

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
PROCESSOS**

**GERAÇÃO DE METANO EM LAGOA ANAERÓBIA:  
UM ESTUDO DE CASO EM ABATEDOURO DE  
BOVINOS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Gabrieli Irrigaray Bohrz**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2010**

**GERAÇÃO DE METANO EM LAGOA ANAERÓBIA: UM  
ESTUDO DE CASO EM ABATEDOURO DE BOVINOS**

**por**

**Gabrieli Irrigaray Bohrz**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia de Processos**

**Orientador: Prof. Dr. Djalma Dias da Silveira**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2010**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
PROCESSOS**

A comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Dissertação de Mestrado

**GERAÇÃO DE METANO EM LAGOA ANAERÓBIA: UM ESTUDO DE  
CASO EM ABATEDOURO DE BOVINOS**

Elaborada por  
**Gabrieli Irrigaray Bohrz**

Como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Mestre em Engenharia de Processos**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

**Djalma Dias da Silveira, Dr.**  
(Presidente/Orientador)

**Damaris Kirsch Pinheiro, Dra. (UFSM)**

**Celso Aita, Dr. (UFSM)**

Santa Maria, 14 de abril de 2010.

Dedico este trabalho aos meus amores, meus maiores exemplos,  
meus pais, Walter e Lourdes, meu irmão, Rafael, e  
meus avós, Belinha e Arnaldo (*in memoriam*).

## AGRADECIMENTOS

A minha família por todo amor, companheirismo e dedicação, que embora longe é presença constante em minha vida.

Ao Prof. Dr. Djalma Dias da Silveira pela orientação, pelo incentivo, pelas idas e vindas ao abatedouro, pela água gelada, barrinha de cereal e pelo empréstimo da capa de chuva, fundamental para a realização deste trabalho.

Ao meu namorado Tiago Rampelotto, pela compreensão, pelo carinho e momentos de muita alegria e paz.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, em especial à Dra. Damaris Kirsch Pinheiro e ao Dr. Sérgio Jahn, pela troca de idéias.

Aos amigos Diego Silva Paz, Manuela Cardoso Gomes, Matias Marchesan de Oliveira e Sarah Mozzaquatro Pasini pelo “faça sol ou faça chuva estamos com você nos trabalhos de campo”.

Aos funcionários do NUPEDEE Fernando, Zulmar e Gatão pelo apoio na construção do sistema coletor, pela informação de que um choque de 12V não me maltrataria e pelas baterias carregadas e queimadas também.

Aos funcionários do Laboratório de Controle Ambiental Alfeu Ângelo Passini e Helena Goetz, pela amizade e pelo auxílio com as análises dos efluentes.

Ao professor Paulo Leitão Barreto pelo empréstimo de um dos materiais necessários à realização deste trabalho.

Aos professores do CCR Dr. Celso Aita e Dr. Sandro Giacomini e aos alunos de doutorado Diovane Freire Mortele e Stefen Barbosa Pujol por todo apoio dado para a realização das análises dos gases.

Aos motoristas da UFSM José, Luciano, Olavo, Hélio e Getúlio, pelas idas e vindas ao abatedouro, esperas e conversas.

Aos senhores Angelita e José Momolli, que cederam o local para a realização deste trabalho.

À amiga Gabriela Collazzo por todo o companheirismo, risadas, passeios e momentos de descontração.

Aos secretários Ivanise Mariano Xavier e Leonardo Brondani pela atenção, amizade e auxílio.

Aos TOP'S Caroline Bertagnolli, Guilherme Cremonese, João Vinícios W. da Silveira, Manuela Cardoso Gomes e Patrícia Sabino da Silva pela amizade e carinho.

Ao colega Raul Michel pela troca de informações e doação de material para este trabalho.

À funcionária do INPE Marta Helena Seeger pelos auxílio com material bibliográfico.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Aos demais colegas da Pós-Graduação e todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada!

## **RESUMO**

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos  
Universidade Federal de Santa Maria

### **GERAÇÃO DE METANO EM LAGOA ANAERÓBIA: UM ESTUDO DE CASO EM ABATEDOURO DE BOVINOS**

AUTORA: GABRIELI IRRIGARAY BOHRZ

ORIENTADOR: DJALMA DIAS DA SILVEIRA

Data e Local de Defesa: Santa Maria, 14 de abril de 2010.

Este trabalho objetiva avaliar a emissão de metano ( $\text{CH}_4$ ) gerado em uma lagoa de estabilização anaeróbia utilizada no tratamento de águas residuárias de um abatedouro de bovinos, o qual está localizado no município de Santa Maria, Rio Grande do Sul (RS). Adicionalmente à quantificação do  $\text{CH}_4$  por cromatografia gasosa, foi avaliada a emissão de outros gases de efeito estufa (GEE), tais como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Foi verificada a ocorrência de dois tipos de fluxos para a liberação de metano produzido: o difusivo, com média diária igual a  $196,0 \pm 51 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ ; e o ebulitivo, resultante da liberação aleatória e súbita de gases na forma de borbulhas, com variações entre 67,0 e  $1.295,0 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ . Os valores de fluxos calculados a partir de modelos teóricos apresentaram-se sensivelmente maiores do que os experimentais, variando de 387,0 a  $410,0 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , uma vez que não levaram em conta as diferentes variáveis de interferência no tratamento anaeróbio, como as necessidades e interações entre bactérias, diluição do efluente líquido, e fatores físico-químicos. Os dados revelaram uma maior produção de  $\text{CO}_2$  (55 vol%) do que de  $\text{CH}_4$  (45 vol%) indicando redução na produção de  $\text{CH}_4$  ou sua oxidação parcial causada por oscilação na camada de espuma verificada durante o período da pesquisa. A presença de  $\text{N}_2\text{O}$  nas amostras indicou a presença de  $\text{O}_2$  dissolvido no efluente. Os resultados obtidos nesse estudo evidenciam que as lagoas anaeróbias constituem importantes fontes de GEE, ressaltando a importância no controle na utilização dessa tecnologia, como uma forma de mitigar a emissão de compostos gasosos para a atmosfera e contribuir para a redução nos possíveis efeitos negativos sobre o meio ambiente.

Palavras-chave: Lagoas anaeróbias, efluentes de abatedouros, metano, gases de efeito estufa.

## **ABSTRACT**

Master Dissertation  
Graduate Program in Process Engineering  
Federal University of Santa Maria

### **GENERATION OF METHANE IN ANAEROBIC POND: A CASE STUDY IN CATTLE SLAUGHTERHOUSE**

**AUTHOR: GABRIELI IRRIGARAY BOHRZ**

**ADVISER: DJALMA DIAS DA SILVEIRA**

Place and date of defense: Santa Maria, April 14, 2010.

This study aims to evaluate the emission of methane (CH<sub>4</sub>) generated in an anaerobic stabilization pond used to treat wastewater from a cattle slaughterhouse, which is located in Santa Maria, Rio Grande do Sul (RS). In addition to the quantification of CH<sub>4</sub> by gas chromatography, it was evaluated the emissions of other greenhouse effect gases (GHG) such as carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O). It was verified the occurrence of two types of fluxes for a release of produced methane: the diffusive, with a daily average equal to  $196.0 \pm 51 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ ; and the ebullient, resulting of the random and sudden release of gases in the form of bubbles with variations between 67.0 and 1295.0  $\text{mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ . The flow rates values calculated from theoretical models presented significantly higher than the experimental ones, ranging from 387.0 to 410.0  $\text{mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , since it was not taken into account the different variables of interference in anaerobic treatment, such as the needs and interactions between bacteria, dilution of the wastewater, and physical-chemical factors. The data revealed a higher production of CO<sub>2</sub> (55 vol%) than CH<sub>4</sub> (45 vol%) indicating reduction in the production of CH<sub>4</sub> and its partial oxidation caused by oscillation in the layer of foam found during the research period. The presence of N<sub>2</sub>O in the samples indicated the presence of O<sub>2</sub> dissolved in the wastewater. The results of this study evidenced that the anaerobic ponds constitute important sources of GHG, emphasizing the importance to control the use of this technology, as a way of mitigating the emission of gaseous compounds into the atmosphere and contribute to reducing the possible negative effects in the environment.

Keywords: Anaerobic ponds, slaughterhouse wastewater, methane, greenhouse gases (GHG).



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo da digestão anaeróbia.....	28
Figura 2 – Lagoa anaeróbia coberta.....	40
Figura 3 – Lagoa anaeróbia convencional.....	43
Figura 4 – Lagoa anaeróbia de alta taxa.....	43
Figura 5 – Localização do abatedouro .....	76
Figura 6 – Lagoa anaeróbia em estudo .....	77
Figura 7 – Conjunto para amostragem de ar .....	79
Figura 8 – Coleta manual de amostras de GEE.....	79
Figura 9 – Componentes básicos de um cromatógrafo a gás .....	82
Figura 10 – Cromatógrafo Shimadzu modelo GC-2014.....	83
Figura 11 – Limpeza das seringas de polipropileno .....	86
Figura 12 – Determinação da vazão da bomba de ar.....	87
Figura 13 – Armazenagem de CH <sub>4</sub> em seringas de polipropileno novas e usadas.....	98
Figura 14 – Armazenagem de CO <sub>2</sub> em seringas de polipropileno novas e usadas.....	99
Figura 15 – Armazenagem de N <sub>2</sub> O em seringas de polipropileno novas e usadas .....	99
Figura 16 – Comparação de amostras de CH <sub>4</sub> com e sem refrigeração.....	102
Figura 17 – Comparação de amostras de CO <sub>2</sub> com e sem refrigeração.....	103
Figura 18 – Comparação de amostras de N <sub>2</sub> O com e sem refrigeração.....	103
Figura 19 – Cromatogramas representativos de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> nas amostras.....	105
Figura 20 – Cromatogramas representativos de N <sub>2</sub> O nas amostras.....	105
Figura 21 – Geração de metano para diferentes horários do dia .....	107
Figura 22 – Geração de dióxido de carbono para diferentes horários do dia.....	108
Figura 23 – Geração de óxido nitroso para diferentes horários do dia .....	108
Figura 24 – Filtro de sílica gel a) anidra b) hidratada e saturada .....	110

Figura 25 – Influência do vapor de água na emissão de metano .....	111
Figura 26 – Influência do vapor de água na emissão de dióxido de carbono.....	111
Figura 27 - Influência do vapor de água na emissão de óxido nitroso .....	112
Figura 28 – Lagoa anaeróbia a) com camada parcial de espuma b) com espuma diluída .....	114
Figura 29 – Chuvas acumuladas no município de Santa Maria no ano de 2009.....	115
Figura 30 – Precipitações no mês de janeiro de 2010 no município de Santa Maria .....	115
Figura 31 – Fluxos médios difusivos de metano conforme horário de coleta.....	118
Figura 32 – Fluxos médios ebulitivos de metano conforme horário de coleta.....	119
Figura 33 – Fluxo ebulitivo gerado a partir da lagoa anaeróbia.....	120
Figura 34 – Relação entre fluxo médio difusivo e umidade relativa média.....	121
Figura 35 – Relação entre fluxo médio difusivo e temperatura ambiente média .....	121
Figura 36 – Relação do fluxo médio difusivo com a DQO degradada.....	122
Figura 37 – Comparação do fator de emissão de metano teórico e experimental .....	124
Figura 38 – Comparação entre os fluxos de metano teóricos e experimentais .....	126
Figura 39 – Fluxo médio diário de metano e dióxido de carbono .....	129
Figura 40 – Fluxo médio diário de óxido nitroso .....	130

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais gases de efeito estufa e suas fontes .....	53
--	----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – pH ótimo para o crescimento das bactérias metanogênicas .....	31
Tabela 2 – Faixas de temperaturas para a digestão anaeróbia.....	31
Tabela 3 - Efeito de sulfetos solúveis no tratamento anaeróbio.....	35
Tabela 4 – Efeitos de metais alcalinos e alcalino-terrosos na digestão anaeróbia .....	36
Tabela 5 – Critérios típicos de projeto para lagoas anaeróbias .....	45
Tabela 6 – Produção anual de efluentes líquidos oriundos de abatedouros de bovinos .....	48
Tabela 7 – Tempo de vida do metano .....	54
Tabela 8 – Taxa média de crescimento de CH <sub>4</sub> na atmosfera entre 1700 e 1985.....	56
Tabela 9 – Emissões naturais e antropogênicas de metano em Tg/ano .....	59
Tabela 10 – Coeficiente de produção de sólidos e coeficiente endógeno.....	72
Tabela 11 – Fatores de emissão de metano para efluentes de abatedouros.....	73
Tabela 12 – Características do cromatógrafo usado nas análises de GEE.....	84
Tabela 13 – Especificações dos gases padrões.....	84
Tabela 14 – Caracterização do efluente bruto e tratado.....	113
Tabela 15 – Condições ambientais nos meses de pesquisa.....	117
Tabela 16 – Comparação entre fatores de emissão de metano experimentais .....	124
Tabela 17 – Condições para cálculo dos fluxos teóricos de metano .....	125

## LISTA DE ABREVIATURAS

AB	Alcalinidade devida ao Bicarbonato
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
AT	Alcalinidade Total
AV	Alcalinidade devida aos Ácidos Voláteis
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
CCR	Centro de Ciências Rurais
CFCs	Clorofluorcarbonos
CH <sub>4</sub>	Metano
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
C:N	Relação Carbono:Nitrogênio
CO	Monóxido de Carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
CQNUMC	Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DP	Desvio padrão
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ECD	Electron Capture Detector
FID	Flame Ionization Detector
GEE	Gases de Efeito Estufa
Gg	Gigagramas
H <sub>2</sub>	Hidrogênio

H <sub>2</sub> S	Gás Sulfídrico
IPCC	Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (Intergovernmental Panel on Climate Change)
IR	Infravermelho
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
NH <sub>3</sub>	Amônia
N <sub>2</sub> O	Óxido Nitroso
O <sub>3</sub>	Ozônio
OH <sup>•</sup>	Radical Hidroxila
O( <sup>1</sup> D)	Oxigênio Excitado
ppbv	Partes por bilhão em volume
ppmv	Partes por milhão em volume
SS	Sólidos Suspensos
SV	Sólidos Voláteis
Tg	Teragrama
UASB	Reator anaeróbio de manto de lodo (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)
UFSM	Universidade Federal de Santa Maria
UNEP	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (United Nations Environment Programme)
UV	Ultravioleta
WMO	Organização Mundial de Meteorologia (World Meteorological Organization)

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
1.2 OBJETIVOS GERAIS.....	19
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO .....	21
<b>CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>22</b>
2.1 TRATAMENTO ANAERÓBIO DE EFLUENTES .....	22
2.1.1 Fundamentos da degradação anaeróbia.....	23
2.1.1.1 Hidrólise.....	24
2.1.1.2 Acidogênese .....	25
2.1.1.3 Acetogênese.....	26
2.1.1.4 Metanogênese.....	26
2.1.1.5 Sulfetogênese.....	28
2.1.2 Fatores de influência na digestão anaeróbia.....	29
2.1.2.1 Agitação do sistema .....	29
2.1.2.2 Mudanças na carga orgânica .....	30
2.1.2.3 pH .....	30
2.1.2.4 Temperatura.....	31
2.1.2.5 Alcalinidade do meio .....	32
2.1.2.6 Nutrientes .....	33
2.1.2.7 Inibidores.....	34
2.1.2.8 Metais alcalinos e alcalino-terrosos.....	36
2.1.2.9 Metais pesados.....	37
2.1.3 Tecnologias anaeróbias .....	37
2.1.4 Lagoas anaeróbias .....	39
2.1.4.1 Considerações básicas do processo .....	41
2.1.4.2 Configurações das lagoas anaeróbias .....	43
2.1.4.3 Principais critérios de projeto para as lagoas anaeróbias .....	44
2.2 ABATEDOUROS DE BOVINOS.....	45
2.2.1 Processo produtivo de abatedouro de bovinos.....	46
2.2.2 Geração de efluentes líquidos em abatedouros.....	47

2.2.3	Produção de efluentes líquidos de abatedouros no Brasil .....	48
2.2.4	Sistema de Tratamento de efluentes .....	49
2.3	EFEITO ESTUFA .....	50
2.3.1	Mecanismo do efeito estufa .....	51
2.3.2	Gases de efeito estufa .....	52
2.4	METANO .....	54
2.4.1	Concentrações de metano na atmosfera .....	55
2.4.2	Fontes e sumidouros de metano .....	58
2.4.3	Emissão de metano a partir de efluentes industriais .....	61
2.4.4	Efeitos do acúmulo de metano na atmosfera .....	62
2.5	ESTIMATIVAS DA PRODUÇÃO DE METANO .....	64
2.5.1	Avaliações experimentais .....	65
2.5.2	Estimativas teóricas .....	67
2.5.2.1	Estimativa a partir da composição química do efluente .....	67
2.5.2.2	Estimativa a partir da DQO degradada .....	68
<b>CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA.....</b>		<b>75</b>
3.1	LOCAL DE PESQUISA .....	75
3.1.1	Lagoas anaeróbias .....	77
3.2	METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM DOS GASES.....	77
3.2.1	Sistema de amostragem .....	78
3.2.2	Construção do sistema de amostragem .....	78
3.2.3	Funcionamento do sistema de amostragem .....	80
3.3	METODOLOGIA DE ANÁLISE DOS GASES .....	81
3.3.1	Cromatografia gasosa .....	81
3.3.2	Quantificação dos compostos gasosos .....	83
3.3.3	Calibração do cromatógrafo gasoso .....	84
3.4	TESTES PRELIMINARES .....	85
3.4.1	Armazenagem de GEE em seringas novas e usadas .....	85
3.4.2	Condições de temperatura e tempo ideais na armazenagem das amostras.....	86
3.4.3	Determinação da vazão da bomba .....	87
3.4.4	Limite de detecção dos gases no cromatógrafo e intervalo de coleta .....	88
3.5	MEDIDAS DE CAMPO .....	88
3.6	ANÁLISES DE LABORATÓRIO.....	89
3.7	MEDIDAS DE FLUXO DE METANO .....	91



3.8 VALIDAÇÃO DOS FLUXOS .....	94
3.9 RELAÇÃO ENTRE OS FLUXOS E AS VARIÁVEIS AMBIENTAIS.....	94
3.10 VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO .....	95
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>97</b>
4.1 TESTES PRELIMINARES .....	97
4.1.1 Resultado da capacidade de reutilização das seringas de polipropileno .....	97
4.1.2 Resultados da temperatura e tempo ideal para armazenagem das amostras.....	100
4.1.3 Determinação do limite de detecção dos gases e do intervalo de coleta.....	104
4.2 PRESENÇA DE INTERFERENTES NAS AMOSTRAS DE GEE .....	106
4.3 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE LÍQUIDO .....	112
4.4 COLETAS DE AMOSTRAS DE GASES DE EFEITO ESTUFA (GEE) .....	113
4.5 DETERMINAÇÃO DOS FLUXOS DE GASES DE EFEITO ESTUFA (GEE) .....	117
4.5.1 Determinação dos fluxos de metano .....	117
4.5.1.1 Fatores de influência no fluxo de metano .....	120
4.5.1.2 Determinação do fator de emissão de metano a partir do sistema em estudo.	123
4.5.1.3 Determinação do fluxo de metano teórico .....	125
4.5.1.4 Comparação entre o fluxo de metano a partir de diferentes fontes .....	127
4.5.2 Determinação dos fluxos de dióxido de carbono .....	128
4.5.3 Determinação dos fluxos de óxido nitroso .....	129
4.6 AVALIAÇÃO DA EMISSÃO DE GEE PARA O SISTEMA EM ESTUDO .....	130
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES .....</b>	<b>132</b>
<b>CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES.....</b>	<b>134</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>135</b>

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

O acentuado desenvolvimento tecnológico ocorrido na área de tratamento de águas residuárias industriais, domésticas, ou aquelas de origem agrícola ou animal, sustentou o crescimento dos processos biológicos anaeróbios, os quais começaram a ocupar posição de destaque, não somente no Brasil, face às grandes extensões de terras e favoráveis condições de temperatura, como também ao redor do mundo. Os processos anaeróbios passaram a competir com os aeróbios, uma vez que não necessitam de energia para aeração, geram menores quantidades de lodo e apresentam potencial para a geração de energia.

As tecnologias anaeróbias se sobressaíram quando os custos de operação das estações de tratamento de efluentes líquidos elevaram-se substancialmente devido ao aumento nos custos energéticos. Dentre as diferentes opções de tecnologias anaeróbias, destacam-se as lagoas anaeróbias, as quais são amplamente utilizadas como primeira etapa no tratamento de despejos com elevada carga orgânica, como aqueles oriundos de indústrias de bebidas e alimentícias em geral, curtumes, entre outras, em virtude dos seus baixos custos de instalação, operação e manutenção, não necessitando de mão-de-obra especializada ou qualquer fonte de energia para agitação ou aquecimento do sistema. Porém, apesar dos seus atrativos, as lagoas anaeróbias apresentam a desvantagem de necessitarem maior tempo de retenção em relação às modernas tecnologias e requererem também maiores áreas, além de serem fontes emissoras de odores ofensivos e gases de efeito estufa (GEE).

As lagoas anaeróbias, associadas às lagoas facultativas, correspondem a uma das alternativas mais apropriadas ao tratamento das águas residuárias provenientes de abatedouros, caracterizadas por uma composição predominantemente orgânica. No processo de tratamento dos efluentes líquidos sob condições anaeróbias, o carbono presente na forma de compostos orgânicos (carboidratos, proteínas e lipídios) é convertido a, principalmente, metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), nas proporções de 55-75 vol% e 25-45 vol%, respectivamente (REITH *et.*, 2003). Pelo fato de serem, em sua maioria, reatores anaeróbios abertos, as lagoas anaeróbias lançam diretamente na atmosfera os subprodutos de sua digestão, o que contribui para o aumento dos níveis de gases de efeito estufa, sendo assim, uma importante fonte de poluição atmosférica, quando os gases não são devidamente recuperados.

O metano, principal subproduto da digestão anaeróbia, é o hidrocarboneto mais abundante na atmosfera terrestre. Foi durante muitos anos ignorado como um gás de efeito estufa, contudo, constitui-se no segundo maior contribuinte para o aquecimento global, depois do dióxido de carbono, com uma participação relativa em torno de 20% do efeito total observado (MARANI, 2007). Por ser um potente GEE, a redução ou controle em suas fontes de emissão podem ser mais efetivas na mitigação do potencial de aquecimento global da atmosfera terrestre, na ordem de 25 vezes maior, comparado a uma redução nas emissões de dióxido de carbono (LELIEVELD *et al.*, 2004).

Diversos trabalhos científicos, com o intuito de colaborar com a elaboração de inventários atmosféricos e permitir um melhor entendimento das questões relativas às mudanças climáticas globais e à poluição do ar, têm investigado a força de diferentes fontes emissoras de metano, naturais ou antropogênicas, entre as quais se podem citar: áreas alagadas naturais ou construídas, áreas de cultivo de arroz, aterros sanitários, resíduos domésticos, solos, trato digestivo de animais, vegetações, queima de biomassa, falhas geológicas, entre outras. Porém, estudos relativos à geração de metano em reatores anaeróbios, utilizados no tratamento de efluentes líquidos industriais, são ainda muito escassos na literatura, não tendo ganho atenção suficiente, possivelmente devido a grande diversidade de indústrias cujas águas residuárias podem ser tratadas anaerobiamente, somada às particularidades e complexidades da composição dos despejos. Baseado nisso, o presente trabalho visa verificar e demonstrar os sistemas anaeróbios abertos como uma fonte emissora de GEE, a partir da avaliação da geração de metano em uma lagoa anaeróbia usada no tratamento de águas residuárias de um abatedouro de bovinos, destacando uma oportuna alternativa para mitigar a emissão de gases responsáveis pelo aquecimento global.

## **1.2 Objetivos gerais**

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a emissão de metano em uma lagoa anaeróbia, utilizada no tratamento de águas residuárias provindas de um abatedouro de bovinos, o qual está localizado no município de Santa Maria - Rio Grande do Sul. Os frigoríficos e abatedouros em geral têm suas principais preocupações ambientais ligadas ao alto consumo de água, à geração de efluentes líquidos com alta carga poluidora, ao odor, aos resíduos

sólidos, muitas vezes esquecendo o problema da poluição atmosférica, uma vez que é uma fonte contribuinte ao aquecimento global.

### **1.3 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos a serem alcançados são:

- a) Estimar, secundariamente, os fluxos de outros GEE emitidos pela lagoa anaeróbia, tais como o dióxido de carbono e o óxido nitroso.
- b) Implementar e testar uma metodologia de coleta de gases a partir de uma lagoa anaeróbia utilizada no tratamento de efluentes líquidos.
- c) Avaliar o limite de uso das seringas de polipropileno, bem como as condições e tempo ideais de preservação das amostras nas mesmas.
- d) Observar a influência de fatores operacionais e ambientais, tais como, a presença de espuma na lagoa anaeróbia, o pH, a temperatura, a umidade relativa do ar e as precipitações, no fluxo de gás metano.
- e) Definir um fator experimental de emissão de metano.
- f) Avaliar os reatores anaeróbios abertos como fonte de gases de efeito estufa, através da exposição de dados experimentais.
- g) Comparar o fluxo experimental de metano com aqueles obtidos através do emprego de modelos teóricos.

#### **1.4 Organização da dissertação**

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica relacionada ao processo de tratamento anaeróbio de efluentes líquidos, bem como seu fundamento, fatores de interferências e tecnologias anaeróbias. Além disto, trata de um dos mais importantes gases de efeito estufa, o metano, com descrição do aumento de sua concentração na atmosfera, das suas fontes e sumidouros. O Capítulo aborda ainda os modelos teóricos para as estimativas de metano, que serão posteriormente comparados aos valores reais obtidos a partir de experimentos realizados em campo.

O Capítulo 3 descreve toda a metodologia e os equipamentos utilizados no estudo.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões relativos à emissão de metano oriundo de uma lagoa anaeróbia usada no tratamento de efluentes líquidos de um abatedouro de bovinos, localizado no município de Santa Maria, Rio Grande do Sul. Ainda é realizada uma breve abordagem de outros GEE, tais como o dióxido de carbono e o óxido nítrico, observados a partir do estudo de caso.

O Capítulo 5 aborda as conclusões gerais da dissertação e o Capítulo 6 apresenta as sugestões para novas pesquisas e continuidade do projeto.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1 Tratamento anaeróbio de efluentes

Embora aplicada no tratamento de águas residuárias desde a metade do século XIX, com a primeira planta industrial construída em 1859 na cidade de Bombaim (MONNET, 2003), a digestão anaeróbia foi, por longo tempo, considerada instável, ineficiente e lenta (GIJZEN, 2002; ALVES *et al.*, 1995). Começou a ser pesquisada com caráter científico a partir de 1960, com significativos progressos quanto à compreensão de seus fundamentos e controle do processo quando, na década de 70, atingiu o auge através da produção de biogás como fonte de combustível, interesse esse despertado pela crise energética da época. Nos anos 90, a digestão anaeróbia favoreceu grandes avanços tecnológicos pelo fato de proporcionar a depuração de despejos líquidos contaminantes e gerar produtos com características de biofertilização. Assim, a produção de biogás, inicialmente vista como objetivo principal da utilização da digestão anaeróbia, passou a ser apresentada, em conjunto com a degradação de efluentes orgânicos, como uma justificativa para a implantação e desenvolvimento dessa tecnologia (BERNI & BAJAY, 2000), capaz de produzir energia ambientalmente amigável, contribuindo desse modo para a redução das mudanças climáticas (YACOB *et al.*, 2006).

Os processos anaeróbios, por permitirem uma alta eficiência na remoção da carga orgânica e redução nos custos de operação de uma planta de tratamento de efluentes, quando utilizados em conjunto com sistemas aeróbios (CHAN *et al.*, 2009), passaram a ser explorados como uma alternativa ao tratamento biológico de despejos líquidos, em virtude de duas importantes razões, que foram as pressões exercidas por leis ambientais mais rígidas e o aumento dos custos energéticos nas estações de tratamento (MONNET, 2003).

Comparados aos sistemas aeróbios, os anaeróbios não requerem energia para aeração, estando o baixo consumo usualmente associado a uma elevatória da carga (VON SPERLING, 2002); necessitam de baixa concentração de nutrientes, apresentam potencial para geração de energia a partir da formação do metano e geram menores quantidades de lodo (MCCARTY, 1964a; SOUZA, 1984a; DALTRO, 1992, BEUX, 2005; CHAN *et al.*, 2009), pois a taxa de crescimento dos microrganismos anaeróbios é baixa (ALVES & VIEIRA, 1998), o que proporciona uma economia considerável no manejo e destino final dos resíduos (FORESTI *et*

*al.*, 1999). No entanto, os sistemas anaeróbios são mais sensíveis às mudanças de temperatura e taxa de carga (MITTAL, 2006; FORESTI *et al.*, 1999), susceptíveis à inibição por um grande número de compostos (CHERNICHARO, 2007) e possíveis geradores de odores ofensivos (TRUPPEL, 2002; CHAN *et al.*, 2009) e emissores de gases de efeito estufa (GEE) (BRASIL, 2004).

No momento, as tecnologias anaeróbias são reconhecidas como um método de pré-tratamento atrativo e bem estabelecido para despejos líquidos de média a alta carga orgânica, com temperaturas variando desde as faixas psicrófila (baixas temperaturas) até a termófila (altas temperaturas) (SEKIGUCHI *et al.*, 2001), existindo mais de 30 tipos de águas residuárias industriais propícias ao tratamento por via anaeróbia (MONNET, 2003), como aquelas geradas em matadouros, laticínios (VON SPERLING, 2002), cervejarias, indústrias de papel e celulose, química e alimentícia em geral (HULSHOFF *et al.*, 1998), curtumes (CHERNICHARO, 2007), entre outras. Conforme destacam Alves & Vieira (1998) mais de 350 sistemas de tratamentos anaeróbios são utilizados no Brasil desde 1980 e em média 197 mil metros cúbicos de efluentes líquidos foram tratados em reatores anaeróbios só no ano de 1994.

### 2.1.1 Fundamentos da degradação anaeróbia

A degradação anaeróbia é um processo que ocorre de forma natural, denominado de autodepuração, dos quais os sistemas de tratamentos biológicos de efluentes passaram a ser uma imitação, porém com o incremento de tecnologia. Baseia-se na atividade de microrganismos, sob condições anaeróbias e controladas de operação, para a conversão biológica da matéria orgânica complexa em compostos químicos simples. Dentre esses, tem-se como principal produto o metano ( $\text{CH}_4$ ), o qual foi descoberto em 1776 pelo italiano Alessandro Volta, a partir das observações das bolhas resultantes da decomposição de restos vegetais presentes em áreas alagadas, passando a ser denominado inicialmente de gás dos pântanos (CHONG & CHONG, 2008).

O entendimento dos fundamentos da digestão anaeróbia foi exposto em 1913 por McBeth & Sales, os quais diziam que, a matéria orgânica, sob condições restritas de oxigênio, era decomposta em metano ( $\text{CH}_4$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), e uma variedade de ácidos orgânicos em pequenas ou grandes quantidades (BUSWELL &

MUELLER, 1952). Logo, no ano de 1914, a digestão anaeróbia foi discutida por Thum & Reichle, como um simples processo realizado em duas fases, denominadas posteriormente por Imhoff, em 1916, de digestão ácida e metânica (JUCHEN, 2001). Nesse processo, segundo MCCarty (1964a), as bactérias acidogênicas eram as responsáveis pela transformação de lipídios, proteínas e carboidratos em compostos orgânicos mais simples, principalmente ácidos graxos voláteis (AGV); e as metanogênicas, transformadoras de produtos intermediários em gás metano e dióxido de carbono.

Estequiometricamente, o processo anaeróbio pode ser representado por um composto orgânico genérico, formado por moléculas de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio ( $C_nH_aO_bN_d$ ), onde um consórcio de várias espécies bacterianas atuam interativamente para a completa redução a materiais mais simples. Caracteriza-se como um processo bioquímico complexo, que requer condições ambientais específicas (LASTELLA *et al.*, 2002), composto pelas etapas sucessivas de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (REITH *et al.*, 2003; CHERNICHARO, 2007).

#### 2.1.1.1 Hidrólise

A primeira fase da degradação anaeróbia é a hidrólise, realizada através da ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas, dentre as quais se destacam os gêneros *Clostridium*, *Staphylococcus*, *Bacteroides*, *Butyvirio*, *Streptococcus*, *Bacillus*, *Eubacteriu* e *Acetivirio* (CHERNICHARO, 2007). Consiste na quebra da matéria orgânica complexa - definida como o substrato que contém grande fração de sólidos suspensos ou insolúveis (ZEEMAN & SANDERS, 2001) - como os carboidratos, as proteínas e os lipídios, em materiais solúveis, ou seja, açúcares, aminoácidos e ácidos graxos de cadeia longa, respectivamente, uma vez que os microrganismos não são capazes de assimilar os compostos no seu estado particulado.

Sob condições anaeróbias, a hidrólise dos substratos orgânicos usualmente ocorre de forma lenta, podendo representar a fase limitante da velocidade do processo global quando o resíduo é constituído predominantemente de matéria orgânica não dissolvida (VITORATTO, 2004; JUCHEN, 2001), sendo afetada por diversos fatores, que são: a estrutura molecular do composto orgânico, a relação entre a superfície e o volume das partículas (DALTRO, 1992), a temperatura e pH operacional do reator, o tempo de residência e a concentração de nitrogênio



amoniacoal e de produtos da hidrólise (LETTINGA *et al.*, 1996 *apud* CHERNICHARO, 2007). Contudo, essa etapa de degradação anaeróbia pode ser acelerada por meio da adição de compostos químicos, proporcionando um maior rendimento na produção de CH<sub>4</sub> (MONNET, 2003).

#### 2.1.1.2 Acidogênese

As substâncias solúveis, provenientes da etapa de hidrólise, são metabolizadas por bactérias fermentativas, dentre as quais pode-se destacar os gêneros *Escherichia*, *Clostridium*, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Desulphovibrio*, *Lactobacillus* e *Actinomyces* (METCALF & EDDY, 1991), e convertidas em diversos compostos simples, como por exemplo, os ácidos graxos voláteis (AGV)<sup>a</sup>, os álcoois, o ácido láctico e os compostos minerais, que são o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), hidrogênio (H<sub>2</sub>), amônia (NH<sub>3</sub>) e gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S); além de novas células bacterianas. Considerando-se que os AGV são os principais produtos dos organismos fermentativos, esses são usualmente designados de bactérias fermentativas acidogênicas.

A maioria das bactérias acidogênicas são anaeróbias estritas, mas cerca de 1% delas consiste em bactérias facultativas, as quais podem oxidar o substrato orgânico por via aeróbia. Fato esse importante, salvo que o oxigênio dissolvido, eventualmente presente no meio, poderia se tornar em uma substância tóxica para a posterior etapa de degradação, a denominada metanogênese.

Durante as etapas fermentativas de hidrólise e acidogênese, não ocorre redução da demanda química de oxigênio (DQO), uma vez que há somente a conversão de compostos orgânicos complexos em substâncias mais simples, as quais também exercem uma demanda de oxigênio.

---

<sup>a</sup> A denominação de AGV é conceitualmente incorreta, porém já se encontra consagrada no Brasil e será mantida no texto como uma referência aos ácidos orgânicos de cadeia curta. Não se tratando estritamente de compostos de origem graxa, nem sendo tão pouco relativa a substâncias voláteis (CHERNICHARO, 2007).

### 2.1.1.3 Acetogênese

As bactérias acetogênicas são as responsáveis pela transformação dos produtos gerados na fase acidogênica em substratos intermediários apropriados para as metanobactérias, que são: hidrogênio, acetato e dióxido de carbono. Os gêneros conhecidos de bactérias acetogênicas encontradas em processos anaeróbios são *Syntrophobacter* e *Syntrophomonas* (CHERNICHARO, 2007).

De acordo com Foresti *et al.* (1999) aproximadamente 70% da DQO digerida nos processos anaeróbios é convertida em ácido acético. Podendo, segundo Vitoratto (2004) esses valores chegarem a 73% devido à atividade das bactérias homoacetogênicas. A fração de DQO resultante fica concentrada no hidrogênio, o qual é produzido durante a formação dos ácidos acético, propiônico e butírico, fazendo com que o pH do meio decresça, e consumido principalmente através das bactérias metanogênicas, que utilizam hidrogênio e dióxido de carbono na produção de metano.

### 2.1.1.4 Metanogênese

A metanogênese, etapa final do processo de degradação anaeróbia, é a responsável direta pela produção de metano e dióxido de carbono. As bactérias metanogênicas apresentam a maior diversidade morfológica entre todos os grupos responsáveis pelo processo anaeróbio, e degradam apenas um número limitado de substratos com baixo número de carbonos, dentre eles, o ácido acético, o hidrogênio/dióxido de carbono, o ácido fórmico, o metanol, as metilaminas e o monóxido de carbono (CHERNICHARO, 2007). São organismos anaeróbios obrigatórios e necessitam de um ambiente redutor com potencial redox entre -300 e -400 mV para o seu crescimento (VON SPERLING, 1996).

As metanobactérias são divididas em dois grandes subgrupos, de acordo com substrato utilizado como fonte de energia:

- a) **Bactérias que utilizam o acetato (acetoclásticas ou acetotróficas):** na ausência de hidrogênio no meio, essas bactérias promovem a clivagem do ácido acético, no qual o

grupo metil é reduzido a metano, enquanto o grupo carboxílico é oxidado a gás carbônico, conforme mostra a reação dada pela Equação 1:



A hipótese do mecanismo de redução, aplicado ao acetato, para a produção de metano foi proposta em 1934 por van Niel (BARKER, 1956), no qual a matéria orgânica era oxidada completamente a  $\text{CO}_2$ , associada com a redução do  $\text{CO}_2$ , total ou parcialmente, para a produção de metano. Os principais gêneros das bactérias acetotróficas são: *Methanosarcina* e *Methanotherix* (JUCHEN, 2001; ALVES *et al.*, 1995).

b) **Bactérias que utilizam hidrogênio (hidrogenotróficas):** quando há disponibilidade de hidrogênio no meio, as bactérias hidrogenotróficas são responsáveis pela produção de metano a partir da redução do dióxido de carbono, onde este atua como um acceptor dos átomos de hidrogênio. A reação de produção de metano (Equação 2), foi observada primeiramente em 1910 em experimentos realizados por Söhngen (BARKER, 1956):



Os principais gêneros pertencentes a esse grupo de bactérias são: *Methanobacterium*, *Methanococcus*, *Methanogenium*, *Methanobrevibacter* (JUCHEN, 2001), *Methanospirillum*, *Methanoculleus* e *Methanocorpusculum* (CHERNICHARO, 2007).

Uma vez que as bactérias metanogênicas são responsáveis pela maior parte da degradação do resíduo, através da redução da DQO, a baixa taxa de crescimento e de utilização dos ácidos orgânicos normalmente representa o fator limitante no processo de digestão como um todo.

Além das quatro fases descritas anteriormente (Figura 1), a digestão anaeróbia pode incluir ainda uma quinta etapa, dependendo da composição química do efluente a ser tratado.

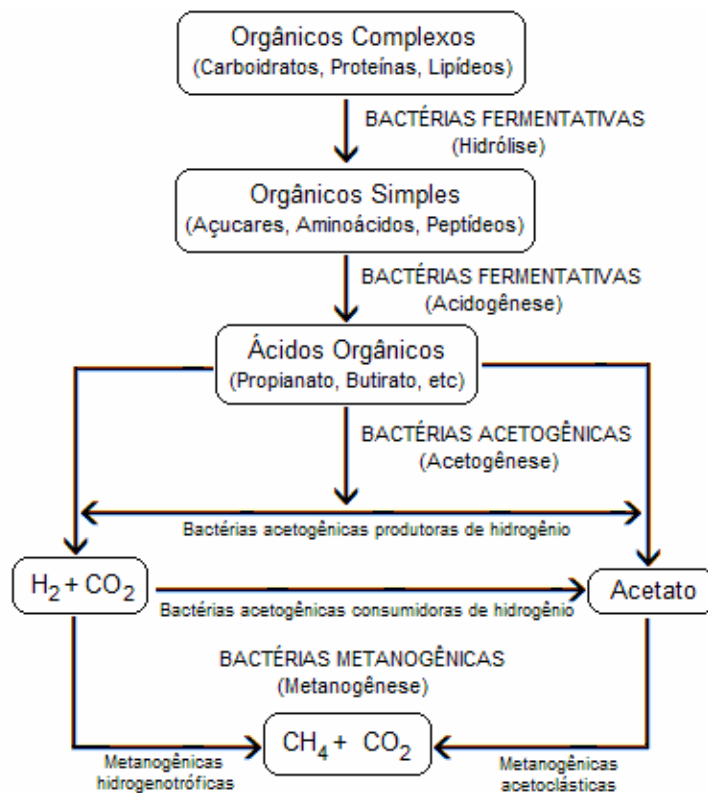


Figura 1 - Mecanismo da digestão anaeróbia

Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007).

#### 2.1.1.5 Sulfetogênese

A sulfetogênese é a etapa na qual o sulfato, o sulfito e outros compostos sulfurados são usados como aceptores de elétrons, e reduzidos a sulfeto, através da ação de um grupo de bactérias anaeróbias estritas, denominadas bactérias redutoras de sulfato (BRS) ou bactérias sulforedutoras. Tais bactérias são capazes de utilizar uma ampla gama de substratos, incluindo toda a cadeia de ácidos graxos, diversos ácidos aromáticos, hidrogênio, metanol, etanol, glicerol, açúcares, aminoácidos e vários compostos fenólicos.

Com a presença desses compostos no efluente, muitos intermediários formados passam a ser consumidos pelas bactérias sulforedutoras, provocando alteração das rotas metabólicas no digestor anaeróbio. Dessa forma, as BRS passam a competir pelos substratos disponíveis com as bactérias fermentativas acetogênicas e metanogênicas, diminuindo a

produção de metano e provocando a emissão de gás sulfídrico ( $H_2S$ ), o qual é corrosivo e confere odor desagradável tanto à fase líquida quanto ao biogás (CHERNICHARO, 2007).

### 2.1.2 Fatores de influência na digestão anaeróbia

A degradação de compostos orgânicos realizada por bactérias anaeróbias pode ser seriamente afetada por um grupo de fatores, na sua maioria passíveis de controle, que podem ser divididos em dois grupos: os relativos às condições de operação do sistema de tratamento e os relacionados às variações ambientais (LEITÃO *et al.*, 2006). Tais fatores, quando devidamente monitorados, podem contribuir para a otimização da atividade bacteriana, aumentando assim a produção de metano.

Segundo Eastman & Ferguson (1981), as bactérias metanogênicas reproduzem-se mais lentamente e são muito mais sensíveis às condições adversas ou alterações bruscas no meio em que vivem. Desse modo, uma determinada alteração de equilíbrio no meio geralmente irá refletir na diminuição da produção de biogás, em virtude da alta correlação existente entre a geração de metano e a população de bactérias metanogênicas (SOLERA *et al.*, 2001).

#### 2.1.2.1 Agitação do sistema

Os sistemas de agitação, sejam eles por meio de retorno de gás produzido, recirculação de lodo, agitação mecânica ou liberação de gás na forma de pequenas bolhas, permitem um maior contato entre os microrganismos e a matéria orgânica, o que evita a formação de zonas mortas, as quais são causadas pela sedimentação do lodo e podem ocasionar perda de parte da capacidade útil do reator.

O uso de agitação no sistema de tratamento de efluentes garante um melhor contato entre a biomassa ativa e a alimentação; uniformidade física, química e biológica; dispersão rápida dos produtos metabólicos da digestão e de qualquer substância tóxica que entre no sistema, minimizando assim os efeitos inibidores da atividade microbiana (POHLAND, 1982 *apud* VITORATTO, 2004); além, de prevenir a formação de espuma e o desenvolvimento de gradientes de temperatura no interior do reator (MONNET, 2003).

### 2.1.2.2 Mudanças na carga orgânica

As variações na carga orgânica do sistema podem ser divididas em duas diferentes classes, que são aquelas devido aos sólidos suspensos (SS) e as relacionadas aos sólidos dissolvidos. Uma contribuição adicional de SS no meio pode levar ao decréscimo no tempo de retenção do lodo e deterioração no desempenho do reator, enquanto que, uma sobrecarga devido aos compostos dissolvidos pode acarretar no acúmulo de AGV e na queda do pH possibilitando, possivelmente, uma inibição da atividade das bactérias metanogênicas (LEITÃO *et al.*, 2006).

### 2.1.2.3 pH

Quando uma população de bactérias metanogênicas se encontra presente em quantidade suficiente em um reator anaeróbio, e as condições ambientais no interior do sistema são favoráveis ao seu desenvolvimento, essas utilizam os AGV tão rapidamente quanto são formados. Como resultado, os ácidos não se acumulam além da capacidade neutralizadora da alcalinidade presente no meio, e o pH permanece em uma faixa favorável à atividade das bactérias metanogênicas. Contudo, se um determinado fator ocasiona um desequilíbrio no meio, os ácidos voláteis continuam a ser produzidos provocando uma queda no pH e com isso a diminuição na produção de metano. Desse modo, uma vez que ocorre a produção de AGV no primeiro estágio do tratamento anaeróbio, o controle do pH torna-se uma variável de controle significativa.

As diferentes populações de bactérias presentes na digestão anaeróbia sobrevivem e desenvolvem-se a valores de pH distintos, sendo para as bactérias hidrolíticas um pH ótimo em torno de 6,0 (JUCHEN, 2001), enquanto que para as acidogênicas a faixa ótima está entre 5,5 e 6,0 (BEUX, 2005). Já as bactérias produtoras de metano têm um crescimento ótimo na faixa de pH próximo à neutralidade, com os valores expostos na Tabela 1 segundo diferentes autores, embora seja possível conseguir estabilidade na formação de CH<sub>4</sub> em uma faixa mais ampla, entre 6,0 e 8,3 (ANGELIDAKI & SANDERS, 2004), devendo os valores fora desse intervalo ser evitados, pois podem inibir por completo as bactérias formadoras de metano.

Tabela 1 – pH ótimo para o crescimento das bactérias metanogênicas

Referência Bibliográfica	Faixa de pH
Souza (1984 <sup>a</sup> ); Rajeshwari <i>et al.</i> (2000) e Beux (2005)	6,8 – 7,2
Van Haandel (1994)	6,3 – 7,8
Ramalho (1983); Snelling (1979) e Grady <i>et al.</i> (1999)	6,8 – 7,4
Leitão <i>et al.</i> (2006)	6,5 – 7,5
Omer & Fadalla (2003)	6,8 – 7,5

#### 2.1.2.4 Temperatura

Dentre os fatores físicos que afetam o crescimento microbiano, a temperatura é um dos mais importantes visto que os microrganismos não possuem meios de controlar sua temperatura interna, a qual é determinada pela temperatura ambiente externa. Rajeshwari *et al.* (2000) observaram que o efeito da temperatura nas etapas de hidrólise e acidogênese não é significativo, em virtude da grande diversidade de bactérias atuantes, enquanto que as seguintes etapas de acetogênese e metanogênese, devido ao grupo de bactérias especializadas, são mais sensíveis.

Apesar de a formação de metano poder ocorrer em condições extremas, de 0 a 97°C (CHERNICHARO, 2007), três níveis de temperatura têm sido associados à digestão anaeróbia, sendo relatadas distintas faixas de valores para os diferentes autores (Tabela 2).

Tabela 2 – Faixas de temperaturas para a digestão anaeróbia

Referência	Psicrófila (°C)	Mesófila (°C)	Termófila (°C)
Angelidaki & Sanders (2004)	< 20	25 – 40	45 – 60
Rajeshwari <i>et al.</i> (2000)	0 – 20	20 – 42	42 – 75
Metcalf & Eddy (1991)	-10 – 30	20 – 50	35 – 75

Grady *et al.* (1999) destacam que na faixa mesófila a digestão anaeróbia se desenvolve a temperatura ótima de 30 até 40°C, e na faixa termófila de 50 a 60°C. Já para Metcalf &

Eddy (1991), as temperaturas ótimas para as faixas mesófilas e termófilas variam de 30-38°C e 49-57°C, respectivamente. Portanto, mais importante que operar na faixa ótima de temperatura é impedir a ocorrência de variações bruscas, uma vez que estas afetam a população microbiológica presente no reator. De acordo com estudos realizados por Borja & Banks (1995), uma mudança súbita na temperatura é caracterizada pela imediata queda no pH, devido ao aumento na concentração de AGV, o qual é posteriormente estabilizado em novos valores, entre 0,35 e 0,45 unidades de pH abaixo do valor de operação normal.

Comparando a digestão mesófila com a termófila, esta apresenta benefícios adicionais, tais como: o elevado grau de estabilização do resíduo, mais completa destruição de vírus e bactérias, e melhora no pós-tratamento de lodo (CHEN *et al.*, 2008), além de uma maior eficiência na produção de gás (MONNET, 2003).

#### 2.1.2.5 Alcalinidade do meio

A alcalinidade do sistema, sendo suficientemente elevada, provoca o tamponamento do pH evitando o desequilíbrio no meio causado pelo acúmulo dos AGV, principal fator que afeta o pH nos processos anaeróbios.

McCarty (1984b) mostrou que, em meios anaeróbios, a alcalinidade total do sistema (AT) é compensada pela alcalinidade devida ao bicarbonato (AB) e aos ácidos voláteis (AV), representada pela Equação 3:

$$AT = AB + 0,85 \times 0,833 AV \quad (3)$$

Para a maioria dos efluentes líquidos, uma baixa concentração de AGV está presente quando os valores de AB e AV são aproximadamente equivalentes. Porém, quando a alcalinidade devida aos ácidos voláteis ultrapassa a de bicarbonato, o sistema passa a ser instável, podendo sofrer quedas de pH a qualquer novo aumento na concentração de ácidos voláteis.

Assim, é desejável um valor da alcalinidade bicarbonato na faixa de 2.500 a 5.000 mgCaCO<sub>3</sub>/L, em ordem de promover uma boa capacidade de tamponamento ao meio em



digestão (MCCARTY, 1964b; ECKENFELDER, 1989; SOUZA, 1984a). Além disso, o nitrogênio amoniacal, presente nos digestores em concentrações relativamente elevadas, entre 600 a 900 mg/L, também contribui para manutenção da alcalinidade do meio em níveis desejáveis (SNELLING, 1979).

#### 2.1.2.6 Nutrientes

Para que os processos biológicos de tratamento de efluentes sejam operados com sucesso, é indispensável a presença de macro e micronutrientes em concentrações adequadas. Speece (1966 *apud* AMARAL *et al.*, 2008) enfatiza a importância da presença balanceada dos nutrientes necessários, sendo que a restrição ou falta de algum deles pode levar à redução da taxa de metanogênese, acúmulo de AGV e consumo da alcalinidade.

Rajeshwari *et al.* (2000) mencionam que o nitrogênio, o enxofre, o fósforo, o potássio, o ferro, o cobalto, o níquel, o cálcio, o magnésio, o zinco, o manganês e o cobre são elementos essenciais para o crescimento bacteriano no processo de digestão anaeróbia.

**Nitrogênio:** geralmente, é o nutriente inorgânico requerido em maiores concentrações para o crescimento microbiano. A relação carbono/nitrogênio (C:N) entre 20-30 pode ser considerada suficiente para o crescimento dos microrganismos (OMER & FADALLA, 2003). Uma alta relação C:N é um indicativo de rápido consumo de nitrogênio pelas bactérias produtoras de metano, resultando em baixa produção de gás; pelo outro lado, uma baixa relação C:N causa o acúmulo de amônia no meio e a elevação do pH para valores excedentes a 8,5, o qual é tóxico às metanobactérias (MONNET, 2003).

**Fósforo:** a incorporação microbiana de fósforo na digestão anaeróbia, na relação de carbono/fósforo (C/P)  $\leq 100$  tem sido reportada como suficiente para o crescimento de microrganismos (SOUZA, 1984a; NUVOLARI *et al.*, 2003).

**Micronutrientes:** a exigência exata dos micronutrientes requeridos pelas bactérias é difícil de ser determinada na prática, uma vez que esses elementos precipitam em solução devido à presença de sulfetos no meio, o que faz com que a concentração dos metais em equilíbrio seja

muito baixa. Os principais micronutrientes requeridos pelas bactérias que formam o metano a partir do acetato são: ferro, cobalto, níquel e molibdênio (CHERNICHARO, 2007).

#### 2.1.2.7 Inibidores

Alguns compostos químicos, quando presentes em concentrações que excedem um valor crítico, podem ser biologicamente tóxicos ou inibidores do processo anaeróbio. Assim, a inibição da digestão anaeróbia é geralmente indicada pelo decréscimo na taxa de produção de gás metano e acúmulo de ácidos orgânicos; enquanto a toxicidade é apontada pelo término da atividade metanogênica (KROEKER *et al.*, 1979). De acordo com Souza (1984a), a toxicidade de um composto químico à digestão anaeróbia é um termo relativo onde, dependendo da concentração, uma mesma substância pode ser estimulante ou tóxica, associada aos fenômenos de antagonismo (redução de efeitos tóxicos de uma substância, quando na presença de outras substâncias) ou de sinergismo (aumento do efeito tóxico na presença de outras substâncias).

**Ácidos orgânicos voláteis e etanol:** os ácidos acético, propiônico e butírico são os mais comuns de serem encontrados em reatores anaeróbios, podendo causar efeito tóxico quando em situações de baixos valores de pH, onde parte destes ácidos estão na forma molecular.

Recentes pesquisas, realizadas por Wang *et al.* (2009), revelam que o etanol e os ácidos acético e butírico, quando presentes em concentrações de 2400, 2400 e 1800 mg/L, respectivamente, não provocam inibição significativa na atividade das bactérias metanogênicas; entretanto, concentrações de ácido propiônico iguais a 900 mg/L, causam a inibição do processo. Já para Hejnfelt & Angelidaki (2009) concentrações de AGV de cadeia longa acima de 5000 mg/L causam inibição na produção de biogás.

Ainda segundo Wang *et al.* (2009), as concentrações ótimas de etanol, ácido acético, propiônico e butírico, para a máxima produção de metano, são de 1600, 1600, 300 e 1800 mg/L, respectivamente.

**Amônia:** Amaral *et al.* (2008) citam que embora a faixa de inibição de microrganismos anaeróbios, pela presença de amônia no meio, mais aceita seja de 100 a 200 mg/L, diferentes limites são estabelecidos. Para Liu & Sung (2002), concentrações de amônia abaixo de 200

mg/L são benéficas para o processo anaeróbio, uma vez que o nitrogênio é um nutriente essencial para os microrganismos. Já Grady *et al.* (1998) observaram inibição do processo anaeróbio para concentrações de amônia livre maiores do que 100 mg/L, enquanto que Hansen *et al.* (1999) verificaram o mesmo fenômeno para concentrações superiores a 1100 mg/L. Hejnfelt & Angelidaki (2009) ressaltam ainda que a inibição dos microrganismos metanogênicos ocorre na presença de amônia em níveis superiores a 7000 mg/L.

A diferença significativa nos valores de inibição por concentrações de amônia pode ser atribuída às distintas condições ambientais, tais como temperatura e pH, presença de outros íons, períodos de aclimação e diferenças no substrato e inóculo (CHEN *et al.*, 2008).

**Nitratos:** a adição de nitratos nos digestores pode resultar em conversões elevadas de nitrogênio molecular ( $N_2$ ), através do fenômeno de desnitrificação. A inibição da metanogênese geralmente é mínima sob concentrações de nitratos iguais a 10 mg/L e completa quando a concentração é de 50 mg/L (SOUZA 1984a; NUVOLARI *et al.*, 2003).

**Sulfeto:** quando presente em baixas concentrações é um nutriente fundamental para a atividade metanogênica, e sua presença em sistemas anaeróbios resulta na precipitação de metais traço (TCHOBANOGLOUS & SCHROEDER, 1985). Entretanto, dependendo da sua concentração no meio, pode exercer diferentes efeitos na digestão anaeróbia, podendo até levar a paralisação do processo, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Efeito de sulfetos solúveis no tratamento anaeróbio

Concentração de sulfetos solúveis (mg/L)	Efeitos na digestão anaeróbia
Até 50	Nenhum efeito observado
50 a 100	É tolerável com pouca ou nenhuma aclimação
Até 200	É tolerável com aclimação
Acima de 200	Produz efeitos bastante tóxicos

Fonte: Adaptado de Souza (1984a).

**Cianetos:** para Gijzen *et al.* (2000) uma concentração de 5 mg/L de cianetos resulta em uma acentuada inibição na degradação da matéria orgânica, com maior efeito inibitório sobre as bactérias metanogênicas acetoclásticas do que sobre as hidrogenotróficas. Conforme mencionam Yang *et al.* (1980), as bactérias metanogênicas podem se aclimatar em concentrações de cianeto de 20 a 40 mg/L, sem inibição da produção de metano.

#### 2.1.2.8 Metais alcalinos e alcalino-terrosos

Metais como o sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg), presentes nos efluentes ou adicionados para a correção do pH, são exemplos de elementos que podem tanto estimular quanto inibir a digestão anaeróbia. A Tabela 4 apresenta diferentes concentrações desses metais e seus efeitos sobre a digestão anaeróbia.

Tabela 4 – Efeitos de metais alcalinos e alcalino-terrosos na digestão anaeróbia

<b>Elemento</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Efeitos na digestão anaeróbia</b>
Sódio (Na)	100 a 200	Estimulante
	3500 a 5500	Moderadamente inibitório
	8000	Fortemente inibitório
Potássio (K)	200 a 400	Estimulante
	2500 a 4500	Moderadamente inibitório
	12000	Fortemente inibitório
Cálcio (Ca)	100 a 200	Estimulante
	2500 a 4500	Moderadamente inibitório
	8000	Fortemente inibitório
Magnésio (Mg)	75 a 150	Estimulante
	1000 a 1500	Moderadamente inibitório
	3000	Fortemente inibitório

Fonte: adaptado de Souza (1984a) e Nuvolari *et al.* (2003).

### 2.1.2.9 Metais pesados

Somente as frações solúveis dos metais pesados são tóxicas à digestão anaeróbia e, portanto, a precipitação destes metais na forma de sulfetos ou carbonatos é a maneira mais efetiva de evitar a inibição do processo, exceto para o cromo, que não forma sulfetos suficientemente insolúveis para que o mecanismo de precipitação seja eficiente na proteção das bactérias metanogênicas contra a inibição pelo metal. De acordo com Souza (1984a) a adição de 1 mg/L de compostos de enxofre na forma de sulfatos, precipita de 1,8 a 2 mg/L de metais pesados.

Os limites de toxicidade, acima dos quais ocorre inibição total do processo, com a parada quase imediata na produção de gases e a elevação subsequente na concentração de AGV, são os seguintes: zinco - 163 mg/L, cádmio - 180 mg/L, cobre - 170 mg/L e ferro - 2.600 mg/L (SOUZA, 1984b).

### 2.1.3 Tecnologias anaeróbias

As tecnologias anaeróbias são bastante apropriadas para a depuração de águas residuárias com elevadas cargas orgânicas e altas concentrações de sólidos em suspensão (BRAILE & CAVALCANTI, 1993). Os principais tipos de reatores anaeróbios que vêm sendo utilizados na prática, em maior escala, são: os reatores anaeróbios com manto de lodo (UASB - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), os reatores de contato, os filtros anaeróbios, as lagoas anaeróbias e os reatores anaeróbios de leito expandido ou fluidificado (HULSHOFF *et al.*, 1998). Tais reatores anaeróbios podem apresentar-se tanto individualmente em uma estação de tratamento de efluentes líquidos, quanto combinados com outros tipos de reatores.

Em geral, os reatores anaeróbios são precedidos de unidades de pré-tratamento, para a remoção de areia, sólidos grosseiros e gorduras, e, em alguns casos, seguidos de unidades de pós-tratamento, para a remoção da carga orgânica remanescente ou de outros constituintes do despejo líquido. A princípio, em termos de tratamento biológico de efluentes, quaisquer dos reatores citados podem ser utilizados, desde estações de pequeno a grande porte. Entretanto, considerações de ordem prática, como a disponibilidade de terreno, requerem estudo de caso a caso (KATO *et al.*, 1999).

**Reator com manto de lodo (UASB):** este modelo foi proposto por Gatzte Lettinga, no final dos anos 70, através da observação do fenômeno de granulação da biomassa em ambientes anaeróbios, o qual permitiu operar reatores com alta taxa hidráulica, sem arraste apreciável dos microrganismos, oferecendo vantagens como baixo custo operacional e consumo de energia com maior estabilidade do processo (VITORATTO, 2004). Ganhou difusão no mundo todo como UASB, embora no Brasil tenha ainda outras denominações: RAFA (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente) e DAFA (Digestor Anaeróbio de Fluxo Ascendente).

O princípio de funcionamento baseia-se no fluxo ascendente do despejo a ser tratado, o qual é alimentado uniformemente pelo fundo do reator e atravessa um leito de biomassa ativa, onde sofre degradação. O efluente tratado é recolhido em canaletas colocadas no topo do reator, separando assim a fase líquida da sólida, a qual fica depositada no fundo do reator, e da gasosa, coletada no topo e encaminhada para queima ou recuperação.

**Reator de contato:** também denominado de reator de dois estágios, foi desenvolvido nos anos 50 para o tratamento de efluentes industriais concentrados. Surgiu a partir de uma derivação da lagoa anaeróbia, porém com a redução do volume do reator, onde a concentração da biomassa é aumentada pela separação e recirculação dos sólidos no efluente. A biomassa não tem suporte físico e um agitador possibilita o contato entre os microrganismos e o efluente, evitando a sedimentação de sólidos no interior do reator. Conceitualmente, o reator de dois estágios é basicamente similar ao sistema aeróbio de lodos ativados (CHERNICHARO, 2007).

**Filtros anaeróbios:** os primeiros trabalhos referentes a esses reatores datam do final da década de 60 que, desde então, têm sido amplamente utilizados no tratamento de efluentes industriais e domésticos. Caracterizam-se por ter uma configuração de reator com parte de seu volume preenchido com material inerte (plástico, pedra, cerâmica), que serve como um suporte fixo, na superfície do qual se desenvolve um leito de lodo biológico (película ou biofilme) que propicia alta retenção de biomassa. É um dos precursores dos sistemas anaeróbios de alta taxa e de fluxo vertical ascendente, embora exista ainda aqueles com fluxo descendente (KATO *et al.*, 1999).

**Lagoas anaeróbias:** serão abordadas separadamente na próxima seção (2.1.4).

**Reator com leito expandido ou fluidificado:** embora com duas denominações, possuem configurações de funcionamento bem semelhantes, estando a diferença básica no grau de expansão do leito e no tamanho das partículas do meio suporte. Ambos os reatores são caracterizados por biomassa imobilizada em meio suporte, por aderência dos microrganismos, porém, pelas suas características hidrodinâmicas, são móveis no interior. Em geral, para a obtenção de alto desempenho, são utilizadas partículas de menores dimensões e porosas, com alta área superficial, para a formação de uma grande quantidade de lodo biológico e para diminuir os custos energéticos (KATO *et al.*, 1999).

Chernicharo (2007) classifica ainda, por conveniência, as tecnologias anaeróbias em dois grupos: as convencionais e as de alta taxa. Salientando que, no entanto, não existe uma linha bem definida de separação entre os dois sistemas.

**Sistemas convencionais:** indicam os reatores que são operados com baixas cargas orgânicas, uma vez que os mesmos não dispõem de retenção de grandes quantidades de biomassa de elevada atividade. Funcionam sem aquecimento e isentos de sistema de mistura, e operam com tempos de detenção hidráulica elevados, a fim de garantir a permanência de biomassa no sistema por tempo suficiente para o seu crescimento.

**Sistemas de alta carga orgânica:** os reatores de alta carga orgânica, compostos por mecanismos de agitação ou aquecimento, caracterizam-se pela operação com baixos tempos de detenção hidráulica e elevados tempos de retenção celular.

#### 2.1.4 Lagoas anaeróbias

As lagoas anaeróbias constituem-se em uma alternativa apropriada ao tratamento de águas residuárias em regiões de clima quente e países em desenvolvimento, em virtude das temperaturas favoráveis e disponibilidade de área para a sua implantação, com isso são popularmente empregadas no Brasil (VON SPERLING, 2002) além, de ter seu emprego associado a países desenvolvidos como os Estados Unidos e a Austrália (MITTAL, 2006). São frequentemente utilizadas no tratamento de esgotos domésticos, dejetos de animais e efluentes industriais predominantemente orgânicos, tais como os provindos de abatedouros, laticínios, indústrias de bebidas e alimentícia em geral.

Segundo Monteggia & Além Sobrinho (1999), as lagoas anaeróbias são reconhecidas como uma excelente alternativa para a remoção de poluentes orgânicos, porém devem ser consideradas como etapa inicial do tratamento visto que, como qualquer outro reator anaeróbio, produzem efluentes com ausência de oxigênio dissolvido, concentrações indesejáveis de amônia e sulfetos, fazendo-se necessária uma etapa posterior de tratamento, usualmente, baseada em processos biológicos aeróbios.

As lagoas anaeróbias caracterizam-se por serem reatores abertos, sem sistemas mecânicos de aquecimento ou mistura, operados em temperatura ambiente e sob condições estritamente anaeróbias, as quais oferecem as vantagens de eficiência satisfatória, baixos custos de investimento e operação, baixa produção de sólidos, associadas à simplicidade construtiva e operacional (GRADY *et al.*, 1999), além de poderem ser aplicadas tanto em pequenas quanto em grandes escalas (NAVARAJ, 2005). Entretanto, as lagoas anaeróbias apresentam a desvantagem de acúmulo de materiais flutuantes em sua superfície, o que confere aspecto visual desagradável ao sistema de tratamento (MONTEGGIA & ALÉM SOBRINHO, 1999); risco potencial de exalação de maus odores, causado pela liberação de substâncias voláteis, entre elas o gás sulfídrico, resultante da digestão anaeróbia de proteínas ou da redução dissimilatória do sulfato (ALMEIDA *et al.*, 2005); e necessidade de grandes áreas para a sua construção.

Devido as grandes áreas requeridas, as lagoas anaeróbias apresentam, em sua maioria, a superfície livre (CHERNICHARO, 2007), o que impede o controle e armazenamento dos gases formados,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , os quais são emitidos diretamente para a atmosfera. Todavia, esses reatores podem ser revestidos por lonas flexíveis, com a finalidade de armazenar e coletar o biogás resultante da digestão anaeróbia, conforme apresentado na Figura 2.

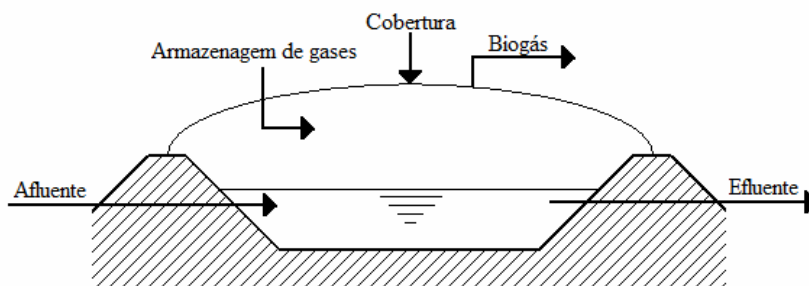


Figura 2 – Lagoa anaeróbia coberta

Fonte: Adaptado de Grady *et al.* (1999).



O gás formado nos processos anaeróbios e armazenado nos biodigestores pode ser aproveitado para a geração de energia (HOGAN *et al.*, 1991; NAVARAJ, 2005), reduzindo com isso a utilização de combustíveis fósseis (SHAHABADI *et al.*, 2009) e os custos de operação em plantas de tratamento de efluentes (NOURI *et al.*, 2006). Isso contribui também para a redução nas emissões de GEE e diminuição do potencial de poluição do meio ambiente. Além de poder ser recuperado e utilizado como fonte de energia renovável, o biogás pode ainda ser direcionado para combustão, por razões de segurança, lançando na atmosfera o produto de sua queima, o dióxido de carbono (SHAHABADI *et al.*, 2009). Conforme Bogner *et al.* (1995) e Wuebbles & Hayhoe (2002), a queima direta do biogás, dependendo da eficiência do sistema de captura, pode reduzir as emissões de metano em até 90%.

O grande interesse na utilização do biogás como uma fonte de energia renovável provém do fato de a mistura gasosa, gerada nos processos de digestão anaeróbia, apresentar um poder calorífico variando desde 20 a 27 kJ/m<sup>3</sup>, dependente da composição do biogás, visto que, de acordo com Eckenfelder (1989), o CH<sub>4</sub> puro contém um poder calorífico em torno de 35,70 kJ/m<sup>3</sup>. O biogás é composto principalmente por metano (55-75 vol%), e gás carbônico (25-45 vol%), com a porcentagem de cada constituinte intimamente ligada ao tipo de substrato utilizado (REITH *et al.*, 2003).

#### 2.1.4.1 Considerações básicas do processo

As lagoas anaeróbias são projetadas para o recebimento de elevadas cargas orgânicas em relação ao seu volume, fazendo com que a taxa de consumo de oxigênio seja várias vezes superior à de produção, resultando na ausência de oxigênio dissolvido na massa líquida. A remoção de poluentes é obtida pela sedimentação e ação de microrganismos anaeróbios, eliminando assim a necessidade de algas para a produção de oxigênio no meio líquido.

A etapa inicial de degradação da matéria orgânica ocorre pela ação de forças físicas, que fazem com que os sólidos sedimentáveis, aqueles com densidade superior a da água, sejam depositados no fundo da lagoa formando banco de lodos; e as partículas menos densas se acumulem na superfície, constituindo uma camada flutuante. De Souza (2006) define essa

camada, também denominada de espuma, como sendo essencialmente composta de óleos, graxas e gorduras e outros materiais diversos, provindos do afluente<sup>b</sup>, que, por serem de difícil degradação, pouco densos e insolúveis, se acumulam na camada superficial do sistema de tratamento.

Os microrganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica podem ser encontrados em qualquer ponto da massa líquida, porém, a maioria da biomassa ativa está disposta no lodo acumulado no fundo da lagoa, onde se concentra a zona de produção de biogás. Assim, a liberação de gás a partir da camada de lodo, sob a forma de pequenas bolhas, contribui para a mistura na camada líquida, promovendo o contato entre as bactérias e a matéria orgânica.

Na camada de espuma também ocorrem reações de degradação da matéria orgânica, e sua espessura e área de recobrimento são bastante variáveis, dependendo da carga orgânica aplicada e das condições ambientais, tais como insolação, temperatura e principalmente os ventos. Alguns problemas relacionados com o acúmulo de espuma em reatores anaeróbios, citados por Barber (2005 *apud* de SOUZA, 2006), incluem: a perda de capacidade volumétrica, o entupimento das tubulações de coleta de gás devido à aderência de sólidos presentes, a perda de geração de energia elétrica a partir de menos produção de biogás, o extravasamento de espuma no reator gerando maus odores, o bloqueio de dispositivos de mistura a gás, a inversão do perfil de sólidos, entre outros.

Conforme apresentado por Hess (1980 *apud* MONTEGGIA & ALÉM SOBRINHO, 1999) existem duas correntes de opinião referentes à conservação ou não da espuma em sistemas anaeróbios: uma delas defende a permanência da espuma, para diminuir o contato entre a massa líquida e o oxigênio atmosférico, com a finalidade de reduzir as perdas de calor do efluente e minimizar a emissão de odores (VON SPERLING, 2002); e a outra, acredita que a remoção da camada flutuante evita a proliferação de mosquitos e atenua os aspectos visuais indesejáveis das lagoas anaeróbias. Para Monteggia & Além Sobrinho (1999), a decisão sobre a permanência ou não da espuma presente em reatores anaeróbios está relacionada às condições ambientais da região, sendo que em regiões de clima frio, os benefícios obtidos pela proteção superficial contra perdas de calor para a atmosfera justificam a não remoção dessa camada.

---

<sup>b</sup> Afluente é o termo usado para a definição da corrente de líquido que está entrando em um sistema, enquanto que efluente é a definição da corrente de líquido que deixa o sistema. Esses termos não devem ser confundidos com efluente líquido, o qual se refere ao produto líquido gerado no processo industrial.

#### 2.1.4.2 Configurações das lagoas anaeróbias

As lagoas anaeróbias podem ser classificadas em dois modelos hidráulicos básicos: as lagoas anaeróbias convencionais e as de alta taxa. Nas lagoas convencionais (Figura 3) o escoamento do efluente líquido ocorre de forma horizontal, definido pela posição de entrada e saída.



Figura 3 – Lagoa anaeróbia convencional

Fonte: adaptado de Monteggia & Além Sobrinho (1999).

Já as lagoas anaeróbias de alta taxa (Figura 4), apresentam fluxo hidráulico ascendente junto à zona de entrada, a qual está localizada na parte inicial da lagoa, ao fundo de uma câmara profunda. Apresentam menores tempos de retenção de sólidos, uma vez que permitem um maior contato entre a biomassa ativa e o sistema de alimentação.

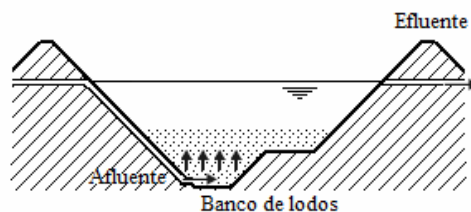


Figura 4 – Lagoa anaeróbia de alta taxa

Fonte: adaptado de Monteggia & Além Sobrinho (1999).

Embora ocorram reações bioquímicas de depuração similares em ambos os modelos, nas lagoas anaeróbias convencionais a maioria dos microrganismos acumula-se no fundo do

lodo, com reduzida ação sobre os poluentes dissolvidos no efluente líquido, caracterizando-se por um maior tempo de detenção hidráulica. Por outro lado, nas lagoas anaeróbias de alta taxa, é possível garantir um efetivo contato entre a matéria orgânica e os microrganismos acumulados no poço de entrada, retendo elevadas quantidades de biomassa ativa, o que resulta em menores tempos para a estabilização da matéria orgânica.

#### 2.1.4.3 Principais critérios de projeto para as lagoas anaeróbias

Os principais parâmetros de projetos de lagoas anaeróbias estão relacionados com a taxa de aplicação volumétrica (carga aplicada), o tempo de detenção, a profundidade (VON SPERLING, 2002).

**Taxa de aplicação volumétrica:** é um critério importante de projeto, visto que a disponibilidade de oxigênio no meio dependerá da carga orgânica aplicada, relacionada ao volume do reator.

**Profundidade da lagoa:** a profundidade, capaz de influenciar nos aspectos físicos, biológicos e hidrodinâmicos (VON SPERLING, 2002), possibilita a redução da penetração do oxigênio, que é produzido na superfície, para as demais camadas. Ao mesmo tempo, esse critério também minimiza a área requerida para a instalação da lagoa, e reduz a perda de calor da sua superfície (GRADY *et al.*, 1999).

**Tempo de detenção:** não é um parâmetro direto de projeto, que diz respeito ao tempo necessário para a estabilização da matéria orgânica no reator pelos microrganismos presentes, dependente da composição do efluente e da temperatura de operação do reator (MONNET, 2003).

Monteggia & Além Sobrinho (1999) citam que o tempo de detenção hidráulica pode limitar o desenvolvimento de organismos de lenta reprodução dentro de reatores biológicos, como o caso das bactérias metanogênicas. No entanto, nas lagoas anaeróbias ocorre contínua interação entre os organismos presentes no banco de lodo e a camada líquida, devido a produção de gases, o que pode explicar o bom desempenho verificado para tempo de detenção

inferior a 3 dias. Tempo esse corresponde ao mínimo para a reprodução das bactérias metanogênicas, responsáveis pela conversão de ácido acético em biogás.

A Tabela 5 apresenta os critérios de profundidade, tempo de detenção hidráulica e carga orgânica aplicada, reportados por diferentes autores:

Tabela 5 – Critérios típicos de projeto para lagoas anaeróbias

<b>Parâmetros</b>	<b>Faixa de valores</b>
Tempo de detenção hidráulica (d)	3 – 6 <sup>a</sup>
	5 – 10 <sup>b</sup>
Carga orgânica aplicada (KgDBO <sub>5</sub> /m <sup>3</sup> .d)	0,1 – 0,35 <sup>a</sup>
	0,2 – 0,4 <sup>c</sup>
Profundidade (m)	3,0 – 5,0 <sup>a, b</sup>
	3,6 – 5,2 <sup>c</sup>
	2,0 – 6,0 <sup>d</sup>
	2,0 – 5,0 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Chernicharo (2007).

<sup>b</sup> Mittal (2006).

<sup>c</sup> Braile & Cavalcanti (1993).

<sup>d</sup> Grady *et al.* (1999).

<sup>e</sup> Naravaj (2005).

## 2.2 Abatedouros de bovinos

Uma descrição sucinta do processo produtivo, do sistema de tratamento e geração de efluentes líquidos em abatedouros de bovinos de pequeno porte será apresentada nessa seção, visto que os processos industriais, bem como os sistemas de tratamento, podem sofrer algumas variações de indústria para indústria e o interesse do trabalho está centrado na quantificação da geração de GEE a partir desses sistemas.

### 2.2.1 Processo produtivo de abatedouro de bovinos

O processo produtivo tem início desde o desembarque dos animais, pois esse deve proceder de maneira tranqüila a fim de evitar qualquer estresse, lesão no couro ou na musculatura do bovino. Uma vez recebidos, os bovinos são selecionados e mantidos em currais, para repouso, por um período em torno de 24 horas, durante o qual permanecem em jejum, com o intuito de facilitar o processo de evisceração da carcaça evitando a contaminação da carne pelo conteúdo gastrointestinal, e sob dieta hídrica, para facilitar a esfolia uma vez que aumenta o teor de água no tecido subcutâneo e também favorece uma sangria mais abundante devido a maior pressão sanguínea dos vasos. Feito o repouso, os animais são banhados por chuveiros, para a remoção de partículas sólidas e esterco, e encaminhados para o boxe de atordoamento e posteriormente para a sala de abate, que inclui as etapas de: sangria, remoção do couro, evisceração, limpeza e lavagem de carcaças.

Os bovinos sofrem inicialmente a insensibilização ou o atordoamento, considerado a primeira operação do abate propriamente dito, que consiste em colocar o animal em um estado de inconsciência que perdure até o final da sangria. É realizado por meio da utilização de pistola pneumática no ponto da cabeça entre a região dos olhos e chifres, para a alteração da pressão sanguínea e laceração encefálica, promovendo inconsciência rápida do animal. Em seguida, recebem mais uma lavagem e são içados por uma das patas traseiras e levados em trilhos para a área de vômito e sangria. O vômito é devido à lesão nervosa provocada pelo atordoamento e a sangria é realizada pela secção dos grandes vasos do pescoço á altura da entrada do peito, e faz-se necessária visto que o sangue é um excelente meio de cultura para os microorganismos de deterioração (ARRUDA, 2004). Os bovinos permanecem no mínimo 120 segundos na área de sangria onde simultaneamente ocorre o processo de serragem manual dos chifres, orelhas e patas. Por meio de plataformas metálicas elevadas, os operários dão início à retirada manual do couro, com abertura superficial a altura da barriga do animal.

Cumpridas essas etapas, passa-se à remoção mecânica do couro e à decapitação do bovino, com posterior abertura da carcaça por meio de um corte no abdômen para a evisceração. As vísceras, tais como o fígado, rins, coração, pulmões, aprovadas na inspeção sanitária são enviadas para a câmara de resfriamento. As partes rejeitadas ou comprometidas são destinadas à graxaria visando o reaproveitamento para ração animal. Logo após a evisceração, as carcaças são partidas ao meio, lavadas novamente e encaminhadas à câmara frigorífica. Os olhos, cérebro, amídalas e íleo são normalmente destinados para a graxaria ou

em alguns casos, ainda encaminhados para incineração para a eliminação dos riscos de disseminação da doença conhecida como encefalopatia espongiforme (vaca louca).

Durante todo o processo de abate, os bovinos são conduzidos em trilhos aéreos desde a área de vômito até a câmara fria, de forma que mantenham um distanciamento adequado do outros animais, dos operários e das instalações, em virtude de evitar possíveis contaminações (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

### 2.2.2 Geração de efluentes líquidos em abatedouros

De acordo com Braile & Cavalcanti (1993), o consumo de água em abatedouros é bastante variado, difícil de ser estimado, contudo, de um modo geral, em todo processo industrial um considerável volume de água é utilizado, podendo chegar a 2,5 m<sup>3</sup> por animal abatido. Com isso, são geradas grandes quantidades de efluentes líquidos com cargas orgânicas variando desde 800 até 32.000 mgDBO/litro (BRAILE & CAVALCANTI, 1993; SCARASSATI *et al.*, 2003), e elevados teores de sólidos voláteis, amônia, fósforo, nitrogênio e alcalinidade (CASSIDY & BELIA, 2005), compostos por gorduras, sangue, excrementos e substâncias contidas no trato digestivo dos animais (BEUX, 2005).

Pela composição, os efluentes líquidos são então considerados ricos em proteínas e lipídios. A degradação de proteínas libera amônia, que em elevadas concentrações provoca inibição dos microrganismos anaeróbios, enquanto que a quebra de lipídios é a responsável pela tendência da geração de espuma na superfície do efluente e pelo possível acúmulo de AGV de cadeia longa, que também podem causar a inibição do processo (HEJNFELT & ANGELIDAKI, 2009).

Os efluentes líquidos de abatedouros são provenientes das diferentes etapas do processo industrial, constituindo-se naqueles gerados na lavagem dos currais, no banho dos animais, nas etapas de abate, na lavagem de pisos e de equipamentos, com características variando de indústria para indústria, dependendo, além das etapas citadas, do consumo de água por animal abatido (ARRUDA, 2004). Como consequência das operações de abate, além do grande volume de efluentes líquidos gerados, vários outros subprodutos ou resíduos são originados, os quais devem sofrer processamentos específicos, tais como o sangue, os ossos, o couro, as gorduras, as aparas de carne, as tripas de animais e outras partes condenadas pela inspeção sanitária.

### 2.2.3 Produção de efluentes líquidos de abatedouros no Brasil

Segundo dados publicados pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB, 2008) o Brasil conta com o maior rebanho comercial de gado bovino do mundo, com cerca de 200 milhões de cabeças, e é o maior exportador de carne em toneladas. As unidades de preparação de produtos de carne e pescado totalizam 312 no Rio Grande do Sul e 2753 em todo o Brasil (IBGE, 2006a), entre os quais estão incluídos cerca de 750 frigoríficos registrados no Serviço de Inspeção Federal (SIF) (ARRUDA, 2004).

Só no ano de 2006, a produção nacional de carne bovina congelada foi de 1.995.212 t e de carne bovina fresca e resfriada de 3.277.357 t (IBGE, 2006b), com 30.373.560 bovinos abatidos, baseados em estabelecimentos sob inspeção sanitária federal, estadual e municipal (IBGE, 2007). De acordo com Alves & Vieira (1998), no Brasil entre 1990 a 1994, a produção média de efluentes líquidos industriais oriundos de abatedouros de bovinos girou em torno de 21.386.698 kgDBO<sub>5</sub>/ano (Tabela 6), para um fator de emissão de 7,00 kgDBO<sub>5</sub> por tonelada produzida.

Assim, somando-se a produção de carne bovina congelada e fresca, foram produzidas 5.272.569 t somente em 2005 no Brasil, totalizando a geração de 36.907.983 kgDBO<sub>5</sub>, o que equivale a 50.558.881 kgDQO para uma relação DBO/DQO igual a 0,73 (RATTI & PASSIG, 2007) ou 69.637.704 kgDQO segundo a relação DBO/DQO proposta por Arruda (2004).

Tabela 6 – Produção anual de efluentes líquidos oriundos de abatedouros de bovinos

<b>Ano</b>	<b>Produção de efluentes (kgDBO<sub>5</sub>/ano)</b>
1990	19 850 334
1991	20 450 010
1992	21 432 327
1993	21 866 467
1994	23 334 353

Fonte: Adaptado de Alves & Vieira (1998).



#### 2.2.4 Sistema de Tratamento de efluentes

Os efluentes líquidos oriundos de abatedouros, caracterizados por composição predominante orgânica, são amplamente tratados por processos anaeróbios (MITTAL, 2006), tendo como a alternativa mais apropriada ao tratamento o sistema de lagoas anaeróbias seguidas por lagoas facultativas (VON SPERLING, 2002). Baseado nesse sistema, também denominado de sistema australiano, uma breve abordagem do tratamento das águas residuárias oriundas de abatedouros de pequeno porte será realizada, dividindo-se o tratamento em: preliminar, primário e secundário.

O estágio inicial do processo de tratamento é o sistema preliminar, formado por peneiras e caixas de gorduras, responsável pela remoção de distintos materiais presentes no efluente bruto. As peneiras ou grelhas retêm os sólidos grosseiros, os quais se constituem em pêlos, pedaços de carnaça e ossos, entre outros. Já as caixas de gorduras são as responsáveis pela retenção dos óleos e gorduras, evitando a liberação desses compostos direto no efluente, uma vez que se tratam de materiais de degradação biológica lenta e difícil, que em conjunto com outros materiais flutuantes vão constituindo-se em uma camada grossa de espuma, capaz de comprometer o funcionamento das unidades de tratamento (CHERNICHARO, 2007).

O sistema de tratamento primário consta normalmente no emprego das estrumeiras e é destinado à remoção de sólidos sedimentáveis através da filtração do efluente líquido. Já o sistema de tratamento secundário constituído de uma ou mais lagoas anaeróbias em série, é projetado como unidade de pré-tratamento para a recepção de efluentes brutos de elevada carga orgânica e tem como objetivo principal, a diminuição da fração de matéria orgânica biodegradável através de mecanismos físicos e biológicos, dentre eles a sedimentação, flotação e digestão anaeróbia (ALMEIDA *et al.*, 2005). Associadas as lagoas anaeróbias em série, normalmente, utilizam-se lagoas do tipo facultativas, as quais recebem o efluente proveniente da lagoa anaeróbia e o retém por um período de tempo suficiente para a ocorrência dos processos naturais de estabilização da matéria orgânica, segundo um mecanismo que acontece nas três zonas da lagoa, que são: zona anaeróbia, zona aeróbia e zona facultativa (VON SPERLING, 2002).

Somados aos tratamentos primários e secundários, dependendo da composição da água residuária, unidades de pós-tratamento podem ainda ser utilizadas para a remoção da fração remanescente do material orgânico, a fim de garantir a geração do efluente final compatível com os padrões legais de lançamentos (ARRUDA, 2004).

Além do tratamento das águas residuárias de abatedouros por lagoas anaeróbias, outros sistemas também são utilizados, devido a forte tendência de degradação deste tipo de despejo por via anaeróbia, tais como os decantodigestores, os filtros anaeróbios, os reatores anaeróbios de manto de lodo e reatores anaeróbios de leito expandido ou fluidificado (ARRUDA, 2004).

### 2.3 Efeito estufa

O aquecimento global, devido ao efeito estufa, é hoje considerado um dos maiores problemas ambientais, no qual, muitos cientistas acreditam estar atuando há muitos anos e seja largamente responsável pelo aumento de temperatura que ocorre desde 1860 (BAIRD, 2002). Em 1896, Svante Arrhenius, primeiro cientista a mencionar a possibilidade de interferências no clima em virtude do aumento da concentração de GEE (WUEBBLES *et al.*, 1999), estimou um acréscimo na temperatura de 5°-6°C resultante de uma duplicação na concentração de dióxido de carbono na atmosfera (RODHE *et al.*, 1997; FENGER, 2009).

Ao contrário da redução nos níveis de ozônio estratosférico, que tem se manifestado na forma de um buraco na camada de ozônio, comprovando a capacidade das ações humanas em alterar a atmosfera de uma maneira significativa (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000), o fenômeno de aquecimento global, intensificado pelas emissões antropogênicas, ainda não foi observado de maneira a convencer a todos de sua existência (BAIRD, 2002). Considerado ainda por muitos, como uma ficção incapaz de causar modificações, embora tenha se tornado assunto público em torno de 1988 (LOVELOCK, 2006) e, suas conseqüências e impactos confirmadas por diversos modelos matemáticos (FENGER, 2009).

No passado, a preocupação com o efeito das atividades humanas sobre o clima global estava amplamente centrada em torno do dióxido de carbono, em função de sua importância como um GEE e de sua rápida taxa de crescimento na atmosfera, não estando associada à emissão de outros gases. No entanto, Manabe & Wetherald (1967) comprovaram a influência na estrutura térmica da atmosfera terrestre de pequenas quantidades de ozônio (O<sub>3</sub>), vapor d'água (H<sub>2</sub>O) e aerossóis, além do CO<sub>2</sub>.

Na década de 70, o potencial de aquecimento global para gases traço como o metano, óxido nitroso e amônia foi observado por Wang *et al.* (1976) e; o de clorofluorcarbonos (CFCs), reconhecido por Ramanathan (1975). Somente a partir dos anos 80, as influências

antropogênicas no aquecimento global ganharam credibilidade suficiente para que a Organização Meteorológica Mundial (WMO – *World Meteorological Organization*) e a Programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP – *United Nations Environment Programme*) conduzissem à criação do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC - *Intergovernmental Panel on Climate Change*), constituído por cientistas de diversos países e áreas do conhecimento. O IPCC foi instituído com o objetivo de avaliar as mudanças climáticas ao redor do mundo, incluindo as suas consequências e interferências humanas (IPCC, 2004); tendo publicado desde então quatro relatórios, nos anos de 1990, 1995, 2001 e 2007, além de numerosos outros relatórios técnicos.

Já nos anos 90, mais precisamente em junho de 1992, durante a Eco-92 realizada no Rio de Janeiro, foi assinada a Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças do Clima (CQNUMC), com o objetivo principal de estabilizar as concentrações de GEE na atmosfera a um nível capaz de prevenir interferências danosas ao sistema climático, causado pelas atividades humanas (ALVES & VIEIRA, 1998). Somada a essa, o Protocolo de Quioto foi outro exemplo dos esforços empenhados para a redução das emissões de GEE em diferentes setores e países, firmado no ano de 1997, segundo o qual as nações desenvolvidas deveriam cortar as emissões a níveis inferiores aos presentes em 1990.

Recentemente, em dezembro de 2009, a CQNUMC foi ratificada e assinada por líderes de mais de 192 países, com o objetivo de traçar um acordo global para definir o que será feito para reduzir as emissões até 2012, quando encerra o primeiro período de compromissos do Protocolo de Quioto.

### 2.3.1 Mecanismo do efeito estufa

A atmosfera e a superfície terrestre são mantidas aquecidas principalmente pela energia proveniente do Sol, que apresenta sua quantidade máxima de energia situada na região do visível, de comprimentos de onda curtos entre a luz violeta (400 nm) e a vermelha (750 nm) (BAIRD, 2002) ou ainda entre 400 e 700 nm, segundo Seinfeld & Pandis (1998). Da radiação solar total que chega a Terra, correspondente a 342 W/m<sup>2</sup>, cerca de 50% (168 W/m<sup>2</sup>) alcança a superfície, onde é absorvida, e em torno de 8% (30 W/m<sup>2</sup>) é refletida. Outros 20% (67 W/m<sup>2</sup>) da luz incidente são absorvidos pelo CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> e, o restante, 22% (77

W/m<sup>2</sup>) são refletidos na atmosfera (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000) por ação das nuvens, gelo, neve, areia e outros corpos refletores, sem que ocorra qualquer absorção.

Como qualquer outro corpo aquecido, a Terra emite energia, devendo a quantidade de energia absorvida e aquela liberada serem iguais para que a temperatura se mantenha constante. Porém, nem toda a energia infravermelha (IR) emitida pela Terra, também chamada de radiação terrestre, de comprimentos de onda longos, escapa diretamente para o espaço. Parte dessa energia fica temporariamente absorvida, em comprimentos de ondas específicos, por alguns gases presentes no ar, que a direcionam de volta para a superfície onde é reabsorvida, provocando o aquecimento adicional tanto da superfície como da atmosfera, denominado efeito estufa.

O efeito estufa, como sendo um fenômeno natural, é o responsável pelo fato de a temperatura média da superfície terrestre ser de aproximadamente +15°C, em vez de -18°C, temperatura esta que predominaria na ausência dos gases capazes de absorver a radiação infravermelha (RENNENBERG *et al.*, 1995). Entretanto, a concentração excessiva desses gases traço no ar, responsáveis pela absorção de energia infravermelha e liberação de energia térmica para a superfície terrestre, preocupa cientistas ambientais, visto que pode acarretar no aumento da temperatura média da superfície além dos 15°C, ocasionando o denominado efeito estufa intensificado (BAIRD, 2002).

### 2.3.2 Gases de efeito estufa

As atividades humanas vêm ocorrendo em uma escala capaz de causar interferências nos sistemas naturais, tais como clima global (IPCC, 2004), uma vez que tem contribuído para o acréscimo das concentrações de GEE na atmosfera. No total, existem mais de setenta GEE (ALVES & VIEIRA, 1998), sendo os principais responsáveis pelo aquecimento global o vapor de água, o dióxido de carbono, o metano e o óxido nitroso (PRINN, 1995). Além da existência de outros contribuintes como o ozônio e os compostos sintéticos, dentre os quais se podem citar: clorofluorcarbonos (CFCs), hidrofluorcarbonos (HFC), hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>), perfluorcarbonos (PFC), perfluormetano (CF<sub>4</sub>) e halogênios (IPCC, 2001).

Os GEE podem ser definidos como qualquer molécula capaz de absorver radiação infravermelha na região do espectro de 5 a 20µm (EKLUND & LACOSSE, 1998). Depois do dióxido de carbono, o metano é o gás indutor de efeito estufa de maior importância (IPCC,

2001), com faixas espectrais mais ativas de absorção de infravermelho aproximadamente entre 7 $\mu$ m e 13 $\mu$ m, onde há pouca absorção pela H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> (WUEBBLES & HAYHOE, 2002), e principal banda de absorção em torno de 7,66 $\mu$ m (WANG *et al.*, 1976; MARANI, 2007).

O Quadro 1 apresenta os principais gases responsáveis pelo efeito estufa, bem como suas principais fontes emissoras, naturais ou antropogênicas.

<b>Principais GEE</b>	<b>Principais fontes (naturais ou antropogênicas)</b>
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	Uso e modificações de solos agrícolas e queima de combustíveis fósseis (PEREIRA <i>et al.</i> , 2006; JOHNSON <i>et al.</i> , 2007; MILICH, 1999) Desmatamento (PRINN, 1995)
Metano (CH <sub>4</sub> )	Práticas de manejo agrícolas (GRAUPE <i>et al.</i> , 2007; COSTA <i>et al.</i> , 2008) Pântanos (ALVALÁ, 1995; MARANI, 2007) Animais ruminantes (SHARPE <i>et al.</i> , 2001) Tratamento de resíduos (ALVES & VIEIRA, 1998)
Óxido nitroso (N <sub>2</sub> O)	Manejo de solos e queima de combustíveis fósseis (GRAUPE <i>et al.</i> , 2007) Indústrias, oceanos e sistemas de tratamento de efluentes (FYNLAYSON-PITTS & PITTS, 2000)

Quadro 1 – Principais gases de efeito estufa e suas fontes

Desde o período pré-industrial até 2005, foi observado um aumento nos níveis de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, e N<sub>2</sub>O em aproximadamente 35, 148 e 18%, respectivamente (IPCC, 2007). Esses GEE são ainda compostos de longa vida, ou seja, capazes de permanecer por longo tempo na atmosfera antes de serem removidos (SEINFELD & PANDIS, 1998). O tempo de vida do N<sub>2</sub>O é estimado em 114 anos (IPCC, 2007) e, do CO<sub>2</sub> varia em uma faixa muito ampla, desde 5 a 200 anos, difícil de ser definida devido as diferentes fontes e índices de absorção por diferentes sumidouros (IPCC, 2001). Já o tempo de permanência do CH<sub>4</sub> na atmosfera, segundo Prinn *et al.* (1995) e o IPCC (2007), é calculado em 8,9  $\pm$  0,6 anos e 8,7  $\pm$  1,3 anos, respectivamente. Tendo sido observado por Dentener *et al.* (2003) um decréscimo de 9,2 para 8,9 anos, em virtude das variações entre fontes de emissão e sumidouros, durante 1979 a

1993. Lelieveld *et al.* (1998) citam ainda o tempo de vida do CH<sub>4</sub> para diferentes períodos relativos ao passado (1850 e 1992) e ao futuro (2050), os quais estão expostos na Tabela 7.

Tabela 7 – Tempo de vida do metano

Período	Tempo de vida do CH <sub>4</sub> (anos)
1850	6,2
1992	7,9
2050	8,4

Fonte: adaptado de Lelieveld *et al.* (1998).

## 2.4 Metano

O metano é o traço orgânico mais abundante na atmosfera e quando presente em concentrações entre 5 e 15%, juntamente com o oxigênio, apresenta risco de explosão (VIEIRA *et al.*, 2008). É o segundo gás de efeito estufa em importância, após o CO<sub>2</sub> (IPCC, 2001), e exerce uma significativa influência no clima e na química da atmosfera, com um forçante radioativo estimado em  $0,48 \pm 0,05 \text{ Wm}^{-2}$  (IPCC, 2007), correspondente a cerca de 20% do efeito total (IPCC, 2001; WUEBBLES & HAYHOE, 2002; FLETCHER *et al.*, 2004).

Em base molar, a adição de um mol de CH<sub>4</sub> na atmosfera é aproximadamente 25 vezes mais efetiva na absorção de radiação infravermelha do que um mol de CO<sub>2</sub> (LELIEVELD *et al.*, 1998; PATRA *et al.*, 2009) e, em base mássica, a adição de um quilograma de CH<sub>4</sub> tem um efeito estufa sobre o clima 72 vezes mais potente que um quilograma de CO<sub>2</sub> (HARVEY, 1993).

Apesar de o metano ter sido detectado como um constituinte comum na atmosfera terrestre, com níveis em torno de 1 ppmv, em 1948 pelo cientista Marcel V. Migeotte ao medir o espectro do ar (COWEN, 1996; WAHLEN, 1993) a sua importância foi somente revelada a partir da década de 70, por três grandes descobertas (SCHMIDT, 2004): a primeira, realizada em 1976, por Wang e colaboradores, revelou o CH<sub>4</sub> como um GEE de importância significativa na atmosfera, capaz de absorver algumas frequências de radiação infravermelha emitida pela superfície terrestre; a segunda, resultou da análise de núcleos de gelo retirados a partir de perfurações profundas na Groenlândia e Antártida, mostrando que a concentração de

CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> cresceram rapidamente desde o início do período industrial; e a terceira, investigada por Jeff Severinghaus e Ed Brook, demonstrou que o aumento nos níveis de metano está associado ao aquecimento climático.

#### 2.4.1 Concentrações de metano na atmosfera

Dados da concentração<sup>c</sup> de metano na atmosfera, anteriores a 1950, são resultados de análises de núcleos de gelo (RENNENBERG *et al.*, 1995), existindo ainda relativamente poucos estudos de seus níveis antes de 1980 (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000). Assim, observações realizadas em bolhas de ar, aprisionadas em geleiras, tornaram possível a investigação da concentração atmosférica de metano no passado (STAUFFER *et al.*, 1985; KHALIL & RASMUSSEN, 1987; CHAPPELLAZ *et al.*, 1990; JOUZEL *et al.*, 1993; RAYNAUD *et al.*, 1993; BROOK *et al.*, 1996; BLUNIER *et al.*, 1998; PETIT *et al.*, 1999), revelando que, após um período relativamente longo com concentração constante, o nível global de metano mais que dobrou em relação ao seu valor pré-industrial e continuou a aumentar (DLUGOKENCKY *et al.*, 1998; STEELE *et al.*, 1992; BLAKE & ROWLAND, 1988), estando a quase totalidade desse acréscimo no século 20.

Chameides (1983) verificou que a razão de mistura de CH<sub>4</sub> permaneceu constante até 1580, na ordem de 700 ppbv, quando começou a aumentar a uma taxa de aproximadamente 114 ppbv por século, com crescimento mais significativo a partir de 1915. Historicamente, antes da revolução industrial, a razão de mistura média de metano era estimada em cerca de 700 ppbv, aumentando continuamente desde então até atingir em torno de 1700 ppbv em 1994 (EL-FADEL & MASSOUD, 2001). Em 2005, os níveis de metano chegaram a  $1774 \pm 1,8$  ppbv, o que corresponde a um reservatório atmosférico de 4.932 Tg(CH<sub>4</sub>), para um fator de conversão de 2,78 Tg CH<sub>4</sub>/ ppbv (IPCC, 2007). No futuro, em 2030, segundo prediz Kapoor (2005), ocorrerá ainda um aumento na emissão de metano, com a razão de mistura estimada em torno de 1934,49 ppbv.

O rápido aumento nas taxas de emissão de metano está associado a diferentes fatores, que são: o desenvolvimento demográfico (HOGAN *et al.*, 1991; MILICH, 1999) e econômico

---

<sup>c</sup> Os compostos atmosféricos são dados, normalmente, em uma das seguintes unidades, que são: a razão de mistura (ppm, ppb ou ppt) e a densidade numérica (mol/m<sup>3</sup> ou µg/m<sup>3</sup>).

(HOUWELING *et al.*, 2008), os quais geraram uma maior necessidade de produção de alimentos, criação de animais (CHAMEIDES, 1983) e demanda de combustíveis fósseis (BAIRD, 2002), provocando assim, alterações nos ambientes naturais (DUTTA & RADNER, 2009); e, possivelmente, a depleção na concentração do radical hidroxila, principal sumidouro do metano e responsável por determinar seu tempo de vida na atmosfera. Alguns estudos associam ainda a elevação nos níveis de metano paralelo ao crescimento populacional da China e às mudanças nas emissões de plantações de arroz, ocorridos antes de 1750, (BLUNIER, 1993 *apud* FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000).

O significativo aumento nos níveis atmosféricos de metano, ocorrido a partir de 1900, foi comprovado através de observações realizadas durante as pesquisas desenvolvidas por Khalil & Rasmussen (1987), no período de 1700 a 1973, e Rasmussen & Khalil (1986), em medidas subsequentes ocorridas durante 1975 até 1985, as quais são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Taxa média de crescimento de CH<sub>4</sub> na atmosfera entre 1700 e 1985

Período	Taxa de crescimento (ppbv/ano)
1700 – 1900	1,5 <sup>a</sup>
1900 – 1925	2,2 <sup>a</sup>
1927 – 1956	6,4 <sup>a</sup>
1962 – 1973	11 <sup>a</sup>
1975 – 1985	17,5 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Khalil & Rasmussen (1987).

<sup>b</sup> Rasmussen & Khalil (1986).

Outro trabalho, realizado durante janeiro de 1978 e setembro de 1987 por Blake & Rowland (1988), confirmou o acréscimo no metano troposférico de 1520 para 1684 ppbv. Já Prather *et al.* (2001 *apud* DENTENER *et al.*, 2003) constataram que, entre 1978 e 1998, a razão média de metano aumentou de 1520 para 1745 ppbv. Contudo, durante 1992 e 1993, segundo Dentener *et al.* (2003), houve um declínio na concentração atmosférica de metano, atribuído ao impacto da erupção do Pinatubo, em junho de 1991, o qual, de acordo com Prinn (1995) produziu e lançou na atmosfera partículas reflexivas.

O declínio nas taxas de metano, observado desde o início da década de 90, foi também associado à diminuição nas emissões antropogênicas, que permaneceram relativamente constantes até 1999 a partir de quando houve um novo aumento (BOUSQUET *et al.*, 2006).



Porém, novos decréscimos foram ainda verificados para os anos de 2001, 2004 e 2005, razões pouco entendidas, mas claramente relacionadas com as fontes e os sumidouros de metano (IPCC, 2007). As definições e tipos de fontes e sumidouros são apresentados na seção (2.4.2).

As variações ocorridas nas concentrações de metano na atmosfera, nos últimos anos, foram explicadas de maneiras diferentes por alguns cientistas, demonstrando as incertezas relacionadas com o futuro das suas emissões, causado, em parte, por insuficiente entendimento das fontes naturais (HOUWELING *et al.*, 2008). Para Olivier (2002) e van Aardenne *et al.* (2005), os países desenvolvidos mostraram a estabilização ou declínio nas emissões de diferentes fontes de metano, incluindo a produção de carvão, aterros e animais ruminantes, podendo tais processos compensar o contínuo aumento nas emissões em países em desenvolvimento. No entanto, conforme destacam Bousquet *et al.* (2006), a estabilização nos níveis de metano é um fenômeno temporário, associado ao decréscimo nos níveis de OH na troposfera e a redução nas emissões antropogênicas e aquelas provenientes de pântanos, sendo esta fonte natural, segundo Houweling *et al.* (2008), IPCC (2007) e Ferretti *et al.* (2005), dependente de diversos fatores, incluindo as precipitações e a temperatura. Já Keppler *et al.* (2006) sugerem que o decréscimo na taxa de acúmulo de metano pode estar relacionado com o desmatamento tropical em larga escala, reduzindo as emissões de metano proveniente de vegetações.

Diversos outros estudos tentam explicar as variações nas concentrações de metano relacionadas à queima de biomassa (LANGENFELDS *et al.*, 2002) e a fotoquímica do radical OH (WANG *et al.*, 2004; FIORE *et al.*, 2006). Sendo que Brühl & Crutzen (1999) observaram um aumento nos níveis de OH na atmosfera, em torno de 7%, associado ao declínio nas emissões de monóxido de carbono (CO), contribuindo assim para a estabilização ou redução nas taxas do metano. Apesar de inúmeras pesquisas tentarem explicar tais alterações do metano na troposfera, suas causas são ainda incertas devido às taxas de emissões, proveniente de diversas fontes antropogênicas e naturais, estarem distribuídas em escala global ou regional (FLETCHER *et al.*, 2004) e apresentarem variações temporais e espaciais (FERRETTI *et al.*, 2005; PARKIN *et al.*, 2003).

Medidas da concentração de metano, em distintos pontos da Terra, variando de latitude desde o Ártico até o Pólo Sul, mostram um acentuado gradiente latitudinal, com maiores valores ocorrendo no hemisfério norte e variação sazonal em ambos os hemisférios (KHALIL & RASMUSSEN, 1990), com os níveis no hemisfério norte em torno de 6% maiores do que no hemisfério sul (SEINFELD & PANDIS, 1998). Conforme Alvalá (1995), as fontes emissoras no hemisfério sul apresentam variação sazonal regular, com pico entre

setembro e outubro e mínimos entre fevereiro e março, influenciados pela química da atmosfera, particularmente pela variação sazonal do radical hidroxila, e pelas variações nas atividades biológicas produtoras de metano.

#### 2.4.2 Fontes e sumidouros de metano

A tendência da concentração de metano na atmosfera é determinada pelo balanço entre suas fontes e sumidouros, responsáveis pela sua razão de crescimento (BOUSQUET *et al.*, 2006; FIORE *et al.*, 2006). O metano, diferentemente do dióxido de carbono, tem uma grande variedade de fontes, sejam elas naturais ou antropogênicas, dependentes de diversos fatores, que incluem a população humana, a demanda de energia, a produção de alimentos, as práticas agrícolas, uso de terras, as temperaturas e precipitações, dentre outras variáveis de influência (WUEBBLES *et al.*, 1999).

Khalil & Rasmussen (1985) citam que a principal causa da elevação nos níveis de metano, observado desde o período pré-industrial, é devido ao aumento nas emissões provenientes de fontes antropogênicas, sendo verificado por Stern & Kaufmann (1996) um crescimento de 80 para 380 TgCH<sub>4</sub>/ano entre 1860 a 1993, com as emissões antropogênicas tornando-se praticamente o dobro das naturais a partir da década de 60.

Entre as fontes antropogênicas de CH<sub>4</sub> destacam-se o cultivo de arroz, o tratamento e disposição de resíduos, a fermentação entérica, a queima incompleta da biomassa, a extração de combustíveis fósseis tais como petróleo, gás natural e carvão (IPCC, 2007), além de recentes pesquisas somarem as contribuições das emissões geológicas (ETIOPE, 2004 e 2009). Com relação às emissões naturais podem-se citar as áreas alagadas, principal fonte de emissão de gás metano; o fogo e as vegetações (IPCC, 2007); as colônias de cupins, os oceanos e os hidratos de carbono (VIEIRA *et al.*, 2008).

Diferentes autores relatam as contribuições das emissões antropogênicas e naturais de metano na atmosfera, com algumas divergências quanto aos tipos de fontes e quantidades emitidas, apresentadas na Tabela 9. Os animais ruminantes e as áreas alagadas são citados como as principais fontes antropogênica e naturais, respectivamente, segundo Chen & Prinn (2006), Olivier *et al.* (2005), Fletcher *et al.* (2004) e Wuebbles & Hayhoe (2002).

Tabela 9 – Emissões naturais e antropogênicas de metano em Tg/ano

<b>Referências</b>	<b>Emissões antropogênicas (TgCH<sub>4</sub>/ano)</b>	<b>Emissões naturais (TgCH<sub>4</sub>/ano)</b>
Olivier <i>et al.</i> (2005)	320	-
Wuebbles & Hayhoe (2002)	358	145
Fletcher <i>et al.</i> (2004)	350	260
Chen & Prinn (2006)	428	168

Assim, conforme verificado, a emissão total de metano, somando-se todas as suas fontes, pode variar de 503 (WUEBBLES & HAYHOE, 2002) a 610 TgCH<sub>4</sub>/ano (FLETCHER *et al.*, 2004). Lelieveld *et al.* (1998) estima para 2050, um total em torno 865 TgCH<sub>4</sub>/ano e Cofala *et al.* (2007) avalia para o ano de 2030, um aumento em 50% nas emissões de metano comparadas ao ano de 2000.

Em contraste com as numerosas fontes emissoras de metano, existem poucos sumidouros. O principal mecanismo de remoção do metano na troposfera é a reação com o radical hidroxila (OH<sup>•</sup>), apresentado pela Equação 4, (PEARMAN & FRASER, 1988; CHAMEIDES, 1983; CRUTZEN, 1991; LELIEVELD *et al.*, 1998), o qual é formado na atmosfera pela fotodissociação do ozônio e reação com o vapor de água (BRÜHL & CRUTZEN, 1999; THOMPSON, 1992) e possui um tempo de vida muito curto, cerca de 1s, devido a sua alta reatividade. O radical hidroxila é responsável pela remoção de 500TgCH<sub>4</sub>/ano (WUEBBLES & HAYHOE, 2002), correspondente a aproximadamente 90% da remoção total de metano (IPCC, 1996; FLETCHER *et al.*, 2004).



A concentração do radical hidroxila na atmosfera é afetada não somente pela emissão direta de metano como também, pelos produtos de sua oxidação, especialmente o monóxido de carbono (PEARMAN & FRASER, 1988). Stauffer *et al.* (1985) citam que o aumento na concentração de monóxido de carbono seja uma das causas da diminuição do radical OH<sup>•</sup> na atmosfera, visto que pode ser oxidado por este radical, causando desse modo o aumento na

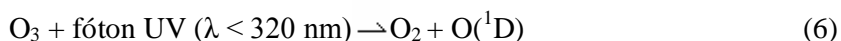
concentração de metano. Khalil & Rasmussen (1985), Thompson (1992) e Crutzen (1995) confirmam ainda o declínio na concentração do radical hidroxila desde o período pré-industrial até os dias de hoje, como sendo em torno de 10 a 30%, devido ao aumento nos níveis de metano e monóxido de carbono na atmosfera.

Outros sumidouros, representados por frações menores, são os solos (JOHNSON *et al.*, 2007; LELIEVELD *et al.*, 1998), os quais foram comprovados por Carmo *et al.* (2007) ao observarem a existência do consumo de metano, e não emissão para a atmosfera, em solos como os da Floresta de Mata Atlântica; e o transporte para a estratosfera, onde o metano pode ser removido por reações com o átomo de cloro (Cl<sup>•</sup>) ou oxigênio excitado O(<sup>1</sup>D), além de ser oxidado também pelo OH<sup>•</sup> (CRUTZEN, 1991; WAHLEN, 1993; ALVALÁ, 1995; LELIEVELD *et al.*, 1998; GURNEY, 1998).

A reação do metano com o átomo de cloro, apresentada na Equação 5, contribui para o seqüestro deste composto reativo na atmosfera, transformando-o em ácido clorídrico (HCl), evitando assim a destruição da camada de ozônio (WAHLEN, 1993):



O oxigênio excitado O(<sup>1</sup>D), o qual é produzido na reação de dissociação do ozônio com a presença de luz UV de comprimentos de onda menores que 320 nm (Equação 6), permanece em um estado eletrônico excitado reagindo imediatamente durante a colisão com outros átomos ou molécula adequados, sendo um dos sumidouros de metano, responsável pela sua remoção na atmosfera, através da reação expressa pela Equação 7. Caso não ocorra a reação, o O(<sup>1</sup>D) perde sua energia de excitação e torna-se um átomo de oxigênio no estado fundamental (BAIRD, 2002).



As mais recentes estimativas para o balanço global de metano indicam que no ano de 2000 os sumidouros excederam as fontes de emissão em torno de 5 TgCH<sub>4</sub>/ano, resultando em uma taxa de crescimento negativo (PATRA *et al.*, 2009). Todavia, outros trabalhos verificaram uma taxa de crescimento positivo, como aqueles desenvolvidos por Fletcher *et al.* (2004), no qual as fontes excederam os sumidouros em 33 TgCH<sub>4</sub>/ano em 1999; e Wang *et al.* (2004), que sugeriu um crescimento de 14 TgCH<sub>4</sub>/ano em 1994.

Assim, verificadas as divergências entre as concentrações de metano na atmosfera, apresentadas por diferentes pesquisadores, observa-se que as fontes e sumidouros de metano ainda não estão bem estabelecidos, havendo variações quanto aos tipos de fontes e as quantidades totais emitidas.

#### 2.4.3 Emissão de metano a partir de efluentes industriais

O metano é o gás de maior importância produzido nos sistemas de tratamento de resíduos (ALVES & VIEIRA, 1998), entretanto, poucos estudos relacionam a sua emissão com esses sistemas. A maioria das estimativas está voltada, além de resíduos sólidos, aos efluentes de origem domésticas, possivelmente devido às dificuldades em estimar as emissões oriundas das águas residuárias industriais, em virtude da grande diversidade que pode ser tratada por via anaeróbia, com características e composições específicas.

As águas residuárias industriais, quando comparadas àquelas geradas em plantas de tratamento municipais, induzem, em geral, a uma maior produção de CH<sub>4</sub> por m<sup>3</sup> de efluente tratado, devido à elevada carga orgânica e concentração de sólidos suspensos (SHAHABADI *et al.*, 2009).

De acordo com Lelieveld *et al.* (1998) mais de 90% do total das emissões provindas dos sistemas de tratamento de efluentes líquidos é de origem industrial, o que inclui as indústrias de alimentos, papel e refinarias de petróleo, totalizando a emissão de 6 TgCH<sub>4</sub>/ano no período pré-industrial (1850), 25 TgCH<sub>4</sub> em 1992 e estimativas de 45 TgCH<sub>4</sub> para 2050. Alves & Vieira (1998) destacam ainda a produção mundial de metano, gerado no tratamento de efluentes sob condições anaeróbias, em uma faixa que varia entre 30 e 40 TgCH<sub>4</sub>/ano, o que representa em torno de 8 a 11% do total global das emissões antropogênicas.

O primeiro inventário brasileiro de emissões antrópicas de GEE (BRASIL, 2004) avaliou a emissões de metano média em 81 GgCH<sub>4</sub>, entre 1990 a 1994, em sistemas de

tratamento de efluentes líquidos industriais de diferentes setores como alimentos, bebidas, química, metalúrgica, têxtil, couro e celulose. Porém, tais estimativas estão sujeitas a incerteza de 70%, devido à imprecisão de dados básicos utilizados, como o volume total de despejos líquidos gerados e a carga orgânica específica do efluente; conhecimento incompleto dos setores; e falta de informações relativas aos fatores de emissão de CH<sub>4</sub> para cada tipo de indústria, uma vez que as pesquisas foram conduzidas com a adoção de valores teóricos padrões apresentados pelo IPCC.

Dados preliminares do segundo inventário brasileiro de emissões e remoções antrópicas de GEE foram anunciados em 25 de novembro de 2009 pelo ministro da Ciência e Tecnologia, Sérgio Machado Rezende, e são baseados no ano de 2000, trazendo ainda atualizações das informações apresentadas no primeiro inventário publicado em 2004. Os números expostos são de caráter preliminar, que poderão sofrer alterações até a elaboração final do inventário, prevista para dezembro de 2010. Segundo apresentado, a emissão de CH<sub>4</sub> pelo setor de tratamento de efluentes industriais aumentou de 126 GgCH<sub>4</sub>, no ano de 1990, para 238 GgCH<sub>4</sub> no ano de 2005, representando uma variação de 89% (BRASIL, 2009).

#### 2.4.4 Efeitos do acúmulo de metano na atmosfera

Os potenciais efeitos diretos do aumento das concentrações de metano no forçante radioativo e na temperatura da superfície da Terra foram avaliados no terceiro relatório do IPCC (2001), no qual consta que a temperatura média mundial da superfície terrestre aumentou em  $0,6 \pm 0,2$  °C, durante o século XX, com previsões, de uma elevação de 1,4 a 5,8 °C para o período de 1990-2100. Moberg *et al.* (2005) relatam que o aumento da temperatura, desde o período pré-industrial, estaria em torno de 0,5°C. Já Donner & Ramanathan (1980) calcularam que a presença de metano causou um aumento na temperatura média global de aproximadamente 1,3°C a mais que em atmosfera sem metano.

Um grande número de modelos é utilizado para explicar as mudanças climáticas provocadas pela presença de gases traço na atmosfera, como o metano. Porém, segundo salienta Prinn (1995), muitos se apresentam como ferramentas incertas, visto que não levam em consideração fatores importantes, tais como a formação de nuvens e a convecção, a circulação oceânica e sua interação com a atmosfera, a hidrologia da terra e da vegetação, os

processos químicos e biológicos envolvidos na produção e remoção de gases de efeito estufa e de aerossóis.

Os aerossóis desempenhando papel importante na atmosfera, uma vez que são capazes de contribuir para a reflexão de a luz solar compensando o efeito de aquecimento global (LOVELOCK, 2006). Além da presença dos aerossóis na atmosfera, os compostos de enxofre, oriundos de processos naturais ou da queima de carvão, oxidados a partículas de sulfato também compensam tal efeito provocado pelos GEE (PRINN, 1995).

Somando-se aos efeitos diretos provocados pelo metano presente na atmosfera, efeitos indiretos sobre o clima, através de interações químicas com outros importantes gases de efeitos radioativos, também podem ser notados. A oxidação de metano envolve uma seqüência de reações intermediárias, responsáveis pela geração de várias espécies, que desempenham papéis importantes na química da atmosfera, tais como o formaldeído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), influenciando também a abundância de  $\text{O}_3$  na troposfera e estratosfera (JOHNSTON, 1984). Assim o aumento dos níveis de metano e concentrações adequadas de outros gases traço quimicamente reativos, em particular o dióxido de carbono e o os óxidos de nitrogênio, levam ao aumento da concentração de ozônio na troposfera (LELIEVELD *et al.*, 1998) e vapor de água estratosférico, este capaz de intensificar o efeito estufa, como um resultado indireto causado pelas reações de oxidação a partir do metano (VIEIRA *et al.*, 2008).

O terceiro relatório do IPCC (2001) relata ainda prováveis alterações sofridas ao redor do mundo, relacionadas ao incremento nas emissões de gases de efeito estufa, provocadas a partir do século XX, como se tem: a diminuição, em torno de 10%, da extensão da cobertura de neve desde o final dos anos 60; elevação do nível médio do mar entre 0,1 e 0,2 metros; aumento das precipitações no hemisfério norte, de 0,5 a 1 % a cada década, na maioria das latitudes médias e altas, e de 0,2 a 0,3 % nas regiões tropicais, com diminuição dos índices pluviométricos de cerca de 0,3% nas regiões subtropicais. Conforme Dutta & Radner (2009) onze dos últimos doze anos, entre 1995 até 2006, apresentaram-se como os mais quentes desde 1850, provavelmente ligado ao aumento na emissão de GEE.

Além das possíveis mudanças devido ao aumento de GEE na atmosfera, futuras previsões são feitas por Gurney (1998): diminuição no teor de umidade dos solos durante o verão, nas médias latitudes; aumento na intensidade de tempestades tropicais; e o aumento no nível do mar em 0,5 m até 2100. Somando-se a essas, Agostinetti *et al.* (2002) relata que a elevação na temperatura, ocasionando uma maior evaporação de água, poderá encurtar o ciclo de vida das culturas, alterando o período de semeadura e colheita.

## 2.5 Estimativas da produção de metano

A geração de metano a partir de diferentes sistemas anaeróbios, naturais ou antropogênicos, tem sido amplamente investigada para as seguintes fontes: áreas alagadas naturais (ALVALÁ, 1995; MARANI, 2007; SAARNIO *et al.*, 2009) ou construídas (SANTOS, 2007); aterros sanitários (AMARAL *et al.*, 2008; JACOBS & SCHARFF, 2003; BOGNER *et al.*, 1995); áreas de cultivo de arroz (COSTA *et al.*, 2008; GRAUPE *et al.*, 2007; PEREIRA *et al.*, 2006; AGOSTINETTO *et al.*, 2002); trato digestivo de animais (GUPTA *et al.*, 2007; SHARPE *et al.*, 2001); vegetações (KEPPLER *et al.*, 2006); queima de biomassa (MILICH, 1999); falhas geológicas (ETIOPE, 2004 e 2009), efluentes líquidos domésticos (CZEPIEL *et al.*, 1993; EL-FADEL & MASSOUD, 2001; NOURI *et al.*, 2006; GUIASOLA *et al.*, 2008), efluentes líquidos industriais (YACOB *et al.*, 2006; MICHAUD *et al.*, 2002; SOLERA *et al.*, 2001; BERNI & BAJAY, 2000), entre outros. No entanto, são encontradas poucas referências relacionadas ao metano procedente de águas residuárias de abatedouros, podendo-se citar os trabalhos desenvolvidos por Eklund & LaCosse (1998), Banks & Wang (1999) e Altamira *et al.* (2008), o que mostra a necessidade de uma melhor análise da emissão de metano a partir desses sistemas.

Estimativas teóricas ou avaliações experimentais são comumente aplicadas para avaliar as emissões de CH<sub>4</sub>, entre elas, as resultantes da biodegradação anaeróbia da fração orgânica presente em efluentes líquidos domésticos ou industriais. Os modelos teóricos presumem que toda a matéria orgânica removida anaerobiamente é convertida em metano, não considerando os diversos fatores de influência no processo, como os físico-químicos, inibidores biológicos, interações e necessidades das bactérias (EL-FADEL & MASSOUD, 2001). Já as determinações experimentais reproduzem as condições reais de operação dos reatores e apresentam-se menores do que os valores calculados teoricamente, pois estes, além de desconsiderarem diversos fatores de influência, também não levam em conta a produção de novas células bacterianas, que representam de 5-10% da matéria orgânica total presente no meio (ALTAMIRA *et al.*, 2008).



### 2.5.1 Avaliações experimentais

Dados experimentais da geração de metano em sistemas de tratamento de águas residuárias podem ser obtidos com base na coleta de amostras de gás, o qual é produzido a partir da matéria orgânica decomposta, durante determinado espaço de tempo e condições operacionais (ROZZI *et al.*, 2004).

A amostragem de compostos gasosos pode ser realizada de dois modos: com concentração, a partir do uso de materiais absorventes ou adsorventes; ou sem concentração (TRUPPEL, 2002), no qual as amostras são coletadas em câmaras estáticas abertas ou fechadas (COSTA *et al.*, 2006) ou diretamente em seringas plásticas ou recipientes de vidros pré-evacuados (LANNA, 2005; LODGE, 1988).

As campânulas (câmaras ou cúpulas) estáticas fechadas são as mais utilizadas em trabalhos de coletas de GEE, por serem ferramentas de fácil construção e baratas, que podem ser usadas nas diferentes regiões do mundo, tanto nos estudos de emissão em solos (SANTOS, 2009; DENECA, 2009; COSTA *et al.*, 2006; PARKIN *et al.*, 2003) quanto em superfícies líquidas (ALVALÁ, 1995; YACOB *et al.*, 2006; MARANI, 2007). Devem ser elaboradas com materiais não reativos, tais como polipropileno (BALL *et al.*, 1999), aço inoxidável, alumínio, PVC ou polietileno (PARKIN *et al.*, 2003), necessitando ser de cor branca ou coberta com material refletor a fim de evitar ao máximo as perturbações na temperatura interna. Suas dimensões, bem como o material de construção, não são padronizadas, porém sua estrutura tem de causar o mínimo possível de perturbações no local de instalação (COSTA *et al.*, 2006).

As seringas plásticas ou de vidro, podem ser utilizadas para a coleta de amostras diretamente do ar ou através da câmara estática. Além de usadas durante as coletas podem também ser empregadas na armazenagem da amostra até a realização da análise no laboratório, sendo necessário, no entanto, que o material não seja permeável ao gás analisado. Fernandes *et al.* (2002) citam as seringas de nylon como adequadas para a coleta e armazenagem das amostras de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, sem perdas gasosas, em até uma semana após a coleta. Materiais como o polipropileno (MELLING *et al.*, 2005; GRAUPE *et al.*, 2007; CZEPIEL *et al.*, 1993; QUADROS *et al.*, 2009), o poliestireno (COSTA *et al.*, 2008; PEREIRA *et al.*, 2006) e o poliuretano (MARANI, 2007) também são usados, entretanto, a análise da amostra deve ocorrer em um período máximo de 24 horas, a fim de evitar perdas, visto que o poliestireno (COSTA *et al.*, 2008) e o polipropileno (GRAUPE *et al.*, 2007),

consistem em materiais mais permeáveis. Dentre os tipos de seringas, as de vidro são as que fornecem uma melhor vedação, porém apresentam elevado custo e não podem ser facilmente adaptadas às análises automatizadas, segundo comentam Rochette & Hutchinson (2001 *apud* LANNA, 2005).

A quantificação do metano pode ocorrer tanto em campo quanto em laboratório (LANNA, 2005) através da utilização de métodos analíticos, tais como a espectrofotometria de absorção de infravermelho (EKLUND & LACOSSE, 1998; SHARPE *et al.*, 2001), baseada na propriedade de os gases absorverem a radiação; ou a cromatografia gasosa, mais comumente utilizada (STAUFFER *et al.*, 1985; ALVALÁ, 1995; BOGNER *et al.*, 1995; AMARAL *et al.*, 2008; PEREIRA *et al.*, 2006; MARANI, 2007; CARMO *et al.*, 2007).

A cromatografia gasosa teve seu significativo desenvolvimento após a introdução da cromatografia gás-líquido por James & Martin, em 1952, e o interesse nessa área fez com houvesse um grande desenvolvimento de equipamentos e métodos, principalmente a partir da introdução de colunas capilares por Golay em 1958 (BONATO, 2006). Foi inicialmente empregada para o estudo da poluição urbana, com sua aplicação posteriormente estendida para os estudos da atmosfera global, pelo fato de ser uma técnica de grande precisão, sensibilidade e linearidade, capaz de detectar gases presentes na atmosfera em quantidades muito pequenas, como os chamados gases traço (ALVALÁ, 1995; MARANI, 2007). Na década de 80, foi definida como uma das mais poderosas ferramentas disponíveis para a determinação de gases traço de substâncias orgânicas presentes no ar (VALENTIN *et al.*, 1985).

Na quantificação do metano, a cromatografia gasosa pode ser dividida em dois grupos, conforme o tipo de detector utilizado:

**Detector de condutividade térmica (TCD – *Thermal Conductivity Detection*):** são detectores de resposta universal, sensíveis à concentração (BONATO, 2006) aplicados tanto para a quantificação de metano quanto de dióxido de carbono (ANGELIDAKI & SANDERS, 2004). Com princípio de funcionamento baseado na perda de calor por um corpo quente, a uma velocidade que depende da composição dos gases que o circundam.

**Detector de ionização em chamas (FID – *Flame Ionization Detection*):** são bastantes populares devido aos seus níveis de detecção e resposta quase universal para a medição de metano. Baseados na ionização das moléculas da amostra, presentes no gás de arraste, ao

atingirem o detector onde são queimadas, em uma chama produzida pela combustão do ar e hidrogênio.

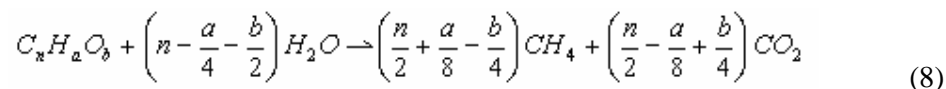
Trabalhos baseados em resultados experimentais da emissão de CH<sub>4</sub> foram conduzidos para diferentes tipos de águas residuárias industriais. Solera *et al.* (2001) correlacionaram a emissão de CH<sub>4</sub> com a população de bactérias metanogênicas e constataram, para efluentes de destilarias de vinho, uma atividade em torno  $1.10 \times 10^{-9}$  mlCH<sub>4</sub>/célula.dia ou  $350 \pm 20$  mlCH<sub>4</sub>/gSV.dia para um tempo de retenção de 4 dias. Yacob *et al.* (2006) monitoraram, durante um período de 52 semanas, duas lagoas anaeróbias em uma estação de tratamento de óleo de palma e observaram que a emissão por lagoa foi de 1.043,1 kgCH<sub>4</sub>/dia, com uma média de 0,238 kg de CH<sub>4</sub> emitido por kg de DQO removida. Já Eklund & LaCosse (1998) avaliaram a emissão de GEE em sistemas de tratamento de efluentes tanto domésticos quanto industriais, constatando uma significativa emissão em abatedouros, na média de 37 gCH<sub>4</sub>/kg de carne e 2,7 gCH<sub>4</sub>/L de efluente, com possíveis alterações provocadas pela ação dos ventos. Por fim, Hejnfelt & Angelidaki (2009) afirmaram os efluentes de abatedouros de suínos como uma fonte potencial de metano, capaz de gerar entre 225-619 dm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kgSV.

### 2.5.2 Estimativas teóricas

Alguns modelos matemáticos, que presumem o metano gerado teoricamente em sistemas de tratamento de efluentes, são baseados na composição química do despejo ou na demanda química de oxigênio (DQO), constituindo-se em ferramentas rápidas e diretas na verificação do grau de conversão do despejo e da eficiência do sistema de tratamento. (CHERNICHARO, 2007).

#### 2.5.2.1 Estimativa a partir da composição química do efluente

É possível prever a quantidade de matéria orgânica degradada e, conseqüentemente, a quantidade de metano gerado, a partir da composição química do efluente, baseando-se na equação estequiométrica de Buswell & Mueller (1952), no qual os compostos orgânicos são totalmente convertidos a metano e dióxido de carbono, como apresentada na Equação (8):



O composto orgânico biodegradável, representado por  $(C_nH_aO_b)$ , submetido ao processo de degradação anaeróbia, é completamente convertido em dois compostos simples, o  $CH_4$  e o  $CO_2$ , sendo a produção desses gases considerada a máxima estequiometricamente possível. Assim, para o cálculo bruto da produção teórica de metano, deve-se determinar a produção, separadamente, de cada um dos compostos presentes no efluente, como por exemplo, sacarose, ácido acético, ácido fórmico, em termos de suas concentrações e cargas individuais removidas (CHERNICHARO, 2007).

No entanto, se as frações orgânicas presentes no efluente líquido, isto é, o conteúdo de carboidratos, proteínas, lipídeos, acetatos, e propianatos, são conhecidos, a estimativa da produção teórica de metano pode ser dada pela Equação (9) (ALTAMIRA *et al.*, 2008):

$$P_{CH_4} = 0,415 \cdot c + 0,496 \cdot pe + 1,014 \cdot l + 0,373 \cdot a + 0,530 \cdot pa \quad (9)$$

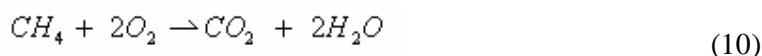
na qual  $P_{CH_4}$  fornece a produção de metano,  $c$  representa a fração de carboidratos ( $C_6H_{10}O_5$ ) presente no efluente,  $pe$  as proteínas ( $C_5H_7NO_2$ ),  $l$  os lipídeos ( $C_{57}H_{104}O_6$ ),  $a$  os acetatos e  $pa$  os propianatos.

#### 2.5.2.2 Estimativa a partir da DQO degradada

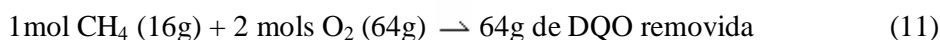
O principal fator para a determinação da produção de metano é a quantidade de matéria orgânica degradável presente no efluente, que é normalmente expressa em termos da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), usada como um indicador para despejos líquidos domésticos ou a demanda química de oxigênio (DQO), aplicada aos efluentes industriais (EL-FADEL & MASSOUD, 2001), podendo ainda, ser apresentada com base na concentração de sólidos voláteis (SV), para resíduos com elevadas concentrações de sólidos (SOUZA, 1984a).

No entanto, resultados obtidos por Altamira *et al.* (2008), para efluentes líquidos de indústrias de alimentos, comprovam que a quantificação da matéria orgânica através da DQO é mais representativa daquela realizada por meio dos SV.

A máxima remoção de DQO, ou seja, a máxima produção teórica de gases, possível de ser obtida a partir de um determinado resíduo depende do grau de biodegradabilidade da matéria orgânica contida no resíduo. Desse modo, toda a DQO removida de um sistema é convertida somente a metano, em virtude de o gás carbônico não exercer demanda de oxigênio por se encontrar já em estado totalmente oxidado, de acordo com a reação dada pela Equação (10):



Na qual:



Observa-se na Equação 11, que um mol de metano requer dois mols de oxigênio para sua completa oxidação a gás carbônico e água. Assim, cada 16 gramas de metano produzido e perdido para a atmosfera correspondem à remoção de 64 gramas de DQO do efluente, que em condições normais de temperatura e pressão ( $P = 760 \text{ mm Hg}$  e  $T = 0^\circ\text{C}$ ), assume sempre um volume fixo, correspondendo a 350 mililitros para cada grama de DQO degradada, o que equivale a  $0,35 \text{ m}^3\text{CH}_4$  emitido por kg de DQO removida do sistema, como mostra o cálculo (Equação 12):

$$\frac{1 \text{ mol } CH_4}{64 \text{ g DQO}} \times \frac{22,4 \text{ L } CH_4}{1 \text{ mol } CH_4} = 0,35 \frac{\text{L } CH_4}{\text{g DQO}} = 0,35 \frac{\text{m}^3 \text{ } CH_4}{\text{kg DQO}} \quad (12)$$

A expressão geral que determina a produção de metano por grama de DQO removida do despejo é expressa pelas Equações (13) e (14) (ANDREOLI *et al.*, 2003), que consideram

a produção de sólidos no meio e permite o ajuste das condições de temperatura e pressão, respectivamente:

$$DQO_{CH_4} = Q [(S_o - S) - Y \cdot S_o] \quad (13)$$

$$V_{CH_4} = \frac{DQO_{CH_4}}{F(t)} \quad (14)$$

Na qual:

$DQO_{CH_4}$  = carga de DQO removida no reator e convertida em metano (kgDQO/dia)

$Q$  = vazão do efluente (m<sup>3</sup>/dia)

$S_o$  = DQO afluente (kgDQO/m<sup>3</sup>)

$S$  = DQO efluente (kgDQO/m<sup>3</sup>)

$Y$  = coeficiente de produção de sólidos no sistema em termos de DQO.

$V_{CH_4}$  = volume de metano produzido (m<sup>3</sup>/dia)

$F(t)$  = fator de correção para mudanças de temperatura e pressão (kgDQO/m<sup>3</sup>)

O fator de correção ( $F(t)$ ), para as condições de temperatura e pressão existentes, é calculado pela Equação (15):

$$F(t) = \frac{P \times K}{R \times T} \quad (15)$$

Na qual:

$P$  = pressão atmosférica (Pa)

$K$  = DQO correspondente a um mol de metano (6400 kgDQO/mol)

$R$  = constante dos gases (8,314 Pa.m<sup>3</sup>/mol.K)

$T$  = temperatura operacional do reator (°C+273) (K)

Nouri *et al.* (2006) apresentam outro modelo matemático para cálculo do potencial teórico de produção de metano para efluentes líquidos domésticos (Equação 16), que leva em conta as condições normais de temperatura e pressão (CNTP), representadas pelo fator 0,35 nas equações e consideram a massa celular produzida no tratamento da águas residuárias:

$$V_{CH_4} = (0,35)[(S_o - S)(Q) - 1,42P_x] \quad (16)$$

Na qual:

$V_{CH_4}$  = volume de metano produzido por dia na CNTP (m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/dia)

0,35 = fator de conversão da produção de metano na CNTP (m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kgDQO)

$Q$  = vazão volumétrica (m<sup>3</sup>/dia)

$S_o$  = DQO afluente (kgDQO/m<sup>3</sup>)

$S$  = DQO efluente (kgDQO/m<sup>3</sup>)

$P_x$  = massa celular produzida por dia (kg/dia)

Tchobanoglous & Schroeder (1985) destacam que a taxa de crescimento celular nos processos anaeróbios geralmente é baixa, podendo ser negligenciada nos modelos de estimativa de CH<sub>4</sub>. Porém, pode ser calculada através da Equação (17) (NOURI *et al.*, 2003):

$$P_x = \frac{YQ(S_o - S)}{1 + k_d(TRS)} \quad (17)$$

Na qual:

$Y$  = coeficiente de produção de sólidos (kgDQO<sub>lodo</sub>/kgDQO<sub>efluente</sub>)

$Q$  = vazão de efluente líquido (m<sup>3</sup>/dia)

$S_o$  = DQO afluente (kgDQO/m<sup>3</sup>)

$S$  = DQO efluente (kgDQO/m<sup>3</sup>)

$k_d$  = coeficientes endógeno ou coeficiente de morte celular (dias<sup>-1</sup>)

$TRS$  = tempo de retenção de sólidos (dias)

Os valores típicos dos coeficientes de produção de sólidos ( $Y$ ) do coeficiente endógeno ( $k_d$ ) estão representados na Tabela 10:

Tabela 10 – Coeficiente de produção de sólidos e coeficiente endógeno

Coeficientes	Efluentes gerais <sup>a</sup>	Efluentes com alto teor de lipídios <sup>b</sup>	Efluentes com baixo teor de lipídios <sup>b</sup>
$Y$ (gDQO <sub>lodo</sub> / gDQO <sub>efluente</sub> )	0,05 – 0,10	0,04	0,044
$k_d$ (dias <sup>-1</sup> )	0,02 – 0,04	0,015	0,019

<sup>a</sup> Nouri *et al.* (2006).

<sup>b</sup> Benefield & Randall (1980 *apud* RAMALHO, 1983).

Um outro modelo matemático, baseado na metodologia padrão recomendada pelo IPCC para cálculo da geração de metano em sistema de tratamento de efluentes, é proposto pela Environment Canada (2004), baseada em estudos de níveis nacionais de geração de efluente, e pelo Programa de modernização do inventário de emissões (EIIP - *Emission Inventory Improvement Program*) em conjunto com a Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA - *U.S Enviromental Protection Agency*) (EIIP & EPA, 1999), conforme a Equação (18):

$$CH_4 = Q \times DQO \times FE_{CH_4} \times Frac_{(anaeróbio)} \quad (18)$$

No qual:

$CH_4$  = emissão de metano (kgCH<sub>4</sub>/dia)

$Q$  = vazão volumétrica (m<sup>3</sup>/dia)

$DQO$  = demanda química de oxigênio (kgDQO/m<sup>3</sup>)

$FE_{CH_4}$  = fator de emissão de metano (kgCH<sub>4</sub>/kgDQO)

$Frac_{(anaeróbio)}$  = fração de efluente tratada anaerobicamente (%)



O fator de emissão de metano ( $FE_{CH_4}$ ) teórico máximo é igual 0,25 kgCH<sub>4</sub>/kgDQO, visto que cada mol de metano remove 64 g de DQO, conforme a Equação (19):

$$FE_{CH_4} = \frac{1 \text{ mol } CH_4}{64 \text{ kg DQO}} \times \frac{16 \text{ kg } CH_4}{1 \text{ mol } CH_4} = 0,25 \frac{\text{kg } CH_4}{\text{kg DQO}} \quad (19)$$

O fator de emissão de metano pode ser calculado através da capacidade máxima de produção de metano ( $CMP$ ), dada em kgCH<sub>4</sub>/kgDBO ou kgCH<sub>4</sub>/kgDQO multiplicada pela estimativa da fração de DBO ou DQO que será degradada anaerobicamente ( $Frac_{anaer}$ ), de acordo com o exposto na Equação 20 (THOMSEN & LYCK, 2005):

$$FE = CMP \times \text{média ponderada } Frac_{anaer} \quad (20)$$

Eklund & LaCosse (1998), Banks & Wang (1999) e Altamira *et al.* (2008) obtiveram diferentes fatores de emissão para efluentes líquidos originados em abatedouros (Tabela 11), que são comparados aos valores teóricos obtidos nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP):

Tabela 11 – Fatores de emissão de metano para efluentes de abatedouros

Fonte dos dados	Fator de emissão (kgCH <sub>4</sub> /kgDQO)	Fator de emissão (m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kgDQO)
Eklund & LaCosse (1998)	0,26-2,00	0,36-2,8*
Banks & Wang (1999)	0,21-0,23*	0,30-0,33
Altamira <i>et al.</i> (2008)	0,19-0,30*	0,27-0,42
Valores teóricos	0,25*	0,35*

\*-Valores correspondentes na CNTP.

Show & Lee (2008) estimaram a produção teórica de metano em lagoas anaeróbias utilizadas no tratamento de efluentes líquidos de uma indústria de óleos, com o emprego de um fator de emissão igual a 0,21 kgCH<sub>4</sub>/kgDQO. O modelo matemático (Equação 21) proposto pelos autores é semelhante aquele recomendado pelo IPCC e apresentado pela *Environment Canada* (2004) e pela EIIP & EPA (1999):

$$CH_4 = total\ DQO_{disp} \times CMP \times FC_{básico} \quad (21)$$

Na qual:

$CH_4$  = produção de metano (kgCH<sub>4</sub>/dia)

$DQO_{disp}$  = DQO disponível (kgDQO/dia)

$CMP$  = capacidade máxima de produção de metano

$FC_{básico}$  = fator de conversão a metano (%)

## **CAPÍTULO 3**

### **METODOLOGIA**

A avaliação de metano, a qual foi realizada na estação de tratamento de efluentes líquidos do abatedouro de bovinos Pampeano, localizado no município de Santa Maria - RS, baseou-se na metodologia de coleta de amostras semelhante àquela apresentada por Marani (2007) e Alvalá (1995) para a interface líquido-atmosfera, porém com algumas adaptações para o estudo de caso. Essa metodologia apresenta-se bem estabelecida tanto para as superfícies líquidas, como o caso de pesquisas em áreas alagadas, quanto para os sistemas solos-atmosfera. Por ser barata e de fácil construção, permite a comparação dos resultados obtidos em diferentes regiões.

#### **3.1 Local de pesquisa**

As amostras de gases foram coletadas a partir de uma lagoa anaeróbia utilizada no tratamento de efluentes líquidos do abatedouro de bovinos Pampeano, o qual está localizado no município de Santa Maria, depressão central do Estado do Rio Grande do Sul, na latitude 29° 40' 19" Sul e longitude 53° 58' 22" Oeste (Figura 5), região caracterizada por clima do tipo subtropical úmido, com regime de chuvas bem distribuídas no outono, inverno e primavera, e estiagens mais frequentes durante o verão (DENECA, 2009). As médias de precipitações variam entre 1.400 e 1.760 mm e as temperaturas médias anuais estão entre 17,9 e 19,2°C, com as médias do mês mais frio e mais quente superiores a 3 e 22°C, respectivamente (MORENO, 1961).

O abatedouro é um dos responsáveis pelo abastecimento de carnes no município de Santa Maria, absorvendo a produção de pequenos criadores de bovinos da região. Com um regime de operação dependente da demanda, normalmente de quatro dias na semana, totalizando em média 210 dias ao ano, a empresa conta com uma capacidade produtiva máxima diária de 40 cabeças de bovinos.

A Figura 5 mostra a sede do abatedouro e o sistema de tratamento de efluentes líquidos, formado em três etapas, que são: o sistema preliminar, utilizado para a remoção dos

sólidos grosseiros e flutuantes, além de óleos e graxas, o qual está localizado próximo à saída dos efluentes líquidos gerados na sala de matança (sede do abatedouro); o tratamento primário, empregado para a sedimentação dos sólidos a partir das estrumeiras; e o tratamento secundário, usado para o pré-tratamento dos despejos líquidos proveniente da estrumeira, lavagem de pisos e sala de abate, composto por duas lagoas anaeróbias em série associadas a uma lagoa facultativa. Na seqüência das duas lagoas anaeróbias e da lagoa facultativa, observa-se uma quarta lagoa, responsável pelo recebimento do efluente líquido já tratado.

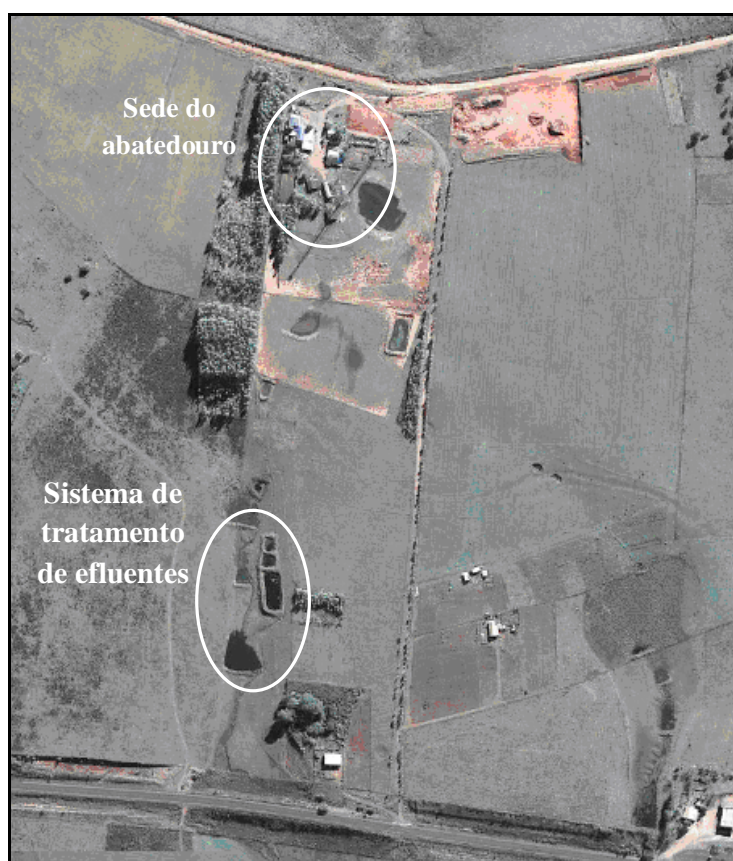


Figura 5 – Localização do abatedouro

Fonte: adaptado do Google Earth.

A vazão máxima diária de águas residuárias é de  $36\text{m}^3$ , no entanto, atualmente, a vazão média diária situa-se em  $5,8\text{m}^3$ , uma vez que são abatidos em média 250 bovinos por mês com um consumo de  $0,7\text{m}^3$  por animal.

### 3.1.1 Lagoas anaeróbias

A primeira lagoa anaeróbia (Figura 6), por ser receptora de uma carga orgânica mais elevada e conseqüentemente produzir uma maior quantidade de gases, foi selecionada para o estudo. Cada uma das lagoas anaeróbias tem dimensões de 8,8 metros de largura por 14,6 metros de comprimento, representando uma área de 128,48 m<sup>2</sup>, com uma profundidade útil de 3,0 metros. As lagoas são interligadas entre si por um tubo de PVC, submerso 0,5 metros abaixo da linha do efluente líquido, a fim de impedir a passagem de resíduos flutuantes de uma lagoa para a outra. Operam com uma vazão variável, uma vez que o abatedouro não possui um regime de abate fixo, sujeito as alterações em função da demanda.



Figura 6 – Lagoa anaeróbia em estudo

### 3.2 Metodologia de amostragem dos gases

O sistema de coleta de amostras de GEE, como o metano, dióxido de carbono e óxido nítrico, encontra-se bem estabelecido para as interfaces solo-atmosfera (PARKIN *et al.*, 2003; COSTA *et al.*, 2006 e 2008; CARMO *et al.*, 2007; SANTOS, 2009; DENECA, 2009). No entanto, existe ainda uma carência de referências relacionadas aos sistemas líquido-atmosfera, em especial aqueles relacionados às superfícies de sistemas de tratamento de efluentes líquidos industriais. Com isso, uma metodologia de coleta de amostras foi desenvolvida com base em adaptações dos métodos já instituídos por Marani (2007) e Alvalá (1995).

### 3.2.1 Sistema de amostragem

Nesse estudo, o gás foi confinado em uma câmara estática fechada (campânula). As amostras foram coletadas sem concentração utilizando seringas de polipropileno associadas com o sistema de câmara. Este procedimento foi selecionado para a adequação à técnica de análise de metano por cromatografia gasosa, uma vez que o sistema de injeção de amostras no equipamento é adaptado para a conexão direta das seringas.

### 3.2.2 Construção do sistema de amostragem

A campânula, utilizada para o acúmulo dos gases formados na lagoa anaeróbia, foi construída em polipropileno (BALL *et al.*, 1999), nas dimensões de 45 cm de altura e 30 cm de diâmetro, totalizando um volume de 31,8 litros. Na base do coletor foi fixado um flutuador de espuma de poliuretano, para permitir a sua sustentação na superfície do efluente líquido; e utilizada uma escala com subdivisões em milímetros, para a correção do volume em cada coleta, a partir da diferença entre a altura da campânula e a altura que permaneceu submersa no líquido.

No topo da campânula, o emprego de uma alça facilitou a sua elevação e transporte, e um ventilador (*cooler*), anexado na parte interna superior e conectado a uma bateria de 12Vcc, permitiu a homogeneização do conteúdo interno à campânula. Ainda, na parte superior do coletor foi inserido o sensor de um termo-higrômetro digital, equipado com cabo extensor possibilitando a leitura das temperaturas interna e externa e da umidade relativa do ar durante as coletas.

Na lateral superior da campânula, aproximadamente 10 cm abaixo do topo, foi fixada uma mangueira de silicone, a qual foi equipada com uma válvula de três vias ao longo dos seus 5 metros de comprimento, para a retirada do gás acumulado no interior da campânula por meio da utilização de uma bomba elétrica de 12Vcc.

As seringas em polipropileno, utilizadas para a coleta manual das amostras do gás retiradas do interior da campânula via bombeamento, foram selecionadas, uma vez que são empregadas na maioria dos trabalhos de coletas de GEE (DENECA, 2009; QUADROS *et al.*, 2009; SANTOS, 2009; GRAUPE *et al.*, 2007; MELLING *et al.*, 2005; CZEPIEL *et al.*,

1993). O modelo escolhido foi o que apresentou melhor vedação, conforme ensaios de estanqueidade. Cada seringa, com volume de 20 mL e bico tipo rosca “*luer lock*”, foi equipada com uma válvula de três vias, para a retenção das amostras.

A Figura 7 apresenta o conjunto utilizado na coleta de amostras de ar, composto por: câmara estática cilíndrica, flutuador de espuma de poliuretano, mangueira de silicone, válvula de três vias para a conexão da seringa de polipropileno, bateria de 12V, bomba de ar elétrica, termo-higrômetro digital.

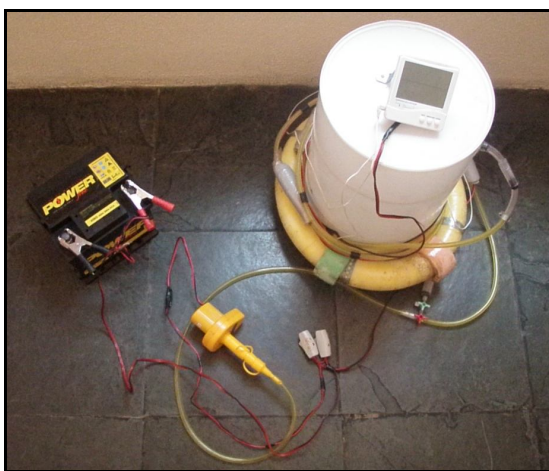


Figura 7 – Conjunto para amostragem de ar

A Figura 8 mostra a conexão da mangueira com a seringa de polipropileno, ocorrida através da válvula de três vias, utilizada para a coleta manual das amostras de GEE.



Figura 8 – Coleta manual de amostras de GEE

### 3.2.3 Funcionamento do sistema de amostragem

O coletor foi levado até o ponto de amostragem com o auxílio de um cabo extensor de 3 metros de comprimento, equipado com um gancho em sua ponta para erguer a campânula através da alça fixada em seu topo, tomando-se o devido cuidado para que a perturbação na superfície do efluente líquido fosse à mínima possível.

Depois de colocada na superfície do efluente líquido, sustentada pelo flutuador, e afastada em torno de 0,5 metros da borda da lagoa anaeróbia, a campânula permaneceu estática por um tempo total de 12 minutos para a retenção dos gases gerados a partir do sistema anaeróbio, de modo que as mudanças de concentração dos compostos pudessem ser medidas. O tempo de acúmulo, segundo Parkin *et al.* (2003), não poderia ser excedido em 1 hora.

As amostras foram coletadas nas seringas de polipropileno, com intervalos entre coleta fixados em 3 minutos (ver itens 3.4.4 e 4.1.3), com cinco amostras coletadas, nos tempos 0, 3, 6, 9 e 12 minutos depois da colocação da campânula no efluente líquido. O intervalo de 3 minutos foi adotado uma vez que possibilitou um tempo hábil para a amostragem, de forma que a campânula estivesse exposta em tempo mínimo para reduzir as influências provocadas pelas condições ambientes. Foram tomados cinco tempos de amostragem em vista de obter uma melhor estimativa do fluxo de gases, uma vez que de acordo com Parkin *et al.* (2003), para a construção dos fluxos de gases, no mínimo três pontos são requeridos, em intervalos de tempos iguais (0, x, 2x), onde o primeiro ponto corresponde ao tempo 0.

Antes da realização de cada uma das amostragens, ocorridas em intervalos de 3 minutos, o ventilador foi ligado durante 30 segundos, para assegurar a homogeneidade da amostra coletada, evitando assim a formação de perfis de concentração dos gases no interior da campânula. Desligado o sistema de agitação, a bomba de ar elétrica, a qual estava acoplada no final da mangueira de silicone, foi acionada durante 6 segundos para a sucção do ar retido no interior da campânula. Esse tempo foi considerado o suficiente para garantir a retirada de todo o gás residual das amostragens anteriores e permitir a sucção de duas vezes o volume da mangueira (ver item 3.4.3).

A presença de uma válvula de três vias no comprimento da mangueira de silicone permitiu a conexão das seringas de polipropileno para a coleta manual das amostras. As seringas foram inicialmente ambientadas, para a posterior coleta das amostras definitivas, as quais foram consideradas simples, uma vez que representam a concentração do gás naquele



momento da coleta (CSUROS, 1994). As amostras de ar coletadas foram acondicionadas em uma caixa de isopor, contendo gelo em gel, para a estabilização da temperatura.

Amostras de ar ambiente também foram coletadas, próximas ao local de amostragem, para comparar com aquelas obtidas no tempo 0, em cada um dos dias de trabalho em campo, e assim permitir a validação dos fluxos (ver item 3.8).

Finalizadas as coleta de cada conjunto de amostras, tomadas nos tempos de 0, 3, 6, 9 e 12 minutos, a campânula permanecia em média 15 minutos em repouso sobre a superfície sólida e o sistema de agitação e a bomba elétrica eram acionados para a homogeneização e remoção do gás residual acumulado no interior da campânula e da mangueira, a fim de equilibrar as concentrações internas e externas e permitir assim a coleta de novas amostras.

Após o término das atividades de campo, todos os equipamentos retornavam ao Laboratório de Controle Ambiental, localizado na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), onde a campânula era limpa e os demais equipamentos de medida limpos e, se necessário, aferidos.

### **3.3 Metodologia de análise dos gases**

As amostras de gases coletadas, as quais permaneceram sob refrigeração, foram encaminhadas para análise por cromatografia gasosa no Laboratório de Cromatografia pertencente ao Centro de Ciências Rurais (CCR), localizado na UFSM.

#### **3.3.1 Cromatografia gasosa**

A cromatografia gasosa (CG) é o método analítico utilizado na maioria das determinações da concentração de metano e de dióxido de carbono, por ser considerada uma ferramenta de grande precisão, sensibilidade e linearidade (ALVALÁ, 1995; MARANI, 2007). Pode ser definida como um processo físico-químico de separação, baseado na diferença de distribuição dos componentes presentes na amostra entre uma fase estacionária e uma fase móvel (LUNA, 2003). No qual, a fase estacionária (sólida ou líquida) ocorre dentro

de um tubo longo denominado de coluna cromatográfica e a fase móvel é sempre um gás (BONATO, 2006).

O esquema básico de um cromatógrafo a gás é mostrado na Figura 9, composto por um cilindro contendo um gás sob alta pressão, que serve como fonte de gás de arraste, responsável pela condução das substâncias presentes na amostra para fora da coluna; controlador de pressão e vazão, para vazão de gás de arraste constante durante as análises, que permita a reprodutibilidade nos tempos de retenção; sistema de injeção de amostra, comumente realizada através de seringas ou de válvulas; coluna cromatográfica, caracterizada por um tubo longo contendo a fase estacionária, do tipo recheada ou capilares; o sistema de detecção, o qual recebe as substâncias separadas na coluna cromatográfica e gera um sinal; e o sistema de registro e tratamento de dados, encarregado de registrar graficamente o sinal emitido através do detector, por meio de integradores ou microcomputadores acoplados ao detector, fornecendo os cromatogramas, tempos de retenção e áreas ou alturas de cada pico e o cálculo das concentrações.

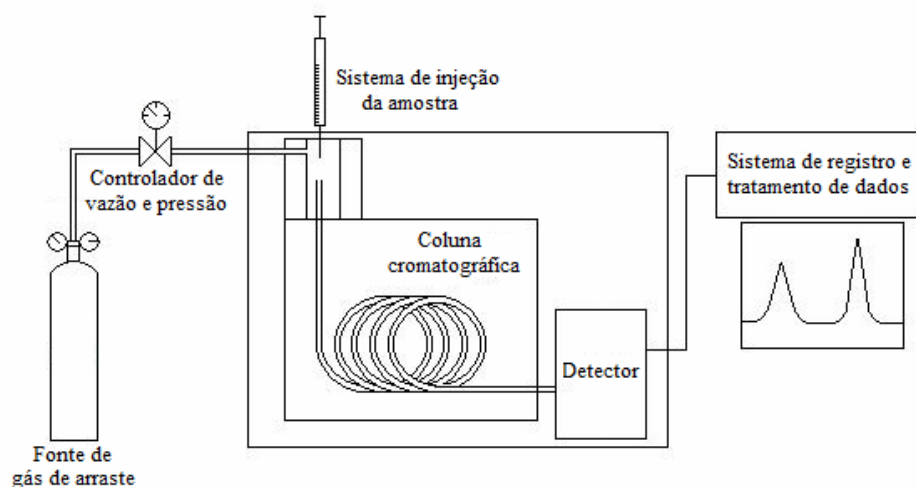


Figura 9 – Componentes básicos de um cromatógrafo a gás

Fonte: Adaptada de Bonato (2006).

A técnica da CG é baseada na eluição da amostra, no qual uma corrente gasosa, que passa continuamente pela coluna cromatográfica, arrasta a amostra, introduzida através de um sistema de injeção, conduzindo-a através da coluna, que contém a fase estacionária. O uso de temperaturas apropriadas no injetor e na coluna possibilita a vaporização das substâncias

presentes na amostra, que são retiradas por tempos determinados e chegam à saída da coluna em tempos diferentes, de acordo com as propriedades do composto e da fase estacionária, permitindo assim a separação. Depois de separadas, as substâncias presentes na amostra chegam ao detector, presente na saída da coluna, que gera um sinal para um sistema de registro e tratamento de dados, tornando assim possível a detecção e quantificação dessas substâncias.

### 3.3.2 Quantificação dos compostos gasosos

O metano foi quantificado a partir da injeção direta das amostras contidas nas seringas em um cromatógrafo a gás marca Shimadzu (Figura 10), modelo GC-2014, equipado com detector de ionização em chamas “*Flame Ionization Detector*” (FID). O equipamento dispõe ainda de um metanador, o qual transforma o  $\text{CO}_2$  em  $\text{CH}_4$ , para a determinação de dióxido de carbono também no detector FID, e de outro detector de captura de elétrons “*Electron Capture Detector*” (ECD) para a quantificação de óxido nitroso. Assim, em virtude da possibilidade de detecção de outros GEE pelo equipamento, e a presença de  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$  nas amostras coletadas a partir da lagoa anaeróbia, o trabalho também foi estendido para análise desses compostos.



Figura 10 – Cromatógrafo Shimadzu modelo GC-2014

Os dados característicos do cromatógrafo utilizado nas amostras de GEE, bem como os tempos de retenção para cada um dos compostos analisados, estão dispostos na Tabela 12.

Tabela 12 – Características do cromatógrafo usado nas análises de GEE

<b>Cromatógrafo Shimadzu GC-2014</b>	
Coluna	Empacotada
Gás de arraste	Nitrogênio (N <sub>2</sub> )
Temperatura de injeção	120°C
Temperatura da coluna	80°C
Temperatura do metanador	380°C
Tipos de detectores	FID e ECD
Temperatura do detector FID	250°C
Temperatura do detector ECD	325°C
Tempo de retenção do CH <sub>4</sub>	3,14 min
Tempo de retenção do CO <sub>2</sub>	5,53 min
Tempo de retenção do N <sub>2</sub> O	6,21 min
Software	GCSolution v.2.3

### 3.3.3 Calibração do cromatógrafo gasoso

O cromatógrafo gasoso foi calibrado diariamente, antes do início das análises de GEE, segundo a injeção de quatro padrões primários, fornecidos pela White Martins, com as especificações apresentada na Tabela 13:

Tabela 13 – Especificações dos gases padrões

<b>Padrão Primário</b>	<b>Concentração de CH<sub>4</sub> (μmol/mol)</b>	<b>Concentração de CO<sub>2</sub> (μmol/mol)</b>	<b>Concentração de N<sub>2</sub>O (nmol/mol)</b>
1	2,308 ± 1,40%	210,3 ± 0,94%	328 ± 12,8%
2	1,048 ± 1,60%	522,06 ± 0,68%	528 ± 1,30%
3	3,107 ± 1,03%	1240 ± 2,59%	1343 ± 0,81%
4	4,797 ± 0,90%	1920 ± 0,82%	2110 ± 0,75%

### 3.4 Testes preliminares

Antes do início das atividades de campo foram realizados testes preliminares em laboratório, para determinar: a possibilidade de reutilização das seringas de polipropileno ao longo do experimento, a temperatura e tempo máximo de armazenagem das amostras de GEE nas seringas e a vazão da bomba de sucção do ar.

Os dois primeiros ensaios foram realizados no Laboratório de Cromatografia do CCR, e todas as seringas utilizadas para os testes foram amostradas como o mesmo gás padrão, correspondente a concentração de  $3,107 \pm 1,03\%$   $\mu\text{mol/mol}$  de  $\text{CH}_4$ ,  $1343 \pm 0,81\%$   $\mu\text{mol/mol}$  de  $\text{CO}_2$  e  $1240 \pm 2,59\%$   $\text{nmol/mol}$  de  $\text{N}_2\text{O}$ . A validação do método ocorreu através da linearidade, a qual se deu por meio da construção da curva de calibração; e o material e volume das seringas usadas nos testes foram os mesmos daqueles posteriormente empregadas para as coletas de GEE a partir da lagoa anaeróbia.

Além dos testes realizados em laboratório, foi determinado o intervalo de coleta das análises e o limite de detecção dos compostos, a partir da coleta de GEE no local de estudo com posterior quantificação por cromatografia gasosa.

#### 3.4.1 Armazenagem de GEE em seringas novas e usadas

Uma vez que as seringas de polipropileno podem ser utilizadas tanto para coleta quanto para armazenagem dos compostos gasosos por longos tempos (COSTA *et al.*, 2006; GRAUPE *et al.*, 2007) e alguns materiais podem ainda ser permeáveis ao gás estocado, a possibilidade de adsorção dos gases pelo material ao longo do tempo de uso das seringas foi investigada, a fim de verificar a capacidade de reutilização das seringas ao longo dos experimentos. Todas as seringas usadas foram limpas com gás inerte (Figura 11), no caso o nitrogênio, ambientadas três vezes para eliminação de qualquer gás traço.



Figura 11 – Limpeza das seringas de polipropileno

O teste foi realizado para sete diferentes tempos de armazenagem dos gases nas seringas (0, 1, 4, 8, 16, 24 e 30 horas), sendo que para cada tempo foi utilizada repetição em triplicata, totalizando 42 amostras, das quais 21 estavam acondicionadas em seringas novas, com primeiro uso, e 21 em seringas já empregadas em trabalhos anteriores. Todas as amostras foram mantidas em caixas com isolamento térmico, para evitar as variações de temperatura e a interferência dessa variável na concentração dos gases. O volume de injeção utilizado para cada amostra padrão foi o mesmo daquele injetado para análise das amostras de GEE coletadas em campo, igual a 10 mL, com os demais 10 mL restantes armazenados para futuras repetições caso fosse necessário.

#### 3.4.2 Condições de temperatura e tempo ideais na armazenagem das amostras

O segundo ensaio determinou a influência da temperatura e do tempo de armazenagem na conservação dos gases  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$  nas seringas de polipropileno, a fim de verificar qual a melhor condição de estocagem dos mesmos, desde a coleta até a análise em laboratório.

O teste foi realizado simultaneamente sob duas diferentes condições: uma, mantendo as amostras as condição de temperatura ambiente (sem refrigeração); e a outra, mantendo as

amostras refrigeradas, para a conservação na temperatura. Foram utilizadas 48 seringas de polipropileno, analisadas em diferentes tempos, no qual, 24 foram preservadas a temperatura de 24°C e as demais mantidas sob duas diferentes temperaturas de refrigeração. Os intervalos de tempos determinados para as análises foram 0, 1, 4, 8, 12, 24, 36 e 48 horas, simulando os tempos possíveis entre a coleta das amostras em campo e injeção no cromatógrafo, exceto para o tempo zero, que foi somente tomado como um comparativo para a concentração nos demais tempos.

### 3.4.3 Determinação da vazão da bomba

A vazão da bomba de ar foi determinada mediante aferição utilizando um rotâmetro calibrado, disponível no Laboratório de Operações Unitárias pertencente ao curso de Engenharia Química da UFSM. O rotâmetro dispõe de uma escala para a leitura da vazão em água, sendo a mesma convertida em vazão de gás, nas condições normais de temperatura e pressão (Figura 12).

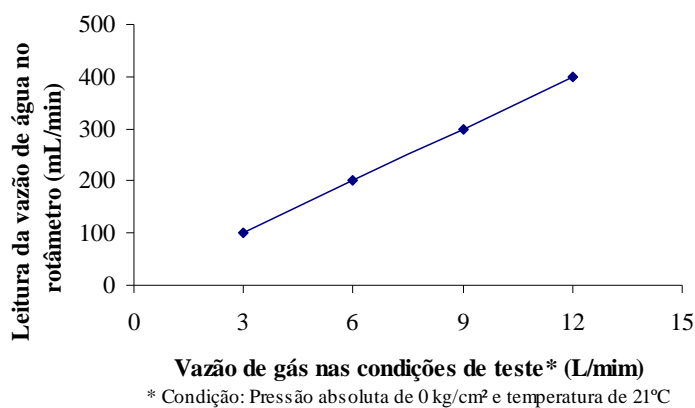


Figura 12 – Determinação da vazão da bomba de ar

Assim, para possibilitar a leitura da vazão de gás, a sucção de ar da bomba foi conectada na saída do rotâmetro e a saída de ar da campânula foi unida à entrada do medidor.

Com o acionamento da bomba, o ar retido no interior da campânula foi succionado, o que provocou a movimentação do flutuador, fornecendo a leitura de vazão da água, igual a 120 mL/min. Por interpolação, a vazão da bomba correspondente foi igual a 3,6 litros de ar por minuto.

Sendo o comprimento e o diâmetro interno da mangueira iguais a 5m e 5mm, respectivamente, o volume total de ar retido no interior da mesma é de 98 mL. Desse modo, aproximadamente 2 segundos são necessários para a completa remoção de todo o ar acumulado na mangueira. No entanto, para permitir a completa retirada de ar presente na mangueira ligada à campânula, a bomba de ar foi acionada por 6 segundos.

#### 3.4.4 Limite de detecção dos gases no cromatógrafo e intervalo de coleta

Os limites mínimos de detecção de cada um dos compostos, metano, dióxido de carbono e óxido nitroso, sensíveis à leitura no cromatógrafo a gás, foram verificados a fim de determinar o intervalo de coleta das amostras. Para tanto, foram coletadas amostras em diferentes tempos, correspondentes a 3, 4, 5, 6 e 7 minutos. Para cada um dos intervalos de tempo, foram feitas quatro amostragens, com espaçamento de tempo igual, ou seja, nos tempos 0, x, 2x, 3x minutos, totalizando em 20 amostras para análise.

### 3.5 Medidas de campo

Devido as possíveis interferências de fatores ambientais e operacionais no processo de digestão anaeróbia, afetando a atividade das bactérias metanogênicas e conseqüentemente a produção de metano, medidas da temperatura ambiente e temperatura no interior da campânula e umidade relativa do ar foram realizadas em campo, com o intuito de verificar as condições existentes no momento da amostragem.

As temperaturas ambiente e do interior da campânula e a umidade relativa do ar foram verificadas para cada tempo de coleta, depois de estabilizadas, com o auxílio de um termohigrômetro digital, (marca INCONTERM), com precisão de  $\pm 1$  °C e  $\pm 5\%$ UR, e cabo extensor de 3m, com a finalidade de observar a ocorrência de possíveis perturbações no meio. Visto



que, segundo citam Parkin *et al.*, (2003), a temperatura e a umidade relativa do ar podem provocar a dissolução dos gases no interior da campânula, subestimando assim o fluxo de CH<sub>4</sub>.

A pressão atmosférica foi tomada com base nos dados disponíveis na estação meteorológica do Instituto Nacional de Meteorologia INMET, localizada na UFSM, e a pressão no interior da campânula não foi monitorada. Todavia, conforme Alvalá (1995), para um tempo de amostragem menor ou igual a 30 minutos, não há uma variação perceptível na pressão interna do coletor.

### 3.6 Análises de laboratório

Além da quantificação dos GEE por cromatografia gasosa, realizada no laboratório do CCR, as amostras de efluentes líquidos coletadas na lagoa anaeróbia em estudo, paralelamente à amostragem de metano, foram encaminhadas ao Laboratório de Controle Ambiental para as análises do pH, DQO, DBO, óleos e graxas, sólidos sedimentáveis, e sólidos suspensos totais. As análises de pH e DQO foram realizadas em todos os dias de coleta enquanto que os demais parâmetros somente foram analisados uma vez para a caracterização do efluente líquido bruto. Os procedimentos de coleta das amostras e as análises da água residuária foram realizadas em conformidade com os *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APWA *et al.*, 1998).

Durante os dias de coletas, as amostragens foram realizadas na primeira lagoa anaeróbia, nas correntes afluente e efluente, a fim de se verificar a eficiência no tratamento, e assim permitir as estimativas teóricas de geração de metano, baseadas nas equações propostas por Andreoli *et al.* (2003); Nouri *et al.* (2006); Environment Canada (2004), EIIP & EPA (1999), Show & Lee (2008).

As coletas das amostras dos despejos líquidos foram feitas em garrafas de polietileno, previamente lavadas e ambientadas com o próprio efluente no local do estudo, antes do início da amostragem. As amostras foram acondicionadas em recipiente com isolamento, contendo gelo em gel e encaminhadas ao laboratório para análise imediata. Nos dias em que não foi possível efetuar as análises de imediato, as amostras foram preservadas em geladeira com temperatura inferior a 4°C (APWA *et al.*, 1998).

A caracterização dos parâmetros físico-químicos ocorreu segundo os métodos recomendados pela APWA *et al.* (1998), na qual:

**Demanda química de oxigênio (DQO):** foi realizada segundo o método de refluxo fechado, no qual a matéria orgânica é oxidada a quente por uma mistura de ácido crômico e ácido sulfúrico. A amostra é refluxada em soluções fortemente ácida, com um excesso conhecido de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ). Depois da digestão, que dura em média 2 horas, o  $K_2Cr_2O_7$  não reduzido é titulado com sulfato ferroso amoniacal para determinar a quantia consumida, e a matéria orgânica oxidada é calculada em termos de oxigênio equivalente.

**Demanda bioquímica de oxigênio (DBO):** foi determinada por meio da utilização do aparelho manométrico de DBO. As amostras do efluente são colocadas nas garrafas âmbar do aparelho e conectadas pelas tampas e pelos tubos de vinil nos manômetros de mercúrio, permanecendo a temperatura controlada de 20°C por um período de 5 dias. O oxigênio existente dentro da garrafa, no ar ambiente acima da amostra, é consumido pelas bactérias da amostra para a oxidação da matéria orgânica contida no efluente líquido. Assim, o oxigênio consumido é repostado novamente, provocando uma queda de pressão dentro da garrafa no qual a amostra está contida. A queda de pressão faz com que o mercúrio no manômetro suba e indique uma leitura na escala de DBO, em mg/L. Durante todo o período de teste a amostra é agitada continuamente por uma barra movida por um sistema magnético e o dióxido de carbono, produzido durante a oxidação da matéria orgânica, é removido pelos cristais de hidróxido de lítio suspenso nas garrafas, de modo que a diferença de pressão do sistema seja proporcional somente à quantidade de oxigênio consumido

**Sólidos suspensos totais:** foram definidos segundo o método de secagem a temperatura de 103-105°C. Uma amostra homogeneizada é filtrada, em filtro de fibra de vidro padrão previamente pesado, e o resíduo retido no filtro é seco a temperatura de 103-105°C. O aumento em peso no filtro padrão representa a quantidade de sólidos suspensos totais em mg/L de efluente líquido.

**Óleos e graxas:** foram caracterizados conforme o método de extração em aparelho Soxhlet utilizando-se com solvente orgânico o hexano. Ocorrida à extração, procedeu-se a destilação do solvente para obtenção do teor de óleos e gorduras presentes na amostra de efluente líquido.

**Sólidos sedimentáveis:** foram determinados segundo o teste volumétrico, a partir da utilização do cone de Imhoff. Nesta técnica, o cone de Imhoff é preenchido com 1 litro da amostra bem homogênea, e permanece por 45 minutos em repouso para a precipitação dos sólidos, quando a amostra é suavemente agitada pelas laterais, com auxílio de um bastão de vidro. A amostra fica em repouso mais 15 minutos e o volume de sólidos precipitados é medido em mL/L

### 3.7 Medidas de fluxo de metano

A determinação do fluxo de CH<sub>4</sub> é realizada através da variação da sua concentração presente no interior da campânula em um dado intervalo de tempo por unidade de área. No entanto, conforme ressalta Alvalá (1995), o fluxo de gases emitido por solos ou superfícies líquidas envolve diversos problemas, os quais estão principalmente associados ao uso de coletores, que criam um ambiente artificial capaz de interferir nos campos de temperatura e ventos.

A concentração do CH<sub>4</sub> existente dentro da cúpula é normalmente obtida pela razão entre o número de moles de metano ( $n_{CH_4}$ ) e número total de moles da mistura ( $n_t$ ). No qual, o número de moles de CH<sub>4</sub> é dado pela Equação 22 (ALVALÁ, 1995; MARANI, 2007):

$$n_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}} \quad (22)$$

Na qual:

$m_{CH_4}$  = massa de metano (g)

$M_{CH_4}$  = massa molar de metano (16,04 g/mol)

Aplicando-se a lei dos gases ideais (Equação 23), considerando pressões próximas a atmosférica, a variação no número de moles de metano é expressa por (Equação 24):

$$P \cdot V = \frac{\Delta n_{CH_4}}{n_t} R \cdot T \quad (23)$$

na qual:

$$\frac{\Delta n_{CH_4}}{n_t} \cdot \frac{R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{\Delta m_{CH_4}}{M_{CH_4}} \cdot \frac{R \cdot T}{P \cdot V} = \Delta x_{CH_4} \quad (24)$$

isolando  $\Delta m_{CH_4}$  tem-se que (Equação 25):

$$\Delta m_{CH_4} = \frac{\Delta x_{CH_4} \cdot P \cdot V \cdot M_{CH_4}}{R \cdot T} \quad (25)$$

na qual R é a constante dos gases (0,082 atm.L/mol.K), T a temperatura (K), P a pressão total (atm) e V o volume total (L).

Supondo-se que a variação temporal da massa de CH<sub>4</sub> seja constante ao atravessar a área da superfície da lagoa anaeróbia coberta pela campânula, o fluxo de metano ( $\Phi_{CH_4}$ ) pode ser calculado por (Equação 26):

$$\Phi_{CH_4} = \frac{\Delta m_{CH_4}}{A \cdot \Delta t} = \frac{\Delta x_{CH_4} \cdot P \cdot V \cdot M_{CH_4}}{A \cdot \Delta t \cdot R \cdot T} \quad (26)$$

na qual A é a área da base da campânula (m<sup>2</sup>) e  $\Delta t$  a variação no tempo (min).

Portanto, se a taxa de variação da concentração de CH<sub>4</sub> dentro do coletor é constante, a regressão linear pode ser utilizada, sendo o fluxo de gás representado pela declividade da reta

e caracterizado pela difusão do gás no efluente líquido. No entanto, se a variação temporal da concentração de metano não for constante, a regressão linear não pode ser aplicada, uma vez que os dados de concentração apresentam-se curvilíneos com o tempo, atribuído à ebulição do gás dentro da cúpula, o qual altera o gradiente de difusão e o fluxo resultante. Para compensar esse efeito, o modelo logarítmico (Equação 27) pode ser utilizado, no entanto somente quando  $[(C_1 - C_0)/(C_2 - C_1)] > 1$  (PARKIN *et al.*, 2003):

$$f_0 = V(C_1 - C_0)^2 / [A \cdot t_1 \cdot (2 \cdot C_1 - C_2 - C_0)] \cdot \ln[(C_1 - C_0)/(C_2 - C_1)] \quad (27)$$

no qual  $f_0$  é o fluxo no tempo zero ( $\mu\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$ ),  $V$  é o volume da campânula (L),  $A$  representa a área da superfície líquida coberta pela campânula ( $\text{m}^2$ ),  $C_0$ ,  $C_1$  e  $C_2$  são as concentrações de gás (ppmv) nos respectivos tempos, 0, 1 e 2 e  $t_1$  significa o intervalo de tempo entre as coletas de amostras (min).

Assim, de acordo com o comportamento do gás ao longo da coluna de efluente líquido, o fluxo pode ser dividido em difusivo e ebulitivo.

**Fluxo difusivo:** o metano produzido se difunde lentamente na coluna de líquido, devido à diferença de concentração do gás no líquido e no ar, até atingir a superfície e ser eliminado para a atmosfera. A variação na taxa de concentração do gás apresenta-se aproximadamente constante.

**Fluxo ebulitivo:** a emissão de metano se dá através de grandes bolhas, que logo após formadas atingem quase instantaneamente a atmosfera, caracterizando-se como um fluxo esporádico. A quantidade de metano liberado normalmente é maior do que o fluxo difusivo, e quando ocorre o fluxo ebulitivo, a variação da concentração de  $\text{CH}_4$  com o tempo não pode ser considerada constante e o coeficiente de correlação entre a concentração e o tempo diminui.

### 3.8 Validação dos fluxos

Devido a possível ocorrência de erros ligados ou à amostragem dos gases ou à contaminação ou vazamento das amostras, nem todas as amostras coletadas para as medidas de fluxo podem ser consideradas válidas, o que contribui para a perda de alguns dados. A validação dos fluxos de gases foi realizada a partir de duas distintas metodologias, apresentadas por Marani (2007) e Parkin *et al.* (2003).

Assim, para a determinação dos fluxos de metano, primeiramente foi analisada a linearidade da taxa de variação da concentração. Se o quadrado do coeficiente de correlação ( $r^2$ ) apresentou-se superior a 0,9 o fluxo foi considerado difusivo (MARANI, 2007), e seu valor calculado a partir da declividade da reta.

Caso contrário, foram averiguadas duas distintas metodologias para a validação do fluxo ebulitivo. De acordo com Marani (2007), o fluxo é ebulitivo se o valor de  $r^2$  for inferior a 0,9 e se a concentração inicial do gás, dada em  $t = 0$ , for igual ou próxima à concentração do gás no ar ambiente. Para essa situação, somente foi possível de se obter um fluxo médio, dado a partir da diferença entre as concentrações inicial e final presentes no interior da campânula. Já conforme trabalho apresentado por Parkin *et al.* (2003), a identificação de um fluxo ebulitivo ocorre quando  $[(C_1 - C_0)/(C_2 - C_1)] > 1$  é satisfeita para os três primeiros pontos de amostragem, com tendência de comportamento não linear, sendo o cálculo do fluxo expresso através da Equação 27.

### 3.9 Relação entre os fluxos e as variáveis ambientais

A existência de relação entre os fluxos difusivos e ebulitivos com as variáveis ambientais, tais como, temperatura ambiente e umidade relativa do ar, foi verificada a partir do coeficiente de correlação linear simples ( $r$ ), dado através da regressão linear. Este coeficiente de correlação apresenta uma variação de  $-1 \leq r \leq 1$ , no qual o sinal indica o sentido do relacionamento entre as variáveis e o fluxo. Segundo Rodrigues & Iemma (2005), as correlações são fortes ou fracas à medida que os coeficientes assumem valores próximos ou distantes dos valores extremos.

Coefficientes de correlação próximos ou iguais a zero indicam ausência de correlação linear, porém um coeficiente de correlação linear próximo de zero nem sempre indica ausência de qualquer tipo de correlação, apenas mostra a ausência de correlação linear (RODRIGUES & IEMMA, 2005).

### 3.10 Validação do método cromatográfico

A validação do método cromatográfico deu-se a partir da construção da curva de calibração para cada um dos compostos analisados, acompanhado do tratamento estatístico, dado pelo coeficiente de correlação ( $r^2$ ) fornecido pelo Software do equipamento. O gráfico de calibração foi plotado a partir da injeção de quatro padrões, cada um em duplicata, todos os dias antes de cada análise, os quais, segundo Lanças (2004) “devem cobrir uma faixa de 50 até 150% do valor que se espera encontrar na amostra em estudo”.

No entanto, para as amostras com valores de concentração fora da curva de calibração, a validação do método de cromatografia gasosa e a verificação dos valores reais obtidos foram realizadas a partir da relação entre as áreas dos picos obtidos para os padrões e para a amostra desconhecida (PENTEADO *et al.*, 2008), onde as concentrações dos compostos foram recalculadas. Primeiramente, foi calculado o fator de resposta ( $F$ ) para dois dos padrões, no qual  $A_P$  e  $A_{PI}$  são as áreas relativas a dois padrões, e  $C_P$  e  $C_{PI}$  suas respectivas concentrações, através da Equação 28:

$$F = \frac{(A_P)/(C_P)}{(A_{PI})/(C_{PI})} \quad (28)$$

Calculados os valores de resposta para os padrões, a concentração do analito na amostra pôde ser calculada pela Equação 29, onde  $C_x$  é a concentração de metano na amostra,  $A_{CH_4}$  a área do pico de metano obtida para a amostra:

$$C_{CH_4} = \frac{A_{CH_4} \cdot C_{PI}}{F \cdot A_{PI}} \quad (29)$$

Assim, os valores de concentração do gás verificados fora da curva de calibração foram comparados àqueles obtidos através da Equação 29. Para tanto, a fim de assegurar uma melhor estimativa na comparação dos resultados, o fator de resposta foi calculado, relacionando o primeiro, segundo e terceiro padrão com o quarto padrão, resultando em três diferentes valores para  $F$ .

Se a diferença entre os valores de concentração calculados pela Equação 29 e os valores obtidos para o composto por cromatografia gasosa foi considerada pequena, os resultados de concentração de metano, obtidos por cromatografia gasosa, são considerados válidos ao estudo, uma vez que de acordo com Lanças (2004) alguns parâmetros importantes de validação dos métodos de cromatografia são praticamente ignorados na área ambiental, quando comparados com a área farmacêutica, por exemplo.



## **CAPÍTULO 4**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram realizados alguns testes preliminares a fim de determinar as melhores condições de trabalho que possibilitassem uma melhor estimativa da emissão de metano, a partir da lagoa anaeróbia utilizada para o tratamento de efluentes de um abatedouro de bovinos, localizado no município de Santa Maria - RS. Paralelamente à análise de CH<sub>4</sub>, a emissão de outros GEE, tais como o dióxido de carbono e o óxido nitroso, também foi avaliada.

#### **4.1 Testes preliminares**

Esta seção apresenta os resultados dos ensaios realizados previamente às campanhas de coletas de amostras de GEE, os quais foram necessários à determinação das melhores condições a serem trabalhadas durante o estudo de caso.

##### **4.1.1 Resultado da capacidade de reutilização das seringas de polipropileno**

Os resultados, que verificaram a possibilidade de reutilização das seringas através da investigação da capacidade de adsorção dos gases pelo polipropileno ao longo do tempo, estão expressos individualmente para cada um dos GEE (Figuras 13, 14 e 15). Os dados comparam a armazenagem de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O, realizada a temperatura média de 23°C, em seringas de primeiro uso e seringas de dois anos de utilização, em média.

A Figura 13, referente ao ensaio de armazenagem de CH<sub>4</sub>, indica que as seringas usadas proporcionaram uma menor variação na concentração do gás, sendo essa igual a 2,77%, no intervalo de tempos de 0 a 30 horas de estocagem. Já a queda na concentração para as seringas novas, para o mesmo intervalo de tempo, apresentou um valor de 3,11%. Observa-se ainda, que as duas curvas de concentração apresentam comportamentos parecidos, exceto

para o tempo de 8 horas, onde houve uma maior queda na concentração de metano para as seringas novas, possivelmente causada por erro de amostragem do gás padrão, vazamento da amostra ou ainda pela interferência do vapor de água nas amostras de metano (discutido no item 4.2). O gráfico mostra ainda que as concentrações de metano no tempo de amostragem zero apresentam valores abaixo da faixa de variação do gás padrão, igual a  $3,107 \pm 1,03\%$   $\mu\text{mol/mol}$ , indicando possíveis erros associados ao sistema de injeção ou de amostragem do gás.

Os resultados do ensaio indicam que é possível a reutilização das seringas de polipropileno para a coleta e armazenagem de metano, visto que as seringas usadas apresentaram uma menor variação de concentração ao longo de 30 horas de armazenagem, com desvio padrão (DP) igual a 0,04. O DP verificado para as seringas novas foi de 0,03.

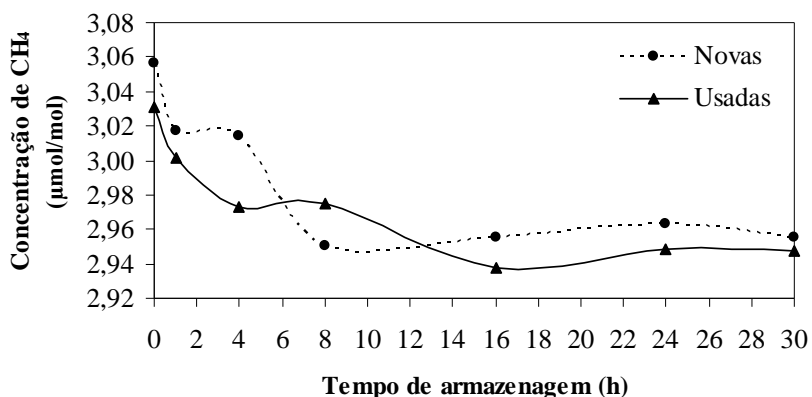


Figura 13 – Armazenagem de  $\text{CH}_4$  em seringas de polipropileno novas e usadas

O teste de armazenagem do dióxido de carbono (Figura 14) revela uma menor variação na concentração do gás entre as seringas novas e usadas, comparado ao resultado obtido para o mesmo teste com gás metano. A maior variabilidade entre as seringas apresentou-se no tempo de 24 horas, correspondente a 0,63% entre essas, sendo este valor pouco significativo. A variação na concentração do  $\text{CO}_2$ , ao final de 30 horas de armazenagem, para as seringas novas e usadas foi igual a 8,61% (DP = 48) e 7,35% (DP = 39), respectivamente, concluindo-se a possibilidade de reutilização de seringas de polipropileno para o gás carbônico. A redução linear da concentração de  $\text{CO}_2$  com o tempo indica possível adsorção ou vazamento do gás.

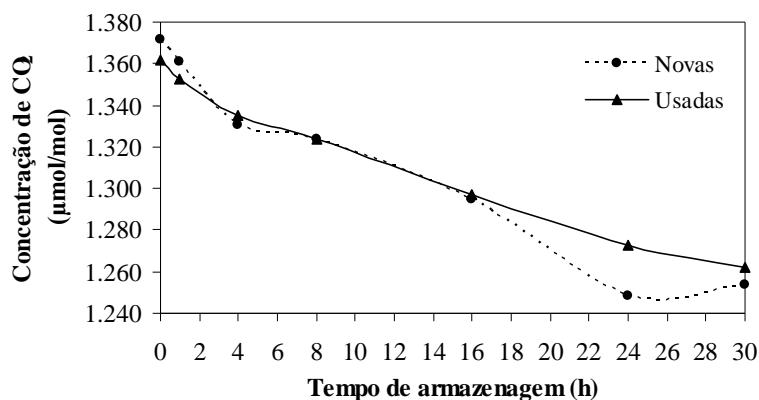


Figura 14 – Armazenagem de CO<sub>2</sub> em seringas de polipropileno novas e usadas

Por fim, a partir da análise de estocagem do óxido nitroso (Figura 15), notou-se que a variação na concentração do gás também não é significativa ao longo de 30 horas de armazenagem entre os dois tipos de seringas. Apresentou-se um comportamento semelhante de concentração tanto para as seringas novas quanto as usadas, com um decréscimo ao final do ensaio de 49,37% (DP = 211) e 55,06% (DP = 221), respectivamente. A queda brusca na concentração de N<sub>2</sub>O, observada nas primeiras horas de estocagem, provavelmente está relacionada à adsorção do gás, ou ainda a erros de medição.

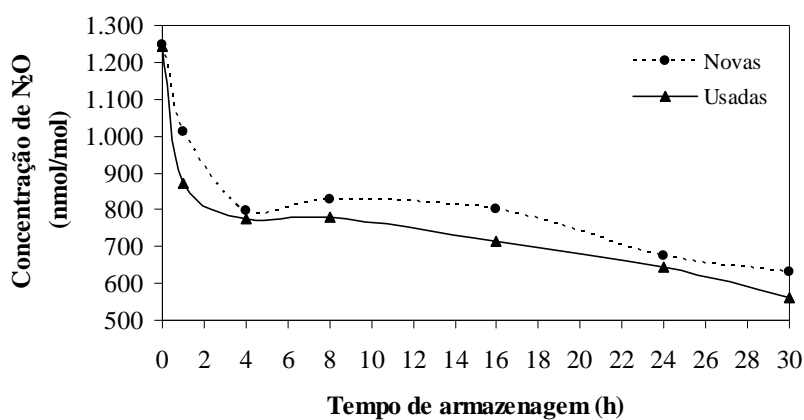


Figura 15 – Armazenagem de N<sub>2</sub>O em seringas de polipropileno novas e usadas

Assim, através da plotagem dos gráficos para cada um dos compostos, observa-se que a diferença entre o emprego de seringas novas ou usadas na armazenagem de GEE não é muito significativa, o que permite então o reaproveitamento do material de coleta, desde que devidamente limpo com gás inerte, no caso o nitrogênio.

Além de os dados indicarem a possibilidade de reutilização das seringas de polipropileno, mostram ainda que os diferentes comportamentos, verificados para cada um dos compostos, pode estar associados à distinta relação dos gases ou com o material das seringas ou com as condições e tempo de armazenagem das amostras. As quedas de concentrações observadas para os três compostos nas primeiras horas de amostragem podem estar relacionadas aos erros de medição ou à microporosidade do polipropileno, capaz de adsorver os compostos, uma vez que, teoricamente, não deveria ocorrer nenhuma reação dentro das seringas que provocasse um decréscimo de concentrações.

#### 4.1.2 Resultados da temperatura e tempo ideal para armazenagem das amostras

A indicação de preservação das amostras, em caixas isoladas com polietileno expandido (isopor) sob condições refrigeradas, ocorre para evitar variações de temperatura (BORBA, 2006; GRAUPE *et al.*, 2007; SANTOS, 2009) e de luminosidade (QUADROS *et al.*, 2009), o que garante a conservação das amostras desde a coleta até o instante de análise em laboratório. Além da necessidade de refrigeração das amostras, dependendo do material da seringa utilizada nas coletas, um tempo máximo de armazenagem é aconselhado antes da análise dos compostos (FERNANDES *et al.*, 2002; COSTA *et al.*, 2008; GRAUPE *et al.*, 2007) para que não ocorra perda significativa de suas concentrações. Os resultados desse ensaio associam o material da seringa, com as condições ideais de temperatura e tempo de armazenagem para o CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O.

Para as situações simuladas de armazenagem dos gases, verificou-se que as amostras, mantidas em condição ambiente, ficaram a uma temperatura média de 24°C, com pouca flutuação, igual a  $\pm 1^\circ\text{C}$ , favorecida pelo acondicionamento em caixas com isolamento. Já as seringas mantidas sob refrigeração, conforme os procedimentos normais adotados em alguns trabalhos (BORBA, 2006; GRAUPE *et al.*, 2007; SANTOS 2009; DENEGA, 2009; QUADROS *et al.*, 2009), conservaram as amostras em caixas de isopor através da utilização de bolsas de gelo em gel. Até as 8 horas de armazenagem, as amostras foram preservadas

nessa condição. Posterior a esse período, as demais amostras ainda não analisadas foram mantidas sob refrigeração controlada de 4°C. Esse procedimento foi adotado, simulando as condições reais de trabalhos, no qual depois de transcorridas em média 8 horas entre a coleta em campo e o início das análises, as seringas seriam acondicionadas em um refrigerador, disponível no Laboratório de Cromatografia, para uma melhor preservação dos gases nas amostras.

A temperatura das amostras preservadas com gelo em gel manteve-se próxima daquelas conservadas a condição ambiente, em torno de 17°C, uma vez que as embalagens de gelo, presentes no fundo do isopor, dificultaram a convecção do ar, visto que o ar frio é mais denso que o ar quente. Isso mostra a falha do procedimento adotado, pois o uso de embalagens de gelo no fundo do isopor não mantém as amostras a baixas temperaturas como esperado e imaginado, havendo pouca diminuição do seu valor relativo à condição ambiente. Assim, para as coletas das amostras em campo, as embalagens de gelo em gel passaram a ser colocadas nas laterais do isopor, cobrindo toda a altura da caixa, para garantir a ocorrência da convecção do ar e refrigeração das amostras.

A Figura 16 mostra um comportamento anômalo das concentrações de metano sob as distintas condições de preservação das amostras nas 48 horas de ensaio, possivelmente associada a alguma variação de temperatura ou presença de vapor de água nas amostras, o qual é capaz de absorver o metano, modificando assim suas concentrações.

No intervalo de 0 até 8 horas a concentração das amostras mantidas a 24°C caiu em 2,83%, com aumento de valores não esperados para os tempos de 12 e 24 horas. Entre 24 e 36 horas houve um significativo decréscimo na concentração de CH<sub>4</sub>, e a variação total verificada após as 48 horas de armazenagem foi de 3,45%.

Já para as amostras preservadas a temperatura média de 17°C, verifica-se que até 8 horas de armazenagem, há uma queda na concentração em 1,18%, com posterior oscilação na concentração, quando as amostras foram refrigeradas a temperatura controlada de 4°C, provavelmente devido ao vapor de água ter sido parcialmente condensado, aumentando a concentração do gás na seringa. O gráfico mostra ainda que a partir de 24 horas até o final do ensaio, as concentrações das amostras refrigeradas a 4°C, mantiveram-se praticamente constantes, com oscilação em menos de 1% comparado ao valor inicial.

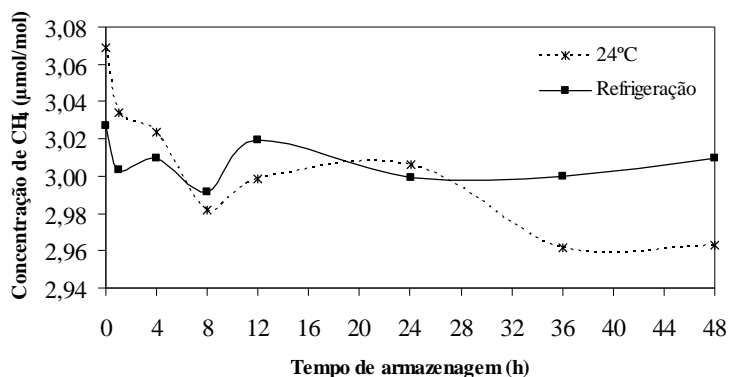


Figura 16 – Comparação de amostras de CH<sub>4</sub> com e sem refrigeração

Pelo resultado obtido no ensaio, verifica-se então que a temperatura interfere na conservação das amostras de metano, uma vez que as amostras preservadas a 17°C ou 4°C apresentaram menores variações de concentração do que aquelas mantidas a 24°C, e tempo de armazenagem mostrou-se mais significativo para as amostras deixadas à condição ambiente. Assim, mais importante do que o tempo entre coleta e análise das amostras de metano é a maneira com a qual as seringas são preservadas, devendo estas preferencialmente estar a uma temperatura média de 4°C.

Os ensaios para o CO<sub>2</sub> (Figura 17) mostram que até 8 horas de estocagem, devido à pequena diferença de temperatura entre as condições de armazenagem, as quedas observadas nas concentrações foram próximas, correspondentes a 7,70% para a condição do ambiente e 6,16% para a condição de refrigeração. A partir de 12 horas, as seringas foram visivelmente melhores preservadas a temperatura de 4°C do que a 24°C, com um decréscimo de concentração, de 9,93% e 15,41%, respectivamente.

Dessa forma, observa-se para o dióxido de carbono que a temperatura de armazenagem e o tempo entre a coleta e a análise em laboratório também são importantes para a conservação do gás. As amostras devem preferencialmente ser preservadas a 4°C, podendo ser analisadas até um período de 48 horas, quando nessas condições, uma vez a queda nos valores de concentração do CO<sub>2</sub> a partir de 24 até 48 horas foi de 1,32%.

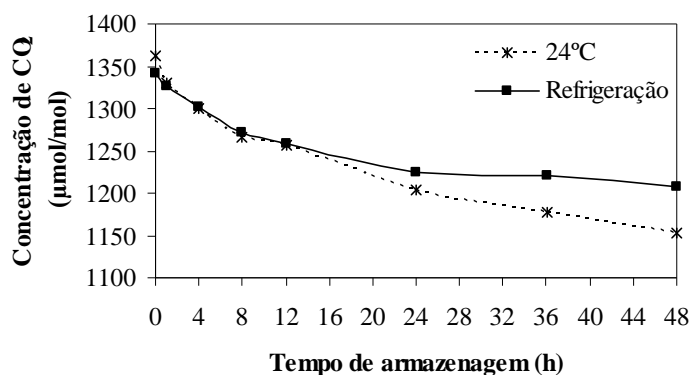


Figura 17 – Comparação de amostras de CO<sub>2</sub> com e sem refrigeração

Para o óxido nitroso (Figura 18), os resultados revelam uma queda contínua na concentração até 12 horas de armazenagem, para as duas condições, sendo que a variação percebida para as amostras deixadas a 24°C foi de 13,53% e para aquelas mantidas a 17°C foi de 10,30%. No entanto, a partir de 12 horas, as amostras ficam claramente melhores preservadas a temperatura controlada de 4°C do que à condição de 24°C, com as respectivas variações totais de concentração iguais 15,41% e 26,41%. A partir das 24 horas de estocagem das amostras a 4°C, o decréscimo na concentração foi de 2,68%.

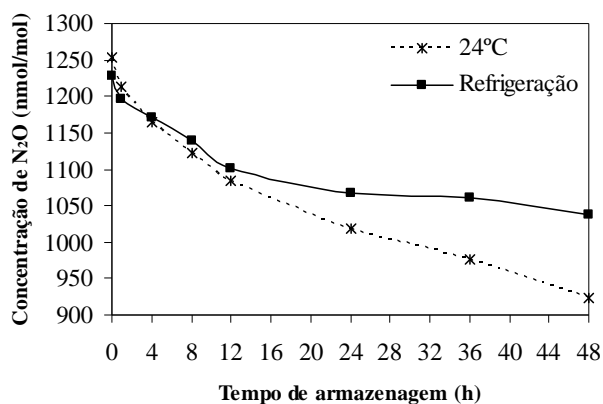


Figura 18 – Comparação de amostras de N<sub>2</sub>O com e sem refrigeração

Conforme os gráficos apresentados para o estudo de armazenagem dos três diferentes gases em seringas de polipropileno, verifica-se que a temperatura tem influência na conservação das amostras, as quais são melhores preservadas quando à temperatura controlada de 4°C do que à condição ambiente (24°C). O tempo de armazenagem também se torna uma variável importante na conservação e medição dos gases, devendo-se portanto, as amostras estar devidamente preservadas a baixas temperaturas, uma vez que não foi observada uma significativa diferença de concentração dos gases a partir do momento em que todas as amostras foram mantidas a temperatura de 4°C.

Assim, embora as concentrações dos GEE após 24 horas tenham permanecido praticamente constantes, todas as amostras coletadas em campo foram analisadas em um período máximo de 24 horas.

#### 4.1.3 Determinação do limite de detecção dos gases e do intervalo de coleta

A determinação do limite mínimo de detecção dos gases e do menor intervalo de tempo de coleta implicam em uma menor exposição do sistema coletor às condições adversas internas e externas, tal como a temperatura, pressão e umidade do ar, as quais podem interferir nos fluxos de gases (PARKIN *et al.*, 2003).

Os resultados do ensaio confirmaram a presença de metano, dióxido de carbono e óxido nitroso para as 20 amostras analisadas em diferentes tempos. Desse modo, o menor intervalo de tempo, igual a 3 minutos, foi adotado ao estudo de caso e considerado suficiente para detectar todos os compostos por cromatografia gasosa, uma vez que possibilita menor tempo de exposição das amostras ao ambiente. A Figura 19 mostra os cromatogramas dos gases CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> obtidos para o intervalo de coleta estabelecido, no qual se observa uma queda na concentração de metano das amostras coletadas em 6 e 9 minutos, e um decréscimo de CO<sub>2</sub> na amostragem realizadas aos 12 minutos. Essas variações, ocorridas no intervalo entre uma amostragem e outra, indicaram a possibilidade de ocorrência de algum erro durante a amostragem dos gases ou a existência de algum interferente nas amostras, capaz de subestimar a concentração de metano e dióxido de carbono.



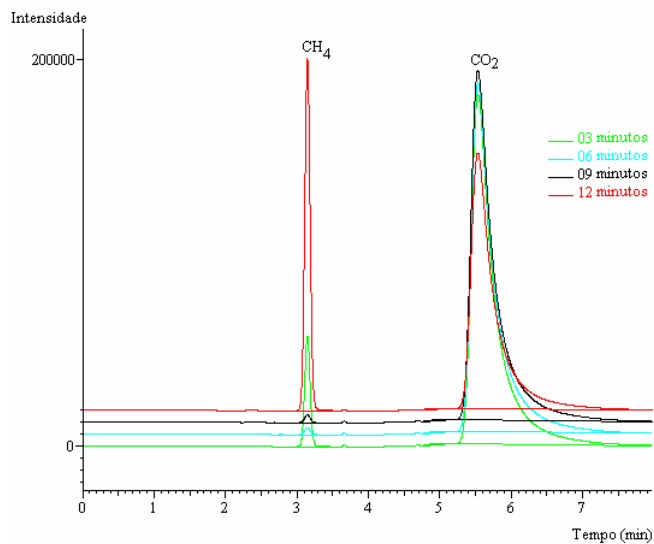


Figura 19 – Cromatogramas representativos de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> nas amostras

O cromatograma da Figura 19 representa as amostras de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> para o detector FID e o cromatograma da Figura 20 mostra o N<sub>2</sub>O para o detector ECD. Os dados são apresentados em separado, visto que são fornecidos em canais individuais no software *Gcsolution*, segundo o tipo de detector.

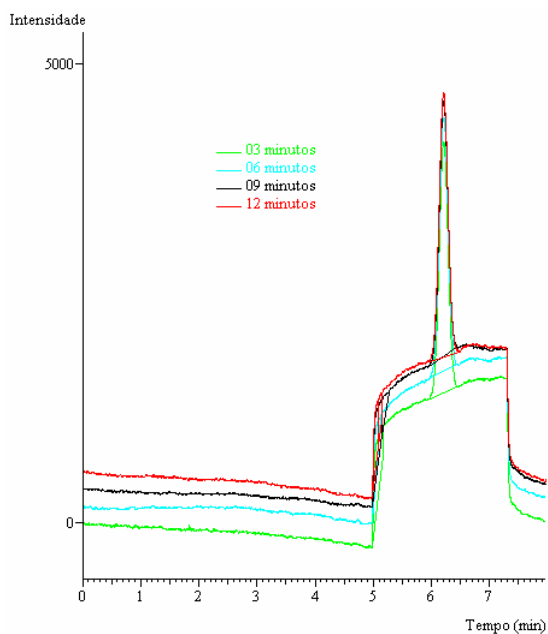


Figura 20 – Cromatogramas representativos de N<sub>2</sub>O nas amostras

Apesar de definidas as concentrações detectáveis dos compostos gasosos, nem todos os valores de concentração do gás metano determinados por cromatografia, encontraram-se dentro da curva de calibração, excedendo a concentração dos padrões. Entretanto, para a validação do método de cromatografia gasosa para o CH<sub>4</sub> e para verificação dos valores reais obtidos, as concentrações foram recalculadas a partir das Equações 28 e 29 expostas por Penteado *et al.* (2008) e apresentadas na metodologia desse trabalho.

A partir da comparação entre os valores de concentração de metano obtidos por cromatografia e aqueles calculados através da Equação 29, os quais estão relacionados com as áreas dos picos, verificou-se uma variação média de  $\pm 2\%$  na concentração do CH<sub>4</sub>, o que pode ser considerada dentro do normal, uma vez que os próprios padrões do gás, fornecidos pela White Martins, apresentam uma variação de  $\pm 1,03\%$ . Desse modo, considerando-se a pequena variação nos dados e o desprezo de alguns parâmetros de validação dos métodos de cromatografia para a área ambiental (LANÇAS, 2004), os resultados de concentração de metano, obtidos por cromatografia gasosa, são considerados válidos ao estudo.

A ocorrência de valores de concentração de metano fora da curva de calibração pode ser esperada para estudos realizados a partir de reatores anaeróbios abertos ou áreas naturalmente alagadas, uma vez que a ocorrência de dois tipos de fluxos, o difusivo e o ebulitivo, propiciam uma grande variação nas concentrações de metano emitidas, dificultando assim a escolha adequada dos padrões para a construção da curva de calibração.

#### **4.2 Presença de interferentes nas amostras de GEE**

Os ensaios preliminares realizados para a determinação do limite de detecção dos gases indicaram ou a existência de algum interferente nas amostras coletadas ou algum erro ocorrido durante a amostragem, a partir da queda na concentração de metano e dióxido de carbono entre uma amostragem e outra. Para tanto, a fim de investigar a presença ou não de algum fator de interferência nas amostras, ou corrigir possíveis erros durante as coletas, 20 novas amostragens foram realizadas, em diferentes horários do dia.

A Figura 21 apresenta a geração de metano, em  $\mu\text{mol/mol.min}$  ou  $\text{ppm/min}$ , para os diferentes horários de coleta. Observa-se que apenas na primeira coleta, realizada às 09h30min com as médias de temperatura no interior da campânula e umidade relativa do ar iguais a 25°C e 81,2%, respectivamente, a concentração de metano manteve-se em uma

tendência linear com o tempo, característico de fluxo difusivo. Para as demais amostras coletadas entre 10h30min e 13h30min, as concentrações de CH<sub>4</sub> decresceram a partir dos 3 ou 6 minutos de amostragens, acompanhadas por um acréscimo na temperatura média de 27,6°C para 33,4°C e uma queda da umidade relativa de 74,4% para 71,2%. Essas variações evidenciaram então a existência de algum interferente nas amostras de metano, uma vez que os procedimentos de coleta, transporte e análise das amostras foram cuidadosamente seguidos.

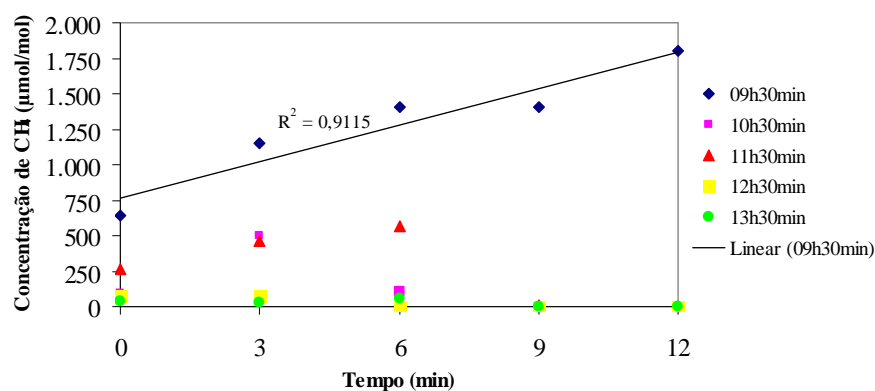


Figura 21 – Geração de metano para diferentes horários do dia

Comportamento semelhante ao observado para as amostras de metano também foi verificado para o dióxido de carbono (Figura 22). Somente na coleta realizada no primeiro horário a concentração de CO<sub>2</sub> apresentou um comportamento linear com o tempo, típico de fluxo difusivo ( $r^2 = 0,9913$ ). Da segunda coleta em diante, notou-se uma queda nos valores de concentração a partir dos 3 ou 6 minutos de amostragem e exposição do sistema coletor as condições ambientes, as quais foram acompanhadas de um aumento de temperatura interna e externa à campânula e uma queda na umidade relativa do ar.

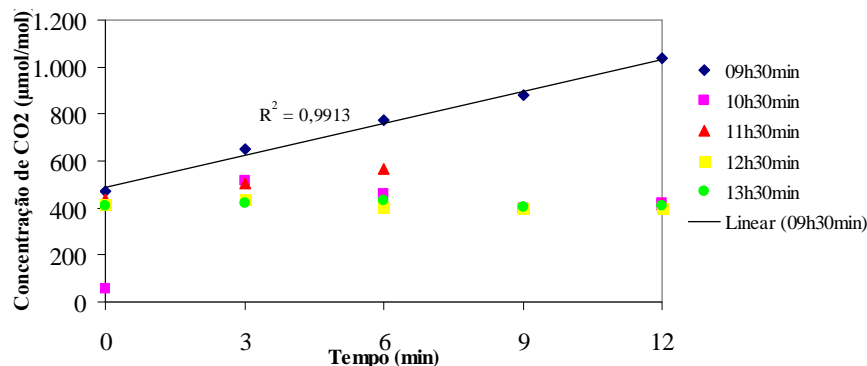


Figura 22 – Geração de dióxido de carbono para diferentes horários do dia

No que se refere à geração de óxido nitroso (Figura 23), observou-se que os comportamentos de concentração foram semelhantes para os diferentes horários de coleta, com pouca variação nos valores do quadrado de coeficiente linear entre o primeiro ( $r^2 = 0,60$ ) e o segundo ( $r^2 = 0,53$ ) instante de coleta. O gráfico mostra que as flutuações nos valores de concentração podem ser devidas ao comportamento normal do gás a partir da lagoa anaeróbia em estudo, e que a existência de algum possível interferente poderá estar relacionada somente com o  $\text{CH}_4$  e o  $\text{CO}_2$ .

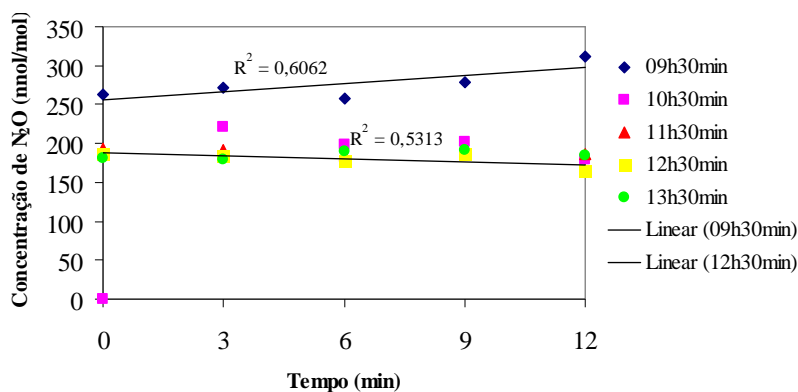


Figura 23 – Geração de óxido nitroso para diferentes horários do dia

Os gráficos plotados para os três GEE indicam claramente a presença de algum interferente nas amostras de metano e dióxido de carbono, uma vez que ocorreu a queda na concentração dos gases no decorrer do tempo de utilização do sistema coletor. Essas variações são acompanhadas de um aumento de temperatura interna da campânula e do ambiente e de um decréscimo da umidade relativa. Assim, a fim de investigar qual o fator interferente nas amostras de GEE coletadas algumas suposições foram feitas.

Primeiramente, o acúmulo dos gases no interior da campânula foi relacionado com o sistema de agitação, visto que a concentração de CH<sub>4</sub> presente no interior da campânula poderia atingir os limites de inflamabilidade, que são entre 5 e 15% em volume na mistura com o ar (SANTOS *et al.*, 2007) e a possível formação de faíscas, provocadas pela existência do agitador, poderia estar ocasionando a combustão do metano. No entanto, a queima de metano resultaria em uma maior produção de dióxido de carbono dentro do sistema coletor, o qual tenderia a ter um comportamento de concentração contrário ao do metano, o que não foi observado nas Figuras 21 e 22. A fim de confirmar essa hipótese, novas amostras foram coletadas, alternando-se entre amostragens com e sem o acionamento do sistema de agitação.

Os resultados obtidos comprovaram que o sistema de agitação não caracterizou os decréscimos nas taxas de concentrações dos gases, pois foram observados comportamentos semelhantes para as coletas realizadas sob as duas condições, com e sem agitação, e houve um novo decréscimo tanto nas concentrações de metano quanto de dióxido de carbono.

Não confirmada a interferência da agitação nos decréscimos de concentrações, uma nova hipótese foi feita. Para isso, supôs-se que o vapor de água, acumulado na mangueira durante os experimentos, poderia ser o responsável pela absorção dos gases, causando assim o decréscimo nos valores de concentração, já que, conforme investigado por Karbiwnyk *et al.* (2002), o vapor de água é um interferente significativo na análise de compostos orgânicos voláteis não-metânicos, e segundo Parkin *et al.* (2003) o aumento da umidade no sistema coletor pode provocar a diluição dos gases de interesse, resultando em uma subestimação dos fluxos.

Dessa forma, na tentativa de eliminar o possível fator de intervenção nas amostras coletadas, um filtro com material adsorvente, utilizado para controle da umidade, foi desenvolvido para investigar a relação entre o vapor de água e os GEE presentes nas amostras de ar.

A seleção do material para desidratação da mistura gasosa foi baseada nos estudos de Nóbrega (2003), segundo os quais, existem atualmente três processos básicos empregados para tal finalidade, que são: absorção por líquidos dessecantes, adsorção com sólidos

dessecantes e desidratação por membranas. Entre os absorventes encontram-se o cloreto de cálcio, cloreto de lítio e glicol; e no que se refere aos sólidos adsorventes, pode-se citar a alumina ativada, as peneiras moleculares, a sílica gel e as zeólitas.

O material escolhido foi o adsorvente sílica gel, em função da sua praticidade de uso, alta afinidade com a água, possibilidade de regeneração a baixas temperaturas e disponibilidade no Laboratório de Controle Ambiental. Foi utilizada a sílica gel azul, a qual possui essa coloração devido à presença de sais de cobalto em sua composição.

A comprovação da possibilidade de interferência causada pelo vapor de água, foi realizada através de uma nova coleta de GEE conforme os procedimentos estabelecidos na metodologia (ver item 3.2.3), totalizando 20 amostras para análise. A mudança de tonalidade da sílica gel do azul para o rosa, ocorrida durante as amostragens e observada na Figura 24, mostrou a existência de vapor de água no interior da mangueira coletora, pois quando no estado anidro a sílica apresenta cor azul (Figura 24a) e quando hidratada e saturada passa a tonalidade rosa (Figura 24b).

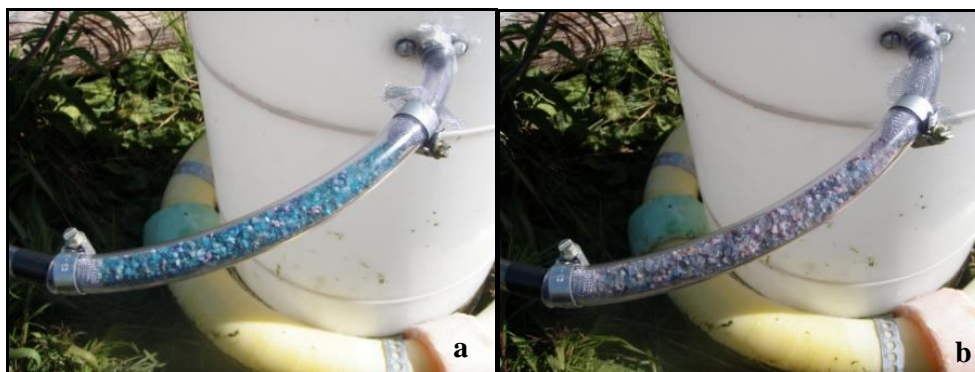


Figura 24 – Filtro de sílica gel a) anidra b) hidratada e saturada

Além de a mudança de coloração da sílica gel demonstrar a presença do vapor de água no sistema coletor, a Figura 25 indica que a remoção da umidade proporcionou o aumento na concentração de gás metano, confirmando assim o vapor de água como o responsável pelas interferências anteriormente detectadas nas amostras de GEE. Observa-se ainda através do gráfico que três das quatro coletas realizadas apresentaram um comportamento linear ( $r^2 > 0,9$ ) característico de fluxo difusivo, enquanto a amostra coletada no horário das 10h00min

mostrou um comportamento ebulitivo, uma vez que a concentração da amostra no tempo zero foi próxima àquela coletada no ar ambiente.

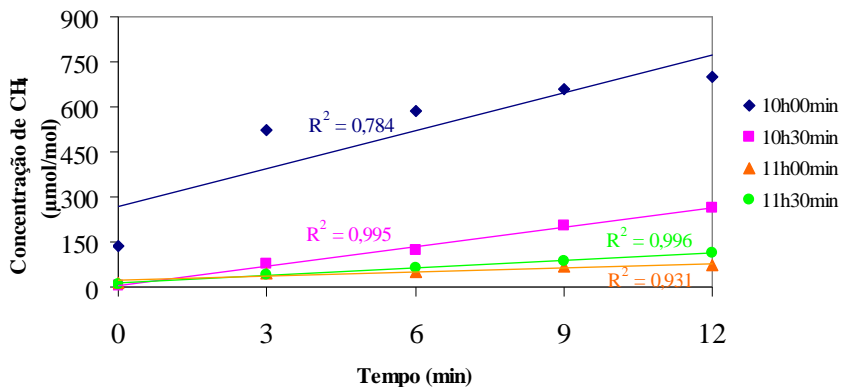


Figura 25 – Influência do vapor de água na emissão de metano

Os dados expostos na Figura 26 confirmam ainda que o uso do filtro de sílica gel durante a coleta de amostras permitiu a ocorrência uma taxa de concentração de CO<sub>2</sub> linear para as quatro coletas, conforme o esperado, com fluxo do tipo difusivo ( $r^2 > 0,9$ ), evidenciando a influência do vapor de água nos resultados antecedentes.

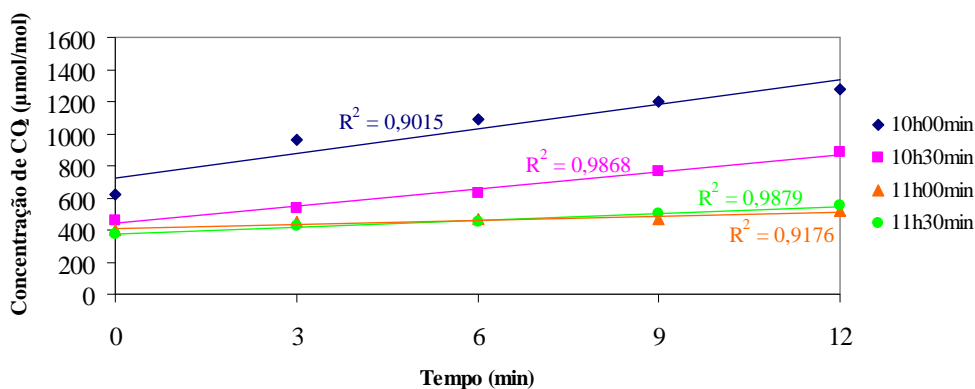


Figura 26 – Influência do vapor de água na emissão de dióxido de carbono

Os testes realizados com o filtro adsorvente de sílica gel comprovaram o vapor de água como o interferente de metano e dióxido de carbono, capaz de absorver os gases subestimando os valores reais emitidos. Todavia, para o óxido nitroso (Figura 27), a presença do filtro de sílica gel não alterou o comportamento da concentração do gás ao longo do tempo, indicando que os valores encontrados podem ser os reais emitidos, a menos que exista alguma outra espécie interferente não reconhecida. Uma vez que o óxido nitroso não é o principal objeto de estudo não foram investigadas outras possíveis fontes de erros para o caso.

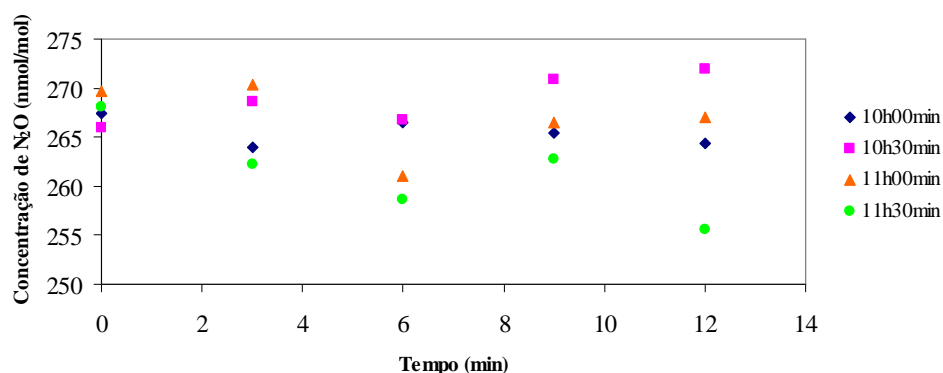


Figura 27 - Influência do vapor de água na emissão de óxido nitroso

Assim, detectada a fonte de erros nas amostragens de  $CH_4$  e  $CO_2$ , causada pela influência do vapor de água, as coletas de amostras para a construção dos fluxos foram todas realizadas com a presença do filtro de sílica gel, com a substituição do material adsorvente a cada alteração na coloração.

#### 4.3 Resultados da caracterização do efluente líquido

O resultado da caracterização dos efluentes líquidos bruto e tratado, originado das lavagens de pisos e equipamentos e das diferentes etapas do abate de bovinos, está exposto na Tabela 14, em comparação com os padrões legais de lançamento de efluentes líquidos



segundo a resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente n. 128 de 2006 (RIO GRANDE DO SUL, 2006).

Tabela 14 – Caracterização do efluente bruto e tratado

<b>Parâmetros</b>	<b>Afluente</b>	<b>Efluente</b>	<b>CONSEMA 128/06</b>
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	310	86	180
DQO (mg/L)	887	237	400
Óleos e graxas (mg/L)	25,0	1,30	≤ 30,0 mg/L
pH	6,98	7,21	Entre 6,0 e 9,0
Sólidos sedimentáveis (mL/L)	4,5	0,20	≤ 1,0 mg/L
Sólidos suspensos totais (mg/L)	232	*	180
Temperatura (°C)	22,0	21,0	< 40°C

\* não há dado disponível

Observa-se que os parâmetros do efluente tratado encontram-se em conformidade com a legislação pertinente no Rio Grande do Sul, a resolução CONSEMA n. 128/06, caracterizando assim efluente diluído ou boa operação do sistema de tratamento. No entanto, os valores aqui expostos são representativos da análise de uma amostra, podendo sofrer variações em função da demanda do abatedouro.

#### **4.4 Coletas de amostras de gases de efeito estufa (GEE)**

As coletas de amostras para medidas de fluxos de GEE tiveram início no mês de novembro de 2009 após proceder-se: a instalação do cromatógrafo, no Laboratório de Cromatografia do CCR localizado na UFSM, o qual foi utilizado para a análise dos gases e o treinamento técnico sobre o funcionamento do mesmo, ocorrido no mês de outubro. Os trabalhos de campo foram concluídos no mês de janeiro de 2010, com alterações no cronograma de coletas devido à pluviosidade anormal no período.

As precipitações provocaram a alteração do comportamento dos gases gerados na lagoa anaeróbia em função do grau de diluição do efluente líquido e da ausência parcial ou

total de uma camada de espuma verificadas durante a pesquisa. A diluição do efluente líquido implica na diminuição da concentração da carga orgânica e a ausência da camada de espuma aumenta o contato entre a massa líquida e o oxigênio atmosférico, facilita as trocas térmicas e resulta em uma menor pressão a ser vencida pelos gases, além de favorecer a turbulência na superfície do efluente pela ação dos ventos.

A Figura 28a mostra as condições operacionais da lagoa anaeróbia que predominaram nos dias de realização dos experimentos, com camada parcial de espuma acumulada próxima à entrada possivelmente devido à direção dos ventos, em contraste com a camada de espuma presente na superfície da lagoa (Figura 28b), porém ainda diluída pelas condições climáticas nos meses de trabalho de campo.



Figura 28 – Lagoa anaeróbia a) com camada parcial de espuma b) com espuma diluída

O ponto de amostragem dos gases (Figura 28a) em função da dificuldade de acesso a lagoa anaeróbia foi limitado, sendo as amostras coletadas próximas à saída do efluente tratado, no local onde foi proporcionada uma maior segurança durante a colocação da campânula na superfície líquida, uma vez que o talude apresentou uma inclinação mais favorável do que as demais laterais. Durante a coleta de dados utilizou-se uma campânula e dois laboratoristas para monitorar o sistema coletor, um para coletar as amostras de ar a cada 3 minutos e outro para verificar a temperatura interna da campânula, temperatura ambiente e umidade relativa do ar em cada amostragem realizada.

A Figura 29 exhibe as precipitações acumuladas para o município de Santa Maria, no ano de 2009 quando foi dado início as coletas de amostras, mostrando que no mês de

novembro atingiram em torno de 450 mm, distribuídas em dezenove dias, e no mês de dezembro somaram 300 mm, em treze dias de chuvas.

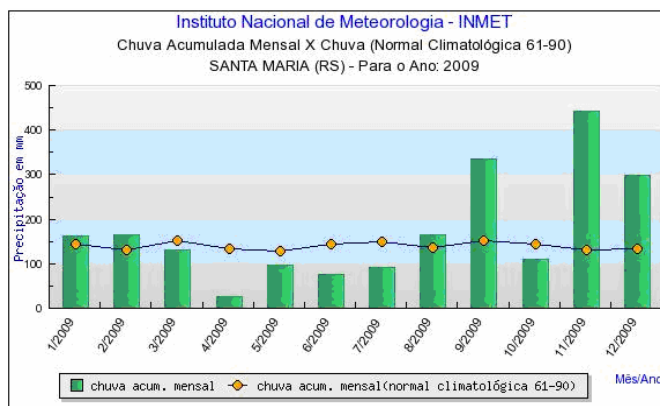


Figura 29 – Chuvas acumuladas no município de Santa Maria no ano de 2009

Fonte: adaptado de Brasil (2010).

Situação semelhante foi ainda observada no mês de janeiro (Figura 30), o qual foi marcado por treze dias de chuvas, totalizando 400 mm até o dia 24 de janeiro, quando se deu o término da pesquisa. As Figuras 29 e 30 mostram a anormalidade das precipitações ocorridas durante os meses de realização dos trabalhos de campo, o que dificultou o início e a continuidade das coletas.

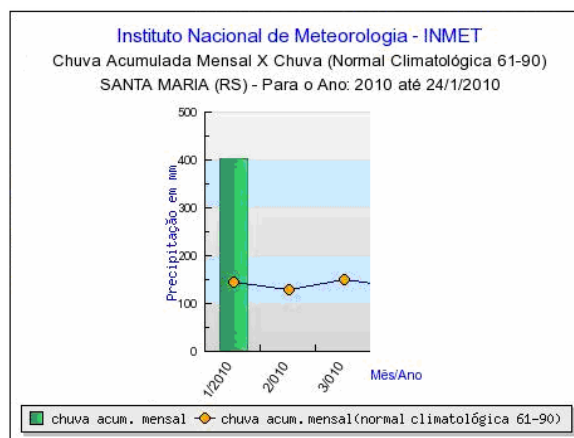


Figura 30 – Precipitações no mês de janeiro de 2010 no município de Santa Maria

Fonte: adaptado de Brasil (2010).

Os dados foram coletados em dias e horários variados, sendo os dados iniciais utilizados na definição das condições operacionais, realizado-se 220 amostras consideradas válidas para as determinações dos fluxos. Os horários de coletas foram decididos com o intuito de observar a influência da temperatura na emissão de metano, de modo a determinar um fluxo médio diário, em função da variação temporal, a qual pode apresentar-se conforme o horário, dia e estação de coleta (PARKIN *et al.*, 2003).

A temperatura, pressão e umidade relativa médias para os meses da pesquisa de campo foram calculadas com base nas equações padrões recomendadas pelo INMET e nos dados obtidos através do site do instituto ([www.inmet.gov.br](http://www.inmet.gov.br)) para a estação convencional de Santa Maria. As Equações consideram o registro de dados ocorridos nos horários de 9, 15 e 21 horas para cada um dos parâmetros meteorológicos, além de levar em conta as máximas ( $t_{máx}$ ) e mínimas ( $t_{mín}$ ) do dia, para o caso do cálculo da temperatura média ( $T_{média}$ ) (Equação 30).

$$T_{média} = \frac{(t_{9h} + 2 \cdot t_{21h} + t_{máx} + t_{mín})}{5} \quad (30)$$

As Equações 31 e 32 são para cálculo da pressão média ( $P_{média}$ ) e umidade relativa média ( $UR_{média}$ ), respectivamente, nas quais são consideradas os registros ocorridos as 9h ( $P_{9h}$ ,  $UR_{9h}$ ), 15h ( $P_{15h}$ ,  $UR_{15h}$ ) e 21h ( $P_{21h}$ ,  $UR_{21h}$ )

$$P_{média} = \frac{(P_{9h} + P_{15h} + 2 \cdot P_{21})}{4} \quad (31)$$

$$UR_{média} = \frac{(UR_{9h} + UR_{15h} + 2 \cdot UR_{21})}{4} \quad (32)$$

As médias mensais de temperatura, pressão e umidade relativa, verificadas para o período de trabalhos de campo, estão expostas na Tabela 15:

Tabela 15 – Condições ambientais nos meses de pesquisa

<b>Parâmetros</b>	<b>Novembro (2009)</b>	<b>Dezembro (2009)</b>	<b>Janeiro (2010)</b>
Temperatura média (°C)	24,15	26,12	26,56
Pressão média (hPa)	997,02	998,87	999,31
Umidade relativa média (%)	82,07	70,73	74,42

#### **4.5 Determinação dos fluxos de gases de efeito estufa (GEE)**

As 220 amostras coletadas, após eliminada a interferência do vapor de água, permitiram a construção de 44 fluxos de gases. Porém, devido à ocorrência de erros de amostragens ou vazamentos, alguns dados foram desprezados, resultando em 42 fluxos válidos.

Os fluxos de GEE foram caracterizados como difusivos ou ebulitivos, segundo os critérios estabelecidos na metodologia (ver item 3.8). Contudo, somente foi considerada a existência dos dois tipos de fluxos para o metano, dada a sua importância no estudo.

##### **4.5.1 Determinação dos fluxos de metano**

Os fluxos de metano, difusivo e ebulitivo, foram tratados separadamente, porém segundo destaca Marani (2007) deve-se levar em conta que o fluxo ebulitivo acontece eventualmente enquanto que o fluxo difusivo ocorre de forma praticamente constante em toda a área. Sendo que o fluxo difusivo depende da diferença de concentração de metano entre o efluente líquido e o ar, e o fluxo ebulitivo é resultante em um fluxo direto para a atmosfera (BASTVIKEN *et al.*, 2004).

A partir do critério de linearidade e verificadas as condições de  $[(C_1 - C_0)/(C_2 - C_1)] > 1$  e de concentração inicial de metano próxima àquela do ar ambiente, os fluxos foram classificados em difusivos e ebulitivos. Entre os 42 fluxos de metano válidos, 76% apresentaram comportamentos difusivos, e o restante, 24%, tiveram características ebulitivas.

O fluxo difusivo apresentou uma flutuação de 55 a 617  $\text{mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$  entre os sete dias de coleta, e uma variação horária, apresentada na Figura 31, de 118 a 317  $\text{mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , com média igual a  $195 \pm 57 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ . Observa-se uma diferenciação nos fluxos para os diferentes períodos, que são manhã e tarde, possivelmente ligado ao aumento de temperatura verificado entre um horário de coleta e outro, com uma maior geração de metano a partir das 13h30min e pico máximo nesse horário, igual a 317  $\text{mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ .

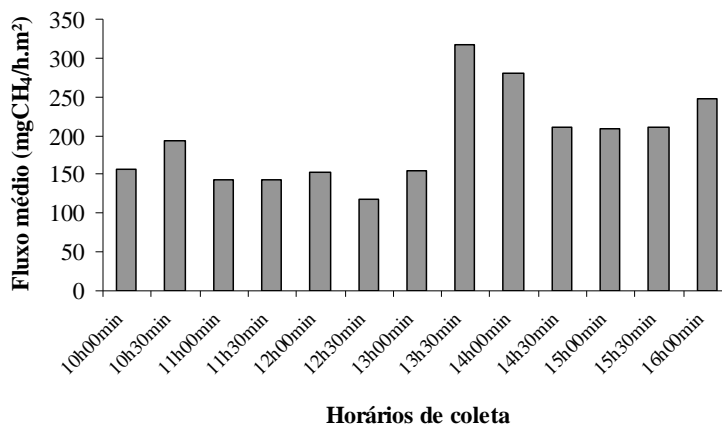


Figura 31 – Fluxos médios difusivos de metano conforme horário de coleta

O gráfico (Figura 32) evidencia que o fluxo ebulitivo não está relacionado com o horário da coleta, apresentando comportamentos variados e independentes, causado pela liberação eventual de bolhas de gás para a atmosfera. Os dados revelam ainda valores próximos de fluxo médio ebulitivo para os dois diferentes autores, porém com três pontos mostrando significativa diferença, possivelmente pelo fato de a equação de Parkin *et al.*,(2003) considerar apenas os três primeiros pontos de amostragem.

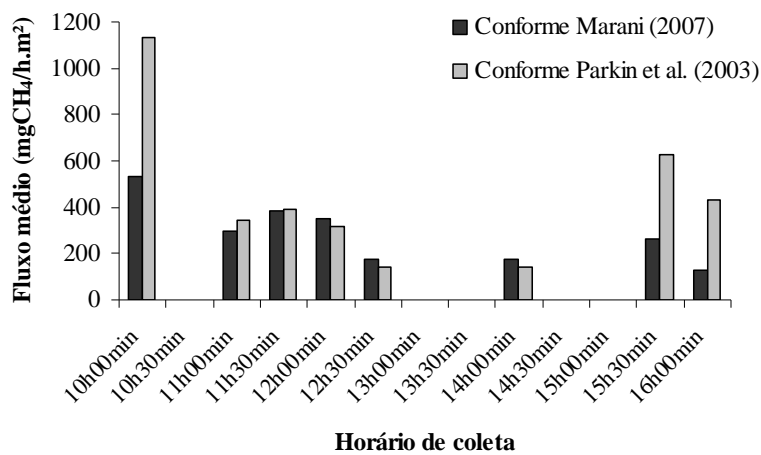


Figura 32 – Fluxos médios ebulitivos de metano conforme horário de coleta

Os fluxos ebulitivos mínimo e máximo foram iguais a 67 e 688  $\text{mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , respectivamente, com média de  $297 \pm 177 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , segundo metodologia sugerida por Marani (2007). De acordo com a Equação 27, proposta por Parkin *et al.* (2003), a variação do fluxo ficou entre 116 e 1295  $\text{mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , com uma média igual a  $492 \pm 321 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ . A grande variabilidade expressa pelo desvio padrão, mostra as incertezas geradas no fluxo repentino e incerto.

A liberação episódica de bolhas de metano, característica do fluxo ebulitivo, associada ao desprendimento de lodo de fundo, pode ser vista na Figura 33, a qual mostra parcialmente a lagoa anaeróbia em estudo. A formação de fluxo ebulitivo está atrelada principalmente a dois fatores, que são: a taxa de produção de metano a partir da matéria orgânica presente no efluente líquido e a pressão hidrostática que deve ser superada para que as bolhas atinjam a atmosfera (BASTVIKEN *et al.*, 2004). No entanto, alguns fatores são ainda capazes de favorecer a sua ocorrência, tais como os ventos e as trocas térmicas (MARANI, 2007). Assim, a ausência de camada de espuma verificada na maioria dos dias de coleta, por permitir a agitação da superfície pelos ventos e as trocas térmicas, favoreceu então uma maior liberação de metano por esse tipo de fluxo.



Figura 33 – Fluxo ebulitivo gerado a partir da lagoa anaeróbia

#### 4.5.1.1 Fatores de influência no fluxo de metano

Os principais fatores, que influenciaram os fluxos de metano, observados foram:

**Agitação do sistema:** a agitação do sistema pelo vento possivelmente foi beneficiada pela ausência da camada de espuma, capaz de favorecer uma maior emissão dos gases para a atmosfera, permitindo assim um melhor contato entre a biomassa ativa e a matéria orgânica e uma redução do efeito de inibidores e de qualquer substância tóxica (POHLAND, 1982 *apud* VITORATTO, 2004).

**Umidade relativa do ar:** a umidade relativa média verificada para os diferentes dias de coleta (Figura 34), apresenta uma tendência de comportamento semelhante ao fluxo difusivo médio, com o aumento ou a queda das duas variáveis ao mesmo tempo. Já o coeficiente de correlação linear ( $r = 0,3$ ) indica que existe pouca ligação entre essas variáveis, considerado-se todos os pontos de coleta. Porém, desprezando-se os dois últimos dias, a correlação assume um valor igual a 0,92, indicando forte relacionamento linear entre as variáveis.



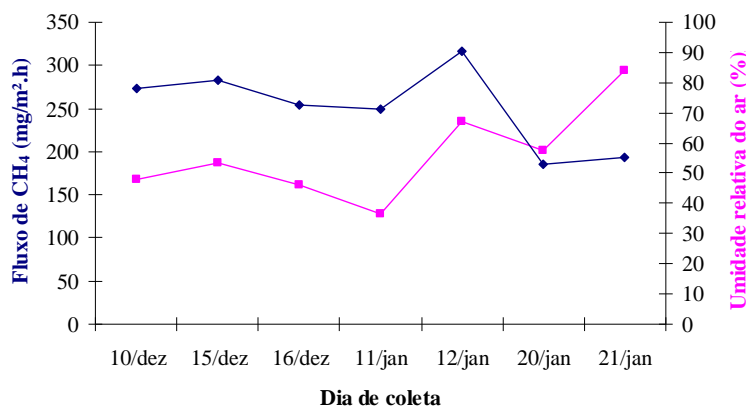


Figura 34 – Relação entre fluxo médio difusivo e umidade relativa média

Assim, para um melhor entendimento da relação do fluxo difusivo com essa variável ambiental, um maior período de monitoramento seria necessário.

**Temperatura ambiente:** embora a Figura 35 mostre um o comportamento inverso para o fluxo difusivo de metano com a variação da temperatura ambiente média, o teste de correlação linear ( $r$ ), mostrou que não há uma correlação direta entre essas variáveis ( $r = 0,06$ ), para todos os pontos do gráfico. No entanto, desprezando os dois últimos pontos, as variáveis mostram uma forte correlação linear ( $r = 0,86$ ).

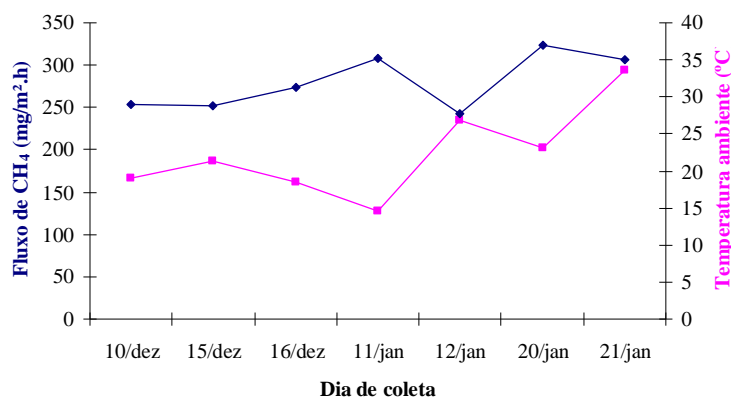


Figura 35 – Relação entre fluxo médio difusivo e temperatura ambiente média

Desse modo, para melhor correlacionar o fluxo difusivo com a temperatura ambiente, um maior período de monitoramento seria necessário, uma vez que a temperatura ambiente está associada à temperatura do efluente líquido, um fator de influência na atividade das bactérias produtoras de metano, as quais apresentam três faixas ótimas de crescimento, psicrófica, mesófila e termófila (ANGELIDAKI & SANDERS, 2004; RAJESHWARI *et al.*, 2000; METCALF & EDDY, 1991). A temperatura do efluente líquido ainda tem influência na emissão dos gases para a atmosfera, visto que uma elevação nos seus valores, por aumentar a velocidade das moléculas, aumenta a difusão.

**Carga orgânica (DQO):** conforme verificado nos sete dias de coletas, a variação no fluxo médio difusivo de metano foi acompanhada pela variação na DQO degradada anaerobiamente (Figura 36), visto que o aumento da fração orgânica degradada implica em uma maior produção de metano. A variação do fluxo difusivo diário de metano, ao longo dos dias de coleta, foi de 127 a 294  $\text{mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , com média diária de  $196 \pm 51 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ .

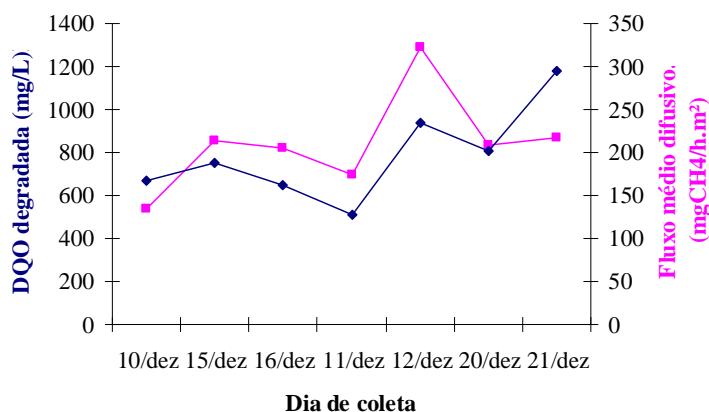


Figura 36 – Relação do fluxo médio difusivo com a DQO degradada

A variação na carga orgânica verificada durante a pesquisa está associada ao fato de o abatedouro não possuir um processo industrial contínuo, já que opera em média quatro vezes por semana, com o número de bovinos abatidos relacionado à demanda semanal.

**pH:** o pH do meio, verificado durante os dias da pesquisa, manteve-se próximo à neutralidade, com valor médio igual a 6,7, dentro da faixa de pH ótimo para a atividade das bactérias metanogênicas, segundo Van Haandel (1994) e Leitão *et al.* (2006). Entretanto, considerando a faixa estabelecida por Souza (1984a), Rajeshwari *et al.* (2000), Beux (2005), Omer & Fadalla (2003), Ramalho (1983), Snelling (1979) e Grady *et al.* (1999) o valor médio de pH encontrado não é considerado ótimo para a atividade das bactérias, porém pouco provável de ser uma das causas nas variações de fluxo de metano, visto que é possível conseguir estabilidade na formação de CH<sub>4</sub> entre 6,0 e 8,3 (ANGELIDAKI & SANDERS, 2004).

As variáveis de influência não foram relacionadas com os fluxos médios ebulitivos, pelo fato de este ser um acontecimento eventual e apresentar poucos dados durante a pesquisa.

#### 4.5.1.2 Determinação do fator de emissão de metano a partir do sistema em estudo

Teoricamente, cada mol de metano produzido pelos sistemas anaeróbios remove 64g de DQO do efluente líquido. Desse modo, convertendo para unidade de massa, 0,25 kg de CH<sub>4</sub> são produzidos para um kg de DQO degradada.

A partir da relação dos resultados de fluxo médio difusivo de metano e da carga orgânica degradada, com a área da lagoa anaeróbia (128,48 m<sup>2</sup>) e a vazão média do abatedouro (5,85 m<sup>3</sup>/dia), o fator de emissão experimental foi calculado para cada um dos dias dos trabalhos em campo (Figura 37). O fator de emissão variou de 0,10 até 0,22 kgCH<sub>4</sub>/kgDQO degradada, com valor médio igual a 0,13 kgCH<sub>4</sub>/kgDQO degradada. Os valores de fator de emissão encontrados para o estudo de caso, são menores do que os teóricos, uma vez que levam em conta as condições operacionais da lagoa anaeróbia, possivelmente influenciadas pelo alto grau de diluição, responsável pela diminuição da concentração do efluente líquido; e pela interação entre as bactérias.

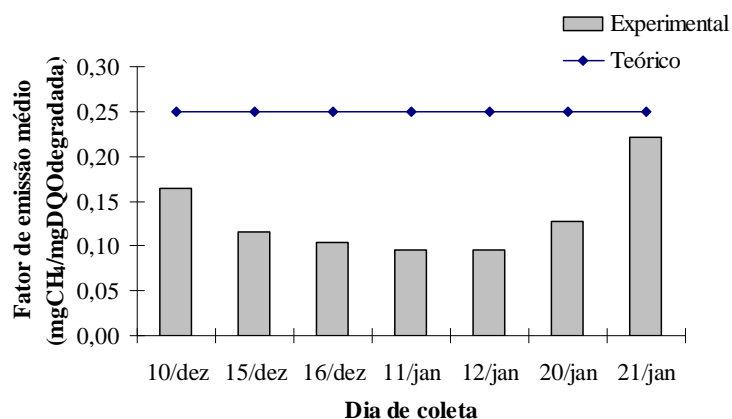


Figura 37 – Comparação do fator de emissão de metano teórico e experimental

A variação no fator de emissão experimental, calculada a partir do fluxo médio difusivo, pode ainda ser comparada a outros fatores reportados na literatura para efluentes de abatedouros (Tabela 16). Observa-se que os resultados obtidos na realização deste trabalho apresentaram uma faixa de variação menor, provavelmente afetada pelas condições operacionais da lagoa, que foram: o alto grau de diluição do efluente líquido e carga orgânica (DQO) variável, pois o abatedouro não apresenta um regime de abate fixo.

Tabela 16 – Comparação entre fatores de emissão de metano experimentais

Fonte dos dados	Fator de emissão (kgCH <sub>4</sub> /kgDQO)
Eklund & LaCosse (1998)	0,26-2,00
Banks & Wang (1999)	0,21-0,23*
Altamira <i>et al.</i> (2008)	0,19-0,30*
Experimental	0,10-0,22

\* - valores correspondentes na CNTP.

Calculando o fator de emissão através dos valores obtidos para o fluxo médio ebulitivo, encontra-se uma variação de 0,13 a 0,68 kgCH<sub>4</sub>/kgDQO degradada, segundo metodologia de Marani (2007), e de 0,20 a 0,68 kgCH<sub>4</sub>/kgDQO, de acordo com Parkin *et al.*

(2003). Desse modo, verifica-se que os altos valores de fator de emissão, apresentados para o fluxo ebulitivo, estão relacionados com a emissão de grandes bolhas de metano, eventos que ocorrem de forma isolada e casual. Possivelmente, as medidas realizadas por Eklund & LaCosse (1998) caracterizem a ocorrência de fluxos ebulitivos, pois a faixa de variação exposta pelos autores é muito maior do que a apresentada por Banks & Wang (1999) e Altamira *et al.* (2008), as quais são próximas do fator de emissão teórico.

#### 4.5.1.3 Determinação do fluxo de metano teórico

Os fluxos teóricos de metano foram calculados conforme os diferentes modelos matemáticos apresentados por: Andreoli *et al.* (2003), que consideram a produção de sólidos no sistema de tratamento do efluente líquido e as mudanças de temperatura e pressão; Nouri *et al.* (2006), os quais levam em conta a massa celular produzida no meio nas condições normais de temperatura e pressão; Environment Canadá (2004) e Show & Lee (2008), baseado na metodologia padrão recomendada pelo IPCC, que utiliza a capacidade máxima de produção de metano e o fator de conversão de matéria orgânica.

As condições operacionais da lagoa anaeróbia utilizadas para o cálculo do fluxo de metano a partir dos modelos teóricos, estão representadas na Tabela 17. São apresentados os valores médios obtidos durante os sete dias de coleta.

Tabela 17 – Condições para cálculo dos fluxos teóricos de metano

<b>Condições</b>	<b>Valores médios</b>
DQO afluente (kg/m <sup>3</sup> )	1347
DQO efluente (kg/m <sup>3</sup> )	504
Fator de conversão de metano (%)	62%
Vazão (m <sup>3</sup> /dia)	5,83
Pressão (atm)	0,987
Temperatura (°C)	32

Os valores médios mostram um alto fator de conversão de metano (Tabela 17), indicando que 62% da matéria orgânica afluyente degradada foi convertida em metano. No entanto, esse fator, favorecido pelas temperaturas médias elevadas, pode estar superestimado, devido às condições de diluição do efluente líquido na saída da lagoa anaeróbia.

As estimativas teóricas dos fluxos de metano, calculadas para cada um dos modelos expostos anteriormente, são comparadas com o valor médio do fluxo difusivo experimental (Figura 38).

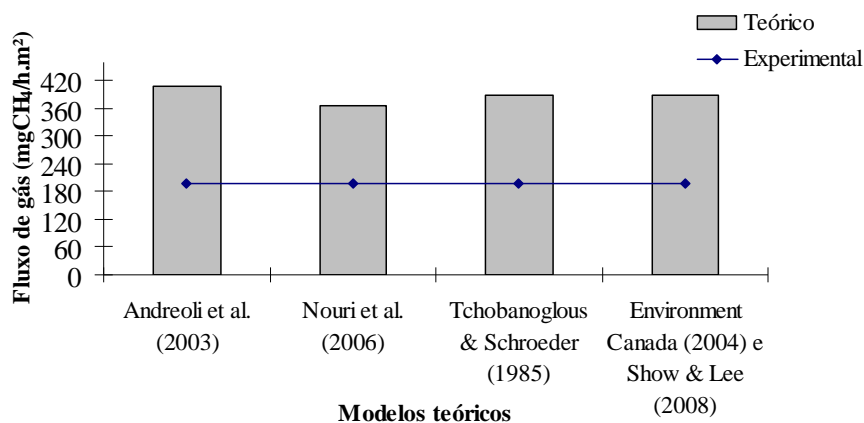


Figura 38 – Comparação entre os fluxos de metano teóricos e experimentais

Para o estudo de caso, uma vez que o abatedouro opera a uma baixa vazão de efluentes líquidos, percebe-se uma pequena diferença na aplicação dos modelos matemáticos para a determinação do fluxo de metano, variando entre  $387 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$  (ENVIRONMET CANADA, 2004; SHOW & LEE, 2008) e  $410 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$  (ANDREOLI *et al.*, 2003).

O valor do fluxo difusivo médio diário experimental, igual a  $196 \pm 51 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , apresentou-se menor do que o esperado para a lagoa anaeróbia em estudo, segundo as estimativas teóricas. Os resultados mostram a grande incerteza nos valores apresentados pelos modelos teóricos, uma vez que não são considerados os fatores de influência no processo de digestão anaeróbia, tais como os físico-químicos, os inibidores biológicos, as interações e necessidades das bactérias (EL-FADEL & MASSOUD, 2001). Além disso, as estimativas

não levam em consideração a diluição do efluente líquido e a ausência ou não na camada de espuma, subestimando assim a geração de metano.

No que se refere à diferença entre cada modelo teórico, aquele proposto por Andreoli *et al.* (2003), indicou um maior fluxo de metano, visto que permite o ajuste das condições de temperatura e pressão. Já os modelos sugeridos por Nouri *et al.* (2006) e pela Environment Canada (2004) e Show & Lee (2008), que consideram as condições normais de temperatura e pressão, mostraram valores de fluxo mais baixos.

Desprezando-se a taxa de crescimento celular no modelo proposto por Nouri *et al.* (2006), verifica-se uma redução no fluxo de metano de 20,83 mgCH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>.h, o que indica um baixo desenvolvimento de novas células, possível de ser negligenciado nos processos anaeróbios, segundo citam Tchobanoglous & Schroeder (1985).

#### 4.5.1.4 Comparação entre o fluxo de metano a partir de diferentes fontes

Nos levantamentos realizados ao longo dos meses de dezembro e janeiro, o fluxo difusivo de metano variou de 55 a 617 mgCH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>, com fluxo médio diário igual a 196 ± 51 mgCH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>. Por outro lado, os fluxos ebulitivos resultantes de ocorrências eventuais, verificados mais nitidamente no centro da lagoa e em menor proporção do que o fluxo difusivo, apresentaram uma variação de 67 a 688 mgCH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>, com valor médio diário de 416 mgCH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>, segundo metodologia de Marani (2007); e de 116 a 1295 mgCH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>, com média igual a 745 mgCH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>, de acordo com Parkin *et al.* (2003).

O fluxo geral médio, considerando tanto a ocorrência difusiva quanto ebulitiva, para todas as medidas foi igual a 374 mgCH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>, correspondendo a geração de 48 gCH<sub>4</sub>.h<sup>-1</sup> pela lagoa anaeróbia em estudo. Confrontando esse valor com algumas fontes naturais, tais como as áreas alagadas com vegetação e as áreas de florestas, com fluxos médios de 10,46 e 4,58 mgCH<sub>4</sub>m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>, respectivamente, verifica-se o potencial de geração de metano a partir dos sistemas anaeróbios.

No entanto, comparando a emissão de metano a partir de lagoas anaeróbias de tratamentos de efluentes industriais, observa-se que os valores obtidos nessa pesquisa são muito inferiores aos apresentados por Eklund & LaCosse (1998), para águas residuárias de abatedouros, e Yacob *et al.* (2006), para despejos líquidos de indústria de óleo de palma,

indicando que as condições operacionais da lagoa anaeróbia possivelmente subestimaram o fluxo de metano.

Eklund & LaCosse (1998) estimaram o fluxo para três diferentes plantas de processamento de carnes, obtendo uma variação entre 21.960 e 82.800  $\text{mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , muito maior do que o valor médio verificado nesse trabalho. No entanto, os valores do fator de emissão de metano, calculados entre 0,26 e 2,0  $\text{mgCH}_4/\text{mgDQO}$  degradada, extrapolam muito os valores do fator de emissão máximo teórico, e aqueles obtidos nos estudos desenvolvidos por Banks & Wang (1999) e Altamira *et al.* (2008), provavelmente influenciado pela ocorrência do fluxo ebulitivo e pela metodologia de análise de gás metano, realizada através da medida direta do ar atmosférico pela utilização de espectroscopia de infravermelho. Já Yacob *et al.* (2006) obtiveram uma variação de fluxo, a partir do tratamento de efluentes de óleo de palma, entre 0,5 e 2,4  $\text{LCH}_4\text{m}^{-2}\text{min}^{-1}$ , equivalente a 0,36 a 1,7  $\text{gCH}_4\text{m}^{-2}\text{min}^{-1}$ , maior do que a média obtida no presente trabalho, igual a 3,2  $\text{mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{min}^{-1}$ .

#### 4.5.2 Determinação dos fluxos de dióxido de carbono

O fluxo difusivo médio de dióxido de carbono variou de 206 a 1015  $\text{mgCO}_2\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , com uma média diária de  $673 \pm 342 \text{ mgCO}_2\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$  (Figura 39), maior do que a média diária do fluxo difusivo de metano, igual a  $196 \pm 51 \text{ mgCH}_4\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ . Considerando-se que a emissão destes gases,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , correspondem à quase totalidade do biogás produzido a partir da lagoa anaeróbia, a geração de 720  $\text{mLCO}_2/\text{min}$ , ou seja, a uma fração em volume de 55%, e 590  $\text{mLCH}_4/\text{min}$ , equivalente a 45%, mostram que para este caso, ocorreu uma maior geração de  $\text{CO}_2$  do que de metano.

Uma vez que a lagoa anaeróbia encontrava-se em condições de diluição, sem a presença de camada de espuma na maioria dos dias de coleta, acredita-se o aumento da geração de  $\text{CO}_2$  esteja relacionado com a diluição do  $\text{O}_2$  da camada da atmosfera para a superfície do efluente líquido, visto que de acordo com Marani (2007) a presença de oxigênio dissolvido no líquido, acaba por favorecer a existência de bactérias metanotróficas, responsáveis pela oxidação do  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$ . Ainda segundo o autor, o fluxo de metano se mostra menos intenso em condições de maior quantidade de oxigênio dissolvido, levando a uma menor taxa de produção do gás por bolhas e possível maior destruição da ocorrência de difusão.



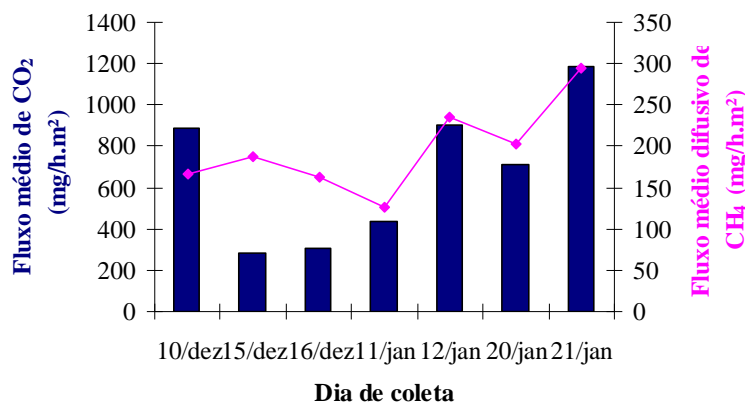


Figura 39 – Fluxo médio diário de metano e dióxido de carbono

#### 4.5.3 Determinação dos fluxos de óxido nitroso

A geração de óxido nitroso ocorreu independente da formação dos outros gases citados, sendo um subproduto do processo de desnitrificação biológica, que ocorre em ambientes anaeróbios, e do processo de nitrificação biológica, o qual ocorre em meios aeróbios. Na desnitrificação, o nitrogênio completamente oxidado na forma do íon nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) é transformado para nitrogênio molecular ( $\text{N}_2$ ). Já na nitrificação o nitrogênio reduzido na forma de amônia ( $\text{NH}_3$ ) ou íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) é oxidado completamente para nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e íons nitrato (BAIRD, 2002). Na ocorrência dessas reações químicas ocorre à formação do subproduto intermediário, o óxido nitroso. A Figura 40 indica a ocorrência de reações na superfície da lagoa anaeróbia, em que o óxido nitroso é ora produzido e ora consumido no sistema, conforme a disponibilidade de nitrogênio no efluente líquido e as reações de nitrificação/desnitrificação, indicando a presença de alimentação de oxigênio no tratamento. O fluxo médio diário de  $\text{N}_2\text{O}$  variou de -14 a  $15 \mu\text{gN}_2\text{O m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , com média diária igual a  $-1,48 \pm 10 \mu\text{gN}_2\text{O m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , mostrando que houve um maior consumo de gás do que geração para a atmosfera.

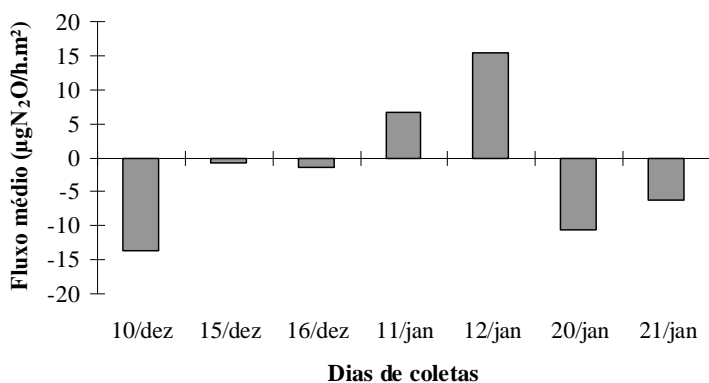


Figura 40 – Fluxo médio diário de óxido nitroso

#### 4.6 Avaliação da emissão de GEE para o sistema em estudo

O sistema de amostragem de gases desenvolvido no trabalho, somado ao uso do filtro de sílica gel para a adsorção do vapor de água, permitiu a determinação dos fluxos de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O a partir da lagoa anaeróbia em estudo, certificando esse sistema como uma fonte de GEE.

Os fluxos de metano ocorreram do tipo difusivo, o qual era esperado em qualquer situação, uma vez que acontece devido à diferença de concentração do gás no efluente líquido e na atmosfera; e do tipo ebulitivo, resultante de eventos esporádicos, que foi favorecido pela ausência de camada de espuma na superfície da lagoa nos dias de coleta. Acredita-se que a diluição do efluente líquido pode ter contribuído para uma redução na geração de metano, devido ao decréscimo da concentração da carga orgânica por volume, ao passo que a ausência da camada de espuma na superfície da lagoa anaeróbia tenha favorecido a liberação dos gases para a atmosfera, tanto por fluxo difusivo quanto ebulitivo. A ocorrência simultânea dessas duas situações dificultou a interpretação dos resultados, uma vez que não se sabe qual delas predominou durante a coleta de dados.

Como sendo um processo anaeróbio de degradação da matéria orgânica, ao contrário do que se esperava encontrar para a composição de biogás, uma fração em volume entre 55 e 75% de metano e de 25 a 45% de CO<sub>2</sub> (REITH *et al.*, 2003), a emissão de metano no estudo de caso foi menor do que o esperado, correspondente à fração de 45 vol% de CH<sub>4</sub>. Situação essa, provavelmente ocorrente devido à ausência de camada de espuma que facilitou a

dissolução do oxigênio da atmosfera para a camada do efluente líquido, provocando a oxidação do metano pela presença de bactérias do tipo metanotróficas (MARANI, 2007).

A detecção do óxido nitroso nas amostras coletadas indicou ainda a possibilidade de alimentação de  $O_2$  no tratamento anaeróbio, uma vez que o  $N_2O$  é um intermediário do processo de desnitrificação e nitrificação, que ocorre em meio anaeróbio e aeróbio, respectivamente.

Assim, uma vez que a geração de  $CH_4$  coloca em cheque a utilização dos sistemas anaeróbios abertos, pelo fato de o metano ter um potencial de aquecimento global na ordem de 25 vezes maior do que o  $CO_2$  (LELIEVELD *et al.*, 1998; PATRA *et al.*, 2009), o estudo de caso mostrou que essa tecnologia deve ser melhor avaliada, visto que a emissão de metano apresentou-se abaixo do esperado conforme a literatura (EKLUND & LACOSSE, 1998; ALTAMIRA *et al.* 2008) e menor do que o previsto nos modelos teóricos (ANDREOLI *et al.*, 2003; NOURI *et al.*, 2006; ENVIRONMENT CANADA, 2004; SHOW & LEE, 2008).

## **CAPÍTULO 5**

### **CONCLUSÕES**

Os resultados obtidos para os testes preliminares demonstraram que:

- As seringas de polipropileno podem ser reutilizadas nas coletas de gases de efeito estufa, desde que convenientemente limpas com gás inerte.
- O controle da temperatura é importante na conservação das amostras de gases dentro das seringas de polipropileno, as quais são melhores preservadas a 4°C do que em temperaturas elevadas ou ambiente, em climas mais quentes.
- O tempo de armazenagem também é uma variável importante na preservação das amostras de GEE, e mostrou-se mais significativa nas primeiras 12 horas de armazenagem.
- O intervalo de tempo estabelecido no estudo de caso para as coletas de gases foi suficiente para detectar os três compostos por cromatografia gasosa, nas 220 amostras tomadas para a medida dos fluxos.
- A presença de vapor de água mostrou ser um forte interferente nas amostras capaz de alterar substancialmente os valores dos fluxos de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. Isso evidencia a necessidade do uso de um filtro com material adsorvente no sistema coletor para a sua remoção.

Os resultados das amostras coletadas no sistema em estudo demonstraram que:

- O sistema de amostragem de gases utilizado no estudo de caso permitiu a detecção do CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O em todas as amostras coletadas e a determinação dos fluxos, certificando assim as lagoas anaeróbias abertas como fonte de GEE.
- A liberação de metano para a atmosfera, influenciada pelas condições operacionais da lagoa anaeróbia, ocorreu principalmente a partir do fluxo difusivo, e em menor fração por fluxo ebulitivo.
- A interferência dos fatores físico-químicos na geração de metano não pode ser claramente estabelecida, uma vez que o efluente líquido estava muito diluído e as condições climáticas desfavoreceram uma maior aquisição de dados. Foi, entretanto, verificado um comportamento semelhante para a geração de metano com a DQO, temperatura e umidade relativa do ar.

- Os efluentes líquidos industriais, quando tratados em sistemas anaeróbios abertos, deixam de ser uma fonte de contaminação dos cursos de água e solos, passando a fonte de poluição atmosférica, pois, o carbono, anteriormente presente no despejo na forma de compostos orgânicos, tais como carboidratos, proteínas e lipídios, através da atuação de microrganismos anaeróbios, passa para o formato de metano e dióxido de carbono, lançados diretamente na atmosfera, causando o aumento da concentração de GEE. Assim, a decisão quanto ao tipo de tratamento biológico de efluentes deve visar não somente a obtenção de padrões de efluentes líquidos para o lançamento nos recursos hídricos e solos, como também, devem levar em consideração os impactos significativos para a atmosfera.
- O fator de emissão de metano experimental, verificado para o estudo de caso, foi menor do que o fator de emissão teórico e os fatores experimentais obtidos para águas residuárias de abatedouros.
- A geração de dióxido de carbono foi maior do que a de metano, possivelmente associada à diluição do oxigênio atmosférico para a camada de líquido, causada pela ausência de camada de espuma, capaz de oxidar o metano.
- A detecção do óxido nitroso nas amostras coletadas confirma a presença de oxigênio dissolvido no sistema de tratamento anaeróbio, visto que é um composto intermediário dos processos de desnitrificação e nitrificação, característicos de meios anaeróbios e aeróbios, respectivamente.

Os resultados dos experimentos evidenciam e ressaltam a importância dos sistemas anaeróbios abertos como uma fonte de GEE, sugerindo-se uma melhor avaliação dessas tecnologias para enfim propor: ou um maior controle de sua utilização; ou a sua substituição, por sistemas anaeróbios fechados ou aeróbios menos poluentes; ou ainda a utilização de sistemas de captura de biogás para a geração de energia ou queima, como uma forma de mitigar a emissão de gás metano e assim diminuir sua concentração na atmosfera, evitando possíveis efeitos climáticos negativos.

## **CAPÍTULO 6**

### **SUGESTÕES**

Como sugestões para trabalhos futuros ficam:

1. Continuar a avaliação da geração de metano na lagoa anaeróbia, por um período de monitoramento maior, a fim de determinar a influência da camada de espuma e das condições ambientais nos fluxos de metano e de outros GEE.
2. Testar diferentes materiais adsorventes de metano e dióxido de carbono.
3. Avaliar a geração de metano em diferentes pontos de uma lagoa anaeróbia.
4. Realizar novos ensaios de armazenagem dos GEE, sob distintas condições de temperatura e tempo de armazenagem, para avaliar o comportamento de cada um dos gases com o material da seringa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOSTINETTO, D.; FLECK, N. G.; RIZZARDI, M. A.; BALBINOT JR, A. A. Potencial de emissão de metano em lavouras de arroz irrigado. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 32, n. 6, p. 1073-1081, 2002.

ALMEIDA, T. M. V.; ARRUDA, C. B. A.; OLIVEIRA, R.; COURA, M. A.; ALVES, K. G. B. Estudos das condições operacionais de uma lagoa anaeróbia profunda e produção de lodo durante seu tempo de funcionamento na estação de tratamento de esgotos da bacia do rio Paraíba na Grande João Pessoa. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. **Anais**. Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005. p. 1-5.

ALTAMIRA, M. L.; BAUN, A.; ANGELIDAKI, I.; SCHMIDT, J. E. Influence of wastewater characteristics on methane potential in food-processing industry wastewaters. **Water Research**, v. 42, p. 2195-2203, 2008.

ALVALÁ, P. C. **Observações do metano atmosférico no Brasil**. 1995. 107f. Tese (Doutorado em Ciência Espacial) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 1995.

ALVES, M. M.; MOTA, M.; NOVAIS, J. M. Técnicas de caracterização e estudo de digestores anaeróbios. **Biotecnologia Ambiental**, Portugal, n. 52, p. 25-36, 1995.

ALVES, J. W. S.; VIEIRA, S. M. M. **Inventário nacional de emissões de metano pelo manejo de resíduos**. São Paulo: CETESB, 1998, 98p.

AMARAL, M. C. S.; FERREIRA, C. F. A.; LANGE, L. C.; DE AQUINO, S. F. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de lixiviados de aterro sanitário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 38-45, 2008.

ANDREOLI, C. V.; FERREIRA, A. C.; CHERNICHARO, C. A. Secagem e higienização de lodos com aproveitamento de biogás. In: Cassini, S. T. (Coord). **Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento de biogás**. Rio de Janeiro: Série PROSAB, 2003. cap. 5, p. 121-165.

ANGELIDAKI, I.; SANDERS, W. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 3, p. 117–129, 2004.

APWA, AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington: American Public Health Association, 1998. 1000p.

ARRUDA, V. C. M. **Tratamento anaeróbio de efluentes gerados em matadouros de bovinos**. 2004. 148f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.

BAIRD, C. **Química ambiental**, 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. cap. 4, 622p.

BALL, B. C.; SCOTT, A.; PARKER, J. P. Field N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> fluxes in relation to tillage, compaction and soil quality in Scotland. **Soil & Tillage Research**, v. 35, p. 29-39, 1999.

BANKS, C.J.; WANG, Z. Development of a two phase anaerobic digester for the treatment of mixed abattoir wastes. **Water Science Technology**, v. 40, n. 1, p. 69-76, 1999.

BARKER, H. A. Biological formation of methane. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 48, n. 9, p. 1438-1442, 1956.

BASTVIKEN, D.; COLE, J.; PACE, M.; TRANVIK, L. Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and global estimate, **Global Biogeochem. Cycles**, v. 18, n. 4, GB4009, 2004.

BERNI, M. D.; BAJAY, S. V. Geração de energia e a digestão anaeróbica no tratamento de efluentes: estudo-de-caso na indústria de papel. In. Proceedings of the 3. ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 2000, Campinas. **Anais**. Disponível em: <[http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022000000100003&script=sci\\_arttext&tlng=pt](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022000000100003&script=sci_arttext&tlng=pt)>. Acesso em: 24 abr. 2008.

BEUX, S. **Avaliação do tratamento de efluente de abatedouro em digestores anaeróbios de duas fases**. 2005. 99f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2005.

BLAKE, D. R.; ROWLAND, F. S. Continuing worldwide increase in tropospheric methane, 1978 to 1987. **Science**, v. 239, p. 1129-1131, 4 mar. 1988.

BLUNIER, T.; CHAPPELLAZ, J.; SCHWANDER, J.; DÄLLENBACH, A.; STAUFFER, B.; STOCKER, T. F.; RAYNAUD, D.; JOUZEL, J.; CLAUSEN, H. B.; HAMMER, C. U.; JOHNSEN, S. J. Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during the last glacial period. **Nature**, v. 394, p. 739- 743, 20 aug. 1998.



BOGNER, J.; SPOKAS, K.; BURTON, E.; SWEENEY, R.; CORONA, V. Landfills as atmospheric methane source and sink. **Chemosphere**, v. 31, n. 9, p. 4119-4130, 1995.

BONATO, P. S. Cromatografia gasosa. In: Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S. (Org.). **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Unicamp, 2006, cap. 8, p. 203-270.

BORJA, R.; BANKS, C. J. Response of an anaerobic fluidized bed reactor treating ice-cream wastewater to organic, hydraulic, temperature and pH shocks. **Journal of Biotechnology**, n. 39, p. 251-259, 1995.

BOUSQUET, P.; CIAIS, P.; MILLER, J.B.; DLUGOKENCKY, E.J.; PRIGENT, C.; HAUGLUSTAINE, D.A.; VAN DER WERF, G.R.; PEYLIN, P.; BRUNKE, E.G.; CAROUGE, C.; LANGENFELDS, R.L.; LATHIERE, J.; PAPA, F.; RAMONET, M.; SCHMIDT, M.; STEELE, L.P.; TYLER, S.C.; WHITE, J. Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability. **Nature**, v. 443, p. 439-443, 28 Set. 2006.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1993. 764p.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). **Observações - Gráficos das condições registradas – Estação de Santa Maria – RS**. 2010. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br>> . Acesso em: 24 jan. 2010.

BRASIL, Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT). **Inventário de emissões e remoções antrópicas de gases de efeito estufa não controlados pelo protocolo de Montreal**. Brasil: 2004. parte II, p. 81-162.

BRASIL, Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT). **Inventário brasileiro das emissões e remoções antrópicas de gases de efeito estufa**: informações gerais e dados preliminares. Brasil: 2009. 16p.

BROOK, E. J.; SOWERS, T.; ORCHARDO, J. Rapid variations in atmospheric methane concentration during the past 110,000 years. **Science**, v. 273, p. 1087-1090, 23 aug. 1996.

BRÜHL, C.; CRUTZEN, P. J. Reductions in the anthropogenic emissions of CO and their effect on CH<sub>4</sub>. **Chemosphere: Global Change Science**, v. 1, p. 249-254, 1999.

BUSWELL A. M.; MUELLER H. F. Mechanism of methane fermentation. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 550-552, mar. 1952.

CARMO, J. B.; NETO SOUSA, E. R.; KELLER, M. M.; GRILO, S. C.; MARTINELLI, L. A. Fluxos de metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em floresta tropical de mata atlântica do Estado de São Paulo. In: VII CONGRESSO DE ECOLOGIA DO BRASIL, 2007. **Anais**. Caxambu: Sociedade de ecologia do Brasil, 2007. p. 1-2.

CASSIDY, D. P.; BELIA, E. Nitrogen and phosphorus removal from an abattoir wastewater in a SBR with aerobic granular sludge. **Water Research**, v. 39, p. 4817-4823, 2005.

CHAMEIDES, W. L. Increasing atmospheric methane. **Nature**, v. 301, p. 568, 17 feb. 1983.

CHAN, Y. J.; CHONG, M. F.; LAW, C. L.; HASSELL, D. G. A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 1-18, 2009

CHAPPELLAZ, J.; BARNOLA, J. M.; RAYNAUD, D.; KOROTKEVICH, Y. S.; LORIUS, C. Ice-core record of atmospheric methane over the past 160,000 years. **Nature**, v. 345, p. 127-131, 10 may 1990.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, n. 99, p. 4044-4064, 2008.

CHEN, Y.; PRINN, R. G. Estimation of atmospheric methane emissions between 1996 and 2001 using a three-dimensional global chemical transport model. **Journal of Geophysical Research**, v. 111, D10307, 2006.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios**. 2. ed. ver. e ampl. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, v. 5, 2007. 377 p.

CHONG, S.; CHONG, J. Methane: a natural gas. **Microbiology Today**, p.124-127, aug. 2008.

COFALA, J.; AMANN, M.; KLIMOMT, Z.; KUPIAINEN, K.; ISAKSSON, L. H. Scenarios of global anthropogenic emissions of air pollutants and methane until 2030. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 8486-8499, 2007.

COSTA, F. S.; BAYER, C.; DE LIMA, M. A.; FRIGHETTO, R. T. S.; MACEDO, V. R. M.; MARCOLIN, E. Variação diária da emissão de metano em solo cultivado com arroz irrigado no Sul do Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 7, p. 2049-2053, 2008.

COSTA, F. S.; GOMES, J.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Métodos para avaliação das emissões de gases do efeito estufa no sistema solo-atmosfera. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, n. 2, p. 693-700, 2006.

COWEN, R. The ozone depletion phenomenon: exploring Earth's atmosphere. **Beyond Discovery – national academy of sciences**, 1996. Disponível em: <<http://www.beyonddiscovery.org/content/view.page.asp?I=87>>. Acesso em: 16 fev. 2009.

CRUTZEN, P. J. Methane's sinks and sources. **Nature**, v. 350, p. 380-381, 4 apr. 1991.

CRUTZEN, P. J. Overview of tropospheric chemistry: developments during the past quarter century and a look ahead. **Faraday Discuss.**, v. 100, p. 1-21, 1995.

CSUROS, M. **Environmental sampling and analysis for technicians**. Florida: CCR Press, 1994, 320p.

CZEPIEL, P. M.; CRILL, P. M.; HARRISS, R. C. Methane emissions from municipal wastewater treatment processes. **Environmental Science & Technology**, v. 27, n. 12, p. 2472- 2477, 1993.

DALTRO, J. F. A tecnologia da digestão anaeróbia para o tratamento de despejos líquidos. **Revista DAE-SABESP**, n. 163, p. 1-4, jan./fev. 1992.

DE SOUZA, C. L. **Estudo quantitativo e qualitativo de espuma acumulada em reatores UASB tratando esgotos domésticos**. 2006. 130f. Dissertação (Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

DENEGA, G. L. **Emissão de óxido nitroso e dióxido de carbono após aplicação de dejetos de suínos e bovinos em um argissolo**. 2009. 134f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

DENTENER, F.; VAN WEELE, M.; KROL, M.; HOUWELING, S.; VAN VELTHOVEN, P. Trends and inter-annual variability of methane emissions derived from 1979-1993 global CTM simulations. **Atmospheric Chemistry and Physics**, n. 3, p. 73-88, 2003.

DLUGOKENCKY, E. J.; MASARIE, K. A.; LANG, P. M.; TANS, P. P. Continuing decline in the growth rate of the atmospheric methane burden. **Nature**, v. 393, p. 447-450, 4 jun. 1998.

DONNER, L.; RAMANATHAN, V. Methane and nitrous oxide: their effects on the terrestrial climate. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 37, p. 119-124, 1980.

DUTTA, P. K.; RADNER, R. A strategic analysis of global warming: theory and some numbers. **Journal of Economic Behavior & Organization**, v. 71, p. 187-209, 2009.

EASTMAN, J. A.; FERGUSON, J. F. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 53, n.3, p. 352-366, 1981.

ECKENFELDER, W. W. Biological wastewater treatment processes. In: **Industrial water pollution control**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1989, p. 245-262.

EIIP (EMISSION INVENTORY IMPROVEMENT PROGRAM): EPA (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). **Methods for estimating greenhouse gas emissions from municipal wastewater**. v. 8, chap. 12, Oct. 1999, 31p.

EKLUND, B.; LACOSSE, J. Field measurement of greenhouse gas emission rates and development of emission factor for wastewater treatment. **Environmental Protection Agency**, Research and Development, United States, jan. 1998.

EL-FADEL, M.; MASSOUD, M. Methane emissions from wastewater management. **Environmental Pollution**, n. 114, p 177-185, 2001.

ENVIRONMENT CANADA. **National inventory report, 1990-2004 - Greenhouse gas sources and sinks in Canada**. Disponível em: <[http://www.ec.gc.ca/pdb/ghg/inventory\\_report/2004\\_report/toc\\_e.cfm](http://www.ec.gc.ca/pdb/ghg/inventory_report/2004_report/toc_e.cfm)>. Acesso em: 16 dez. 2008.

ETIOPE, G. New directions: GEM – Geologic Emissions of Methane, the missing source in the atmospheric methane budget. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 3099-3100, 2004.

\_\_\_\_\_. Natural emissions of methane from geological seepage in Europe. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 1430-1443, 2009.

FAPESB. **Centro integrado de saúde animal vai melhorar vigilância sanitária**. 2008. Disponível em: <<http://www.fapesb.ba.gov.br/cti/noticias/noticia.2008-01-16.1269060803>>. Acesso em: 27 jan. 2010.

FENGER, J. Air pollution in the last 50 years – from local to global. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 13-22, 2009.

FERNANDES, S. A. P.; BERNOUX, M.; CERRI, C. C.; FEIGL, B. J.; PICCOLO, M. C. Seasonal variation of soil chemical properties and CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> fluxes in unfertilized and P-fertilized pastures in an Ultisol of the Brazilian Amazon. **Geoderma**, v. 107, p. 227-241, 2002.

FERRETTI, D. F.; MILLER, J. B.; WHITE, J. W. C.; ETHERIDGE, D. M.; LASSEY, K. R.; LOWE, D. C.; MEURE, C. M. M.; DREIER, M. F.; TRUDINGER, C. M.; OMMEN, T. D. V.; LANGENFELDS, R. L. Unexpected changes to the global methane budget over the past 2000 years. **Science**, v. 309, p. 1714-1717, 9 sep. 2005.

FINLAYSON-PITTS, B. J., PITTS, J. N. Jr. Global tropospheric chemistry and climate change. In: **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, experiments and Applications**. San Diego: Academic Press, 2000, chap. 14, p.762-783.

FIORE, A. M.; HOROWITZ, L. W.; DLUGOKENCKY, E. J.; WEST, J. J. Impact of meteorology and emissions on methane trends, 1990-2004. **Geophysical Research Letters**, v. 33, L12809, 2006.

FLETCHER, S. E. M.; TANS, P. P.; BRUHWILER, L. M.; MILLER, J. B.; HEIMANN, M. CH<sub>4</sub> sources estimated from atmospheric observations of CH<sub>4</sub> and its C-13/C-12 isotopic ratios: 1. Inverse modeling of source processes. **Global Biogeochemical Cycles**, v.18, GB002223, 2004.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; VAN HAANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. F. Fundamentos do tratamento anaeróbio. In: Campos, R. J. (Coord.). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada de lodo**. Rio de Janeiro: Projeto PROSAB, 1999, cap. 2, p. 29-52.

GIJZEN, H. J.; BERNAL, E.; FERRER, H. Cyanide toxicity and cyanide degradation in anaerobic wastewater treatment. **Water Res.**, v. 34, n. 9, p. 2447-2454, 2000.

GIJZEN, H. J. Anaerobic digestion for sustainable development: a natural approach. **Water Science and Technology**, v. 45, n. 10, p. 321-328, 2002.

GRADY, C. P. L.; DAIGGER, G. T.; LIM, H. C. Anaerobic processes. In: **Biological wastewater treatment**. 2. ed. rev. and exp. Boca Raton: CCR Press, 1999, p. 599-689.

GRAUPE, F. A.; DA SILVA, L. S.; BAYER, C.; BUNDI, A. C.; DE LIMA, M. A.; POCOJESKI, E. Efluxo de metano (CH<sub>4</sub>) em dois solos do RS sob cultivo de arroz irrigado por alagamento. In: XXXI CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 2007, Gramado. **Anais**. Porto Alegre: SBCS/Núcleo Regional Sul, 2007. p. 1-4.

GUISASOLA, A.; HAAS, D.; KELLER, J.; YUAN, Z. Methane formation in sewer systems. **Water Research**, v. 42, p. 1421-1430, 2008.

GUPTA, P. K.; JHA, A. K.; KOUL, S.; SHARMA, P.; PRADHAN, V.; GUPTA, V.; SHARMA, C.; SINGH, N. Methane and nitrous oxide emission from bovine manure management practices in India. **Environmental Pollution**, v. 146, p. 219-224, 2007.

GURNEY, K. Global warming and the greenhouse effect. **Science for democratic action**, v. 6, n. 3, p. 3-13, 1998.

GUWY, A. J. Equipment used for testing anaerobic biodegradability and activity. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v.3, p. 131-139, 2004.

HANSEN, K. H; ANGELIDAKI, I; AHRING, B. K. Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. **Water Res.**, v. 32, n.1, p. 5-12, 1998.

HARVEY, L. D. D. A guide to global warming potentials (GWPs). **Energy Policy**, p. 24-34, jan. 1993.

HEJNFELT, A.; ANGELIDAKI, I. Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p. 1046-1054, 2009.

HOGAN, K. B.; HOFFMAN, J. S.; THOMPSON, A. M. Methane on the greenhouse agenda. **Nature**, v. 354, p. 181-182, 21 nov. 1991.

HOUWELING, S.; VAN DER WERF, G. R.; GOLDEWIJK, K. K.; RÖCKMANN, T.; ABEN, I. Early anthropogenic CH<sub>4</sub> emissions and the variation of CH<sub>4</sub> and <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> over the last millennium. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 22, GB1002, 2008.

HULSHOFF, P. L.; EULER, H.; SCHROTH, S.; WITTUR, T.; GROHGANZ, D. **Promotion of anaerobic technology for the treatment of municipal and industrial wastes and wastewaters**. 1998. Gráficos disponíveis em: <[http://www.ensic.inpl-nancy.fr/COSTWWTP/Work\\_Group/Wg1/San\\_sebastian/Spainjers\\_pres.pdf](http://www.ensic.inpl-nancy.fr/COSTWWTP/Work_Group/Wg1/San_sebastian/Spainjers_pres.pdf)>. Acesso em: 19 abr. 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Pesquisa industrial:** empresa. v. 25, n. 1. Rio de Janeiro, 2006a.

\_\_\_\_\_. **Pesquisa industrial:** produto. v. 25, n. 2. Rio de Janeiro, 2006b.

\_\_\_\_\_. **Anuário estatístico do Brasil.** v. 67. Rio de Janeiro, 2007.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Climate change 2001:** the scientific basis. United Kingdom, 2001. Disponível em: <[http://www.grida.no/publications/other/ipcc\\_tar/?src=/climate/ipcc\\_tar/wg1/](http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar/?src=/climate/ipcc_tar/wg1/)>. Acesso em: 11 fev. 2009.

\_\_\_\_\_. **The Intergovernmental Panel on Climate Change:** introduction. Switzerland, 2004. Disponível em: <[http://www.clima.md/files/1\\_Cadrul\\_International/2\\_Documente/8\\_IPCC/Eng/IPCC\\_Introduction.pdf](http://www.clima.md/files/1_Cadrul_International/2_Documente/8_IPCC/Eng/IPCC_Introduction.pdf)>. Acesso em: 21 de mar. 2009.

\_\_\_\_\_. **Climate Change 2007:** the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC. United Kingdom, 2007. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/ipccreports/ar4-wg1.htm>>. Acesso em: 25 mar. 2009.

JACOBS, J.; SCHARFF, H. **Comparison of methane emission models and methane emission measurements.** Netherlands: NV Afvalzorg, 9p. 2003.

JOHNSON, J. M. F.; FRANZLUEBBERS, A. J.; WEYERS, S. L.; REICOSKY, D. C. Agricultural opportunities to mitigate greenhouse gas emissions. **Environmental Pollution**, v. 150, p. 107-124, 2007.

JOHNSTON, H.S. Human effects on the global atmosphere. **Ann. Rev. Phys. Chem.**, v. 35, p. 481-505, 1984.

JOUZEL, J.; BARKOV, N. I.; BARNOLA, J. M.; BENDER, M.; CHAPPELLAZ, J.; GENTHON, C.; KOTLYAKOV, V. M.; LIPENKOV, V.; LORIUS, C.; PETIT, J. R.; RAYNAUD, D.; RAISBECK, G.; RITZ, C.; SOWERS, T.; STIEVENARD, M.; YIOU, F.; YIOU, P. Extending the Vostok ice-core record of palaeoclimate to the penultimate glacial period. **Nature**, v. 364, p. 407-412, 29 jul. 1993.

JUCHEN, C. R. Tratamento anaeróbio. In: **Tratamento de resíduos líquidos.** Medianeira: 2001, cap. 4, p. 47- 61.

KAPOOR, D. **Sources and sinks of methane:** future concentrations and impact on global warming. Thesis (Master of Science) – University of Pittsburg, United States, 2005.

KARBIWNYK, C. M.; MILLS, C. S.; HELMIG, D.; BIRKS, J. W. Minimization of water vapor interference in the analysis of non-methane volatile organic compounds by solid adsorbent sampling. **Journal of chromatography**, v. 958, n. 1-2, p. 219-229, 2002.

KATO, M. T.; de ANDRADE NETO, C. O.; CHERNICHARO, C. A. L.; FORESTI, E.; CYBIS, L. F. Configurações de reatores anaeróbios. In: Campos. R. J. (Coord.). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada de lodo**. Rio de Janeiro: Projeto PROSAB, 1999. cap. 3, p. 53-99.

KEPPLER, F.; HAMILTON, J. T. G.; BRASS, M.; RÖCKMANM, T. Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions. **Nature**, v. 439, p. 187-191, 12 jan. 2006.

KHALIL, M. A. K.; RASMUSSEN, R. A. Atmospheric methane: trends over the last 10,000 years. **Atmospheric Environmental**, v. 21, n. 11, p. 2445-2452, 1987. Resumo disponível em: <doi:10.1016/0004-6981(87)90379-9>. Acesso em: 13 fev. 2009.

\_\_\_\_\_. Atmospheric methane: recent global trends. **Environmental Science and Technology**, v. 24, n. 4, p. 549-553, 1990.

\_\_\_\_\_. Causes of increasing atmospheric methane: depletion of hydroxyl radicals and rise of emissions. **Atmospheric Environmental**, v. 19, n. 3, p. 397-407, 1985.

KROEKER, E. J.; SCHULTE, D. D.; SPARLING, A. B.; LAPP, H. M. Anaerobic treatment process stability. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 51, n. 4, p. 718-727, 1979.

LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: RiMa, 2004, 62p.

LANGENFELDS, R. L.; FRANCEY, R. J.; PAK, B. C.; STEELE, L. P.; LLOYD, J.; TRUDINGER, C. M.; ALLISON, C. E. Interannual growth rate variations of atmospheric CO<sub>2</sub> and its  $\delta^{13}\text{C}$ , H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO between 1992 and 1999 linked to biomass burning. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 16, n. 3, 1048, 2002.

LANNA, A. C. **Impacto ambiental de tecnologias, indicadores de sustentabilidade e metodologias de aferição:** uma revisão. Santo Antônio de Goiás: EMBRAPA, documento 144, 2005, p. 17-20.



LASTELLA, G.; TESTA, C.; CORNACCHIA, G.; NOTORNICOLA, M.; VOLTASIO, F.; SHARMA, V. K. Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogás production and its purification. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p. 63-75, 2002.

LEITÃO, R. C.; VAN HAANDEL, A. C.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: a review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1105-1118, 2006.

LELIEVELD, J.; CRUTZEN, P. J.; DENTENER, F. J. Changing concentrations, lifetime, and climate forcing of atmospheric methane. **Tellus**, 50B, p. 128-150, 1998.

LIU, T.; SUNG, S. Ammonia inhibition on thermophilic aceticlastic methanogens. **Water Science and Technology**, v. 45, n.10, p. 113-120, 2002.

LODGE JR, J. P. (Editor). General techniques. In: **Methods of air sampling and analysis**. 3. ed. Florida: CCR Press, 1988. part I, p. 3-15.

LOGAN, J. A.; PRATHER, M. J.; WOFYSY, S. C.; MCELROY, M. B. Tropospheric chemistry: a global perspective. **Journal of Geophysical Research**, v. 86, n. C8, p. 7210-7254, 1981.

LOVELOCK, J. **A vingança de Gaia**. Rio de Janeiro: intrínseca, 2006. 159p.

LUNA, A. S. Cromatografia em fase gasosa. In: **Química analítica ambiental**. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2003. cap. 12, p. 125-146.

MANABE, S.; WETHERALD, R. T. Thermal equilibrium of the atmosphere with a given distribution of relative humidity. **Journal of the Atmospheric Science**, v. 24, n. 3, p. 241-259, 1967.

MARANI, L. **Estudo da emissão de metano no pantanal sul-matogrossense**. 2007. 110f. Tese (Doutorado em Geofísica Espacial) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007.

MCCARTY, P. L. Anaerobic waste treatment fundamentals: chemistry and microbiology. **Public Works**, part I, p. 107-112, sep. 1964a.

\_\_\_\_\_. Anaerobic waste treatment fundamentals: environmental requirements and control. **Public Works**, part II, p. 123-126, oct. 1964b.

MELLING, L.; HATANO, R.; GOH, K. J. Methane fluxes from three ecosystems in tropical peatland of Sarawak, Malaysia. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 37, p. 1445-1453, 2005.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 3. ed. Singapore: McGraw-Hill, 1991. 1334p.

MICHAUD, S.; BERNET, N.; BUFFIÈRE, P.; ROUSTAN, M.; MOLETTA, R. Methane yield as a monitoring parameter for the start-up of anaerobic fixed film reactors. **Water Research**, v. 36, p. 1385-1391, 2002.

MILICH, L. The role of methane in global warming: where might mitigations strategies be focused?. **Global Environment Change**, v. 9, p. 179-201, 1999.

MITTAL, G. S. Treatment of wastewater from abattoirs before land application: a review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1119-1135, 2006.

MOBERG, A.; SONECHKIN, D. M.; HOLMGREN, K.; DATSENKO, N. M.; KARLÉN, W. Highly variable Northern Hemisphere temperatures reconstructed from low- and high-resolution proxy data. **Nature**, v. 433, p. 613-617, 10 feb. 2005.

MONNET, F. **An introduction to anaerobic digestion of organic wastes**. Remade Scotland: 2003, 48p.

MONTEGGIA, L. O.; ALÉM SOBRINHO, P. Lagoas anaeróbias. In: Campos, R. J. (Coord.). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada de lodo**. Rio de Janeiro: Projeto PROSAB, 1999. cap. 4, p. 101-115.

MORENO, J. A. **Clima do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: Secretaria da Agricultura, 1961, 42p.

NAVARAJ, P. S. **Anaerobic waste stabilization ponds: a low-cost contribution to a sustainable wastewater reuse cycle**. Aug. 2005, 5p.

NÓBREGA, G. A. S. **Remoção da água do gás natural por absorção utilizando sistemas microemulsionados**. 2003. 134f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.

NOURI, J.; NADDAFI, K.; NABIZADEH, R.; JAFARINIA, M. Energy recovery from wastewater treatment plant. **Asian Journal of Water, Environment and Pollution**, v. 4, n. 1, p. 145-149, 2006.

NUVOLARI, A. (Coord.). **Esgoto sanitário**: coleta, transporte, tratamento e reúso agrícola. 1ª ed., São Paulo: Blücher, 2003.

OLIVIER, J. G. J. **On the quality of global emission inventories**: approaches, methodologies, input data and uncertainties. 2002. Disponível em: <<http://igitur-archive.library.uu.nl/dissertations/2002-1025-131210/UUindex.html>>. Acesso em: 29 abr. 2009.

OLIVIER, J. G. J.; VAN AARDENNE, J. A.; DENTENER, F.; GANZVELD, L.; PETERS, J. A. W. H. **Recent trends in global greenhouse gas emissions**: regional trends and spatial distributions of key source. Rotterdam: Millpress, 2005. p. 325-330.

OMER, A. M.; FADALLA, Y. Biogas energy technology in Sudan. **Renewable Energy**, v. 28, p. 499-507, 2003.

PARKIN, T.; MOSIER, A.; SMITH, J.; VENTEREA, R.; JOHNSON, R.; REICOSKY, D.; DOYLE, G.; MCCARTY, G.; BAKER, J. **Chamber-based trace gas flux measurement protocol**. Apr. 2003, 28p.

PATRA, P. K.; TAKIGAWA, M.; ISHIJIMA, K.; CHOI, B. C.; CUNNOLD, D.; DLUGOKENCKY, E. J.; FRASER, P.; PELAEZ, A. J. G.; GOO, T. Y.; KIM, J. S.; KRUMMEL, P.; LANGENFELDS, R.; MEINHARDT, F.; MUKAY, H.; O'DOHERTY, S.; PRINN, R. G.; SIMMONDS, P.; STEELE, P.; TOHJIMA, Y.; TSUBOI, K.; UHSE, K.; WEISS, R.; WORTHY, D.; NAKAZAWA, T. Growth rate, seasonal, synoptic, and diurnal variations in lower atmospheric methane. **Journal of Meteorol. Society of Japan**, 2009, 48p, in review.

PEARMAN, G. I.; FRASER, P. J. Sources of increased methane. **Nature**, v. 332, p. 489-490, 7 apr. 1988.

PENTEADO, J. C.; MAGALHÃES, D.; MASINI, J. C. Experimento didático sobre cromatografia gasosa: uma abordagem analítica e ambiental. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2190-2193, 2008.

PEREIRA, F. C.; NETO S. V.; LIMA, M. A. Emissão diária de metano em arroz irrigado por inundação em Pindamonhangaba, SP. In: JORNADA ACADÊMICA DA EMBRAPA MEIO AMBIENTE, 2006. **Anais**. Jaguariúna: EMBRAPA, 2006, p. 96-100.

PETIT, J. R.; JOUZEL, J.; RAYNAUD, D.; BARKOV, N. I.; BARNOLA, J. M.; BASILE, I.; BENDER, M.; CHAPPELLAZ, J.; DAVISK, M.; DELAYGUE, G.; DELMOTTE, M.; KOTLYAKOV, V. M.; LEGRAND, M.; LIPENKOV, V. Y.; LORIUS, C.; PÉPIN, L.; RITZ,

C.; SALTZMANK, E.; STIEVENARD, M. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. **Nature**, v. 399, p. 429-436, 3 jun. 1999.

PRINN, R. G.; WEISS, R. F.; MILLER, B. R.; HUANG, J.; ALYEA, F. N.; CUNNOLD, D. M.; FRASER, P. J.; HARTLEY, D. E.; SIMMONDS, P. G. Atmospheric trends and lifetime of  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  and global OH concentrations. **Science**, v. 269, p. 187-198, 4 jul. 1995.

PRINN, R. G. Global change: problems and uncertainties. In: Peng, S.; Ingram, K. T.; Neue, H. -U.; Ziska, L. H. (Eds.). **Climate Change and Rice**. Philippines: International Rice Research Institute, 1995. p. 3-7.

QUADROS, D. G.; OLIVER, A. P. M.; REGIS, U.; VALLADARES, R.; SOUZA, P. H. F. Produção de biogás e caracterização do biofertilizante usando dejetos de caprinos e ovinos em digestores de PVC flexível. In: Congresso Internacional de Bioenergia, 4 Curitiba, 2009. **Anais**. Curitiba: UFPR. 2009.

RAJESHWARI, K. V.; BALAKRISHNAN, M.; KANSAL, A.; LATA, K.; KISHORE, V. V. N. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 135-156, 2000.

RAMALHO, R. S. **Introduction to wastewater treatment processes**. 2. ed. San Diego, California: Academic press limited 1983. 580 p.

RAMANATHAN, V. Greenhouse effect due to chlorofluorocarbons: climatic implications. **Science**, v. 190, p. 50-52, oct. 1975.

RASMUSSEN, R. A.; KHALIL, M. A. K. Atmospheric trace gases: trends and distributions over the last decade. **Science**, v. 232, p. 1623-1624, 27 jun. 1986.

RATTI, M. R.; PASSIG, F. H. Caracterização do efluente do matadouro municipal da cidade de Mamborê/PR. In: 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2007, Belo Horizonte. **Anais**. Belo Horizonte: FITABES, 2007, 3 p.

RAYNAULD, D.; JOUZEL, J.; BARNOLA, J.M.; CHAPPELLAZ, J.; DELMAS, R.J.; LORIEUX, C. The ice record of greenhouse gases. **Science**, v. 259, p. 926-933, 12 feb. 1993.

REITH, J. H.; WIJFFELS, R. H.; BARTEN, H. **Bio-methane & Bio- hydrogen: status and perspectives of biological methane and hydrogen production**. Wageningen: Dutch biological hydrogen foundation, 2003. 167p.

RENNENBERG, H.; WASSMANN, R.; PAPEN, H.; SEILER, W. Role of methane and nitrous oxide in climate change. In: Peng, S.; Ingram, K. T.; Neue, H. -U.; Ziska, L. H. (Eds.). **Climate Change and Rice**. Philippines: International Rice Research Institute, 1995. p. 60-68.

RIO GRANDE DO SUL, Resolução (2006). **Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente n. 128 de 2006**. Porto Alegre: CORAG, 2006. 9p.

RODHE, H.; CHARLSON, R.; CRAWFORD, E. Svante Arrhenius and the greenhouse effect. **Ambio**, v. 26, n. 1, p. 1, 1997. Disponível em: <<http://www.jstor.org/pss/4314542>>. Acesso em: 25 mar. 2009.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia seqüencial de planejamento**. 1ª ed. Campinas: Casa do Pão Editora, 2005, 618p.

ROZZI, A.; REMÍGI, E. Methods of assessing microbial activity and inhibition under anaerobic conditions: a literature review. **Reviews in Environmental Science and Bio/technology**, v.3, p. 93-115, 2004.

SAARNIO, S.; WINIWARTER, W.; LEITÃO, J. Methane release from wetlands and watercourses in Europe. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 1421-1429, 2009.

SANTOS, G. F. DOS. **Emissão de óxido nitroso e mineralização do carbono de plantas de cobertura e de dejetos de suínos e bovinos em plantio direto de mamona**. 100f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

SANTOS, J. M. C. O. **Avaliação da produção de metano em alagados construídos**. 2007. 81f. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2007.

SANTOS, T. M. B.; LUCAS JUNIOR, J. DE.; SILVA, F. M. Avaliação do desempenho de um aquecedor para aves adaptado para utilizar biogás como combustível. **Engenharia Agrícola**, v. 27, n. 3, p. 658-664, 2007.

SCARASSATI, D.; CARVALHO, R. F.; DELGADO, V. L.; CONEGLIAN, C. M. R.; BRITO, N. N.; TONSO, S.; SOBRINHO, G. D.; PELEGRINI, R. Tratamento de efluentes de matadouros e frigoríficos. In: III FÓRUM DE ESTUDOS CONTÁBEIS, 2003. **Anais**. Rio Claro: Faculdades Integradas Claretianas, 2003.

SCHIMIDT, G. A. Methane: A scientific journey from obscurity to climate super-stardom. **Goddard Institute for Space Studies**, 2004. Disponível em: <<http://www.giss.nasa.gov/research/features/methane/>>. Acesso em: 11 fev. 2009.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. United States of America: John Wiley & Sons, 1998. p. 1-78; p. 1075-1109.

SEKIGUCHI, Y.; KAMAGATA, Y.; HARADA, H. Recent advances in methane fermentation technology. **Biotechnology**, v. 12, p. 277-282, 2001.

SHAHABADI, M.B.; YERUSHALMI, L.; HAGHIGHAT, F. Impact of process design on greenhouse gas (GHG) generation by wastewater treatment plants. **Water research**, v. 43, n.10, p. 2679- 2687, 2009.

SHARPE, R. R.; HARPER, L. A.; SIMMONS, J. D. Methane emissions from swine houses in North Carolina. **Chemosphere – Global Change Science**, v. 3, p. 1-6, 2001.

SHOW, K. Y.; LEE, D. J. Carbon credit and emission trading: anaerobic wastewater treatment. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**, v. 39, p. 557–562, 2008.

SNELLING, D. P. Resurrecting the dead anaerobic digester. **Water & Sewage Works**, v. 126, p. 66-68, aug. 1979.

SOLERA, R.; ROMERO, L. I.; SALES, D. Analysis of the methane production in thermophilic anaerobic reactors: use of autofluorescence microscopy. **Biotechnology Letters**, v. 23, p. 1889-1892, 2001.

SOUZA, M. E. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. **Revista DAE/SABESP**, v. 44, n. 137, p. 88-94, jun. 1984a.

\_\_\_\_\_. Influência simultânea de elevadas concentrações de metais pesados e cianetos na digestão anaeróbia de lodos de esgoto. **Revista DAE/SABESP**, v. 44, n. 138, p. 221-233, sep. 1984b.

STAUFFER, B.; FISCHER, G.; NEFTEL, A.; OESCHGER, H. Increase of Atmospheric methane recorded in Antarctic ice core. **Science**, v. 229, p-1185-1188, 27 set 1985.

STEELE, L. P.; DLUGOKENCKY, E. J.; LANG, P. M.; TANS, P. P.; MARTIN, R. C.; MASARIE, K. A. Slowing down of the global accumulation of atmospheric methane during the 1980s. **Nature**, v. 358, p. 313-316, 23 jul. 1992.

STERN, D., KAUFMANN, R. Estimates of global anthropogenic methane emissions 1860-1993. **Chemosphere**, v. 33, p. 159-176, 1996.

TCHOBANOGLIOUS, G.; SCHROEDER, E. D. **Water quality: biological treatment methods**. United States of America: Addison-Wesley Publishing Company, 1985. p. 595-675.

THOMPSON, A.M. The oxidizing capacity of the Earth's atmosphere: probable past and future changes. **Science**, v. 256, p. 1157-1164, 22 may 1992.

THOMSEN, M.; LYCK, E. **Emission of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O from wastewater treatment plants (6B)**. Denmark: National Environmental Research Institute – Ministry of the Environment, 2005, 48 p.

TRUPPEL, A. **Redução de odores de uma lagoa de estabilização de esgoto sanitário e avaliação da qualidade de seu efluente**. 2002. 207f. Dissertação (Mestre em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

VALENTIN, J.R.; CARLE, G.C.; PHILLIPS, J.B. Determination of methane in ambient air by multiplex gas chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 57, n. 6, p. 1035-1039, may 1985.

VAN AARDENNE, J. A.; DENTENDER, F. D.; OLIVIER, J. G. J.; PETERS, J. A. H. W.; GANZVELD, L. D. **The EDGAR 3.2 fast track 2000 dataset (32FT2000)**. 2005. Disponível em: <[http://www.mnp.nl/edgar/Images/Description\\_of\\_EDGAR\\_32FT2000\(v8\)\\_tcm32-22222.pdf](http://www.mnp.nl/edgar/Images/Description_of_EDGAR_32FT2000(v8)_tcm32-22222.pdf)>. Acesso em: 29 abr. 2009.

VAN HAANDEL, A. C. Influence of the digested COD concentration on the alkalinity requirement in anaerobic digesters. **Water Science e Technology**, v. 30, n. 8, p. 23-24, 1994.

VIEIRA, C. F. A.; DE LIMA, L. C.; COUTINHO, M. M.; CAVALCANTE, F. S. A. Efeitos climáticos do metano na atmosfera. **Rev. Tecnol. Fortaleza**, v. 29, n. 1, p. 72-83, jun. 2008.

VITORATTO, E. **Tratamento de efluentes líquidos orgânicos: Sistemas Anaeróbios**. [São Paulo]: Faculdade Oswaldo Cruz, 2004.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, 1996. v. 2, 211 p.

\_\_\_\_\_. **Lagoas de estabilização**. 2. ed. ver. e ampl. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, 2002. v. 3, 196p.

WAHLEN, M. The global methane cycle. **Earth Planet Science**, v. 21, p. 407-426, 1993.

WANG, J. S.; LOGAN, J. A.; MCELROY, M. B. A 3-D model analysis of the slowdown and interannual variability in the methane growth rate from 1988 to 1997. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 18, GB3011, 2004.

WANG, W. C.; YUNG, Y. L.; LACIS, A. A.; MO, T.; HANSEN, J. E. Greenhouse effects due to man-made perturbations of trace gases. **Science**, v. 194, p. 685-690, 1976.

WANG, Y.; ZHANG, Y.; WANG, J.; MENG, J. Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p. 848-853, 2009.

WUEBBLES, D.J.; HAYHOE, K. Atmospheric methane and global change. **Earth-Science Reviews**, v. 57, p. 177-210, 2002.

WUEBBLES, D. J.; JAIN, A.; EDMONDS, J.; HARVEY, D.; HAYHOE, K. Global change: state of the science. **Environmental Pollution**, v. 100, p. 57-86, 1999.

YACOB, S.; HASSAN, M. A.; SHIRAI, Y.; WAKISAKA, M.; SUBASH, S. Baseline study of methane emission from anaerobic ponds of palm oil mill effluent treatment. **Science of the Total Environment**, v. 366, p. 187-196, 2006.

YANG, J.; SPEECE, R.E.; PARKIN, G.F.; GOSSETT, J.; KOCHER, W. The response of methane fermentation to cyanide and chloroform. **Progress in Water Technology**, v. 12, p. 977-987, 1980.

ZEEMAN, G; SANDERS, W. Potential of anaerobic digestion of complex waste(water). **Water Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 115-122, 2001.



