AVALIAÇÃO DA GERAÇÃO DE GÁS SULFÍDRICO NO BIOGÁS GERADO A PARTIR DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

EVALUATION OF HYDROGEN SULFIDE GENERATION IN BIOGAS GENERATED FROM MUNICIPAL SOLID WASTE

Waldir Nagel Schirmer (1)

Maria Isabel Coltro Crovador (2)

Amanda Siqueira Stemmler (3)

José Fernando Thomé Jucá (4)

Resumo

O objetivo do trabalho foi avaliar o perfil de concentração de gás sulfídrico (H₂S) presente no biogás gerado a partir da biodigestão da fração orgânica dos resíduos sólidos municipais recém dispostos em aterro. O processo de biodigestão foi avaliado em frascos de borossilicato empregados como biodigestores, mantendo os resíduos inoculados em estufa com lodo de estação de tratamento de efluentes (ETE) à temperatura constante de 35 °C durante um período de 92 dias de incubação. As concentrações de gás sulfídrico presentes no biogás foram monitoradas, durante esse período, por meio de teste colorimétrico. Concomitantemente aos resíduos inoculados com lodo de ETE, foi avaliada a geração de H₂S apenas do inóculo (branco), submetido às mesmas condições de biodigestão do resíduo. Os primeiros dias de incubação apontaram os maiores valores de concentração de H2S, chegando a 460 ppm_v para o resíduo inoculado com lodo; após o 50° dia, as concentrações de ambos os sistemas avaliados (resíduo+inóculo e branco) praticamente se equivaleram. De um modo geral, as concentrações de gás sulfídrico atingiram valores bastante significativos, mostrando a importância de estudos prévios dessa natureza quando se objetiva o aproveitamento energético do biogás em aterros sanitários.

Palavras-chave: Biodigestão. Compostos odorantes. Gás sulfídrico. Resíduos sólidos urbanos (RSU).

² Engenheira Ambiental, Mestre em Bioenergia pela Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO Irati. Endereço eletrônico: isabelcrovador@hotmail.com

¹Doutor em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Professor Associado do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO Irati. Endereço eletrônico: wanasch@hotmail.com (autor para correspondência)

³ Engenheira Ambiental pela Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO Irati. Endereço eletrônico: amandastemmler@hotmail.com

⁴ Doutor em Engenharia Civil, Professor do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Endereço eletrônico: jftjucah@gmail.com

Abstract

This study focus on evaluating the concentration profile of hydrogen sulfide in biogas generated from the biodigestion of the organic fraction of municipal solid wastes (MSW) recently disposed in landfill. The process of the biodigestion was evaluated in borosilicate flasks used as biodigesters, keeping the wastes inoculated with the sludge of wastewater treatment plants (WWTP) at a constant temperature of 35°C during 92 days of incubation. Concentrations of hydrogen sulfide in biogas were monitored, during this period, by a colorimeter test. Concomitantly to the inoculated wastes with sludge of WWTP, it's been evaluated the generation of H_2S only with inoculum (blank), submitted to the same conditions of waste biodigestion. The first days of incubation pointed the highest values of H_2S concentrations, reaching a 460 ppm $_v$ for the inoculated waste with sludge; after the 50° day, the concentrations of both evaluated systems (waste + inoculum and blanked) were similar. In general, the concentrations of hydrogen sulfide reached quite significant values, showing the importance of previous studies of this nature when it objectives the energy use of biogas in landfills.

Keywords: Biodigestion. Municipal solid wastes (MSW). Odour compounds. Sulfide gas.

1 Introdução

Apesar do esforço em se reduzir, reutilizar e reciclar os resíduos sólidos municipais, os aterros sanitários demonstram ser a principal destinação final de resíduos no mundo todo (JUCÁ, 2002; TCHOBANOGLOUS, THEISEN e VIGIL, 1993). No Brasil, a utilização de aterros para a disposição de resíduos, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2008), cresceu de 1,1% em 1989 para 27,7% em 2008. Ainda assim, um tratamento alternativo e mais apropriado para os resíduos municipais no Brasil tem se tornado uma meta primordial a ser alcançada (JUCÁ, 2002). De modo geral, o aterro sanitário se refere a uma obra de Engenharia para melhor disposição dos resíduos sólidos urbanos (RSU), visando preservar a saúde pública e minimizar os impactos ao meio ambiente de forma segura e controlada (LIMA, 2001; TCHOBANOGLOUS, THEISEN e VIGIL, 1993). Como resultado dessa disposição, tem-se a geração de gases, em que os principais componentes são o metano e o dióxido de carbono.

A geração de gás em aterro sanitário é influenciado por diversos fatores como a umidade do meio, a natureza dos resíduos, o seu estado físico, pH, temperatura, capacidade de tamponamento, disponibilidade de nutrientes no meio e taxa de oxigenação (CASTILHOS Jr. et al., 2003). A digestão anaeróbia é um procedimento complexo de estabilização biológica onde uma associação de diferentes tipos de microrganismos, na ausência de oxigênio, estimula a transformação de compostos orgânicos complexos em produtos mais simples (CASSINI et al., 2003). A eficiência do processo de digestão anaeróbia depende de fatores

ambientais que devem manter o estado de equilíbrio dinâmico da população microbiana, de modo a assegurar que o ambiente permaneça livre de oxigênio, com pH próximo à neutralidade, quantidade suficiente de nutrientes, temperatura ideal entre outros parâmetros relacionados ao processo (TCHOBANOGLOUS, THEISEN e VIGIL, 1993). Durante a biodigestão, ocorre a transformação microbiológica da fração biodegradável do resíduo sólido a um gás, onde seus principais constituintes são o metano (que pode ser convertido em energia renovável), dióxido de carbono, amônia, monóxido de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, sulfeto de hidrogênio e outros gases constituintes a nível de traço, incluindo vários compostos orgânicos voláteis que, mesmo em baixas concentrações (geralmente inferiores a 1% em volume do biogás), representam toxicidade à saúde humana (ALLEN, BRAITHWAITE e HILLS, 1997; CASSINI et al., 2003; RASI, LÄNTELÄ e RINTALA, 2011; TCHOBANOGLOUS, THEISEN e VIGIL, 1993). Parâmetros importantes na determinação da estabilização da matéria orgânica são, dentre outros, a relação celulose/lignina (C/L), o teor de sólidos voláteis (SV) da massa residual, e a análise do potencial bioquímico do metano (HANSEN et al., 2004; KELLY et al., 2006). O ensaio do potencial bioquímico do metano pode medir uma pequena fração do resíduo, geralmente incubado com inóculo e em meio anaeróbio, que pode ser efetivamente convertida em biogás. A utilização deste método tem se mostrado bastante eficiente em análises realizadas por vários autores (ALVES, 2008; BOGNER, 1990; KELLY et al., 2006; MACIEL, 2009). A Segundo alguns autores, a simplicidade e baixo custo fazem do potencial bioquímico do metano um método adequado na avaliação da biodegradabilidade do resíduo sob condições anaeróbias (ALVES, 2008; HANSEN et al. 2004; LABATUT, ANGENENT e SCOTT, 2011).

A emissão de odores, decorrentes principalmente das operações de manuseio e disposição final de resíduos, é um fator preocupante dentre os impactos ambientais gerados pelos aterros (CAPELLI *et al.*, 2007). Os aterros são uma importante fonte de odor, responsáveis pela formação de uma grande quantidade de compostos odorantes, sendo a maioria em pequenas concentrações (BOWLY, 2003; SIRONI *et al.*, 2005). Os gases odorantes são constituídos de compostos nitrogenados, sulfurados, aldeídos, cetonas, ácidos, alcoóis, ésteres, aromáticos e compostos clorados (SENANTE *et al.*, 2003); destes, o mais importante em termos de odor é o ácido sulfídrico (KARNIK, SNEATH e PERSAUD, 2003; KIM *et al.*, 2005). A soma dos efeitos de todos estes compostos resulta no odor característico do aterro (KARNIK, SNEATH e PERSAUD, 2003). O gás sulfídrico (H₂S) é o mais representativo por apresentar um forte odor desagradável (característico de ovo podre)

(GIORGI e FASAN, 2005; ZHANG *et al.*, 2013), perceptível mesmo em concentrações de 0,005 ppm (GOSTELOW, PARSONS e STUETZ, 2001). Além de odorante, o gás sulfídrico também apresenta elevada toxicidade, com limite de tolerância (TLV) de 8 ppm, de acordo com a NR-15 do Ministério do Trabalho e Emprego (MTE, 1978). O H₂S está ainda associado à corrosão das tubulações, drenos e motores constituintes do sistema de coleta do biogás requerendo, portanto, tratamento adequado antes de seu aproveitamento.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o perfil de concentração de gás sulfídrico presente no biogás gerado a partir da biodigestão da fração orgânica dos resíduos sólidos municipais recém chegados ao aterro (resíduo fresco), de modo a estabelecer uma correlação entre o H₂S formado com as diferentes fases do processo de biodigestão.

2 Material e métodos

2.1 Características do resíduo e inóculo

Os resíduos sólidos foram coletados no aterro sanitário do município de Guarapuava (PR). Optou-se por trabalhar somente com a fração orgânica do resíduo, sendo removidos artefatos de plástico, têxtil, metal, papel, madeira e outros de difícil ou prolongado tempo de degradação. A coleta do material orgânico seguiu a metodologia descrita na NBR 10.007 (ABNT, 2004).

Foram utilizados os resíduos orgânicos do lixo recém disposto no aterro (mesmo dia) de modo a avaliar as emissões de gás sulfídrico (H₂S) decorrentes da sua biodigestão. Allen, Braithwaite e Hills (1997) afirmam que a composição do biogás depende muito da composição do resíduo e de suas fases de decomposição. Os resíduos foram coletados no aterro e preservados em sacos plásticos. Já em laboratório, o resíduo foi secado em estufa a 60 °C até que não se observasse mais variação de massa. Os resíduos foram então moídos em moinho tipo Willey modelo LSW 5000. A caracterização granulométrica deu-se por meio do peneiramento do resíduo em quatro peneiras da série Tyler, com malha de 9 a 270. A moagem visa garantir homogeneidade, além de aumentar a área superficial do resíduo, uma vez que o tamanho da partícula do substrato é um parâmetro importante na taxa de produção do biogás (reatividade do processo) (ANGELIDAKI *et al.*, 2009; BIDONE e POVINELI, 1999; LABATUT, ANGENENT e SCOTT, 2011).

O inóculo utilizado nos biodigestores foi o lodo de reator RALF (reator anaeróbio de leito fluidificado), coletado na Estação de Tratamento de Esgoto da SANEPAR (Companhia de Saneamento do Paraná) de Irati (PR). O volume relativo de inóculo utilizado no experimento pode variar bastante, dependendo de suas características (ANGELIDAKI *et al.*, 2009). Neste trabalho, a relação substrato/inóculo manteve a mesma proporção dos trabalhos de Alves (2008), Maciel (2009) e Schirmer *et al.* (2014), ou seja, 1:50.

2.2 Preparo das amostras (ensaios de bancada)

Os biodigestores consistiam de garrafas de borossilicato de 250 mL, seladas com tampas com registros, medidor de pressão e válvulas (para descarga e monitoramento do biogás). Em cada garrafa foi colocado o equivalente a 1 grama de substrato (em massa seca) e 50 mL de inóculo previamente homogeneizado. Cada ensaio foi realizado em triplicata, de modo a garantir a reprodutibilidade dos ensaios. Foram ainda utilizadas garrafas contendo apenas os 50 mL de inóculo (brancos ou controle, sem substrato), de modo a determinar o que de fato foi gerado apenas a partir dos substratos. As amostras de resíduo fresco inoculado e os brancos foram aqui denominados de "RESÍDUO FRESCO" e "INÓCULO", respectivamente.

Os parâmetros monitorados de cada ensaio foram: umidade, pH, sólidos voláteis (SV), demanda bioquímica de oxigênio (DBO); todos verificados antes e ao final da digestão (tendo em vista o processo ser em batelada). Os parâmetros foram avaliados de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). O monitoramento dos parâmetros permite relacionar o grau de degradação do resíduo com o volume de biogás gerado (especificamente, nesse caso, gás sulfídrico).

A condição de anaerobiose no interior de cada garrafa deu-se pela recirculação de N₂ (durante 5 minutos) pelo *headspace* de cada frasco. Uma vez seladas, as garrafas foram colocadas em estufa com temperatura constante de 35°C, própria às bactérias mesofílicas e, segundo Khalid *et al.* (2011), adequada à produção de metano. O tempo total de incubação foi de 92 dias, até que se observasse baixa produção de metano.

2.3 Monitoramento do gás sulfídrico

As concentrações de H₂S foram determinadas por teste colorimétrico, desenvolvido pela Alfakit Ltda. e EMBRAPA Suínos e Aves. O "kit" de análise de biogás consiste em utilizar o método do corante azul de metileno que, seguido de reações físico-químicas, pode-

se realizar uma análise de comparação visual com cartela de cores para leitura dos resultados do gás sulfídrico em ppm_v (KUNZ, OLIVEIRA e PICCININ, 20--?).

O gás acumulado no headspace das garrafas era constantemente monitorado, de modo a acompanhar a geração de gás (verificada pela pressão, nos manômetros). A periodicidade das coletas de biogás dependia do acúmulo de gás gerado, já que as análises requeriam uma quantidade mínima de gás amostrado. Os gases foram coletados em Tedlar bags (capacidade de 1 L, SKC, USA).

3 Resultados e discussão

3.1 Discussão dos parâmetros físico-químicos

A classificação granulométrica do resíduo moído teve como resultado: 0% Mesh/Tyler 9 (2 mm); 19,56% Mesh/Tyler 18 (1 mm); 60,41% Mesh/Tyler 65 (0,212 mm); 20,03% Mesh/Tyler 270 (0,053 mm). Assim, 80,44% do resíduo utilizado pertencia à faixa granulométrica menor do que 0,212 mm.

Na Tabela 1 estão apresentados os valores dos parâmetros físico-químicos do Resíduo Fresco (resíduo orgânico inoculado) e Inóculo (branco) no início e no final do experimento.

Tabela 1 - Valores dos parâmetros físico-químicos do Resíduo Fresco e Inóculo no início e final do período de incubação.

| Parâmetros | | Umidade | pН | SVT | DBO ₅ |
|---|-----------|---------|------|-------|------------------|
| Unidade | | % | - | % | mg/L |
| Amostras (caracterização inicial) | Fresco 1 | 94,3 | 5,97 | 64,65 | 7.625 |
| | Fresco 2 | 94,3 | 6,22 | 64,96 | 7.300 |
| | Fresco 3 | 94,1 | 6,22 | 64,75 | * |
| | Inóculo 1 | 95,8 | 6,59 | 51,02 | 3.360 |
| | Inóculo 2 | 95,7 | 6,63 | 51,59 | 2.975 |
| | Inóculo 3 | 95,7 | 6,65 | 51,71 | * |
| Amostras (caracterização final) | Fresco 1 | 95,79 | 6,53 | 55,38 | 6.150 |
| | Fresco 2 | 95,8 | 6,56 | 54,64 | 6.110 |
| | Fresco 3 | 95,76 | 6,67 | 55,05 | * |
| | Inóculo 1 | 96,65 | 7,34 | 43,82 | 905 |
| | Inóculo 2 | 96,55 | 7,27 | 44,63 | 785 |
| | Inóculo 3 | 96,6 | 7,31 | 44,26 | * |

^{*} Valores não determinados.

3.1.1 Umidade

Para Alves (2008), resíduos com alto conteúdo de matéria orgânica, possuem maior potencial de produção de gases. Nesse mesmo estudo, foram realizados ensaios com diferentes proporções de umidade para se estabelecer uma correlação entre a umidade e a taxa de biodegradação dos resíduos. O estudo indicou que quanto maior o teor de umidade, maior a biodegradabilidade do material. Com base nisso, pode-se dizer que a umidade proporciona maiores taxas de degradação dos resíduos, acelerando a sua decomposição e, consequentemente, levando a uma geração mais rápida de H₂S. De acordo com USEPA (1991), uma taxa de umidade alta (60% a 90%) pode aumentar a geração de biogás. No presente estudo, as taxas de umidade (inicial e final) permaneceram elevadas, acima de 90% (Tabela 1), portanto, bastante favoráveis à geração de biogás.

3.1.2 pH

O pH do meio é de extrema importância para garantir a estabilidade dos microrganismos envolvidos, não comprometendo a eficiência do processo de digestão anaeróbia. Segundo Lange *et al.* (2002), valores de pH baixos em resíduos que já estão em decomposição, podem representar elevada concentração de ácidos graxos voláteis, o que pode levar à inibição da atividade afetando o crescimento das bactérias metanogênicas. De acordo com McCartney e Oleszkiewicz (1991), o equilíbrio químico das espécies de sulfeto é dependente do pH. Em condições ácidas, prevalece no meio a presença de H₂S sob a forma molecular; já em condições básicas, a formação de H₂S é inibida (prevalecem as formas ionizadas de sulfeto), controlando a formação de odor devido a sulfurados. Cabe salientar ainda que o H₂S é odorante apenas em sua forma molecular (GOSTELOW e PARSONS, 2001; GOSTELOW, PARSONS e STUETZ, 2001). Neste estudo, a faixa de pH se estabeleceu entre 6,0 a 6,7 no início da batelada e entre 6,5 a 7,4 ao final da incubação; portanto, sempre próximo à neutralidade, indicando, assim, a presença de aproximadamente 50% das espécies sulfuradas na forma de H₂S (Figura 1).

1 0,9 8 0,8 0,8 0,7 ds 0,6 8 0,5 0,4 0,2 0,1 0 0 2 4 6 8 10 12 14 pH

Figura 1 - Dissociação do H₂S de acordo com o pH do meio.

Fonte: Gostelow e Parsons, 2001.

3.1.3 Sólidos Voláteis

Para se ter conhecimento da qualidade do inóculo a ser utilizado nos experimentos, é importante que se faça a análise de sólidos voláteis no lodo. Nesse estudo, o teor de sólidos voláteis inicial do lodo (Inóculo) ficou na faixa de 51% e a das amostras de Resíduo Fresco (1, 2 e 3), os valores chegaram a 65%, em média. Segundo Firmo (2013), quanto mais biodegradável é o resíduo, maior é o teor de sólidos voláteis. No trabalho de Alves (2008), as amostras de lixo fresco (fração orgânica do resíduo seco e moído inoculado com lodo de ETE) apresentaram teor de sólidos voláteis entre 47 e 57%; já nas amostras de lixo com 7 anos, o teor de sólidos voláteis foi de 9,2%. Kelly (2002) afirma que amostras com concentrações de sólidos voláteis menores que 20% já podem ser consideradas estabilizadas. Esse mesmo autor ainda afirma que esta estabilidade se deve também ao fato dos resíduos conterem baixo teor de matéria orgânica. Como pode se observar na Tabela 1, mesmo após o período de incubação, a porcentagem final de sólidos voláteis se manteve alta nos reatores de Resíduo Fresco, em torno de 55,5%, indicando que ainda havia material orgânico a ser degradado.

3.1.4 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A DBO indica a quantidade de matéria orgânica degradável presente nas amostras. Conforme a Tabela 1, observa-se que a DBO variou significativamente do início para o final da batelada, com destaque para as amostras de Inóculo, que tiveram sua DBO reduzida, em média, 73%. Esta significativa queda de DBO em relação ao Inóculo pode ser explicada pelo fato de que, nesta amostra, não havia adição de substrato (resíduo), as bactérias já estavam

adaptadas àquele ambiente, onde havia somente o material orgânico do lodo presente, com praticamente as mesmas condições de onde foi tirado do RALF, para ser degradado.

Já em relação ao Resíduo Fresco, a introdução de um novo material (substrato) para ser degradado no biodigestor exigiu um maior tempo de adaptação das bactérias no novo meio, podendo até ter ocorrido uma competição bacteriana durante a biodegradação, algumas bactérias procuraram degradar o lodo, enquanto outras somente o substrato. Esta situação provavelmente levou a um retardamento no consumo de matéria orgânica, provocando uma redução, em média, de somente 17,9% da DBO ao final da batelada. Os valores finais da DBO ainda eram superiores a 6.000 mg/L. Além disso, a taxa final de sólidos voláteis ainda estava significativamente alta na amostra de Resíduo Fresco,aproximadamente 55,5%, ou seja, boa parte do material orgânico provavelmente ainda não havia sido consumido. Neste estudo, o período adotado para que se observasse uma biodegradação mais representativa nos biodigestores foi de 92 dias, embora esse período tenda a ser muito maior,(mas com uma taxa de geração de biogás bem menor, tendo em vista a presença de compostos de difícil degradação, como a lignina, presente na massa residual (KAYHANIAN, 1995).

3.2 Monitoramento da geração de H₂S

Em escala de aterro, a concentração de H_2S no biogás irá depender da composição da matéria orgânica, podendo variar de 100 a 10000 ppm (TIPPAYAWONG e THANOMPONGCHART, 2010), o que demonstra a grande variação nos valores de concentração em função da natureza do resíduo e das condições de degradação.

A Figura 2 apresenta o perfil de concentração dos valores de gás sulfídrico do Inóculo e do Resíduo Fresco ao longo dos 92 dias de biodigestão.

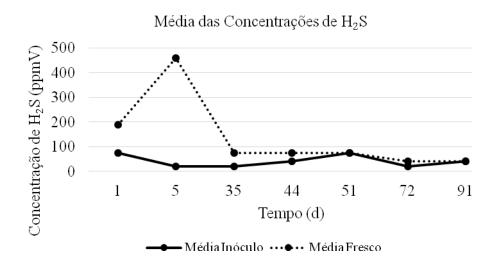


Figura 2 - Média das concentrações de H₂S do Inóculo e do Resíduo Fresco.

Pela Figura 2, inicialmente obtiveram-se concentrações altas nos biodigestores, chegando a 460 ppm (em volume) na biodigestão do Resíduo Fresco. A partir 72º dia, todos os valores foram inferiores a 40 ppm. Este grande decréscimo na geração de gás sulfídrico ocorre, muito provavelmente, devido a uma aceleração na produção de ácidos orgânicos provocada pela atividade microbiana durante a fase ácida da digestão anaeróbia, precursora da fase metanogênica. Enquanto a fase metanogênica vai avançando o processo de biodigestão, estes ácidos, assim como o H₂ (precursor do H₂S) são gradativamente convertidos em CH₄ e CO₂ (TCHOBANOGLOUS, THEISEN e VIGIL, 1993), resultando assim na depleção do H₂S. Comparativamente a outros estudos, a emissão de H₂S seguiu a mesma tendência da curva obtida por Schirmer *et al.* (2014), observando-se uma produção decrescente deste gás durante o período de digestão

Como já comentado, as análises foram realizadas de acordo com o monitoramento das pressões dos biodigestores, pois os testes precisavam de um volume mínimo necessário para serem feitos, o que explica a grande variação entre os dias a serem realizadas as análises mostradas na Figura 2. Observa-se que o quinto dia foi o que apresentou a maior concentração de H₂S, acompanhando a geração de biogás. De fato, Alves (2008) obteve as maiores taxas de geração de biogás em seus reatores nos primeiros 10 dias tanto em amostras de resíduo (fresco + lodo) como também em amostras de (7 anos + lodo). Gunaseelan (2007) afirma que a taxa e o grau de degradação são funções das propriedades específicas que os resíduos e os microrganismos envolvidos apresentam.

Analisando a Figura 2, observa-se ainda que, de maneira geral, a geração de gás sulfídrico (e, portanto, de biogás) da amostra de Resíduo Fresco foi superior ao da amostra contendo somente inóculo ao longo da incubação. De acordo com Alves (2008), isto ocorre devido a uma relação ecológica denominada sinergismo, onde, através de reações bioquímicas, o efeito total da ação combinada é superior à soma dos efeitos de cada substância separadamente. Ou seja, os microrganismos, neste caso, especificamente, as bactérias, tiveram a capacidade de biodegradar mais eficientemente quando associados (resíduo + inóculo) do que individualmente (inóculo), potencializando a geração de H₂S.

Ainda segundo Alves (2008), o lodo proporciona entrada de água no meio, microrganismos e nutrientes para a amostra de Resíduo Fresco, aumentando assim a microbiota disponível e facilitando o acesso aos nutrientes presentes nos resíduos orgânicos. Deste modo, segundo a autora, os compostos se tornaram mais disponíveis, acelerando a biodegradação e aumentando a geração de biogás.

4 Conclusões

Reconhece-se que o uso de biodigestores de bancada para representar a biodigestão de aterros sanitários é de grande eficácia permitindo, de modo simples e rápido, o acompanhamento da geração de biogás ao longo do processo de biodegradação.

Tomando-se por base os valores dos limites de percepção olfativa e de toxicidade do composto avaliado (H₂S), este estudo indica que as concentrações de gás sulfídrico no biogás podem ser significativas e, portanto, estes valores devem ser tratados como questões relevantes para se fazer um estudo prévio visando o aproveitamento energético do biogás em aterros sanitários.

5 Agradecimentos

Os autores agradecem às seguintes agências brasileiras de fomento pelo suporte financeiro:

- Fundação Araucária do Paraná;
- Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior do Paraná (SETI);
- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) Brasil, no âmbito do Programa Ciência Sem Fronteiras (CsF).

6 Referências

ALLEN, M.R.; BRAITHWAITE, A.; HILLS, C.C. **Trace organic compounds in landfill gas at Seven U.K. Waste Disposal Sites.** Environmental Science & Technology, v.31, n.4, p.1054-1061, 1997.

ALVES, I.R.F.S. **Análise experimental do potencial de geração de biogás em resíduos sólidos urbanos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) — Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008. 118f.

ANGELIDAKI, I.; ALVES, M.; BOLZONELLA, D.; BORZACCONI, L.; CAMPOS, J.L.; GUWY, A.J.; KALYUZHNYI, S.; JENICEK, P.; VAN LIER, J.B. **Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays.** Water Science & Technology, v.59. n.5, p.927-934, 2009.

APHA - **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation. 21 ed. Washington. 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.007: Amostragem de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004.

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

BOGNER, J.E. Controlled study of landfill biodegradation rates using modified BMP assays. Waste Management & Research, v.8, n.5, p.329-352, 1990.

BOWLY, S.W. An assessment of current methods for quantifying landfill odours. Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium. Cagliari, Italy. Cagliari: CISA, 2003.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego (MTE). **Norma Regulamentadora nº 15 – Atividades e Operações Insalubres, 1978.** Disponível em: http://portal.mte.gov.br/data/files/FF8080812DF396CA012E0017BB3208E8/NR-15%20(atualizada_2011).pdf Acesso em: 08 abr. 13.

CAPELLI, L.; SIRONI, S.; DEL ROSSO, R.; CENTOLA, P.; IL GRANDE, M. **Odour impact assessment of a MSW landfill: Integrated analytical, sensorial and senso-instrumental approach.** Proceedings Sardinia 2007, Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium. Cagliari, Italy. Cagliari: CISA, 2007.

CASSINI, S.T.; CHERNICHARO, C.A.L.; ANDREOLI, C.V; FRANÇA, M.; BORGES, E.S.M.; GONÇALVES, R.F. Hidrólise e atividade anaeróbia em lodos. In.: CASSINI, S.T. (Coord.). **Digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás.** Rio de Janeiro: ABES, Projeto PROSAB, 2003. 210p.

CASTILHOS JR., A.B.; MEDEIROS, P.A.; FIRTA, I.N.; LUPATINI, G.; SILVA, J.D. Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS JR., A.B.

- (Coord.). **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte.** Rio de Janeiro: ABES, Projeto PROSAB, 2003. 294p.
- FIRMO, A.L.B. Estudo numérico e experimental da geração de biogás a partir da biodegradação de resíduos sólidos urbanos. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013. 268f.
- GIORGI, M.; FASAN S. Analytical determination of odour-causing compounds in ambient air at odour thresholds levels applied to the identification and control of odour causing events. Proceedings Sardinia 2005, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium. Cagliari, Italy. Cagliari: CISA, 2005.
- GOSTELOW, P.; PARSONS, S.A. Hydrogen sulphide measurement. In: STUETZ, R.; FRECHEN, F.B. **Odours in wastewater treatment: Measurement, modelling and control.** London: IWA Publishing, 2001. 437p.
- GOSTELOW, P.; PARSONS, S.A.; STUETZ, R.M. **Odour measurements for sewage treatment works.** Water Research, v.35, n.3, p.579–597, 2001.
- GUNASEELAN, V.N. Regression models of ultimate methane yields of fruits and vegetable solid wastes, sorghum and napiergrass on chemical composition. Bioresource Technology, v.98, n.6, p.1270-1277, 2007.
- HANSEN, T.L.; SCHMIDT, J.E.; ANGELIDAKI, I.; MARCA, E.; JANSEN, J.C.; MOSBÆK, H.; CHRISTENSEN, T.H. **Method for determination of methane potentials of solid organic waste.** Waste Management, v.24, n.04, p.393-400, 2004.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **IBGE: Pesquisa Nacional de Saneamento Básico.** Rio de Janeiro, 2008. 219p.
- JUCÁ, J.F.T. **Destinação final de resíduos sólidos no Brasil: Situação atual e perspectivas.** In: Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 10., 2002, Braga, Portugal. Braga: 2002.
- KARNIK, M.; SNEATH, R.W.; PERSAUD, K.C. Measuring odour emissions from landfill sites. Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium. Cagliari, Italy. Cagliari: CISA, 2003.
- KAYHANIAN, M. Biodegradability of the organic fraction of municipal solid waste in a high-solids anaerobic digester. Waste Management, v.13, n.2, p.123-136, 1995.
- KELLY, R.J.; SHEARER, B.D.; KIM, J.; GOLDSMITH, C.D.; HATER, G.R.; NOVAK, J.T. **Relationships between analytical methods utilized as tools in the evaluation of landfill waste stability.** Waste Management, v.26, n.12, p.1349-1356, 2006.
- KELLY, R.J. Solid waste biodegradation enhancements and the evaluation of analytical methods used to predict waste stability. Thesis (Master in Science) Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 2002. 66f.

- KHALID, A.; ARSHAD, M.; ANJUM, M.; MAHMOOD, T.; DAWSON, L. **The anaerobic digestion of solid organic waste.** Waste Management, v.31, n.8, p.1737-1744, 2011.
- KIM, K.H.; CHOI, Y.J.; JEON, E.C.; SUNWOO, Y. **Characterization of malodorous sulfur compounds in landfill gas.** Atmospheric Environment, v.39, n.6, p.1103–1112, 2005.
- KUNZ, A.; OLIVEIRA, L.; PICCININ, L.S. **Manual de análise: Biogás.** Alfakit LTDA e EMBRAPA Suínos e Aves, [20--?].
- LABATUT, R.A.; ANGENENT, L.T.; SCOTT, N.R. Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates. Bioresource Technology v.102, n.03, p.2255–2264, 2011.
- LANGE, L.C.; SIMÕES, G.F.; FERREIRA, C.F.A.; SANTANA, D.W.E.A.; GARCIA, L.N. Estudo comparativo de metodologias para análises físico-químicas de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS JR., A.B.; LANGE, L.C.; GOMES, L.P.; PESSIN, N. (Organ.). Alternativas de disposição de resíduos sólidos urbanos para pequenas comunidades. Rio de Janeiro: ABES, Projeto PROSAB, 2002. 104p.
- LIMA, J.D. **Gestão de resíduos sólidos urbanos no Brasil.** Rio de Janeiro: ABES, 2001. 267p.
- MACIEL, F.J. Geração de biogás e energia em aterro experimental de resíduos sólidos urbanos. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009. 333f.
- McCARTNEY, D.M.; OLESZKIEWICZ, J.A. Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate. Water Research, v.25, n.2, p.203-209, 1991.
- RASI, S.; LÄNTELÄ, J.; RINTALA, J. **Trace compounds affecting biogas energy utilisation A review.** Energy Conversion and Management, v.52, n.12, p.3369-3375, 2011.
- SCHIRMER, W. N.; JUCÁ, J.F.T.; SCHULER, A.R.P.; HOLANDA, S.; JESUS, L.L. **Methane production in anaerobic digestion of organic waste from Recife (Brazil) landfill: evaluation in refuse of diferent ages.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, v.31, n.02, p.373-384, 2014.
- SENANTE, E.; GALTIER, L.; BEKAERT, C.; LAMBOLEZ-MICHEL, L. **Odours** management at MSW landfill sites: odours sources, odourous compounds and control measures. Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium. Cagliari, Italy. Cagliari: CISA, 2003.
- SIRONI, S.; CAPELLI, L.; CÉNTOLA, P.; ROSSO, R.D.; GRANDE, M. **Odour emission factors for assessment and prediction of Italian MSW landfills odour impact.** Atmospheric Environment, v.39, n.29 p.5387-5394, 2005.
- TCHOBANOGLOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S. Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues. New York: Mcgraw-Hill, 1993. 978p.

TIPPAYAWONG, N.; THANOMPONGCHART, P. Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor. Energy, v.35, n.12, p.4531-4535, 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Air emissions from municipal solid waste landfills** – **Background information for proposed standards and guidelines.** Office of Air Quality Planning and Standards, EPA-450/3-90-011a, 1991.

ZHANG, X.L.; YAN, S.; TYAGI, R.D.; SURAMPALLI, R.Y. **Odor control in lagoons.** Journal of Environmental Management, v.124, p.62-71, 2013.