compararam diversas metodologias de análise dos gases gerados em um lisímetro de  $11\text{m}^3$ : sonda Drager X-am 7000, Kit analisador com biofoto e Cromatógrafo a Gás. A produção de metano manteve-se abaixo de 1% durante os primeiros 151 dias, aumentando gradativamente em uma fase de transição de 113 dias e, apenas após 264 dias contados do início de operação, apresentando valores típicos de aterro sanitário. A metodologia de cromatografia identificou o aumento de metano primeiro do que os demais instrumentos, apresentando uma maior precisão e mais confiabilidade para o uso nas primeiras fases de degradação dos RSU.

Em suma, é notável que o uso de lisímetros apresenta-se como uma ótima alternativa nos estudos envolvendo a degradação de resíduos sólidos urbanos. Castilhos Jr. (2003) ressalta especialmente a questão do biogás, que tem sua determinação de taxa de produção muito mais dificultada em medição direta em aterros do que em controle e monitoramento de células experimentais.

### **2.4.3 Atividade Metanogênica Específica**

Com o advento do uso de reatores anaeróbios para o tratamento de diversos materiais (como efluentes ou resíduos sólidos), tornou-se interessante analisar as características ideais da biomassa interna aos reatores para garantir elevada atividade microbiana, verificando previamente o potencial de geração de metano para cada caso. Neste sentido, foram criadas metodologias específicas, como o Potencial Bioquímico de Metano (BMP) e a Atividade Metanogênica Específica (AME).

O BMP é um parâmetro que substitui a DBO em situações anaeróbias. Este apresenta a degradabilidade de um resíduo com base na geração de metano após certo período de incubação, apresentando este dado em  $\text{m}^3\text{CH}_4\text{kg}^{-1}\text{DQOremovida}$  ou  $\text{m}^3\text{CH}_4\text{kg}^{-1}\text{SSV}$ . A AME, por sua vez, apresenta a capacidade de um lodo anaeróbio produzir metano em um nível de concentração em que a disponibilidade de substrato não seja o fator limitante (HUSSAIN; DUBEY, 2013), fornecendo valores de volume de metano acumulado (usualmente em mL) (ANGELIDAKI et al., 2009).

De acordo com Chernicharo (2007), o uso da AME possibilita avaliar a capacidade máxima de geração de metano por micro-organismos anaeróbios, em condições específicas para facilitar a bioconversão máxima dos substratos em  $\text{CH}_4$ . No caso dos resíduos, por exemplo, pode-se determinar a melhor composição gravimétrica para uma produção desejada, ou até mesmo verificar fatores de interferência de produção de biogás para uma composição gravimétrica fixa.





### **3 METODOLOGIA**

#### **3.1 LOCAL DO ESTUDO**

A infraestrutura utilizada no decorrer do projeto foi a pertencente ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. O corpo técnico de apoio incluiu membros do Laboratório de Pesquisa em Resíduos Sólidos (LARESO) e Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA).

O início do estudo deu-se com a montagem dos lisímetros em 22 de julho de 2016, com monitoramento do pH do lixiviado iniciado após uma semana e caracterização do gás iniciada após três semanas.

#### **3.2 DEFINIÇÕES PRÉ-EXPERIMENTOS**

Duas etapas anteriores aos ensaios em escala piloto foram necessárias para garantir uma montagem adequada dos lisímetros. A primeira foi a definição, coleta e separação da composição gravimétrica dos resíduos utilizados nos pilotos, buscando uma aproximação com um aterro sanitário. A segunda etapa foi realizada pela equipe do Laboratório de Pesquisa em Resíduos Sólidos, e consistiu na realização de ensaios laboratoriais para a definição da concentração de nanoplata a ser utilizada nos lisímetros. Os pilotos deste estudo seriam compartilhados com outros trabalhos desenvolvidos pelo LARESO, por esta razão o laboratório considerou ensaios e estudos anteriores à montagem dos lisímetros.

##### **3.2.1 Composição Gravimétrica dos Resíduos**

A composição do substrato a ser utilizado no preenchimento dos reatores foi baseada na análise de composição gravimétrica de RSU para a região de Florianópolis (COMCAP, 2002). Buscou-se atingir uma densidade de  $0,4 \text{ ton/m}^3$  após compactação manual, valor comum para aterros sanitários (RESTREPO, 2013). Desta forma, considerando-se o volume de aproximadamente 71,30 litros do reator, a massa total de resíduos para preenchimento foi de cerca de 28,50 kg para cada lisímetro.

A fração orgânica dos resíduos teve sua composição baseada na Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos Padrão (FORSUp), descrita por Pinto (2000). A matéria foi obtida no setor de triagem e descarte do comércio “Direto do Campo”, na cidade de Florianópolis. Os resíduos foram transportados até o LARESO, passando por pré-

tratamentos de trituração em liquidificador convencional e diluição, com o objetivo de aumentar a área superficial e facilitar a ação microbiana.

A Tabela 5 apresenta a composição da FORSUP utilizada no preenchimento dos lisímetros deste estudo. A separação dos resíduos foi possível devido ao baixo estado de degradação em que se encontravam, já que o período entre a produção destes, a coleta e caracterização foi pequeno.

**Tabela 5 - Composição Gravimétrica da fração orgânica dos resíduos utilizados no estudo**

	<b>Categoria/Elemento</b>	<b>% em massa (categoria)</b>	<b>% em massa (elemento)</b>
<b>1</b>	<b>Frutas</b>	<b>30,0</b>	
	Casca banana		17,8
	Casca/bagaço de laranja		3,8
	Pedaços de tomate		4,6
	Casca de melancia		3,8
<b>2</b>	<b>Legumes Crus</b>	<b>11,0</b>	
	Casca de batata		5,5
	Pedaços de cebola		2,3
	Casca de abobrinha		1,6
	Pedaços de mandioca		1,6
<b>3</b>	<b>Legumes Cozidos</b>	<b>4,0</b>	
	Casca/Pedaços batata		1,3
	Pedaços mandioca		2,7
<b>4</b>	<b>Hortaliças</b>	<b>7,2</b>	
	Alface		3,8
	Repolho		1,9
	Couve-Flor		1,5
<b>5</b>	<b>Pão/Bolo</b>	<b>3,0</b>	
<b>6</b>	<b>Carne</b>	<b>2,0</b>	
	Pedaço/pele frango cru		1,3
	Pedaço de carne de boi		0,7
<b>7</b>	<b>Café</b>	<b>3,5</b>	
<b>8</b>	<b>Folhas</b>	<b>10,8</b>	
	Folhas Secas		9,2
	Folhas Verdes		1,6
<b>9</b>	<b>Queijo</b>	<b>0,4</b>	

	<b>Categoria/Elemento</b>	<b>% em massa (categoria)</b>	<b>% em massa (elemento)</b>
<b>10</b>	<b>Arroz</b>	<b>11,2</b>	
<b>11</b>	<b>Feijão</b>	<b>4,7</b>	
<b>12</b>	<b>Macarrão</b>	<b>2,2</b>	
<b>13</b>	<b>Ossos</b>	<b>1,8</b>	
<b>14</b>	<b>Outros</b>	<b>8,2</b>	
	Papel úmido		5,0
	Casca de ovo		3,2

A fração não-orgânica originou-se da coleta de resíduos da região norte de Florianópolis e da usina de triagem de resíduos recicláveis da COMCAP, localizada na região central de Florianópolis. Seguiram-se as frações adotadas por Restrepo (2013), baseadas nos dados fornecidos pela COMCAP (2002), mas com atualizações repassadas informalmente pelo corpo técnico da companhia. A composição gravimétrica final dos resíduos utilizados para o preenchimento dos lisímetros encontra-se na Tabela 6.

**Tabela 6 - Composição gravimétrica dos RSU utilizados no preenchimento dos lisímetros**

<b>Componentes</b>	<b>Massa (%)</b>
Resíduos orgânicos	48,1
Sacos de supermercado	5,0
Sacos plásticos pretos	1,4
Copos plásticos	1,1
Embalagens de doces	1,0
Garrafas PET	5,7
Papéis/Jornais	2,9
Folhetos de papéis	11,5
Isopores azuis	1,1
Isopores brancos	9,6
Luvras cirúrgicas	0,3
Fraldas	5,7
Metais	0,5
Multicamadas	1,6
Tecidos	1,6
Vidros brancos	0,2
Vidros marrons	0,02

<b>Componentes</b>	<b>Massa (%)</b>
Outros	2,7
<b>Total</b>	<b>100</b>

Fonte: O autor (2016).

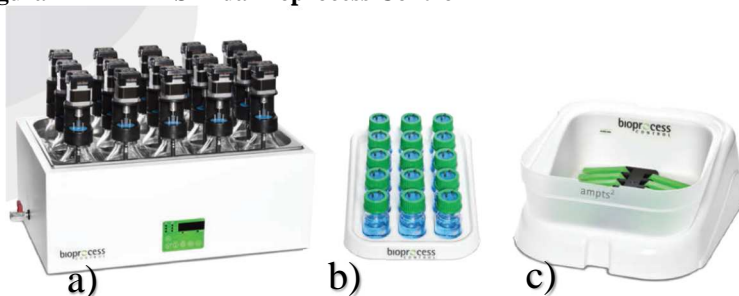
Todos os componentes foram pesados e armazenados em sacos plásticos que continham um pouco a mais da massa necessária para a preparação da composição definida.

### **3.2.2 Concentração de Nanoprata**

A concentração de nanoprata a ser adicionada nos lisímetros foi baseada em ensaios preliminares realizadas pela equipe do LARESO. A partir de valores de referência, foram realizados diferentes ensaios para determinar a Atividade Metanogênica Específica (AME) da fração orgânica de RSU sob adição de diferentes concentrações de nanoprata (BONATTO et al., 2016).

O equipamento utilizado foi o AMPTS II (Automatic Methane Potential Test System), da marca Bioprocess Control, um sistema de medições on-line de biogás produzido pela digestão anaeróbia de qualquer substrato biológico degradável em escala de laboratório. O equipamento consiste em 15 mini-reatores paralelos acoplados a células de medição de gás, com compensação e controle de temperatura e pressão (Figura 11). A tecnologia também conta com um modelo automático de remoção da contagem de dióxido de carbono (gás este que, por vezes, influencia na vazão de metano, tornando-a superestimada), composto por frascos preenchidos com uma mistura de NaOH (concentração de 3M), fenolftaleína e água destilada.

**Figura 11 - AMPTS II da Bioprocess Control**



Fonte: Adaptado de Bioprocess Control (2015).

Notas: (a) Unidade de reatores para digestão do substrato.

(b) Unidade de absorção do dióxido de carbono.

(c) Células de medição do fluxo de biogás.

Como substrato, foi utilizada a mistura de matéria orgânica prescrita por Pinto (2000) para a fração orgânica de resíduos sólidos urbanos padrão (FORSup), abordada na seção 3.2.1 deste trabalho. O substrato foi triturado e homogeneizado para aumentar a superfície específica e facilitar a atividade microbiana.

O inóculo para partida dos reatores foi um lodo coletado em estação de tratamento de efluentes da Companhia de Saneamento de Santa Catarina (CASAN), na região da Lagoa da Conceição. As amostras foram conduzidas ao laboratório, armazenadas em 5°C até eventual adição ao substrato. Diversos parâmetros foram analisados pelos autores como controle, a partir dos padrões do Standard Methods (APHA, 2005), a citar: pH, Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Voláteis (STV) Sólidos Totais Fixos (STF), Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), Sólidos Suspensos Fixos (SSF), Demanda Bioquímica de Oxigênio ( $DBO_{5,20^{\circ}C}$ ) e Demanda Química de Oxigênio (DQO).

Bonatto et al. (2016) deram início às medições do equipamento, determinando a produção cumulativa de metano para as diferentes composições de substrato.

As nanopartículas de prata (NPsAg) foram adicionadas em três concentrações diferentes (além do reator contendo o branco), formadas em triplicatas, totalizando o uso efetivo de 12 mini-reatores. Estas foram adicionadas diluídas em solução de 40mL, misturadas com auxílio de um bastão de vidro. As concentrações de teste foram definidas após

observação dos casos desenvolvidos pelos estudos tomados como referência para a concepção deste trabalho (YANG et al., 2012a; YANG et al., 2012b; YANG et al., 2013a; YANG; GUO; HU, 2013b), e adicionadas antes do fechamento dos frascos reatores.

As concentrações que mostraram maiores influências na geração de gás foram as escolhidas para se inserir nos pilotos simuladores de aterro sanitário. Optou-se, portanto, por utilizar valores de 50mgNPsAg/kg, 150mgNPsAg/kg e 450mgNPsAg/kg (para uma concentração mais extrapolada), além do branco.

### 3.3 MONTAGEM E OPERAÇÃO DOS LISÍMETROS

Foi realizada a montagem, operação e monitoramento em quatro reatores simuladores de aterro sanitário (lisímetros) de 2,25 m de altura e 200 mm de diâmetro (PVC) (Figura 12). A montagem foi realizada em 22 de julho de 2016, e o monitoramento, iniciado após três semanas, seguiu por 95 dias.

**Figura 12 - Reatores simuladores de aterros sanitário (Lisímetros)**

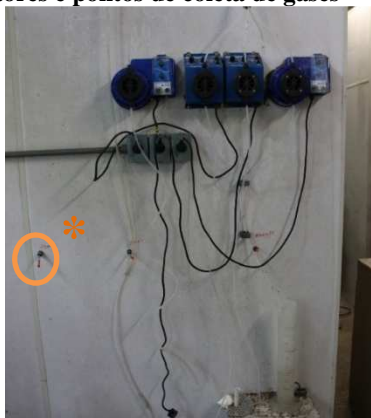


Fonte: O autor (2016).

Duas janelas de acrílico (73 x 13 cm) foram instaladas em cada reator para visualização do substrato no interior e eventuais interferências físicas no processo de degradação.

A parte superior do piloto foi fechada com um cap de PVC, vedado com silicones, onde se acoplou um sistema de simulação de chuva, com alimentação de água ultrapura, e saída de gases para medição com controle por válvulas (Figura 13).

**Figura 13 - Sistema de bombeamento de água ultrapura para alimentação dos reatores e pontos de coleta de gases**



Fonte: O autor (2016).

Notas: (\*) Ponto de coleta de gases para análise.

Foi adicionada uma quantidade de 500 mL de água ultrapura nos reatores semanalmente, baseada no balanço de massa para se obter um volume adequado de lixiviado para as análises deste trabalho e outros (BONATTO, 2016).

Acima dos pilotos foi instalado o equipamento para medição automatizada da massa acumulada de biogás, evitando grandes perdas de carga, e direcionando o biogás captado, após a leitura, para fora da sala de experimentação. Este será melhor descrito nas próximas seções.

Na parte inferior dos tubos, foi colocada uma camada suporte de seixos para facilitar a percolação do lixiviado e evitar a colmatação. A estrutura foi lacrada inferiormente também com um cap de PVC, onde existe instalada uma torneira para a coleta do lixiviado e um piezômetro para o controle do nível deste material no reator (Figura 14).



**Figura 14 - Uso de válvulas e torneiras para coleta de lixiviado**

Fonte: O autor (2016).

A fim de garantir uma temperatura de operação do reator na faixa ótima para micro-organismos mesófilos (CHERNICHARO, 2007), a sala de experimentação, construída com divisórias de PVC, era selada com silicone, minimizando as perdas de calor. A temperatura foi mantida a partir do uso de um aquecedor à óleo da marca De'Longhi. A vantagem em se optar pelos organismos mesofílicos está no não requerimento de grandes gastos energéticos para a operação com termofílicos, como explorado por Parawira et al. (2007). Outra vantagem é que a variação de temperatura no ambiente não impactaria tanto quanto aos termofílicos. A verificação da temperatura em cada reator foi feita a partir de um termômetro acoplado ao interior do reator pelo uso de uma pequena sonda, e a leitura era realizada no *display*, na parte exterior de cada reator (Figura 15).

**Figura 15 - Termômetro utilizado no controle de temperatura dos reatores**

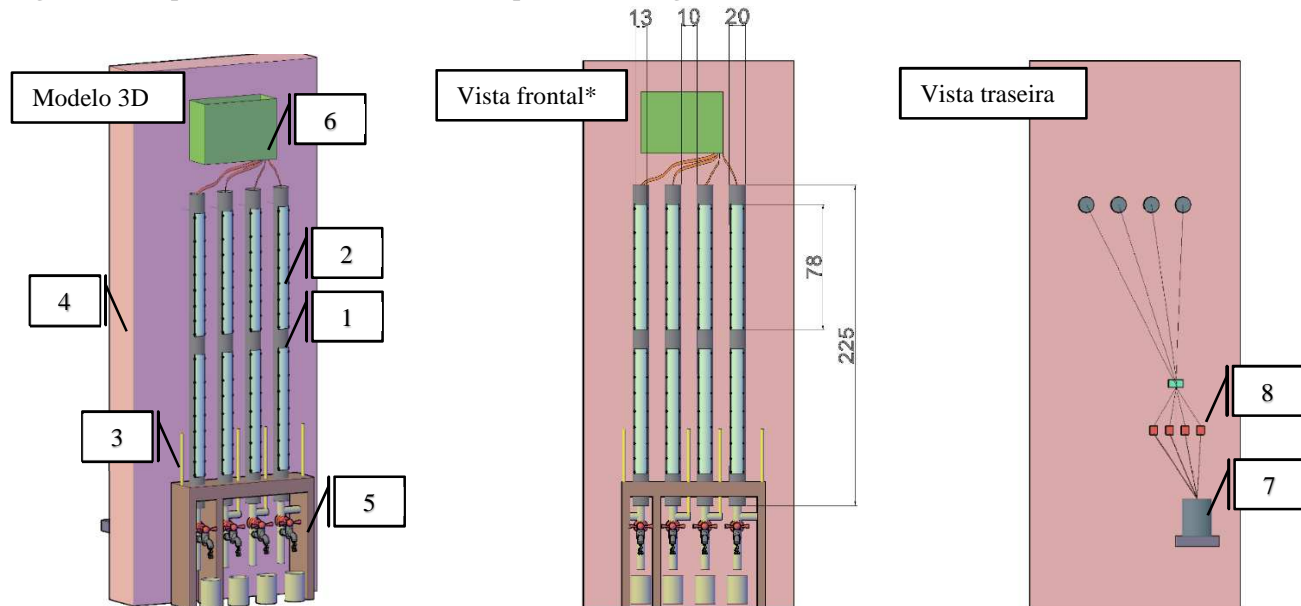
Fonte: O autor (2016).

Após a separação dos resíduos utilizados como substrato (seção 3.2.1), preencheu-se cada lisímetro com aproximadamente 28,50 kg de RSU, compactando o material com um bastão de madeira. Considerando-se o volume de 71,30 L do reator, após adicionar todo o material, a massa de resíduos deveria apresentar uma densidade de compactação da ordem de 0,4 ton/m<sup>3</sup>.

Uma mistura de 1L de inóculo para partida, obtido na estação de tratamento de efluentes da CASAN (Lagoa da Conceição, Florianópolis) definida para cada lisímetro foi adicionada. Em seguida, a nanop prata foi adicionada misturada com água ultrapura. Desta forma, o reator 1 (R1) recebeu 50mgNPsAg/kg de NP'sAg, seguido pelo reator 2 (R2) com 150mgNPsAg/kg, o reator 3 (R3) com 450mgNPsAg/kg e o quarto reator (R4), branco. As nanopartículas de prata utilizadas neste estudo foram de origem comercial, com tamanho médio de 30 nm e conteúdo sólido teórico na faixa de 13450ppm. Estas foram adquiridas dispersas em meio alcóolico de caráter não iônico (poliol) e estabilizadas com surfactante (etilenoglicol).

A Figura 16 ilustra a composição física dos lisímetros e os sistemas desenvolvidos para a coleta dos gases e lixiviado.

**Figura 16 - Esquema dos lisímetros e sistemas para coleta de gases e lixiviado**



Fonte: O autor (2016).

Notas: (1) Lisímetros 225x20cm; (2) Janelas 78x13 cm; (3) Piezômetro; (4) Parede em PVC; (5) Coleta de Lixiviado; (6) Medidor de Gás; (7) Suprimento de H<sub>2</sub>O; (8) Bomba e Coleta de Gases; (\*) Medidas em cm.

### 3.4 COLETA E ANÁLISE DE DADOS

A coleta de dados de gases nos lisímetros iniciou-se em 8 de agosto de 2016 (três semanas após a montagem), sendo realizada em termos de massa acumulada e composição. O tempo entre a montagem e monitoramento deve-se à ajustes nos sistemas de mangueiras e vedação de cap's dos tubos de PVC. Já o monitoramento do pH do lixiviado iniciou-se uma semana após a montagem dos lisímetros. Desta forma, o Quadro 2 apresenta todos os parâmetros monitorados e sua frequência, incluindo os de controle operacional.

**Quadro 2 - Frequência de operação dos parâmetros**

Parâmetros	Frequência de monitoramento
Temperatura	2x por semana
pH do lixiviado	semanal
Composição do biogás	*2x por semana
Massa do biogás	2x por semana

Fonte: O autor (2016).

Nota: (\*) Inicialmente era 3x por semana.

#### 3.4.1 pH do Lixiviado

O lixiviado foi coletado na parte inferior dos reatores, em frascos de polipropileno fosco, e levado ao LARESO para análise (quando armazenado, era mantido em temperatura de 4°C). A frequência de coleta era semanal, definida a partir da evolução esperada deste parâmetro com base nas literaturas sobre lisímetros descritas na seção 2.4.2. As análises do lixiviado foram realizadas em termos de pH.

O pH foi verificado com um pHmetro equipado com eletrodo da marca Analion, e foram seguidos os procedimentos descritos pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005) para potenciometria.

#### 3.4.2 Biogás

A coleta e análise dos gases gerados pelos lisímetros foi realizada no próprio local. Dois fatores foram analisados para gerar dados quali-quantitativos: a massa acumulada de gás produzido e a composição do

biogás. Os valores encontrados eram anotados três vezes por semana, mas ao perceber que a variância era muito pequena, passou-se a realizar o monitoramento apenas duas vezes por semana.

A leitura dos dados quantitativos era realizada automaticamente por um equipamento localizado na parte superior dos reatores, desenvolvido pela empresa *Mensura Inovação e Tecnologia*. O equipamento consistia em um sistema de leitura da massa acumulada gerada, contendo cilindros de PVC, sensores de pressão e temperatura (Figura 17).

A leitura da massa era feita pelo aparelho de maneira indireta, através da diferença na leitura da pressão de saída e entrada, considerando-se a temperatura medida pelos sensores e com conversão baseada na constante universal de gases perfeitos. Desta forma, o gás passava pelas mangueiras até o equipamento, preenchendo o cilindro em certo volume (indicado em % no visor), e provocando seu fechamento devido à pressão exercida pelo gás na entrada. Os cálculos descritos eram realizados e o gás era então liberado.

**Figura 17 - Aparelho de leitura da massa acumulada de biogás**



Fonte: O autor (2016).

A coleta e leitura da composição do biogás também foram realizadas no próprio local de geração. O aparelho utilizado para análise foi o GEM2000, da empresa *Landtec* (Figura 18)

**Figura 18 - Aparelho GEM2000 para leitura da composição do biogás**



Fonte: Landtec (2016).

Este aparelho realiza a medição de concentrações em percentagem de volume de metano ( $\text{CH}_4$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e oxigênio ( $\text{O}_2$ ). O metano e dióxido de carbono são medidos através da absorvância verificada. O oxigênio, por sua vez, é verificado por uma célula eletroquímica. Também foi adicionada ao aparelho um sensor eletroquímico de sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), com leitura em ppm, já que este gás também representa um fator de influência nos processos degradativos dos RSU. A Tabela 7 apresenta as características de precisão e leitura dos sensores presentes no equipamento.

**Tabela 7 - Precisão de leitura dos sensores de gases do aparelho GEM2000**

Gás	Leitura (%)	Leitura (ppm)	Precisão (%)		
			0-5%	5-15%	15-X%
$\text{CO}_2$	0 – 100		0,3	1	3
$\text{CH}_4$	0 – 100		0,3	1	3
$\text{O}_2$	0 – 25		1	1	1
$\text{H}_2\text{S}$		0-200	NE	NE	NE

Fonte: Adaptado de Landtec (2016)

Notas: (NE) Não especificado pelo fabricante.

### 3.5 VERIFICAÇÃO DA PRECISÃO DOS APARELHOS DE MEDIÇÃO DE GASES

Inicialmente, tinha-se como objetivo verificar o funcionamento de ambos os equipamentos de medição de gases, o Mensura e o GEM2000. Entretanto, a disponibilidade de estrutura para este trabalho possibilitou a

aplicação deste objetivo apenas para o segundo equipamento. O primeiro equipamento foi calibrado pela própria empresa fornecedora.

Dois procedimentos são sugeridos pela Landtec (2016) para verificar o funcionamento do GEM2000: (1) a calibração do aparelho para a composição de gases na atmosfera e (2) a verificação de cilindros de gases de concentração conhecida.

Desta forma, a metodologia sugerida pela Landtec foi adotada e os procedimentos foram realizados.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 MONITORAMENTO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DOS LISÍMETROS E VERIFICAÇÃO DA PRECISÃO DO GEM2000

#### 4.1.1 Operação dos lisímetros

A operação dos quatro lisímetros (R1:50mgNPsAg/kg; R2:150mgNPsAg/kg; R3:450mgNPsAg/kg; R4:Branco) foi monitorada em relação a alguns parâmetros físicos do ambiente e dos próprios reatores.

Em termos de temperatura, o ambiente apresentou uma média de 37,0 °C durante as treze semanas do estudo. Este valor refletiu em uma boa faixa de temperatura para os micro-organismos mesofílicos (CHERNICHARO, 2007) no que diz respeito aos reatores. Os lisímetros apresentaram os valores de temperatura dispostos na Tabela 8.

**Tabela 8 - Temperaturas verificadas nos lisímetros**

Reator	Temperatura média (°C)	Temperatura mínima (°C)	Temperatura máxima (°C)
R1:50mgNPsAg/kg	32,1	29,3	34,8
R2:150mgNPsAg/kg	31,8	28,9	33,9
R3:450mgNPsAg/kg	30,8	28,5	32,0
R4:Branco	31,4	28,7	33,0

Fonte: O autor (2016).

Observa-se que todos os lisímetros apresentaram temperaturas médias dentro da faixa de crescimento ótimo mesofílico. A variação de 2°C diários também não foi excedida. Em relação às medições pontuais abaixo de 30°C, estas ocorreram apenas na nona semana de medição, devido à um período de duas semanas de baixas temperaturas em Florianópolis. Entretanto, não se observou nenhuma variação brusca dos demais parâmetros monitorados (pH e gases) nesta semana, indicando que esta baixa não foi suficiente para perturbar o reator.

Um outro fator observado durante a operação dos lisímetros foi a vedação do ambiente e dos reatores. Durante todo o momento, não houve nenhuma infiltração aparente no ambiente, mas o mesmo caso não se aplicou aos lisímetros.



A verificação de vazamentos nos lisímetros era realizada durante a adição de água pelo sistema de mangueiras e, para tal, R4 apresentou um vazamento pontual na segunda semana de operação, mas que aparentemente não provocou grandes mudanças na concentração de oxigênio. Por outro lado, R2 apresentou um episódio de vazamento na segunda semana, que durou 2 semanas até ser controlado, e outro na nona semana, que durou alguns dias. Nesta mesma ocasião, observou-se o aparecimento de um fungo esbranquiçado e filamentosos na parte superior de R2, que se manteve com 16cm de comprimento até o momento da entrega deste trabalho. Também se observou aumentos bruscos na quantidade de oxigênio presente na composição dos gases deste lisímetro.

Em suma, a operação dos lisímetros R1, R3 e R4 foi superior ao R2 no sentido dos problemas apresentados. A possível influência destes fatores operacionais nos parâmetros de controle foi observada ao longo deste trabalho.

#### **4.1.2 Verificação da precisão do GEM2000**

Antes do início das leituras de composição do biogás foi feita uma calibração do aparelho GEM2000 para ar puro, verificando-se que as leituras de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> estavam dentro do esperado, em ordens de <1% e 21% respectivamente. Adicionalmente, seguiu-se com a verificação de concentrações de gases conhecidos, como sugerido pela *Landtec*.

A verificação para concentrações de gases conhecidas foi realizada com o apoio técnico da empresa *Rotária do Brasil*, localizada em Florianópolis – SC. O procedimento foi de acoplamento das mangueiras de leitura do GEM2000 a dois cilindros de gases com concentração conhecida, com adição de um redutor de pressão para não danificar o aparelho (Figura 19).

**Figura 19 - Procedimento para verificação da concentração de gases conhecidos em cilindro**



Fonte: O autor (2016).

A empresa dispunha de um cilindro (C1) contendo  $26,3 \pm 0,8$  ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  e 99,99% de  $\text{CH}_4$ ; e um segundo cilindro (C2) com 25,8 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ , 51,9% de  $\text{CO}_2$  e 48,09% de  $\text{CH}_4$ . Os valores encontrados para o teste encontram-se na Tabela 9.

**Tabela 9 - Teste realizado para verificar a precisão do aparelho**

<b>Cilindro 1</b>			
<b>Gás verificado</b>	<b>% no cilindro</b>	<b>% observada</b>	<b>Erro (%)</b>
$\text{CH}_4$	99,99	100,0	0,01
$\text{H}_2\text{S}$	$26,3 \pm 0,8^*$	25	1,97
<b>Cilindro 2</b>			
$\text{CH}_4$	48,09	48,0	0,19
$\text{H}_2\text{S}$	25,8*	26	0,77
$\text{CO}_2$	51,90	49,9	3,85

Fonte: O autor (2016).

Notas: (\*) Concentração verificada em ppm (partes por milhão)

Os menores erros encontrados foram para a medição de metano, entretanto, consideraram-se todos os erros pequenos em relação à significância de valor das concentrações analisadas e, portanto, não foi necessário realizar nenhum ajuste nas leituras realizadas com o GEM2000.

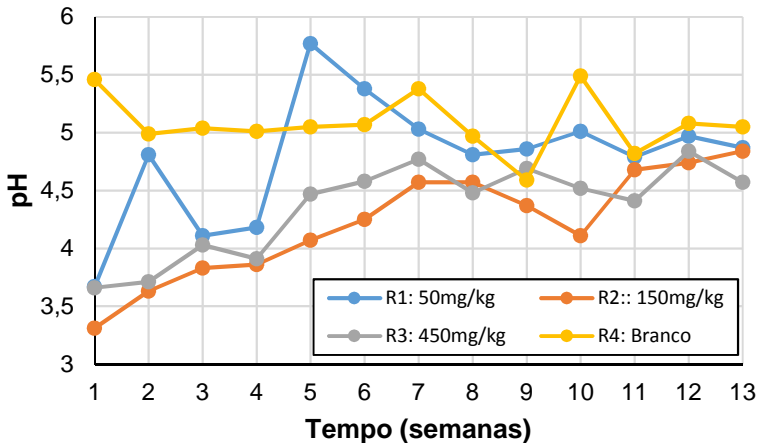
## 4.2 ANÁLISE DOS GASES, PH DO LIXIVIADO E SUAS RELAÇÕES

Esta seção apresenta uma análise dos dados obtidos para a massa e concentração de gases no biogás, assim como a análise do controle de pH do lixiviado e as relações entre estes parâmetros.

### 4.2.2 pH do lixiviado e H<sub>2</sub>S

O pH do lixiviado foi mensurado semanalmente e os resultados estão apresentados na Figura 20. Este parâmetro representa um papel muito importante na seleção de atividade microbiana (RIUJI, 2009). Observa-se que R1, R2 e R3 tiveram um comportamento ascendente, enquanto R4 manteve-se constante.

Figura 20 - Comportamento do pH para os lisímetros



Fonte: O autor (2016).

O lisímetro R1 apresentou a maior variação de valores de pH em relação aos demais lisímetros, com picos na segunda e quinta semana. A ascensão dos valores deu-se nas primeiras cinco semanas, seguidas de três semanas de decaimento e então estabilização. Já R2 e R3 apresentaram comportamento semelhante, de ascensão constante e decaimento nas semanas 8 a 10 (para R2) e 9 a 11 (para R3). O decaimento do pH é esperado na primeira metade do tempo da fase ácida (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993).

Por sua vez, R4 apresentou um comportamento diferenciado. O pH iniciou em 5,46 e em nenhum momento um valor maior foi registrado. O maior decaimento se deu a partir da semana 7, iniciando-se uma leve ascensão a partir da semana 11. Este comportamento se aproxima mais do modelo apresentado por Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993), em que o pH decai levemente nas duas primeiras fases, apresentando queda mais acentuada na metade da terceira fase (ácida) para o início da fase metanogênica, seguida de ascensão.

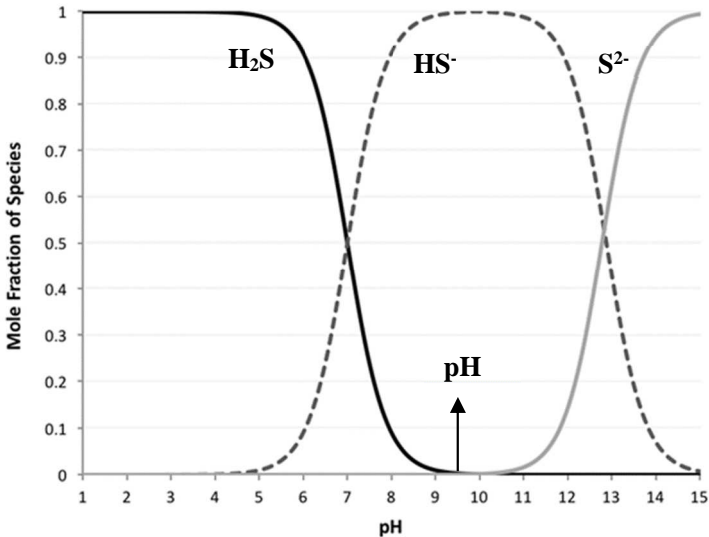
Observa-se que nenhum dos reatores atingiu os valores de pH ideais para o crescimento de micro-organismos metanogênicos (CHERNICHARO, 2007), indicando que possivelmente ainda não houve a solubilização da maior parte dos compostos orgânicos. Entretanto, nota-se uma tendência clara de ascensão destes valores, também observada por Alcântara (2007) após cerca de 200 dias de degradação dos resíduos em seus lisímetros. Esta tendência inicia-se neste estudo, após o último decaimento, por volta da semana 9 (63 dias). Esta diferença de tempo em relação aos lisímetros de Alcântara (2007) pode ser explicada pelo tamanho reduzido dos reatores deste estudo quando comparado aos utilizados pelo autor de referência, propiciando uma degradação mais acelerada. Em primeira instância, pode-se dizer que os reatores apresentam características, após a semana 9, do final da fase ácida, mas para uma caracterização mais precisa seria interessante a verificação de outros fatores, como os ácidos orgânicos voláteis, a presença de metais e a DQO.

Em relação ao pH inicial dos reatores, R1, R2 e R3 tiveram medições iniciais na faixa de 3,5, o que não é comum para as fases iniciais de degradação dos RSU (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGIL, 1993). Entretanto, coloca-se como fator de influência o atraso de uma semana entre a coleta inicial do lixiviado e a montagem dos lisímetros, o que pode ter ocasionado uma perda de dados em relação à hidrólise, e de fato o monitoramento do lixiviado já ter iniciado em fases ácidas. Adicionalmente, a presença das nanopartículas de prata – com pH da solução indicado pelo fabricante entre 3,0 e 5,0 – pode ter contribuído

para o abaixamento do pH nas primeiras semanas, já que o branco, R4, apresentou um pH inicial de 5,5, bastante superior aos demais lisímetros.

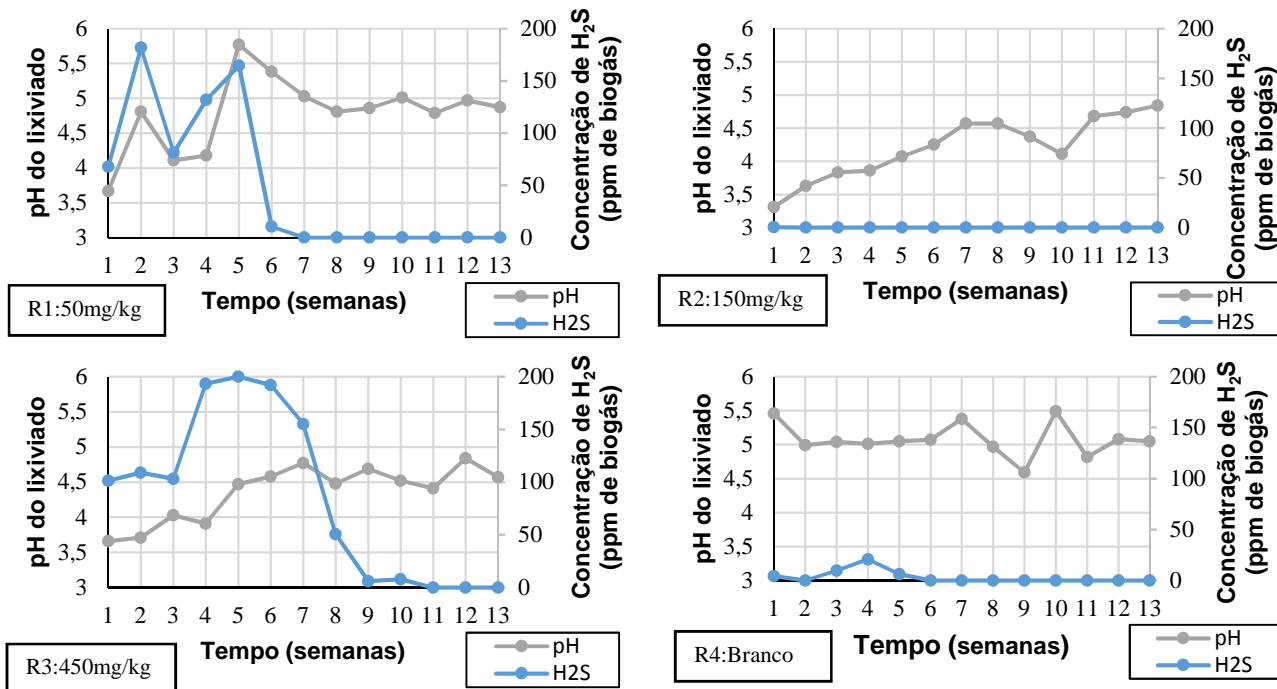
A presença de valores de pH baixos também influencia na competição de bactérias redutoras de sulfato e micro-organismos metanogênicos, caracterizando uma demora para o reator atingir a fase metanogênica (CHERNICHARO, 2007). A presença das bactérias sulfuredutoras precisa ser confirmada com análises microbiológicas, mas a possibilidade de estar ocorrendo sulfetogênese é alta, já que se observou uma presença constante de  $\text{H}_2\text{S}$  ao longo do monitoramento, com exceção de R2. A relação entre o  $\text{H}_2\text{S}$  e o pH também é explorada pela literatura base deste trabalho (Figura 21), sendo observada também durante este experimento (Figura 22).

**Figura 21 - Concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  em relação ao pH**



Fonte: Goueffon et al. (2010).

Figura 22 – Relação do pH com a presença de H<sub>2</sub>S

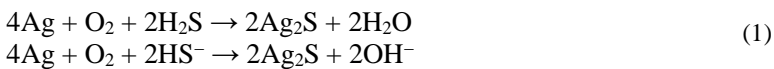


Fonte: O autor (2016).

Nota-se que, para R1 e R3, o pH influenciou na concentração de H<sub>2</sub>S. Após elevar-se a mais de 4,5, a quantidade de sulfeto de hidrogênio decaiu rapidamente. O lisímetro R4 praticamente não produziu H<sub>2</sub>S, já que o pH esteve sempre acima de 4,5, e nesta faixa a produção de sulfetos é baixa (GOUEFFON et al., 2010).

Para R2 foi possível observar um comportamento diferenciado: baixa (quase nula) produção de H<sub>2</sub>S e uma ascensão do pH mais rápida do que os demais reatores. Tal comportamento pode ter relação com o que é abordado nos estudos de Liu et al. (2013), como visto na fundamentação teórica deste trabalho. Estes autores apresentam os processos de transformação da nanoprata, sob a presença de H<sub>2</sub>S, em um ambiente aeróbio.

Sabe-se que a concentração de O<sub>2</sub> em R2 esteve alta durante todo o estudo (a ser discutido nas próximas seções), provavelmente devido aos problemas operacionais observados (vazamentos, presença de fungo filamentosos). Desta forma, em condições aeróbias Liu et al. (2013) apresentam a seguinte conversão:



Para esta formulação, observa-se que o sulfeto de hidrogênio é oxidado, o que poderia estar relacionado com os baixos valores encontrados para este gás em R2. Além disso, tem-se a produção final de íons hidroxila (LIU et al., 2013), que poderiam ser responsáveis pelo rápido aumento do pH (em relação aos demais reatores) observado em R2. Nota-se, portanto, um possível conjunto de relações do pH com a concentração de H<sub>2</sub>S, a presença das NPsAg e as condições operacionais dos lisímetros.

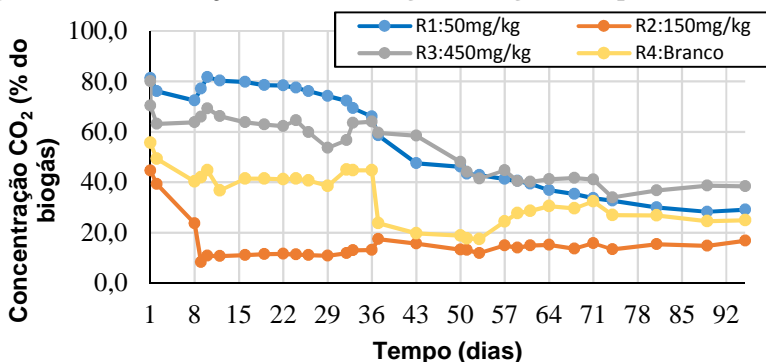
### 4.2.3 Biogás

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados observados para os principais constituintes do biogás.

#### 4.2.3.1 CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>

Durante 95 dias foram monitoradas as concentrações dos principais gases presentes no biogás. A Figura 23 apresenta a produção de dióxido de carbono pelos lisímetros R1, R2, R3 e R4.

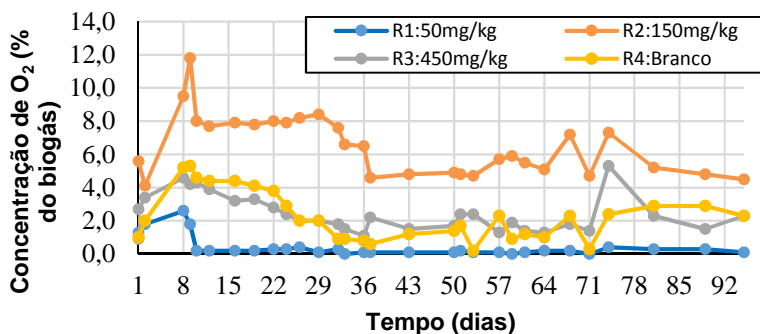
**Figura 23 - Concentração de CO<sub>2</sub> no biogás ao longo do tempo**



Fonte: O autor (2016).

No início do experimento, observaram-se as máximas concentrações de CO<sub>2</sub>. R3 manifestou o maior valor, com 80,0%, seguido por R2 com 76,1%, R4 com 55,6% e R1 com 39,3%. Nota-se que o lisímetro com a maior quantidade de nanoprata (R3) é aquele em que o decaimento de CO<sub>2</sub> foi mais lento, mantendo valores superiores aos demais após os 95 dias de degradação monitorada. R2 apresentou uma queda brusca na quantidade de CO<sub>2</sub> ao início do experimento, provavelmente devido aos vazamentos que ocasionaram a entrada de ar atmosférico e o escape do biogás gerado. O mesmo impacto dos vazamentos observados em R2 pode ser notado na Figura 24, onde os valores de O<sub>2</sub> para este reator estiveram sempre acima dos demais.

**Figura 24- Concentração de O<sub>2</sub> no biogás dos lisímetros ao longo do tempo**



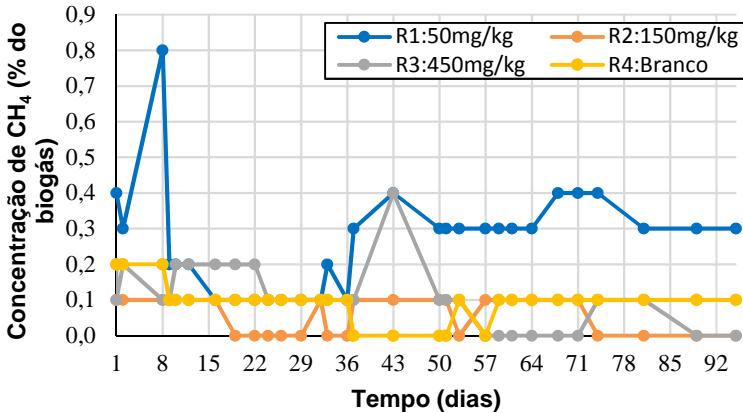
Fonte: O autor (2016).



Por sua vez, R1 foi o único que apresentou decaimento de  $O_2$  com o mantimento de baixos valores ao longo de todo o monitoramento, garantindo a condição de anaerobiose ideal para a degradação (CHERNICHARO, 2007). R3 e R4 apresentaram condições propícias para a degradação, mas com traços de  $O_2$  que podem ter interferido no andamento das etapas de decomposição e geração de metano.

Em relação ao  $CH_4$ , R1 revela valores superiores aos demais lisímetros, atingindo 0,8% (Figura 25).

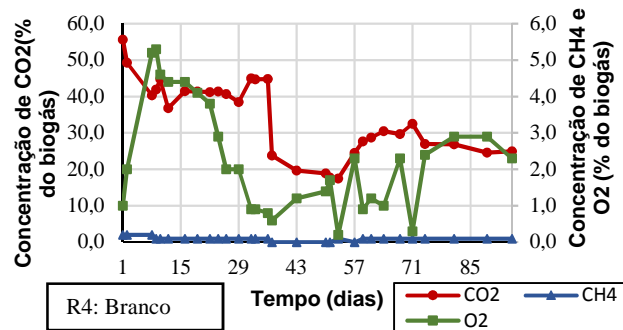
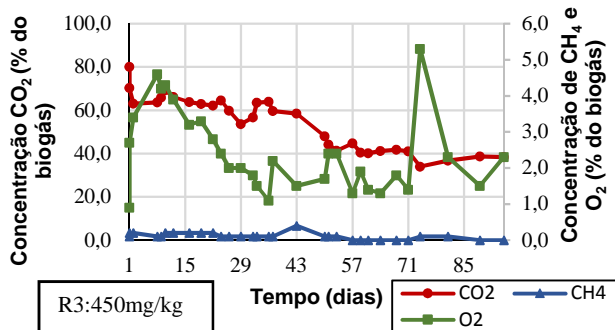
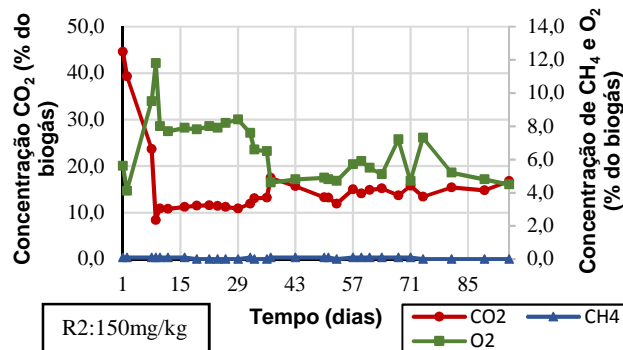
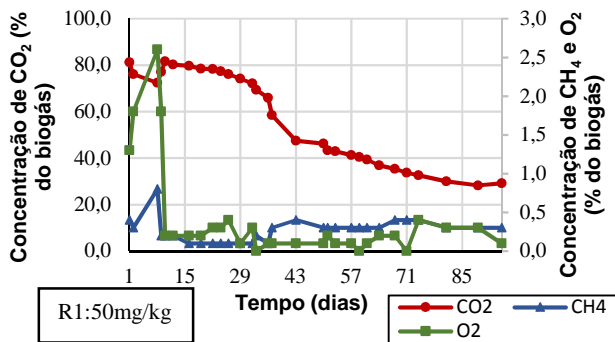
**Figura 25 - Concentração de  $CH_4$  no biogás dos lisímetros ao longo do tempo**



Fonte: O autor (2016).

Em uma avaliação conjunta dos gases, demonstrada pela Figura 26, cada lisímetro apresentou um comportamento específico em relação às fases de biodegradação propostas pelos modelos de Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993) e de Pohland e Harper (1985), utilizados como base para esta análise e discussão.

Figura 26 - Concentração dos gases para os lisímetros R1, R2, R3 e R4 ao longo do tempo



Fonte: O autor (2016).

Pode se observar que R1, R3 e R4 exibiram um comportamento inicial que bastante se assemelha à segunda metade da fase III, ácida (TCHOBANOGLOUS; THEISEN; VIGIL, 1993), onde o  $\text{CO}_2$  possui valores iniciais altos e decai juntamente com o  $\text{O}_2$  residual, ao passo que a concentração de  $\text{CH}_4$  começa a subir, entrando na fase metanogênica (fase IV).

Em R1, a concentração de  $\text{CO}_2$  desceu gradativamente até atingir 29,2% no dia 95; enquanto o  $\text{O}_2$  atingiu valores próximos à 0 no dia 14, e assim se manteve até o dia 95. Em R4, os valores de  $\text{CO}_2$  oscilaram, seguindo uma tendência de decaimento e atingindo 24,9% no dia 95; enquanto a concentração de  $\text{O}_2$  decaiu, com um aumento nas últimas semanas que pode indicar um vazamento não identificado. Nestes dois lisímetros, apesar de todos os gases se comportarem como o esperado para a transição entre a fase ácida e a metanogênica, proposta por Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993), o metano fez-se uma exceção. A quantidade deste gás era baixa em relação ao esperado na fase metanogênica, com R1 tendo um valor máximo de 0,8% e R4 de 0,3%. Entretanto, esta situação também foi observada em outros estudos envolvendo um monitoramento inicial de lisímetros. Aires et al. (2016) obtiveram uma geração de metano expressiva apenas após 151 dias de acompanhamento de seus reatores.

A baixa geração de  $\text{CH}_4$  para as situações deste estudo pode ter ocorrido devido à diversos fatores. Um deles é a acidificação excessiva do meio, como já discutido. Neste caso, o pH se torna um fator limitante para os micro-organismos metanogênicos (CHERNICHARO, 2007) e o processo de sua ascensão é mais lento do que o observado em aterros reais (quando em comparação com o decaimento de  $\text{CO}_2$  no modelo proposto por Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993)). Uma outra possibilidade é a contabilização do  $\text{CH}_4$  gerado para os valores do balanço (demais gases = 100% - gases verificados) da leitura do aparelho GEM2000, ao invés de ser contabilizado como metano propriamente dito. Apesar do aparelho apresentar bons valores de leitura para as faixas experimentais verificadas na empresa *Rotária do Brasil* (seção 4.1.2), em faixas de valores mais baixas (0-15%) a precisão do medidor é consideravelmente reduzida em relação à 15-100% (seção 3.4.2).

Uma terceira possibilidade para os baixos valores encontrados para  $\text{CH}_4$  inclui a presença de nitrogênio em altas concentrações até cerca de 1/3 da fase metanogênica, de acordo com o modelo proposto por Pohland e Harper (1985). Neste modelo, a quantidade de metano é inferior à 15% no início da metanogênese, com  $\text{CO}_2$  na faixa de 30% e balanço preenchido por  $\text{N}_2$ .

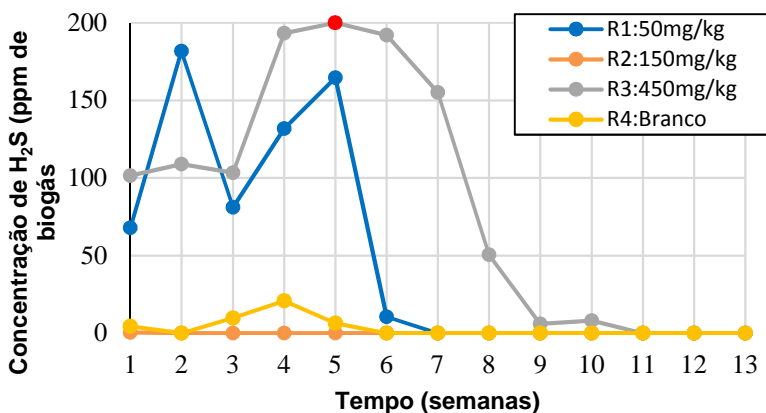
R2, por sua vez, apresentou uma constância de valores ao longo do tempo para  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ , diferente do observado nos demais lisímetros. Neste lisímetro, ambos os gases compõem uma soma de cerca de 20% (média de 15% de  $\text{CO}_2$  e 5% de  $\text{O}_2$ ), típica das fases aeróbia (I) e de transição (II) de ambos os modelos de Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993) e Pohland e Harper (1985), onde o balanço é preenchido por cerca de 80% de  $\text{N}_2$ . Isto se deve, provavelmente, à constante injeção de  $\text{O}_2$  observada neste lisímetro por seus vazamentos.

Já no caso de R3, a não geração de metano pode estar relacionada à competição dos micro-organismos metanogênicos com as bactérias redutoras de sulfato (CHERNICHARO, 2007), já que este lisímetro encontra-se bastante acidificado por possíveis motivos explorados na seção 4.2.2, apresentando inclusive altos valores de  $\text{H}_2\text{S}$ .

#### 4.2.3.2 $\text{H}_2\text{S}$

O sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) foi tratado em seção distinta deste trabalho por possuir uma faixa de valores diferenciada (ppm, ao invés de %), além de ter demonstrado possíveis variações mais expressivas em relação à adição das nanopartículas de prata na composição dos RSU. A Figura 27 apresenta os valores encontrados para este gás.

**Figura 27 - Concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  no biogás dos lisímetros ao longo do tempo**



Fonte: O autor (2016).

Nota: ● Medições que superaram a faixa de medidas do GEM2000

O H<sub>2</sub>S é um gás de importante observação devido ao seu potencial tóxico e aos impactos causados às partes metálicas de motores de aproveitamento de biogás, como exposto por Chernicharo (2007). Desta forma, o maior impacto se daria no terceiro lisímetro (R3) que apresentou valores acima de 50ppm durante as primeiras 8 semanas de monitoramento, atingindo valores superiores à 200ppm na semana 5. Isto se deve ao fato deste reator estar bastante acidificado e assim possivelmente sofrendo sulfetogênese concomitantemente às demais etapas de degradação anaeróbia, com o alto consumo de acetato e hidrogênio.

O piloto R2 apresentou valores de no máximo 1ppm de H<sub>2</sub>S, entretanto, como observado anteriormente, este lisímetro apresenta características das fases iniciais de degradação de RSU (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> totalizando cerca de 25% e possível balanço de nitrogênio), quando ainda não há grande geração de acetato e ácidos orgânicos e, portanto, não se espera a ocorrência de sulfetogênese.

Já o reator R1, assim como R3, apresentou altos valores de H<sub>2</sub>S em relação aos demais, mas que decaíram com certa antecedência em relação ao outro lisímetro. Já o branco (R4) apresentou baixos valores de H<sub>2</sub>S, provavelmente devido ao pH acima de 4,5, como explorado em seções anteriores.

Desta forma, excluindo-se o lisímetro que possivelmente não atingiu as fases ácidas (R2), todos os lisímetros contendo nanoprata apresentaram-se acidificados e sofrendo sulfetogênese. A relação de H<sub>2</sub>S com a nanoprata não se limita à acidificação do meio, mas também à reação destes compostos e geração de subprodutos.

Assim como explorado na seção 4.2.2, Liu et al. (2013) apresentam a reação da prata, sob baixa aerobiose, com o H<sub>2</sub>S, formando Ag<sub>2</sub>S e liberando água e íons hidroxila. Chen, Morris e Whitmore (2013) avançam para a reação entre estes compostos sob anaerobiose:



Desta forma, observa-se que o consumo de H<sub>2</sub>S é acompanhado da formação de hidrogênio, que passaria a compor o balanço de gases para os lisímetros R1 e R3. Esta possibilidade é bastante razoável já que, em testes de leitura inicial envolvendo um modelo de equipamento mais avançado da *Landtec* (GEM5000), este apresentou um sinal sonoro que era ativado com a alta presença de H<sub>2</sub>, prejudicial ao uso do aparelho. Por este motivo, o autor deste trabalho optou por utilizar o GEM2000.

#### 4.2.3.3 Massa acumulada de biogás

Este trabalho também previa a análise de dados quantitativos em relação ao biogás gerado pelos lisímetros. Entretanto, apenas dois episódios de leitura da massa acumulada do biogás foram observados, já que a quantidade de gás gerado não foi suficiente para ativar o mecanismo de fechamento dos cilindros do equipamento *Mensura*. Inicialmente acreditava-se que a perda de carga nas mangueiras que conduziam o gás até o equipamento estava causando este problema, mas mesmo com a redução das mangueiras e aproximação do leitor o problema não foi solucionado. Estas duas leituras encontram-se na Tabela 10.

**Tabela 10 - Massa acumulada de biogás produzido nos lisímetros**

Lisímetros	Leituras da massa acumulada (mg)	
	Leitura 1	Leitura 2
R1: 50mgNPsAg/kg	32	24
R2: 150mgNPsAg/kg	74	63
R3: 450mgNPsAg/kg	63	52
R4: Branco	147	128

Fonte: O autor (2016).

Observa-se que a maior geração de gás foi a do branco, assim como o observado por Bonatto et al. (2016), para os ensaios de atividade metanogênica específica com as mesmas concentrações deste estudo. Yang et al. (2012a; 2013a) também obtiveram resultado semelhante para uma concentração de nanoprata de 10mgNPsAg/kg, demonstrando um possível impacto das NPsAg na produção de gases. Espera-se que a quantidade de gás gerado pelos lisímetros aumente com a entrada da degradação dos resíduos sólidos urbanos na fase metanogênica por completo, possibilitando um monitoramento e, por consequência, um estudo mais aprofundado.



## 5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

### 5.1 CONCLUSÕES

Este trabalho propôs monitorar a geração inicial dos gases de lisímetros contendo diferentes concentrações de nanoprata, caracterizando o biogás e analisando o pH do lixiviado como suporte para a observação das fases de degradação dos RSU. Além disso, também foi realizado um acompanhamento de alguns parâmetros operacionais e a verificação da medição de gases.

Em relação ao monitoramento dos parâmetros operacionais do lisímetro, a temperatura apresentou valores na faixa de crescimento de micro-organismos mesofílicos da degradação, não sendo este um fator limitante para o funcionamento dos reatores. Entretanto, identificaram-se vazamentos que possivelmente ocasionaram um atraso na degradação do substrato de R2 em relação aos demais, fazendo com que este reator não se comportasse como o esperado até a coleta final de dados deste estudo.

Os equipamentos utilizados para a medição de gases passaram por uma verificação do seu funcionamento e, no caso do GEM2000, os resultados foram satisfatórios. Entretanto, identificou-se que este aparelho possui baixa precisão para leituras de 0 – 15%, como também informado pelo fabricante. Já o equipamento *Mensura*, utilizado na quantificação do biogás, apresentou apenas duas medições, pois a quantidade de gases gerada antes da metanogênese não foi suficiente para o seu funcionamento adequado. As duas medições apontaram que o branco (R4) produziu uma quantidade de biogás superior aos demais.

O pH do lixiviado, analisado semanalmente, possibilitou a identificação dos lisímetros mais acidificados: R2 e R3. Estes apresentaram valores abaixo de 4,5 durante grande parte do período de monitoramento e, como consequência, proporcionaram um ambiente ideal para a ocorrência da sulfetogênese. O sulfeto de hidrogênio, por conseguinte, foi gerado em maior quantidade em R3 (picos acima de 200ppm), seguido por R1 (pico de 182ppm), R4 (pico de 21ppm) e R2 (10ppm). R2, apesar de acidificado, apresentou baixa formação de H<sub>2</sub>S possivelmente devido ao ambiente aeróbio proporcionado pelos vazamentos, o que manteve este lisímetro nas fases iniciais de degradação, sem proporcionar a formação de substrato para a formação de H<sub>2</sub>S.

A análise dos demais gases componentes do biogás (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>) demonstrou que, provavelmente, R1 é o único lisímetro que está em



vias da metanogênese, seguido por R4, que apresenta características da segunda metade da fase ácida de degradação dos RSU. R2 evidenciou uma composição mais típica das fases aeróbia e de transição, enquanto R3 possui características da primeira metade da fase ácida.

O biogás gerado pelos lisímetros ainda não possui características de gás de aterro sanitário, sendo observada uma baixa quantidade de  $\text{CH}_4$  para todos os reatores. R1 foi o único que apresentou resultados acima de 0,5% (no caso, 0,8%). Entretanto, observou-se que esta situação é comum para estudos envolvendo lisímetros de RSU, isto levando-se em consideração que o tempo de monitoramento foi de apenas 95 dias. O balanço de gases é provavelmente formado, em sua maioria, por  $\text{N}_2$ , tendo sido pontuado também a possibilidade de haver  $\text{CH}_4$  contabilizado como erro de precisão – para baixos valores – do GEM2000, além de uma possível geração de  $\text{H}_2$  pela reação anaeróbia de  $\text{H}_2\text{S}$  e a nanoprata.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As análises dos resultados obtidos com este experimento permitiram elencar fatores a se considerar em estudos futuros envolvendo lisímetros de resíduos sólidos urbanos.

Levando-se em conta a série de vazamentos ocorridos em R2, sugere-se um teste das mangueiras e caps utilizados antes do fechamento dos lisímetros, garantindo estanqueidade e condições para desenvolvimento de um ambiente anaeróbio. Em relação aos aparelhos de medição de gases, sugere-se a busca por metodologias alternativas de medição de massa de biogás para as fases iniciais de degradação e, em relação ao GEM2000, a troca do sensor de verificação de  $\text{CH}_4$  por um que possua melhores precisões para a faixa de 0-15% de concentração no biogás. Pode-se também utilizar uma metodologia mais precisa, em escala laboratorial, como a coleta com sacos específicos para gases e identificação destes em cromatografia gasosa.

Propõe-se também o monitoramento dos lisímetros em termos de parâmetros físicos, químicos e biológicos, como a quantidade de sólidos, DQO, metais, alcalinidade, ensaios microbiológicos e a verificação da presença de ácidos graxos voláteis por cromatografia líquida.

O controle operacional rigoroso, acompanhado dos parâmetros adicionais citados, pode garantir uma base sólida para identificação precisa das fases de degradação e, portanto, mensurar adequadamente o impacto da composição dos RSU (no caso, considerando a nanoprata) na geração de biogás.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRELPE (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS). **Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil 2015**. [s.l.], 2016. 92 p.

AIRES, K. O. et al. **Técnicas utilizadas no monitoramento de biogás em um lisímetro de resíduos sólidos urbanos**. In: **congresso nacional de ensino e pesquisa em ciências**, 1., 2016, Campina Grande. Anais.... Campina Grande: Editora Realize, 2016. p. 1 - 12.

ALCÂNTARA, P. B. **Avaliação da influência da composição de resíduos sólidos urbanos no comportamento de aterros simulados**. 2004. 366 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geociências, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

ANGELIDAKI, I et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water Science & Technology**, [s.l.], v. 59, n. 5, p.927-934, mar. 2009. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2009.040>.

APHA. Water Environment Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. [s.l.]: American Public Health Association, 2005. 1293 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10004: Resíduos sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro, 2004. 63p.

AUDIBERT. J. L. **Avaliação qualitativa e quantitativa do biogás do aterro controlado de Londrina**. Universidade Estadual de Londrina. 2011. 186 p. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia de Edificações, Universidade Estadual de Londrina, Paraná, 2011.

BAHR, T. et al. **Clean Development Mechanism – Tratamento de resíduos sólidos e oxidação de gás metano para minimização de emissões**. 2006.

BANCO MUNDIAL. **Manual para a Preparação de Gás de Aterro Sanitário para Projetos de Energia na América Latina e Caribe**. 2002. Disponível em: <[http://www.bancomundial.org/lfg/gas\\_access\\_po.htm](http://www.bancomundial.org/lfg/gas_access_po.htm)>. Acesso em Set/2016.

BARROS, H. L. **Estudo de balanço hídrico em aterro sanitário por meio de lisímetros de grandes dimensões**. UFV, 112 p. Dissertação (Mestrado). Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J. **Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos**. São Carlos: EESC/USP, 1999. 120p.

BIOPROCESS CONTROL. **AMPTSII Operation and Maintenance Manual**. 2015. Disponível em: <<http://www.bioprocesscontrol.com/media/1511/bioprocess-control-manual-ampts-ii-ampts-ii-light.pdf>>. Acesso em: 02 set. 2016.

BONATTO, I. C. **Influência de nanopartículas de prata nos mecanismos de degradação de resíduos sólidos urbanos em instalação piloto**. 2016. 87 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, previsão de entrega em 2018.

BONATTO, I. C et al. Influência de nanopartículas de prata no potencial metanogênico de resíduos sólidos orgânicos. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, 35., 2016, Cartagena. **Anais...** . Bogotá: Asociación Colombiana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2016. p. 01 - 07.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Lei Nº 12.305, de 2 de Agosto de 2010**. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm)>. Acesso em: 12 abr. 2016.

BROWNE, J. D; MURPHY, J. D. Assessment of the resource associated with biomethane from food waste. **Applied Energy**, [s. L.], v. 104, n. 1, p.170-177, 2013.

CABALLERO-GUZMAN, A. et al. Flows of engineered nanomaterials through the recycling process in Switzerland, **Waste Management**, v36, n.0, p.33-43. 2015.

CASTILHOS JR, A.B (Coord.). **Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro Sustentável para Municípios de Pequeno Porte**, Rio de Janeiro, ABES, RIMA Editora, 2003. 294 p.

CHEN, R.; MORRIS, H. R.; WHITMORE, P. M. Fast detection of hydrogen sulfide gas in the ppmv range with silver nanoparticle films at ambient conditions. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [s.l.], v. 186, p.431-438, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.05.075>.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. 2. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007. 380 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias).

CIPRIANO, A. P. Z.; LACAVALA, P. M. Caracterização do resíduo sólido urbano da estância turística de São Luiz do Paraitinga, SP. **Revista Biociências.**, v.10, n.3, p.115-120, 2004.

COMCAP (COMPANHIA MELHORAMENTOS DA CAPITAL). Prefeitura Municipal de Florianópolis. **Caracterização física dos resíduos sólidos urbanos de florianópolis**. Florianópolis, 2002. 112 p.

COSTA, L. E. B. et al. Gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos domiciliares e perfil socioeconômico no município de salinas, Minas Gerais. **Revista Ibero-americana de Ciências Ambientais**, Aquidabã, v. 3, n. 2, p.73-90, jun. 2012.

CUNHA, E. R. **Avaliação do processo de bioestabilização de resíduos sólidos urbanos em lisímetro em campo**. 2009. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

D'ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. **Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado**. 2º ed. São Paulo: IPT/CEMPRE. 2000, 370 p.

EDUOK, S. Zinc oxide nanoparticle impact on solid waste anaerobic digestion and biogas production. **Journal of Environment and Earth Science**. [s.i], v. 5, n. 12, p. 142-149. out. 2015.

FERNANDES, J. G. **Estudo da emissão de biogás em um aterro sanitário experimental**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. 2009.

FREITAS, D. F. **Caracterização de resíduos sólidos domiciliares na cidade satélite do Varjão, Distrito Federal, Brasil**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

FILHO, L. F. B. **Estudo de gases em aterros de resíduos sólidos urbanos**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2005.

FIRMO, A. L. B. **Análise comportamental de parâmetros físico-químicos e geração de gás numa célula experimental no aterro de Muribeca – PE**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2006, 79p.

FIRMO, Alessandra Lee Barbosa. **Análise numérica de aterros de resíduos sólidos urbanos: calibração de experimentos em diferentes escalas**. 2008. 156 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

FISCHER, C.; MAURICE, C.; LAGERKVIST, A. **Gas Emission from Landfills an overview of issues and research needs**. Swedish Environmental Protection Agency, Estocolmo, Suécia, 1999. 55p.

GALDINO, S. J; MARTINS, C. H. Composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos da coleta convencional de um município de pequeno porte. **Tecno-log.**, [s.l.], v. 20, n. 1, p.01-08, 19 dez. 2015. APESC - Associação Pro-Ensino em Santa Cruz do Sul. <http://dx.doi.org/10.17058/tecnolog.v20i1.6060>.

GRADY, L. et al. **Biological wastewater treatment**. 3. ed. Londres: Iwa, 2011. 1200p.

GREBLER, S.; GAZSÓ, A. Nano-Konsumprodukte in Österreich – Aktualisierung und Adaptierung der

NanoTrust-Datenbank. **Nanotruster-Dossiers**, Vienna, v. 41, n. 1, p.1-5, nov. 2014.

GOUEFFON, Y. et al. Chemical characteristics, mechanical and thermo-optical properties of black anodic films prepared on 7175 aluminium alloy for space applications. **Materials Chemistry and Physics**, [s.l.], v. 120, n. 1, p.636-642, 2010.

HUSSAIN, A.; DUBEY, S.k. Specific methanogenic activity test for anaerobic treatment of phenolic wastewater. **Desalination and Water Treatment**, [s.l.], v. 52, n. 37-39, p.7015-7025, 24 jul. 2013. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.823116>.

IPEA (INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA). **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos**. Brasil, 2012. 23p.

IPCC (INTERNATIONAL PANEL ON CLIMATE CHANGE). **Guidelines for National Greenhouse Inventories: Reference Manual** (Vol.3), 1996.

JHA, A. K et al. Research advances in dry anaerobic digestion process of solid organic wastes. **African Journal of Biotechnology**, [S.l.], v. 10, n. 1, p.14242-14253, 2011.

KARTHIKEYAN, O. P; RINTALA, J. Bio-energy recovery from high-solid organic substrates by dry anaerobic bio-conversion processes: a review. **Environmental Science and Biotechnology**, [s.i], v. 12, p.257-284, 2005.

KELLER, A. A.; LAZAREVA, A. Predicted Releases of Engineered Nanomaterials: From Global to Regional to Local. **Environmental Science & Technology Letters**. Santa Barbara, p. 65-70. 14 out. 2013.

LANDTEC. **Gem™2000 Gas Analyzer & Extraction Monitor: Operation Manual**. Disponível em: <<http://www.ierents.com/Manuals/Gem-2000.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2016.

LINO, F. A. M.; ISMAIL, K. A. R. Analysis of the potential of municipal solid waste in Brazil. **Environmental Development**. [S.l.], v. 4, p. 105-113. Out. 2012.

LIRA, W. S.; CÂNDIDO, G. A. **Gestão, sustentável dos recursos naturais: uma abordagem participativa**. Campina Grande: Eduepb, 2013. 325 p.

LIU, Z. et al. PH-Dependent Transformation of Ag Nanoparticles in Anaerobic Processes. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 47, n. 22, p.12630-12631, 19 nov. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es404514g>.

LIU, X. y et al. Enhancement of food waste digestion in the hybrid anaerobic solid-liquid system. **Water Science And Technology**, [s.l.], v. 9, n. 57, p.1369-1379, 2008.

LOZADA, P. T. et al. **Evaluación de diferentes alcalinizantes en el tratamiento anaerobio de aguas residuales fácilmente acidificables. Caso: agua residual del proceso de extracción de almidón de yuca**. In: Taller Y Simposio Latino Americano sobre Digestion Anaerobia, Punta del Este: Uruguay. Anais. p. 571-575, 2005.

MACIEL, F.J. **Estudo da geração, percolação e emissão de gases no aterro de resíduos sólidos da Muribeca/PE**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Pernambuco, 173 p., 2003.

MENDES, L. G. G. Métodos de estimativa de geração de biogás em aterro sanitário. **Revista de Ciências Exatas**, Taubaté, v. 11, n. 2, p.71-76, 2005.

MERCEDES, S. S. P. **Perfil de geração de resíduos sólidos domiciliares no Município de Belo Horizonte no ano de 1995**. In: Congresso Brasileiro De Engenharia Sanitária e Ambiental, 19. Anais. Rio de Janeiro: ABES, 1997.

MONTEIRO, V. E. D. et al. Estudo do comportamento de RSU em uma célula experimental e suas correlações com aspectos microbiológicos, físicos e químicos. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Recife, v. 11, n. 3, p.223-230, jul. 2006.

MUELLER, N.; NOWACK, B. Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. **Environmental Science and Technology**, [s.i.] v. 42, p. 4447-4453, 2008.

NEVES, F. O.; MENDONÇA, F. Destinação de resíduos sólidos urbanos: estratégias para a modernização em cidades médias no Oeste paranaense. **Revista do Departamento de Geociências – CFH UFSC: GEOSUL**, Florianópolis, v. 30, n. 60, p.89-107, ago. 2014.

OENNING, A. S. et al. Estudo de composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos do município de Criciúma. **Revista Iniciação Científica**. Criciúma, p. 5-18. Fev. 2012.

OLIVEIRA, S. **Gestão dos resíduos sólidos urbanos na microrregião homogênea Serra de Botucatu: caracterização física dos resíduos sólidos domésticos na cidade de Botucatu, SP**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1997.

PALMISANO, A. C.; BARLAZ, M. Microbiology of solid waste. Boca Raton, Flórida: Crc Press, 1996. 233 p.

PARAWIRA, W et al. A study of two-stage anaerobic digestion of solid potato waste using reactors under mesophilic and thermophilic conditions. **Environmental Technology**, [s.l.], v. 28, p.1205-1216, 2007.

PART, F. et al. Environmentally relevant aspects of nanomaterials at the end-of-life phase – Part II: Waste recycling and disposal. **Nanotruster-Dossiers**, Vienna, v. 44, n. 1, p.1-6, abr. 2015.

PASCHOALINO, M.; MARCONE, G.; JARDIM, W. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**, Campinas, v. 33, n. 2, p.421-430, 21 jan. 2010.

PICANÇO, A. P. **Influência da recirculação de percolado em sistemas de batelada de uma fase e híbrido na digestão da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos**. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

PINTO, D. M. C. R. **Avaliação da partida da digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos inoculados com percolado**. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2000. 175 p.



POHLAND, F. G.; HARPER, S. R. **Critical review and summary of leachate and gas production from landfill**. Cincinnati, OH: USEPA, 1985. 212 p.

PRADO, M. A. C.; CAMPOS, C. M. M.; SILVA, J. F. Estudo da variação da concentração de metano no biogás produzido a partir das águas residuárias do café. **Ciência e Agrotecnologia**, [s.l.], v. 34, n. 2, p.475-484, abr. 2010.

RAFIZUL, I. M.; ALAMGIR, M. Characterization and tropical seasonal variation of leachate: Results from landfill lysimeter studied. **Waste Management**, [s.l.], v. 32, n. 11, p.2080-2095, nov. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.01.020>.

RESTREPO, J. J. B. **Determinação da taxa de transferência de elementos-traço de resíduos sólidos urbanos para lixiviado**. 2013. 223 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

REZENDE, J. H et al. Composição gravimétrica e peso específico dos resíduos sólidos urbanos em Jaú (SP). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 1, p.1-8, mar. 2013.

RIUJI, L. C. **Research on anaerobic digestion of organic solid waste at household level in Dar Es Salaam, Tanzania**. Bachelorthesis. Institute of Natural Resource Sciences. Zurich University. 2009. 63f.

SANDRIN, C. C. **Avaliação dos gases (metano, dióxido de carbono e gás sulfídrico) gerados pela decomposição anaeróbia de resíduos sólidos urbanos**. 2010. 90 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

SANTOS, V. C. **Projeto, Construção e Instrumentação de um Lisímetro em, Escala de Laboratório para Estudos em Resíduos Sólidos**. 2010. 106 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2010.

SREEKANTH, K.; SAHU, D. Effect of iron oxide nanoparticle in bio digestion of a portable food-waste digester. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, [S.l.], v. 7, n. 9, p. 353-359. jun. 2015.

TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H. & VIGIL, S. **Integrated solid waste management: Engineering principles and management issues**. Irwin MacGraw-Hill. 1993, 978p.

TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H. & VIGIL, S. **Gestion Integral de Residuos Solidos**. Irwin MacGraw-Hill. 1994, 1107p.

USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY). **Air emissions from municipal solid waste landfills – background information for proposed standards and guidelines**. Emissions Standards Division. EPA-450/3-90-011a. Março 1991.

USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY). **Characterization of landfill sites in Brazil for landfill gas recovery – Business focus series**. Emissions Standards Division. EPA-350/3-70-042a. Junho 1997.

VAN LIER, J.B. Limitations of thermophilic anaerobic wastewater treatment and the consequences for process design. **Antonie van Leeuwenhoek**. V. 69, n. 1, p. 1-14, 1996.

VERINGA, H. **Advanced Techniques for Generation of Energy from Biomass and Waste**, Energy research Centre of the Netherlands. 1 ed. Petten: ECN, 2000. 24 p.

WOESE, R.; MAGRUM, J.; FOX, E. Archaeobacteria. **Journal of Molecular Evolution**, [S.l.], v. 11, p. 245-252. 1978.

YANG, Y. et al. Potential nanosilver impact on anaerobic digestion at moderate silver concentrations. **Water Research**, [s.i.] v. 46, n. 4, p. 1176–1184, 2012a.

YANG, Y. et al. Nanosilver impact on methanogenesis and biogas production from municipal solid waste. **Waste Management**, [s.i.], v. 32, p. 816–825, 2012b.

YANG, Y. et al. A comparison of nanosilver and silver ion effects on bioreactor landfill operations and methanogenic population dynamics. **Water Research**, [s.i.], v. 47, n. 10, p. 3422–3430, 2013a.

YANG, Y.; GUO, J.; HU, Z. Impact of nano zero valent iron (NZVI) on methanogenic activity and population dynamics in anaerobic digestion. **Water Research**, [s.i.], v. 47, n. 1, p. 6790–6800, 2013b.

ZANTA, V.; FERREIRA, C. F. A. **Gerenciamento integrado de resíduos sólidos urbanos**. Disponível em:< <http://www.web-resol.org/textos/livroprosab.pdf>>. Acesso: 24 jun. 2016.