

USP

Campus de São Carlos

**INFLUÊNCIA DA TINTA DE IMPRESSÃO
NA DIGESTÃO ANAERÓBIA DO PAPEL
JORNAL**

Jucélia Cabral Mendonça

Orientador: Prof. Titular Jurandyr Povinelli

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO



**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

INFLUÊNCIA DA TINTA DE IMPRESSÃO NA DIGESTÃO ANAERÓBIA DO PAPEL JORNAL

Jucélia Cabral Mendonça

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil na área de Ciências da Engenharia Ambiental.

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP
EXEMPLAR REVISADO
Data de entrada no Serviço: 25.108.103
Ass.: *Jucélia Cabral Mendonça*

Orientador: Prof. Titular Jurandyr Povinelli

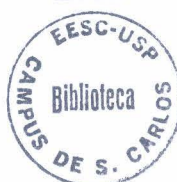
DEDALUS - Acervo - EESC




31100044166

São Carlos

2003



Class.	TESE - EESC
Cutt.	3601
Tombo	T276/03
Sysno	1329807



Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da
Informação do Serviço de Biblioteca - EESC/USP

M539i Mendonça, Jucélia Cabral
Influência da tinta de impressão na digestão
anaeróbia do papel jornal / Jucélia Cabral Mendonça. -
São Carlos, 2003.

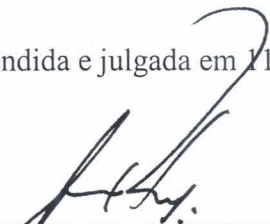
Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de
São Carlos-Universidade de São Paulo, 2003.
Área : Ciências da Engenharia Ambiental.
Orientador: Prof. Tit. Jurandyr Povinelli.

1. Resíduos sólidos urbanos. 2. Digestão anaeróbia.
3. Papel jornal. 4. Tinta de impressão. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **JUCELIA CABRAL MENDONÇA**

Dissertação defendida e julgada em 11/04/2003 perante a Comissão Julgadora:



Prof. Tit. **JURANDYR POVINELLI (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

APROVADA



Prof. Assoc. **VALDIR SCHALCH**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

APROVADA



Dr. **ERICH KELLNER**
(Pesquisador – Serviço Autônomo de Água e Esgoto/SAAE – São Carlos)

APROVADA



Prof. Doutor **VALDIR SCHALCH**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
em Ciências da Engenharia Ambiental



Profa. Assoc. **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

DEDICATÓRIA

As coisas certas que acontecem na minha vida são obras de meus pais; as erradas são frutos de minhas limitações. Dedico este trabalho a vocês, Domingos, meu querido pai e Áurea, minha amada mãe.

Dedico-o também aos meus irmãos: Jocélio, Auricélia, Jussane, a meus cunhados Kênia, Luiz e Vagner e ainda aos meus dois lindos sobrinhos Marcelo e Gabriel (Pessoas muito importantes na minha vida).

Oração de São Francisco de Assis

"Senhor, fazei-me instrumento de vossa paz.

Onde houver ódio que eu leve o amor.

Onde houver ofensa que eu leve o perdão.

Onde houver discórdia, que eu leve a união.

Onde houver dívida que eu leve a fê.

Onde houver erro que eu leve a verdade.

Onde houver desespero que eu leve a esperança.

Onde houver tristeza que eu leve a alegria.

Onde houver trevas que eu leve a luz.

Ó Mestre, fazei que eu procure mais consolar que ser consolado,

compreender que ser compreendido,

amar que ser amado.

Pois, é dando que se recebe,

é perdoando que se é perdoado,

e é morrendo que se vive para a vida eterna!"

AGRADEÇO

Primeiramente a Deus, por me dar força, coragem, discernimento e sabedoria para enfrentar todos os obstáculos e enxergar as boas coisas que aconteceram comigo nesse período de mestrado. Obrigada Senhor, também, por colocar as pessoas que cito abaixo em minha vida.

.....

Ao Professor Jurandy Povinelli, o admiro muito por tudo sua história acadêmica e profissional e espero ter aprendido e continuar aprendendo com o senhor... obrigada por tudo!!!

.....

À CAPES, pela concessão de bolsa de 03/2001 a 02/2002, ao CNPq pela concessão de bolsa no período de 03/2002 a 02/2003 e a FAPESP (processo nº. 2002/009671-4) pelo financiamento do projeto de pesquisa, o qual este, encontra-se inserido.

.....

Em especial a professora Ruth de Gouvêa Duarte e ao professor Luiz Ramariz Duarte por toda acolhida e carinho na redação da dissertação.

.....

.....

Aos professores Marcelo Zaiat, Luiz Daniel e Maria do Carmo Calijuri que tanto contribuíram para o aprendizado teórico e prático indispensável para a realização desse trabalho.

Aos técnicos do laboratório de Saneamento do SHS-EESC-USP, Júlio César Trofino, Maria Aparecida Peres Viudes e Paulo Fragiácomo, pelo carinho e apoio técnico durante toda minha parte experimental;

À bibliotecária Elena Luzia Palloni Gonçalves pela correção das referências bibliográficas;

À Professora Elizabeth de Mattos Moraes, Maria Ângela Talarico, pelo carinho, amizade, carinho e paciência, por colaborar tanto nas dezenas de análises de cromatografia que eram realizadas diariamente; À Heloísa P. Gianotti, pelo apoio nos exames microbiológicos;

À todos os funcionários do departamento de Hidráulica e Saneamento, em especial a Claudete, Rose, Sá, Pavi, André e Chico por todos os serviços prestados;

Aos meus professores da Universidade Federal de Goiás – UFG, Alfredo Ribeiro da Costa, Eduardo Queija Siqueira, Luiza Cintra e Rita de Cascia, que tanto me incentivaram para que eu fizesse meu mestrado aqui na EESC – USP.

.....

.....

Aos meus queridos amigos (quase irmãos): Karina, Monique, Paola, Aurélio, Arthur, Thiago, Gláucio, Murilo... e aos demais amigos: Sávia, Patrícia, Simone, Cáscia, Luciana, Lara, Valdir, Davi, Wagner, Leonardo Vieira, Renato, Gustavo, Tinil, vocês foram fundamentais na realização desse trabalho.

Aos tantos amigos que conheci no programa de pós-graduação do SHS me fazendo sentir mais uma da família;

Aos colegas de fato do CRHEA que, mesmo estando na maioria do tanto distante, me consideraram com uma colega presente;

Agradeço a amizade à todos aqueles que quando cheguei já se encontravam em São Carlos e foram extremamente receptivos e aqueles que vieram depois e que se aproximaram de tal foram que, em pouco tempo, já era um de nós.

Que Deus abençoe à todos...

.....

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	viii
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1. Resíduos Sólidos - Aspectos Gerais	7
3.1.1. Classificação dos resíduos sólidos urbanos (RSU).....	8
3.2. Composição de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU).....	9
3.3. Gerenciamento de RSU.....	11
3.4. Tratamento e Disposição de RSU.....	12
3.4.1. Processos Térmicos.....	14
3.4.2. Processos físico-químicos	15
3.4.2.1. <i>Reciclagem de papel</i>	16
3.4.3. Processos biológicos	17
3.4.3.1. <i>Compostagem</i>	18
3.4.3.2. <i>Aterro Sanitário</i>	18
3.4.3.3. <i>Digestão Anaeróbia</i>	19
3.5. Participação do papel nos RSU; processo de fabricação e digestão anaeróbia.	22

3.5.1. Fabricação do papel	24
3.3.2.1. <i>Processos de polpação</i>	26
3.3.2.2. <i>Processo de branqueamento</i>	28
3.5.2. Digestão anaeróbia de materiais lignocelulósicos	32
3.5.3. Possível influência da tinta de impressão na digestão anaeróbia do papel jornal.....	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1. Primeira Etapa – Teste de inóculos.....	46
4.1.1. Inóculos utilizados	46
4.1.2. Montagem dos reatores	47
4.1.3. Adição de macro-nutrientes e metais traços	50
4.2. Segunda Etapa - Teste da influência da tinta de impressão na digestão anaeróbia do papel jornal	53
4.2.1. Substratos utilizados	53
4.2.2. Montagem dos reatores	54
4.3. Análises e Exames	56
4.3.1. Análises físico-químicas	56
4.3.2. Cromatografia Gasosa - Análise de Produção de Metano.....	58
4.3.3. Exames microbiológicos	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1. Primeira Etapa	60
5.1.1. Caracterização dos inóculos	60
5.1.2. Análises físico-químicas	63
5.1.3. Exames microbiológicos	66
5.1.3.1. <i>Exames microbiológicos nos reatores inoculados com lodo de Avícola (LA)</i>	66
5.1.3.2. <i>Exames microbiológicos nos reatores inoculados com lodo de UASB</i>	70

5.1.3.3. Exames microbiológicos nos reatores inoculados com o percolado do aterro de Jaboticabal – PI.....	72
5.1.3.4. Exames microbiológicos nos reatores inoculados com percolado do aterro experimental de São Carlos - PII.....	75
5.2. Segunda Etapa.....	80
5.2.1. Dinâmica dos reatores avaliados individualmente.....	80
5.2.2. Parâmetros físico-químicos — temperatura, pH, alcalinidade, ácidos voláteis, DQO, sólidos e nitrogênio — nos reatores B, JNI, JIP e JIC.....	82
5.2.2.1. Comportamento do pH nos reatores B, JNI, JIP e JIC.....	82
5.2.2.2. Comportamento da alcalinidade nos reatores B, JIN, JIP e JIC.....	84
5.2.2.3. Comportamento dos ácidos voláteis nos reatores B, JNI, JIP e JIC.....	85
5.2.2.4. Comportamento da DQO nos reatores B, JNI, JIP e JIC.....	86
5.2.2.5. Comportamento dos sólidos totais e voláteis nos reatores B, JNI, JIP e JIC.....	89
5.2.2.6. Comportamento do nitrogênio total nos reatores B, JNI, JIP, JIC.....	90
5.2.3. Metais Pesados.....	91
5.2.4. Análises Cromatográficas – Produção de metano nos reatores.....	96
5.2.5. Exames Microbiológicos.....	99
5.2.5.1. Exames microbiológicos no reator de controle - B.....	100
5.2.5.2. Exames microbiológicos no reator JNI.....	103
5.2.5.3. Exames microbiológicos no reator JIP.....	106
5.2.5.4. Exames microbiológicos no reator JIC.....	109
6. CONCLUSÕES.....	114
7. SUGESTÕES.....	116
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação dos resíduos sólidos quanto à origem, natureza, composição química e periculosidade.....	8
Figura 2: Fluxograma da digestão anaeróbia dos resíduos sólidos, com produtos de cada fase e microrganismos envolvidos.....	21
Figura 3: Fluxograma geral da fabricação do papel.	28
Figura 4: Vista da disposição das fibras na celulose e no papel.....	31
Figura 5: Produção de Metano (CH ₄) e dióxido de carbono (CO ₂) a partir da digestão anaeróbia do papel officio (PO) e jornal impresso (JI).	37
Figura 6: Composição de gás metano na primeira fase do trabalho.	38
Figura 7: Características da degradação da celulose no reator metanogênico (Reator N1)...	39
Figura 8: Reatores utilizados na primeira etapa do trabalho.....	50
Figura 9: Conjuntos dos reatores utilizados na segunda etapa do trabalho.....	55
Figura 10: Reatores utilizados na segunda etapa do trabalho.	55
Figura 11: Produção de metano na primeira etapa do trabalho (PI - Percolado do aterro de Jaboticabal, PII - Percolado do aterro experimental de São Carlos, LU - Lodo de UASB, LA - Lodo de UASB no tratamento anaeróbio de uma avicultura, N - Condições normais (inóculo, substrato, nutrientes), T - Tamponado (inóculo, substrato, nutrientes, tampão).....	65
Figura 12: Morfologias observadas no Lodo de Avícola (LA) antes da montagem dos reatores. (a) <i>Methanoseta sp.</i> ; (b) Cocos; (c) Cocos e <i>Methanoseta sp.</i> ; (d) Fluorescência de cocos.....	67
Figura 13: Morfologias observadas no LA no reator normal no final do processo de inoculação. a) Bacilos de diversas dimensões; b) Microrganismos nas proximidades das fibras do papel; c) Fluorescência de Bacilos.....	68

Figura 14: Morfologias observadas no inoculo lodo de avícola no reator tamponado no final do processo de inoculação. a) Bacilos; b) Filamento; c) Fluorescência de Bacilos; d) Cocos.	69
Figura 15: Morfologias observadas no inoculo lodo de avícola no reator de controle (B) no final do processo de inoculação; a) Sarcina e cocos; b) Fluorescência de sarcina.	69
Figura 16: Morfologias observadas no Lodo de UASB (LU) antes da montagem dos reatores. (a) Cadeia de bacilos; (b) <i>Methanosepta sp.</i> ; (c) Bacilos curvos e retos; (d) Cocos próximos à matéria orgânica.	71
Figura 17: Morfologias observadas no LU no reator normal (N) no final do processo de inoculação: (a) Cocos e bacilos fluorescentes; (b) Cocos.....	71
Figura 18: Morfologias observadas no LU no reator tamponado (T) no final do processo de inoculação - Bacilos e cocos	72
Figura 19 – Morfologias observadas no LU no reator de controle (B) no final do processo de inoculação – Filamento cocos e bacilos.....	72
Figura 20: Morfologias observadas no Percolado de 11 meses (PI) antes da montagem dos reatores. (a) bacilo; b) coco.....	73
Figura 21: Morfologias observadas no PI no reator normal no final do processo de inoculação. (a) Cocos; (b) Fluorescência de Cocos.....	74
Figura 22: Morfologias observadas no PI no reator tamponado no final do processo de inoculação. (a) cocos e bacilos; (b) filamento; (c) cocos (d) grumos.....	75
Figura 23: Morfologias observadas no Percolado de 11 anos (PII) em amostra coletada antes da montagem dos reatores. (a) pequenos bacilos; (b) cocos.	76
Figura 24: Morfologias observadas no reator PII no reator normal no final do processo de inoculação: (a ; b) bacilos.	76
Figura 25: Morfologias observadas no reator PII no reator tamponado no final do processo de inoculação – (a; b) bacilos, (c; b) cocos e grumos;.....	77

Figura 26: Comportamento dos parâmetros físico-químico nos reatores utilizados na segunda etapa do trabalho: (a) controle (B); (b) alimentado com papel jornal não impresso (JNI); (c) alimentado com papel jornal impresso com tinta preta (JIP); (d) alimentado com papel jornal impresso com tinta colorida (JIC);	81
Figura 27: Comportamento do potencial hidrogeniônico (pH) nos reatores B, JNI, JIP e JIC.	83
Figura 28: Comportamento da alcalinidade nos reatores B, JNI, JIP, JIC (a) parcial e (b) total.....	85
Figura 29: Comportamento dos ácidos voláteis nos reatores B, JNI, JIP, JIC.....	86
Figura 30: Comportamento da DQO com amostra líquida nos reatores B, JNI, JIP e JIC.	87
Figura 31: Comportamento da DQO com amostras sólidas nos reatores JNI, JIP e JIC.	88
Figura 32: Comportamento dos sólidos totais na segunda fase do experimento nos reatores B, JNI, JIP, JIC e SNI.	89
Figura 33: Comportamento dos sólidos totais voláteis nos reatores B, JNI, JIP e JIC.....	90
Figura 34: Comportamento do nitrogênio total nos reatores B, JNI, JIP e JIC.....	91
Figura 35: Comportamento dos metais pesados nos reatores B, JNI, JIP e JIC, análises realizadas com amostras líquidas; (a) Zinco (Zn); (b) Cromo (Cr); (c) Ferro (Fe); (d) Manganês (Mn); (e) Cobre (Cu).....	93
Figura 36: Comportamento dos metais pesados, zinco, chumbo, níquel, ferro, manganês, cobre e cromo, com amostras sólidas nos reatores: (a) B; (b) JNI; (c) JIP; (d) JIC.	95
Figura 37: Percentual de metano produzido nos reatores B, JNI, JIP e JIC.....	96
Figura 38: Morfologias observadas na amostra de inóculo dos reatores utilizados na segunda etapa do trabalho: (a) <i>Methanosarcina sp.</i> (b) fluorescência da <i>Methanosarcina sp.</i> (c) Cocos, bacilos retos com diversas dimensões e bacilos curvos.	100

Figura 39: Morfologias observadas no reator B com um mês de experimento – Início da segunda etapa do trabalho: a) Bacilos, cocos; b) Fluorescência de cocos e bacilos. c)Agrupamento de cocos; d) Fluorescência do agrupamento de cocos.	101
Figura 40: Morfologias observadas no reator B com três meses de experimento. Metade da segunda etapa de trabalho. a) Agrupamento de cocos; b) Fluorescência — agrupamento de cocos.....	102
Figura 41: Morfologias observadas no reator B com seis meses de experimento. Final da segunda etapa de trabalho. a) Cocos e bacilos; b) Agrupamento de cocos com início da perda da integridade celular; c) Fluorescência de agrupamento de cocos.....	103
Figura 42: Morfologias observadas no reator JNI com um mês de experimento. Início da segunda etapa de trabalho.a) Bacilos retos e curvos com dimensões variadas e cocos; b) Cocos grandes isolados fluorescentes, semelhantes a <i>Methanococcus.sp.</i> c) <i>Methanosarcina sp.</i> ; d) Fluorescência de <i>Methanosarcina sp.</i>	104
Figura 43: Morfologias observadas no reator JNI com três meses de experimento. Metade da segunda etapa do trabalho. (a) <i>Methanosarcina sp.</i> com perda da integridade celular (b) Fluorescência da <i>Methanosarcina sp.</i> (c) Bacilos retos e curvos com dimensões variadas e cocos.....	105
Figura 44: Morfologias observadas no reator JNI com seis meses de experimento. Final da segunda etapa do trabalho. (a) Pequenos cocos e bacilos; (b) Cocos nas proximidades das fibras.....	106
Figura 45: Morfologias observadas no reator JIP com um mês de experimento. Início da segunda etapa do trabalho. a) Bacilos com dimensões variadas; b) <i>Methanosarcina sp.</i> c) Fluorescência da <i>Methanosarcina sp.</i>	107
Figura 46: Morfologias observadas no reator JIP com três meses de experimento. Metade da segunda etapa de trabalho. a) Cocos semelhantes a <i>Methanococcus sp.</i> b) Cocos	

fluorescentes semelhantes <i>Methanococcus sp.</i> c) Cocos e bacilos; d) Filamento; e) <i>Methanosarcina sp.</i> ; f) Fluorescência de <i>Methanosarcina sp.</i>	108
Figura 47: Morfologias observadas no reator JIP com seis meses de experimento. Final da segunda etapa de trabalho. a) <i>Methanosarcina sp.</i> ; b) Cocos grandes semelhantes a <i>Methanococcus sp.</i>	109
Figura 48: Morfologias observadas no reator JIC com um mês de experimento. Início da primeira etapa de trabalho. a) <i>Methanosarcina sp.</i> b) Fluorescência da <i>Methanosarcina sp.</i> ; c) Cocos e bacilos.....	110
Figura 49: Morfologias observadas no reator JIC com três meses de experimento. Meio da segunda etapa de trabalho. a) <i>Methanococcus sp.</i> (predominantes); b e c) <i>Methanosarcina sp.</i> com perda da integridade celular.	111
Figura 50: Morfologias observadas no reator JIC com seis meses de experimento. Final da segunda etapa de trabalho. Decaimento da comunidade microbiana.	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição dos resíduos sólidos em algumas cidades brasileiras.	10
Tabela 2: Grau de biodegradabilidade dos componentes dos Resíduos Sólidos.	10
Tabela 3: Geração anual de RS e formas de tratamento e gerenciamento em algumas localidades.	13
Tabela 4: Composição percentual média (vidro, metal, plástico, papel, matéria orgânica, outros) RSU em algumas localidades.	23
Tabela 5: Percentual de papel em relação a quantidade total de de R.S. produzidas em diferentes setores comerciais	23
Tabela 6: Tipos de pastas celulósica utilizadas para fabricação de alguns tipos de papéis. ..	30
Tabela 7: Composição química da madeira, papeis sulfite e jornal e dos RSU.	33
Tabela 8: Biodegradabilidade dos constituintes orgânicos nos RSU.	34
Tabela 9: Porcentagem dos produtos da pirólise de material celulósico.	36
Tabela 10: Alguns elementos utilizados na fabricação de pigmentos	41
Tabela 11: Composição típica da tinta preta nas tintas offset e nas tintas utilizadas em máquina prensa.....	42
Tabela 12: Alguns materiais que são dispostos como RSU que contém metais pesados.	43
Tabela 13: Percentual de metais pesados pertencentes ao papel em relação a quantidade total desses metais encontrado nos RSU.	43
Tabela 14: Volumes de inóculo e do meio reacional dos reatores de 500 mL montados na primeira etapa do trabalho.	49
Tabela 15: Composição da solução de metais traços.....	51
Tabela 16: Solução do meio de cultivo ZINDER.....	51

Tabela 17: Composição do meio de reação dos reatores e nomenclaturas adotadas na primeira etapa do trabalho.	52
Tabela 18: Composição do meio de reação dos reatores e nomenclaturas adotadas na segunda etapa do trabalho.	54
Tabela 19: Análises físico-químicas realizadas na primeira etapa do trabalho.	56
Tabela 20: Análises físico-químicas realizadas na segunda etapa do trabalho.	57
Tabela 21: Caracterização dos inóculos utilizados na primeira etapa do projeto.	61
Tabela 22: Faixa de variação de alguns parâmetros físico-químico.	62
Tabela 23 : Parâmetros físico-químicos dos reatores no final da primeira etapa do trabalho.	63
Tabela 24: Comparação entre as morfologias observados nos inóculos e reatores utilizados na primeira etapa do trabalho.	79
Tabela 25: Comportamento dos metais níquel e chumbo nos reatores B, JNI, JIP e JIC.	92
Tabela 26: Comparação entre os microrganismos observados na segunda etapa do trabalho nos reatores B, JNI, JIP, JIC.	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- B - Reator de controle (Branco) utilizado na segunda etapa do trabalho;
- $C_6H_{10}O_5$ – Celulose;
- $C_6H_{12}O_6$ – Glicose;
- CH_4 – Gás Metano;
- CNTP – Condições Normais de temperatura e pressão;
- CO – Monóxido de carbono;
- CO_2 – Dióxido de carbono – Gás carbônico;
- COT – Carbono Orgânico Total;
- DQO – Demanda Química de Oxigênio;
- E.U.A. – Estados Unidos da América;
- ETE – Estação de Tratamento de Esgoto;
- F.I. – Fator de inóculo;
- H_2 – Gás Hidrogênio;
- JIC - Reator alimentado com papel jornal impresso com tinta colorida utilizado na segunda etapa do trabalho;
- JIP - Reator alimentado com papel jornal impresso com tinta preta utilizado na segunda etapa do trabalho;
- JNI – Reator alimentado com papel jornal não impresso utilizado na segunda etapa do trabalho;
- LA - Lodo granulado de digestor anaeróbico de fluxo ascendente (UASB) proveniente do tratamento do esgoto de Avícola;
- LAB – Reator de controle inoculado com LA utilizado na primeira etapa do trabalho;
- LAN - Reator normal inoculado com LA utilizado na primeira etapa do trabalho;

LAT – Reator tamponado inoculado com LA utilizado na primeira etapa do trabalho;

LU - Lodo de digestor anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) tratando esgoto sanitário;

LUB – Reator de controle inoculado com LU utilizado na primeira etapa do trabalho;

LUN – Reator normal inoculado com LU utilizado na primeira etapa do trabalho;

LUT – Reator tamponado inoculado com LU utilizado na primeira etapa do trabalho;

MOp – Matéria orgânica putrescível;

NaHCO₃ – Bicarbonato de Sódio;

ND – Não Detectado;

NTK – Nitrogênio total Kjeldahl;

pH – Potencial hidrogeniônico;

PI - Percolado do aterro sanitário da cidade de Jaboticabal—SP;

PIB – Reator de controle inoculado com PI utilizado na primeira etapa do trabalho;

PIN – Reator normal inoculado com PI utilizado na primeira etapa do trabalho;

PIT – Reator tamponado inoculado com PI utilizado na primeira etapa do trabalho;

PII - Percolado do aterro sanitário experimental de São Carlos—SP;

PIIB – Reator de controle inoculado com PII utilizado na primeira etapa do trabalho;

PIIN – Reator normal inoculado com PII utilizado na primeira etapa do trabalho;

PIIT – Reator tamponado inoculado com PII utilizado na primeira etapa do trabalho;

RS – Resíduos sólidos;

RSU – Resíduos sólidos urbanos;

ST – Sólidos totais;

STV – Sólidos totais voláteis;

STVi – Sólidos totais voláteis do inóculo;

STVsi - Sólidos totais voláteis do substrato e do inóculo;

STVs - Sólidos totais voláteis do substrato;

UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket – Digestor anaeróbio de fluxo ascendente.

RESUMO

O papel representa cerca de 25% de todo resíduo sólido presente nos aterros sanitários. O papel jornal pode representar até 50% de todo papel descartado e encontra-se na sua maioria impresso. A tinta de impressão pode ser tóxica aos microrganismos responsáveis pela digestão anaeróbia. O presente trabalho teve como principal objetivo avaliar a influência dessa tinta na digestão anaeróbia do papel jornal. Este estudo buscou colaborar para uma melhor compreensão da caracterização dos resíduos sólidos, toxicidade, biodegradabilidade, e processos de tratamento dos resíduos sólidos. O trabalho foi desenvolvido em duas etapas. Na primeira etapa foi avaliada a eficiência de quatro inóculos: lodo de digestor anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) tratando esgoto sanitário da cidade de Piracicaba—SP - (LU); lodo granulado de digestor anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) proveniente do tratamento do esgoto da Avícola Dacar – Ltda, localizada na cidade de Tiête—SP - (LA); percolado do aterro sanitário da cidade de Jaboticabal—SP, operando há 11 meses - (PI) e percolado do aterro sanitário experimental de São Carlos—SP, em operação há 11 anos (PII). Essa etapa de trabalho permitiu escolher o inóculo proveniente do aterro sanitário de Jaboticabal por apresentar maior eficiência na digestão anaeróbia do papel jornal. Esse inóculo foi utilizado para os reatores na segunda etapa do trabalho, no qual o principal objetivo foi avaliar a influência da tinta de impressão na digestão anaeróbia do papel jornal em quatro reatores alimentados com papel jornal não impresso (JNI), papel jornal impresso com tinta preta (JIP), papel jornal impresso com tinta colorida (JIC) e reator de controle (B). A tinta de impressão não se apresentou como inibitória ao processo anaeróbio, pois a degradação observada foi praticamente semelhante nos reatores alimentados com papel jornal impresso e não impresso.

Palavra-chave: Resíduos Sólidos Urbanos, Digestão Anaeróbia, Papel Jornal, Tinta de Impressão.

ABSTRACT

Paper represents about 25% of all the solid waste presented in sanitary landfills. Newspaper can represent up to 50% of all the discarded paper and is found mostly printed. The printing ink can be toxic to the microorganisms that have anaerobic digestion. The main objective of the present dissertation was to evaluate the influence of this ink on the anaerobic digestion of newspaper. It also intends to collaborate for a better comprehension of characterization, toxicity, biodegradability and processes of treatment of solid wastes. The research was developed in two stages. First the efficiency of four inoculum was evaluated: They were sludge of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) treating the sanitary sewage of Piracicaba city - SP (LU); granulated sludge of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) originated from the sewage treatment of Avícola Dacar – Ltda, located in Tiête city - SP (LA); leachate from sanitary landfill of Jaboticabal city – SP, with 11 months of operation (PI) and leachate from experimental sanitary landfill in city São Carlos – SP, with 11 years of operation (PII). This stage of work allowed choosing the inoculum from the sanitary landfill of Jaboticabal as it showed greater efficiency in the anaerobic digestion of newspaper. This inoculum was used to inoculate the reactors in the second stage of the work, aiming to evaluate the influence of the printing ink on the anaerobic digestion of the newspaper, in four reactors fed with non-printed newspaper (JNI), printed newspaper with black ink (JIP), printed newspaper with colorful ink (JIC) and reactor of control (B). The printing ink did not show to be inhibitory to the anaerobic process, as the observed digestions were almost similar for the reactors fed with printed and non-printed newspaper.

Keywords: Urban Solid Wastes, Anaerobic Digestion, Newspaper, Printing Ink.

1. INTRODUÇÃO

O aumento na geração de resíduos sólidos (RS) representa uma das grandes preocupações dos atuais problemas ambientais. Isso ocorre devido às dificuldades encontradas para, adequadamente, tratar e dispor esses resíduos, de modo a não representarem riscos de saúde para o ser humano, nem comprometer a sustentabilidade dos meios naturais envolvidos. A problemática dos resíduos sólidos agrava-se cada vez mais devido ao crescimento populacional, industrial e à fabricação de novos produtos que não pertencem ao ciclo natural dos decompositores, como plásticos, vidros e materiais descartáveis.

Além dessas questões citadas, existem outros fatores diretamente ligados ao tratamento e disposição final dos resíduos sólidos, entre eles:

- a questão econômica;
- o interesse político;

- os impactos ambientais devido à má disposição dos resíduos sólidos, tais como poluição e contaminação do solo, e dos recursos hídricos causadas pela lixiviação do chorume e poluição do ar causada pelo lançamento dos gases;
- problemas sociais e de saúde ocupacional, em consequência da presença de catadores de lixo nos locais onde “o lixão” é a principal forma de disposição final.

O conhecimento de características como composição, potencial de biodegradabilidade e toxicidade, é indispensável e necessário para se desenvolver processos de tratamento eficientes e dispor de forma adequada os resíduos sólidos urbanos (RSU).

Nos últimos 20 anos foram realizados cerca de 90 trabalhos na Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC-USP) nessa área, apresentando uma considerável colaboração para a resolução dos problemas referentes ao tratamento e gerenciamento desses resíduos.

Os primeiros trabalhos desenvolvidos nessa área que utilizaram a tecnologia anaeróbia para tratamento dos resíduos sólidos, área de interesse desta investigação, foram de SCHALCH (1984) que avaliou a produção e características do percolado em processo de decomposição de lixo urbano e de LIMA (1988) que estudou influência da recirculação de percolado na aceleração da metanogênese em aterro sanitário.

Na seqüência foi desenvolvido o projeto intitulado “TRATAMENTO DO LIXO VIA DIGESTÃO ANAERÓBIA” onde estavam inseridos os seguintes trabalhos:

“Estudo da caracterização física e da biodegradabilidade dos resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários” – Luciana Paulo Gomes (1989);

“Estudos de avaliação de metais pesados em percolado de aterro sanitário em função do tempo de disposição” – Paulo da Silva Merbach Júnior (1989);

“Comportamento dos ácidos voláteis no processo de estabilização anaeróbia dos resíduos sólidos urbanos em aterro sanitários” – Viviana Maria Zanta Baldochi (1990);

“Estudo da microbiota anaeróbia hidrolítica-fermentativa em aterro sanitário” – Denise Maria Fortes Villas Boas (1990);

“Estudo do comportamento da temperatura, pH e teor de umidade na decomposição de resíduos sólidos urbanos em aterro sanitário” – Wellington Cyro de Almeida Leite (1991);

“Análise comparativa do comportamento de dois aterros sanitários semelhantes e correlações dos parâmetros do processo de digestão anaeróbia” – Valdir Schalch (1992).

Esses trabalhos foram realizados sob a orientação do Professor Titular Jurandyr Povinelli, consolidando o estudo de RSU na EESC-USP.

Nos anos subseqüentes, LEITE (1996) estudou o processo de tratamento anaeróbio de RSU inoculados com lodo de esgoto industrial. Em 1997 foram apresentados os trabalhos de BALDOCHI (1997) que estudou os aspectos da transformação de compostos orgânicos em sistemas anaeróbios mesofílicos com elevada concentração de sólidos totais e o de PESSIN que determinou metodologia para obtenção de fungos anaeróbios celulolíticos, a partir de amostras provenientes de dois aterros sanitários distintos.

Em 1999 foram apresentados os trabalhos de: ASSIS (1999) que avaliou o uso de aterros como alternativa para disposição dos RSU e industriais, CORRÊA (1999) que em amostras de reatores que tratavam RSU padronizados estudou procedimentos para determinação da atividade de microrganismos anaeróbios procariontes e PINTO (2000) avaliou a partida da digestão anaeróbia da fração orgânica de RSU inoculados com percolado.

Na maioria dessas pesquisas os dados disponíveis referem-se à fração orgânica que corresponde à podas de árvore, restos de comida, papéis e papelão — todos os materiais orgânicos presentes nos RSU. Esses estudos avaliaram a degradação desses materiais como

uma massa total, apesar dos componentes dos RSU apresentarem características físicas, químicas e biológicas dissemelhantes.

Os RSU têm composição muito variada e, portanto, distintas capacidades de degradação dos diferentes componentes dos quais o papel é o segundo maior componente. A busca de propostas de tratamentos para os diferentes componentes dos RSU pode ser uma interessante alternativa para desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento.

Buscando dar continuidade a esses trabalhos, no momento está sendo desenvolvido o projeto sobre “DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS” financiado pela FAPESP, projeto número: 2002/009671-4, na EESC-USP sob a orientação do Professor Titular Jurandyr Povinelli, onde estão inseridos dois projetos de doutorado e dois de mestrado, sendo este um deles.

A hipótese que deu origem ao tema desse trabalho é que a tinta de impressão pode exercer alguma influência na digestão anaeróbia do papel jornal.

2. OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho foi estudar a influência da tinta de impressão na digestão anaeróbia do papel jornal e, qual dentre inóculos anaeróbios testados, o mais adequado para a degradação de papel jornal.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os principais temas abordados na revisão bibliográfica são os aspectos gerais dos resíduos sólidos, sua definição, potencial de biodegradabilidade, com considerações quanto ao acondicionamento, coleta, tratamento e disposição final, com enfoque quanto à participação do papel na geração de RSU para fornecer subsídios à gestão dos RSU como um todo. Também são apresentadas considerações específicas quanto sobre papel referente: fabricação, impressão, digestão anaeróbia e possível influência da tinta de impressão no processo de degradação.

3.1. Resíduos Sólidos - Aspectos Gerais

Resíduos sólidos (RS) gerados pelas diversas atividades do ser humano representam um dos mais sérios problemas ambientais para a administração municipal e empresarial (SCHALCH, 1992). A coleta e a disposição final desses resíduos, assim como o tratamento, são problemas graves e universais no metabolismo das cidades e indústrias (PHILIPPI JR., 1999).

A insuficiência de informações específicas sobre os resíduos sólidos prejudica o equacionamento e a resolução dos problemas ambientais por eles provocados, até porque não se sabe como seus diversos componentes (plástico, papel, matéria orgânica putrescível) se comportam na massa total, quanto ao tempo de degradação, microrganismos envolvidos e necessidade de nutrientes. Como citado pela CETESB (1993), o conhecimento sobre o comportamento dos principais elementos que compõem o lixo pode permitir gerenciá-lo mais adequadamente.

Essa realidade exige maior conhecimento técnico para desenvolvimento de processos de tratamento que atendam às exigências do mercado atual e possibilite maior aproveitamento dos produtos descartados como resíduos. É evidente a importância de se desenvolver trabalhos que investiguem a estabilização dos resíduos sólidos e estudem componentes presentes no mesmo, para disponibilizar subsídios na resolução dos problemas causados pela má disposição do lixo.

Para dimensionamento dessa problemática e proposição de políticas eficientes são necessárias tecnologias alternativas e efetiva gestão dos resíduos sólidos. A coleta e disposição indiscriminadas têm levado à utilização de enormes áreas e resultado em grandes problemas ambientais. A gestão dos RS é problema maior do que parece ser devido, principalmente, a falta de dados para gerenciá-lo.

3.1.1. Classificação dos resíduos sólidos urbanos (RSU)

A norma brasileira define Resíduos Sólidos (RS) como resíduos nos estados sólidos e semi-sólidos, que resultam das atividades da comunidade. Inclui, também, lodos provenientes de tratamento de água, gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou, para isso exijam, soluções técnicas e economicamente inviáveis face à melhor tecnologia disponível (ABNT, 1987).

Os RS podem ser classificados quanto à sua natureza física, composição química, periculosidade e origem, como apresentado na Figura 1.

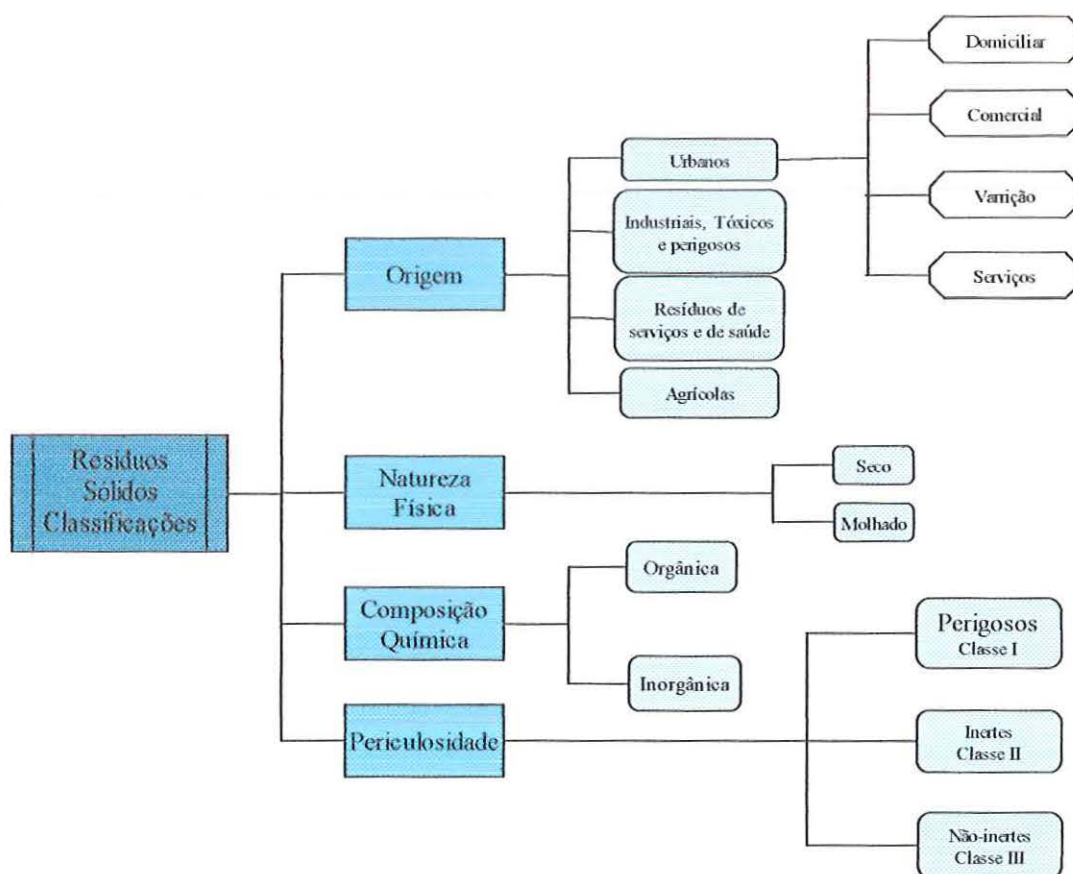


Figura 1: Classificação dos resíduos sólidos quanto à origem, natureza, composição química e periculosidade.

Fonte: ABNT (1987); SCHALCH (1992).

3.2. Composição de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU)

Como principais fatores responsáveis pelo aumento na geração de resíduos podem ser citados o crescimento e explosão demográfica e desenvolvimento industrial. A produção de resíduos sólidos agrava-se quando se observa não somente o aumento populacional, mas também a geração *per capita*, o que acontece em muitos países e se agrava através do tempo.

O desenvolvimento industrial além, do adicional quantitativo, colocou no mercado produtos não degradáveis por vias de decomposição natural devido à utilização de compostos xenobióticos.

A composição física dos resíduos sólidos urbanos está intimamente ligada às atividades exercidas pela comunidade que o produz. Como citado por BALDOCHI (1990), vários fatores influenciam nessa composição, entre eles: o nível quali-quantitativo; o grau econômico da população, o nível-educacional, legislação específica local e, ainda, a condição de desenvolvimento da região.

Normalmente, a composição dos resíduos sólidos considera os percentuais de vidro, metal, plástico, matéria orgânica facilmente degradável, papel/papelão e outros produtos presente nas amostras de lixo analisadas. Na Tabela 1, encontra-se a composição do lixo em algumas cidades do Brasil.

Tabela 1: Composição dos resíduos sólidos em algumas cidades brasileiras.

Tipo de resíduo	Vidro	Metal	Plástico	Papel	Outros
São Paulo	1,10	3,24	12,08	14,43	69,15
Salvador	4,00	4,00	11,00	19,00	62,00
Belo Horizonte	2,07	3,22	1,90	16,77	76,04
São Carlos	1,40	5,40	8,50	21,30	63,40
Guaratinguetá	-	0,88	5,24	33,38	60,50

FONTE: COD (1998)

Outros: 'matéria orgânica', 'trapos' e 'etc'

Esses diferentes componentes não possuem os chamados potenciais de biodegradabilidade semelhantes — capacidade de degradação biológica de uma substância de acordo com suas características físico-químicas e arranjo de suas cadeias carbônicas.

Nos resíduos sólidos a matéria orgânica é a fração mais facilmente degradável — matéria orgânica putrescível — formada por restos de alimento, cascas de frutas, animais mortos, seguidos do papel / papelão e dos demais componentes presentes no lixo, como apresentado na Tabela 2 (GOMES, 1989).

Tabela 2: Grau de biodegradabilidade dos componentes dos Resíduos Sólidos.

Grau de biodegradabilidade	Componentes
Facilmente degradáveis	Matéria orgânica putrescível (MOp)
Moderadamente degradáveis	Papel, papelão etc.
Difícilmente degradáveis	Trapo, couro, borracha etc.
Não degradáveis	Vidro, pedra, terra etc.

FONTE: GOMES, 1989.

De acordo com PINTO (2000) devido à sua estrutura complexa, é bem mais lenta a atuação das bactérias nos materiais lignocelulósicos (principais componentes do papel e papelão), que na celulose e proteínas (MOp). HUNT (1995) comenta que a observação em aterros mostra que, de modo geral os componentes orgânicos, decompõem-se rapidamente, enquanto os jornais, com alto conteúdo de lignina, podem permanecer por várias décadas sem sofrer degradação.

Sendo assim, pode ser economicamente mais viável — para garantir eficiência do sistema — utilizar tecnologias de tratamentos biológicos que considerem os potenciais de biodegradabilidade dos materiais com unidades dimensionadas de acordo com o tempo de degradação de cada resíduo.

3.3. Gerenciamento de RSU

Segundo TCHOBANOGLIOUS *et al.* (1993), o gerenciamento dos resíduos sólidos pode ser descrito como atividade associada ao controle de geração, acondicionamento, transporte, transbordo e processamento (separação e transformação) que, que possam propiciar condições adequadas de saúde pública, minimização de custos e uso das técnicas de engenharia, para conservação, estética e manutenção da qualidade ambiental.

Embalagens utilizadas no acondicionamento devem apresentar desempenho que atenda aos requisitos de resistência e colocado em locais e recipientes adequados para serem confinados de forma a evitar acidentes com lixo infectante e cortante, proliferação de vetores de doenças: mosquitos, baratas, ratos, os quais também colaboram com maus odores, além de causarem visual degradável.

Segundo o IPT (2000), adequado acondicionamento do lixo, planejado sistema de coleta e transporte e os diversos serviços de limpeza complementares devem ser feitos com qualidade, produtividade e custos mínimos.

A forma de acondicionamento deve ser determinada pela quantidade, composição, frequência e tipo de coleta. Caso haja coleta seletiva, no acondicionamento deve haver distinção para cada tipo de resíduo, reciclável ou não. Cabe ao setor administrativo, responsável pela coleta seletiva, determinar e informar à toda a população, a forma adequada para acondicionamento dos resíduos gerados.

Três principais fatores devem ser considerados na coleta: frequência, horário e ponto de coleta. Sistemas de coleta e transporte representam de 50% a 70% dos custos destinados a todo o sistema de manejo dos RS (coleta, transporte, transbordo, transformação e disposição).

Por esses motivos, o dimensionamento dos serviços de coleta devem ser cuidadosamente definido, de modo a buscar principalmente redução nos custos. Sem prejuízo de nenhuma das etapas, têm que ser seguidas algumas de grande importância: estimativa do volume de lixo a ser coletado, definição de frequência e dos horários de coleta, dimensionamento da frota dos serviços e definição dos itinerários.

3.4. Tratamento e Disposição de RSU

As principais formas de tratamento e disposição final dos resíduos sólidos em uso na atualidade são: incineração, compostagem, reciclagem e disposição em aterros. A Tabela 3 apresenta dados de geração anual e formas de gerenciamento de resíduos sólidos em alguns países desenvolvidos, apresentados em milhões de toneladas por ano.

Tabela 3: Geração anual de RS e formas de tratamento e gerenciamento em algumas localidades.

País	População* (milhões.hab)	Geração (milhões de ton./ano)	<i>Per capita</i> (ton./hab.ano)	Aterros (%)	Incineração (%)	Compostagem (%)	Reciclagem (%)
Alemanha	81,7	25,8	0,32	48,4	38,8	3,1	9,7
França	58,26	15,5	0,27	61,3	9,7	19,4	9,7
Holanda	15,56	11,5	0,74	52,2	30,4	5,2	12,2
Inglaterra	49,10	34,5	0,70	87,0	10,1	0,0	2,9
Suécia	8,82	8,2	0,93	48,8	36,6	2,4	12,2
Japão	124,9	62,5	0,50	18,1	62,4	3,7	16,0
Suíça	7,02	9	1,28	44,4	33,3	8,9	13,3
E.U.A.	231,4	210	0,91	59,5	14,3	3,3	22,9

FONTE: IPT (2000); *AFS (2003).

No Brasil, segundo o IPT (2000), 76% do lixo gerado é lançado a céu aberto, 13% em aterro controlado, 10% em aterro sanitário, 0,9% em usinas de compostagem e apenas 0,1% em usina de reciclagem.

As propostas para tratamento dos RS podem ser agrupadas de acordo com a tecnologia utilizada. Dentre os processos de tratamento, os mais utilizados são térmicos (incineração, pirólise), físico-químicos (processos de separação e reciclagem) e biológicos (compostagem, digestão anaeróbia e aterro sanitário).

3.4.1. Processos Térmicos

Como pode ser observada na Tabela 3, incineração é o processo térmico mais utilizado em todo o mundo. No Brasil essa tecnologia é aplicada apenas a 0,1% dos RS gerados, principalmente, para resíduos sólidos de saúde.

Incineração é o termo usado para designar a combustão controlada do lixo com o objetivo de reduzir seu volume. Um incinerador apropriadamente projetado e operado permite considerável redução do volume de lixo a ser lançado em aterros sanitários (BENN & MCAULIFFE , 1981). Os incineradores podem ser classificados como estáticos ou de batelada e dinâmicos ou contínuos.

TCHNOBANOGLOUS *et. al.* (1993) citam a gaseificação como processo térmico e o definem como processo em que um combustível é queimado com insuficiência de ar, com o objetivo principal de redução de volume e obtenção de gás combustível gasoso rico em CO, H₂ e alguns hidrocarbonetos saturados. Esse processo é endotérmico, assim como a combustão, e se mostrou interessante apenas para resíduos pré-tratados.

Outra tecnologia térmica é a pirólise, cujo uso é bem inferior à incineração, mas alguns autores avaliam a eficiência da pirólise e buscam formas mais eficientes para essa tecnologia.

PINTO (1979) define pirólise como processo de decomposição química por calor, na ausência ou insuficiência de oxigênio. Através da pirólise a matéria orgânica pode ser convertida em diversos subprodutos, divididos em três grupos: gases, combustível líquido e resíduo sólido. TCHNOBANOGLOUS *et. al.* (1993) citam pirólise como processo de conversão térmica com reações de condensação. Esse processo é essencialmente endotérmico e necessita de fonte externa de calor, que pode ser fornecida pelos gases eliminados.

GODOI (2000) cita vários trabalhos desenvolvidos com o objetivo de apresentar tecnologias adequadas para tratamento dos resíduos sólidos através de processos térmicos, entre os quais podem ser citados:

SCWEITZER¹ (1984) estudou usinas termoseletivas, que combina a pirólise por compressão e gaseificação em reator de alta temperatura, com separação do gás de síntese e dos materiais metálicos e minerais. O gás é resfriado bruscamente para minimizar a recombinação de organoclorados e, em seguida, removida no topo do reator e posteriormente tratado.

SIEMENS² (1993), apresentou um sistema que se fundamenta na combinação da pirólise com combustão dos resíduos a altas temperaturas, com objetivos principais de minimizar volume de resíduos encaminhado para aterros e reaproveitamento do calor gerado.

No Brasil o processo mais utilizado é a incineração, principalmente na estabilização de resíduos provenientes de serviços de saúde. GODOI (2000) cita que em São Paulo os incineradores existentes quase na totalidade recebem resíduos de saúde; apenas uma pequena parcela é de RSU. Estes incineradores estão tecnicamente ultrapassados e não têm sistema de tratamento de gases.

3.4.2. Processos físico-químicos

A principal tecnologia físico-química aplicada ao gerenciamento de resíduos sólidos refere-se ao sistema de triagem, separação e reciclagem.

¹ SCWETZER, F. J. (1994). *Thermoselect – Verfahren zur enturd vergasung Von abfällen*. EF Verlag Für Energie – und wmwe / hechnik Gmgh Berlin.

² SIEMENS (1993). *Thermal waste recycling plant process description group*. Germany, s. ed.

Reciclagem é o resultado de uma série de atividades que coleta, separa e processa materiais que seriam descartados, para que possam ser utilizados como matéria-prima na manufatura de novos materiais.

É uma atividade econômica que deve fazer parte de um conjunto de ações integradas que visem melhor gestão dos resíduos sólidos. Não se devem segregar materiais para os quais não haja demanda significativa e mercado que os absorva.

3.4.2.1. Reciclagem de papel

Reciclagem de papel refere-se ao processamento da matéria-prima denominada aparas de papel — papéis, cartões, cartolinas e papelões — que seriam descartados como resíduos.

O processo para obtenção da pasta celulósica de aparas é função do tipo de aparas a ser processado e do produto a ser fabricado. A pasta celulósica procedente do processamento de aparas pode ser utilizada para fabricação de polpa celulósica e papel. A qualidade do produto reciclado depende da qualidade das aparas utilizadas (IPT, 2000).

É considerada economicamente inviável a reciclagem de alguns papéis como: vegetal, com substâncias impermeáveis, sanitário, sujos, engordurados ou contaminados, revestidos com parafina e silicone. Eles são ditos não recicláveis.

Entre os fatores desfavoráveis à reciclagem podem ser citados:

- falta de homogeneidade das aparas;
- problemas para eliminação total de impurezas;
- dificuldade no descarte e tratamento dos rejeitos gerados durante o processamento das aparas;
- flutuação no mercado de aparas;
- custos com transporte para aquisição de aparas;

- e o fato de fibras recicladas terem custos menores, mas qualidade inferior;

Segundo o IPT (2000) o Brasil é o oitavo produtor mundial de pasta celulósica e o décimo primeiro de papel. Cerca de 48% do papel produzido é utilizado em embalagens, fato que favorece o uso de fibras secundárias.

Dos papéis reciclados 80% é destinado à fabricação de embalagens, 18% para fins sanitários e 2% para impressão.

Fibras celulósicas não podem ser recicladas muitas vezes porque suas características de resistência são perdidas após certo número de reciclagens. FERGUSON³ (1992) cita que a fibra celulósica suporta cerca de 10 vezes esse processo e, então, deve ser descartada.

3.4.3. Processos biológicos

Segundo SIMON (1997), há duas razões principais para interesse na degradação de materiais biodegradáveis presentes nos RSU por processos biológicos: crescimento dos problemas ambientais causados por esses resíduos, o que resulta em escassez de áreas disponíveis para aterros e a necessidade de uso responsável ambiental comprometido com a minimização dos impactos causados pela disposição inadequada desses resíduos.

Nos processos biológicos, sejam eles aeróbios ou anaeróbios, os microrganismos são os agentes responsáveis pela estabilização da matéria orgânica. No tratamento dos resíduos sólidos os processos mais utilizados são compostagem e digestão anaeróbia nos aterros sanitários.

³ FERGUSON, L. D. (1992). Effects of recycling on strength properties. *Paper Technology*, v. 33, n.10, p.14–20.

3.4.3.1. Compostagem

Define-se compostagem como o ato de, através de combinação de processos, transformar resíduos orgânicos em matéria biogênica mais estável e resistente à ação das espécies consumidoras (LIMA, 1995).

A compostagem apresenta dois estágios importantes: digestão — fase de fermentação na qual a matéria alcança bioestabilização, e maturação — fase na qual ela atinge a humificação. A compostagem pode se processar por processos aeróbio, anaeróbio e misto. Quanto à temperatura os processos podem ser: criofílico, mesofílico e termofílico. Como citado por KIEHL (1978) a compostagem pode ocorrer em ambiente aberto ou fechado e o processamento pode ser estático (natural) e dinâmico (acelerado).

3.4.3.2. Aterro Sanitário

Quanto à forma de operação, os aterros podem ser divididos em aterros superficiais e de depressões; eles podem ser classificados, segundo os tipos de disposição de resíduos, comuns, controlados e sanitários.

A terminologia *aterro sanitário* refere-se apenas às unidades utilizadas para disposição de resíduos sólidos no solo, fundamentada em critérios de engenharia e em normas operacionais específicas que permitam confinamento segura quanto ao saneamento, à poluição e à proteção do meio ambiente (CETESB, 1980).

Nos *aterros comuns* conhecidos como “lixões”, o lixo é lançado a céu aberto, sem atender a qualquer dos critérios ambiental ou sanitário. O *aterro controlado* atende apenas às condições sanitárias devido à forma de acondicionamento, mas não garante a qualidade dos recursos naturais envolvidos: água, ar e solo.

Devido à composição heterogênea dos resíduos sólidos e às condições ambientais

referentes à região, os aterros sanitários podem ser considerados um ecossistema. Nos aterros as interações entre os seres vivos e destes com o meio abiótico, têm características particulares motivo pelo qual é um ecossistema com difícil gerenciamento.

Em aterros sanitários a digestão anaeróbia é a principal forma de degradação da matéria orgânica; somente no início do processo de biodegradação são encontrados microrganismos aeróbios no sistema.

Segundo PALMISANO & BARLAZ (1996), mecanismos da biodegradação de resíduos sólidos urbanos em digestores anaeróbios são similares àqueles observados em aterros e em outros ambientes anaeróbios.

3.4.3.3. Digestão Anaeróbia

Conceitua-se digestão anaeróbia como decomposição da matéria orgânica e inorgânica na ausência de oxigênio molecular, com conversão dessa matéria em metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2).

Sabe-se que no tratamento de resíduos líquidos, o emprego de sistemas anaeróbios apresenta várias vantagens, como baixo custo operacional, facilidade de operação e boa eficiência; vantagens que são verdadeiras também no tratamento de resíduos sólidos.

A tecnologia de tratamento mais utilizada para a estabilização dos RSU se dá pela via anaeróbia, pois esse processo ocorre em aterros sanitários, aterros controlados, aterros comuns, reatores e em outras formas de tratamento.

BALDOCHI (1997) refere-se a esse processo como biotransformação e a define como transformação anaeróbia do material orgânico bruto presente no lixo em material bioestabilizado. Essa transformação é responsável pela geração de gás metano, produzido na fase final do processo, denominada metanogênese.

Os parâmetros que devem ser considerados no estudo da digestão anaeróbia,

temperatura, pH, DQO, presença de metais pesados, STV e percentual de metano (CH₄) na composição do gás.

Em sistemas de tratamento outro fator a ser considerado é a inoculação. TABASSUM (2000) comenta que o sucesso na partida do processo de digestão anaeróbia depende da seleção da cultura utilizada como inóculo no sistema.

FARQUHAR & ROVERS⁴ (1973) *apud* PINTO (2000), apresentaram um dos primeiros trabalhos que estudou o comportamento do lixo através de etapas, e relacionaram a idade do aterro às condições ambientais de seu interior. As etapas foram por eles classificadas em: fase I, aeróbia — responsável pelo ajustamento inicial das condições ambientais; fase II — de transição do sistema aeróbio para o anaeróbio, onde se inicia a formação dos ácidos, fase III, acidogênica — dado à predominância de formação de ácidos e fase IV, metanogênica — por haver formação de metano (CH₄) no interior do aterro. A essas quatro fases, REES (1980) acrescentou mais uma posterior às demais, chamada de maturação final. A digestão anaeróbia dos RSU pode ser apresentada como mostrado na Figura 2.

⁴ FARQUHAR, G. J.; ROVERS, F. A. (1973). Gás productiona during refuse decomposition – *Water, Air, SoilPollution*, Vol. 2, p. 483 – 495.

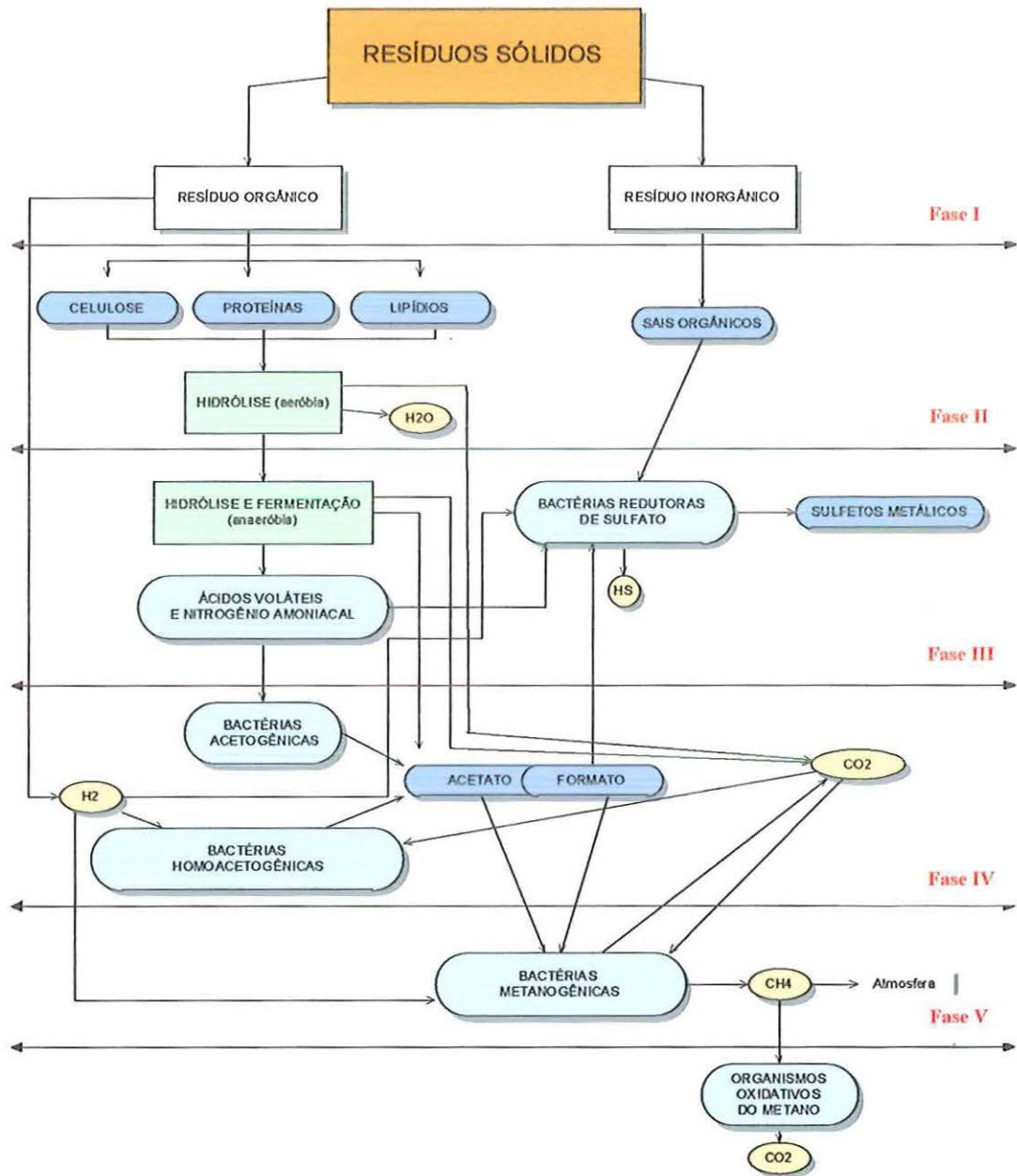


Figura 2: Fluxograma da digestão anaeróbia dos resíduos sólidos, com produtos de cada fase e microrganismos envolvidos.

FONTE: COTRIM, 1997.

3.5. Participação do papel nos RSU; processo de fabricação e digestão anaeróbia.

Como apresentado na Tabela 2, percentualmente, o papel é o segundo maior componente dos resíduos sólidos. A fração de papel e papelão, segundo o IPT (2000), representa cerca de 24,5% do total do lixo descartado no Brasil — inferior apenas à matéria orgânica que representa cerca de 52,5%.

SPARLING (1996) cita que os RSU representam fonte abundante de substrato orgânico para aproveitamento de produtos da digestão anaeróbia, como o gás metano (CH₄). Composto por aproximadamente 70% de matéria orgânica, dos quais a fração de papel (celulose e lignina) é o maior componente representando cerca de 50% nos países desenvolvidos e de 30% nos países em desenvolvimento. Segundo HILL (1994), o papel representa 50% dos resíduos gerados e mal dispostos do qual, o papel jornal colabora com 20% a 30% desse total.

Esses dados divergem dos apresentados na Tabela 4 (IPT, 2000), no qual os mais altos valores para os países desenvolvidos, não chega a 50%.

Esses percentuais referem-se ao lixo municipal com todos os resíduos que chegam ao aterro. Setorizados, estabelecimentos comerciais mostram grande variação percentual em relação ao total dos resíduos gerados com pico de 84 % em escritórios e bancos, como apresentado na Tabela 5.

Tabela 4: Composição percentual média (vidro, metal, plástico, papel, matéria orgânica, outros) RSU em algumas localidades.

Localidades	Vidro (%)	Metal (%)	Plástico (%)	Papel (%)	Matéria Orgânica (%)	Outros (%)
EUA	5,0	7,0	10,0	44,0	-x-	34,0
Japão	1,0	2,5	7,0	40,0	-x-	49,5
Europa	9,8	9,2	7,2	36,0	28,1	9,7
Suécia	7,0	5,0	6,0	30,0	33,0	19,0
Brasil	1,6	2,3	2,9	24,5	52,4	16,2
México	8,2	3,2	3,8	20,0	54,4	10,4
Peru	1,3	2,1	3,2	10,0	51,4	32,0
Índia	0,2	0,1	1,0	2,0	78,0	18,7

FONTE: IPT, 2000.

Tabela 5: Percentual de papel em relação a quantidade total de de R.S. produzidas em diferentes setores comerciais

Setores de Serviço	Percentual
Restaurantes	11,6 %
Supermercados	24,2 %
Escritórios/bancos	84,4%
Hotéis	43,4%
Feiras	12,2%

FONTE: PINTO, 1979.

3.5.1. Fabricação do papel

A matéria-prima utilizada na fabricação do papel é praticamente composta por fibras vegetais. De início, por necessitarem menor processamento, as fibras eram provenientes de linho e algodão, o aumento do consumo do papel levou à busca de novas fontes de fibras vegetais para sua produção. Hoje, a madeira é a principal matéria-prima utilizada para fabricação de pasta celulósica.

Para seleção dessas matérias-primas deve ser considerada: disponibilidade do material durante todo o ano, possibilidade de exploração econômica, serem recursos naturais renováveis e a possibilidade de fornecimento do produto final com as características desejadas (IPT, 1988b).

No Brasil, cerca de 99% da pasta celulósica utilizada pelas fábricas de papel tem origem no processamento da madeira pelo processo denominado polpação, responsável pela liberação de fibras e pela formação da pasta (IPT, 1988b).

As madeiras podem ser classificadas como madeira macia (*softwood*) e madeira dura (*hardwood*). As *softwoods* são originárias do grupo das gimnospermas, que apresentam estrutura relativamente simples e têm o pinus como principal exemplo. As *hardwoods*, originárias do grupo das angiospermas, apresentam estrutura mais complexa; é o Eucalipto que fornece a maior parte das mudas. As composições químicas das *softwood* e *hardwood* encontram-se na Tabela 7 (BIERMANN, 1996; ROSA, 1997).

A madeira é composta basicamente de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos. Os três primeiros componentes são ditos como materiais lignocelulósicos e, juntos, representam entre 89% e 98% da massa da madeira (PESSIN, 1997).

Celulose palavra de origem latina, que veio do francês para o português, formado de célula mais o sufixo *ose* do grego *osis* de largo uso da anatomia e fisiologia; para formar nomes, substantivos que exprimam funcionamento ou processo. Celulose, polissacarídeo

estrutural das plantas, componente mais abundante da parede celular, é matéria-prima das indústrias de papel e de tecidos, registrado em português em 1823, do francês *cellulose* de 1840 (HOUAISS, 2001).

Celulose é constituída de polissacarídeos, moléculas de cadeia longa, cuja unidade básica é glicose anidra. As relações das massas moleculares sugerem que a celulose apresenta cerca de 10.000 unidades de glicose anidra (CASEY, 1980). O vocábulo anidro tem origem do grego *anidros* e significa sem água, seco. Anidro é usado como radical em anidrido, para designar a classe de produtos químicos que deriva dos ácidos pela remoção de água (HOUAISS, 2001). Na formação da palavra celulose esse radical grego representa a molécula de água eliminada durante o processo de condensação das unidades de glicose na formação da celulose (SJÖSTRÖM, 1981).

O neologismo hemicelulose de largo uso na língua inglesa, em termos técnicos referente à fabricação do papel, não é dicionarizado em português. Hemicelulose indica um composto de 50% de celulose, no entanto esse vocábulo tem sido utilizado para designar fibras compostas por diferentes unidades de carboidratos, compreendendo uma mistura de polissacarídeos de baixas massas moleculares, associados à celulose nos tecidos vegetais (ROSA, 1997). As hemiceluloses formam uma classe de carboidratos presentes nos materiais fibrosos, com propriedades particulares e graus de polimerização inferiores aos da celulose (D'ALMEIDA, 1981).

Lignina, palavra formada do latim *lignum*, que significa madeira mais o sufixo *ina*, também latino, de largo uso em biologia e química, foi utilizada a partir do século XVIII, para nomear origem e propriedades de substâncias e, ainda, como recurso para formação de substantivo como nome próprio (HOLANDA, 1986).

Lignina é uma substância orgânica de elevado conteúdo de carbono, também associada à celulose (IPT, 1998a). Pode ser definida como um polímero natural que através

de reações enzimáticas, forma uma variedade de produtos primários a partir da glicose (SJÖSTRÖM, 1981).

Os extrativos são compostos de diversas naturezas com baixa, moderada e altas massas moleculares solúveis em solventes orgânicos e em água (BIERMANN, 1993).

3.3.2.1. Processos de polpação

O principal objetivo da polpação é romper a estrutura da madeira e reduzi-la a uma massa fibrosa. Esse processo facilita a separação das fibras e melhora as propriedades das mesmas para serem usadas na fabricação de papel.

A polpação pode ser realizada mecânica, térmica ou quimicamente. As pastas celulósicas são classificadas de acordo com o processo de fabricação que podem ser: mecânicos, químicos e mecanoquímicos. No processo de polpação são dissolvidos aproximadamente 80% de lignina, 50% de hemicelulose e 19% de celulose; e são removidos 90% dos extrativos presentes (SMOOK, 1992).

Mecânica

O processo de polpação mecânica, o mais comumente usado, refere-se à moagem da madeira, no qual ela é pressionada contra uma pedra áspera rotativa, com velocidade tangencial de cerca de 1.000 M/min. As fibras são rompidas por intensas forças de cisalhamento e, a seguir as fibras são retiradas das pedras por lavagem com água. Esses processos podem ser combinados com processos térmicos e químicos.

Mecanoquímica

Segundo SMOOK (1992), este tipo de polpação combina métodos químicos e mecânicos. Neste processo, normalmente, parte significativa da digestão da madeira é feita por produtos químicos e o remanescente dessa etapa sofre ação mecânica.

O tratamento químico que elimina parcialmente os componentes não-celulósicos é seguido de tratamento mecânico para separação das fibras.

Química

A polpação química tem como principal objetivo remover a lignina, sem prejudicar as fibras de celulose e hemicelulose, na prática isso não é observado, pois dependendo do processo 50% da celulose e da hemicelulose são degradadas.

GUAGLIANONI (1998) cita que a polpação da madeira e de materiais celulósicos resulta na solubilização de matéria orgânica como lignina, carboidratos, ácidos orgânicos, álcoois de baixo peso molecular e outros materiais orgânicos; a lignina se apresenta como fator limitante da degradação orgânica.

A pasta celulósica é obtida através do tratamento químico que elimina grande parte da lignina, extrativos e hemicelulose.

Os principais processos químicos são os processos sulfato e kraft:

No processo sulfato a lignina é solubilizada pela reação da mistura de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e íon bissulfito (HSO_3^-). A lignina é removida como sais de ácido lignossulfônico com estrutura molecular intacta. O processo sulfato produz uma polpa mais clara que a do processo kraft, mas a qualidade do papel é inferior.

O processo kraft envolve o cozimento dos pedaços de madeira em solução de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na_2S). A reação alcalina causa a ruptura da molécula de lignina em pedaços menores que são solúveis no licor de cozimento.

Nenhum dos processos de polpação remove totalmente a lignina, esses processos devem ser interrompidos quando tiver início a degradação da celulose. Cerca de 5% a 10% da lignina permanecem na polpa no final do processo (D'ALMEIDA, 1981).

3.3.2.2. Processo de branqueamento

As pastas celulósicas podem passar ou não pelo processo de branqueamento. As pastas não branqueadas são aquelas cuja cor não foi modificada pelo processo de branqueamento após a polpação. As branqueadas são as pastas que foram submetidas ao processo de branqueamento.

O branqueamento tem como principal objetivo remoção da lignina remanescente. Esse processo é realizado em série com ataques químicos à lignina, seguidos de extrações, ou lavagens, também com substâncias especiais.

A Figura 3 apresenta um fluxograma da fabricação de papel utilizando como matérias-primas madeira e aparas de papel.

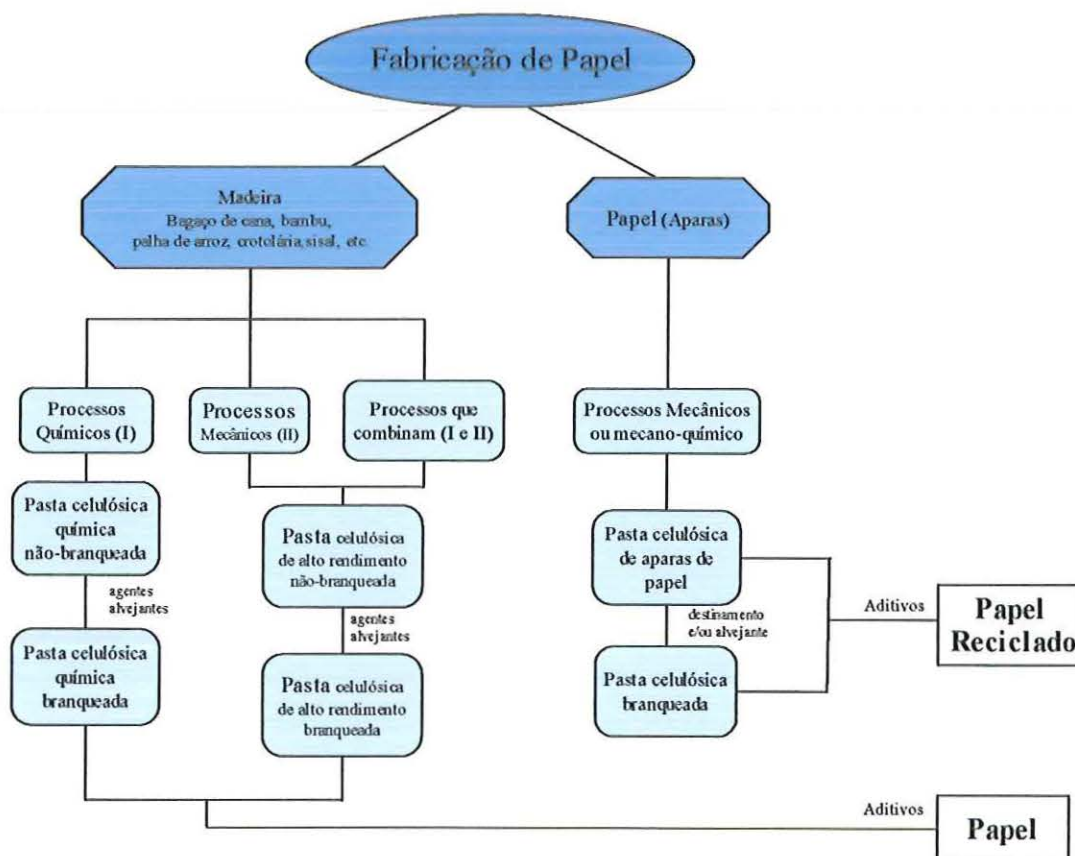


Figura 3: Fluxograma geral da fabricação do papel.

FONTE: IPT, 2002.

MOMENTI (2001) cita que os principais estágios do processo de branqueamento podem ser designados da seguinte forma: (C) cloração: com cloro elementar, (E) extração alcalina, (D) dióxido de cloro, (EOP) extração alcalina na presença de peróxido de hidrogênio. O autor utilizou a seqüência simplificada D-E para produzir efluente sintético que apresentou bons resultados. Outros estágios menos comuns são: (H) reação com hipoclorito; (P) reação com peróxido; (O) reação com oxigênio; (Y) reação com sulfato; (Z) reação com ozônio;

Segundo GUAGLIANONI (1998) a seqüência convencional pode ser apresentada em estágios com: cloro (C), álcali (E₁), dióxido de cloro (D₁), álcali (E₂) e dióxido de cloro (D₂), um estágio de hipocloração (H) pode ser inserido entre os estágios E₁ e D₁. Essa seqüência pode variar de acordo com a quantidade de lignina residual presente na polpa celulósica a qual normalmente depende da madeira utilizada como matéria-prima. Essas variações podem ser feitas com modificações do número de estágios, da duração das seqüências, da quantidade e dos tipos reagentes.

O efluente de fábrica de papel e celulose representa um sério problema ambiental devido às substâncias organocloradas que são formadas principalmente no processo de branqueamento. Esse efluente é considerado potencialmente tóxico, mutagênico com bioacumulação. GUAGLIANONI (1998) cita como principais efeitos causados sobre o metabolismo aquático devido ao lançamento dos organoclorados no meio líquido: a contaminação de peixes comestíveis, bioacumulação nos níveis tróficos, toxicidade aguda e crônica, carcinogênese, mutagênese e teratogênese.

CLOUDENS & LACHENAL (1999) citam que, as principais preocupações na fabricação do papel referem-se à qualidade da polpa e do papel, redução no custo de produção e minimização dos impactos ambientais. Comentam que os princípios da fabricação do papel parecem simples e comuns, mas como a estrutura da madeira é complexa há no processo muitos mecanismos envolvidos os quais precisam ser investigados para

possíveis alterações.

A Tabela 6 apresenta o tipo de pasta celulósica utilizada para fabricação de alguns tipos de papéis (IPT, 2002).

Tabela 6: Tipos de pastas celulósica utilizadas para fabricação de alguns tipos de papéis.

Fibra	Pasta	Exemplo de aplicação
Longa	Química não-branqueada	Papel de embalagem: Kraft natural para sacos multifoliados.
	Mecânica, termomecânica e quimtermomecânica	Papel de impressão: imprensa e jornal; e papel para fins sanitários.
Curta	Química branqueada	Papel de impressão: acetinado. Papel de escrever: apergaminhado
	Semiquímica	Papel de embalagem: miolo para papel ondulado
	Aparas	Papel de embalagem: embrulhos e embalagens; Papel para fins sanitários.

FONTE: IPT (2000).

O papel apresenta uma composição complexa de celulose e lignina, a aplicação comercial requer alta espessura e boa permeabilidade superficial, características definidas pela matéria-prima utilizada e pelo processo de fabricação.

Precisam ser consideradas, também, as características físicas, ópticas e químicas do papel. Como características físicas podem ser citados a gramatura, espessura e volume específico. Gramatura é a massa do papel expressa em gramas por metro quadrado,

relaciona-se à maioria das propriedades, principalmente às mecânicas e às ópticas. A gramatura é comumente especificada na venda e compra do papel.

Na Figura 4 podem ser observadas as diferenças visuais que ocorrem entre a distribuição das fibras na pasta celulósica e após a mesma sofrer processo de polpação e branqueamento.

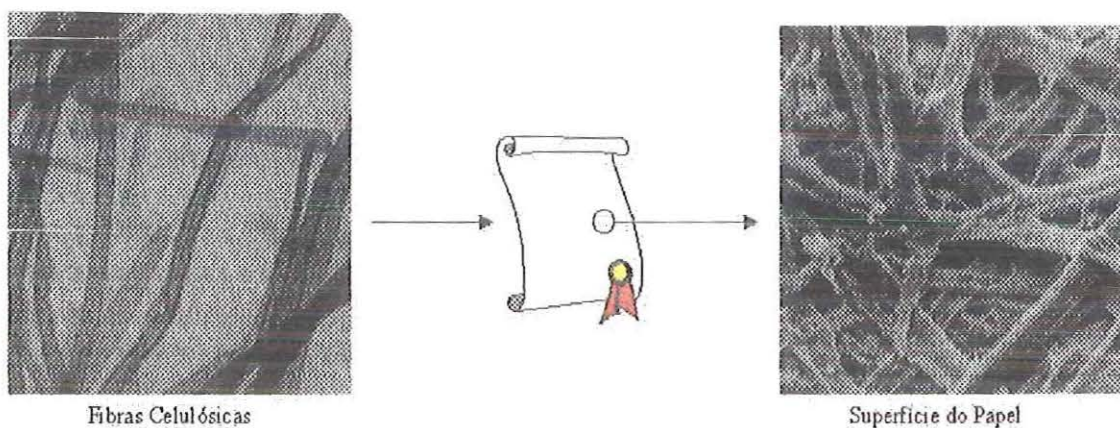


Figura 4: Vista da disposição das fibras na celulose e no papel

FONTE: IPT, 2000.

O papel jornal utilizado nesta investigação foi o papel imprensa, destinado a impressão de jornais e periódicos, fabricado principalmente com pasta mecânica ou mecanoquímica, com gramatura entre 45 g/m^2 e 50 g/m^2 (IPT, 1988b).

Esse papel apresenta algumas limitações para a reciclagem, não somente por conter a fibras de madeira, mas também pela cor, por não ter sido submetido ao processo total de branqueamento (CEMPRE, 1997).

3.5.2. Digestão anaeróbia de materiais lignocelulósicos

Lignocelulose é o termo usado para descrever a composição predominante das plantas. Devido à abundância de materiais lignocelulósicos na biosfera e a importância desses componentes em processos industriais e seus produtos, é importante o conhecimento do seu metabolismo em vários ambientes e suas características de decomposição (DEOBALD & CRAWFORD, 1998). Os três maiores componentes são os polissacarídeos celulose, hemicelulose e a lignina.

Como citado por BENN & McAULIFFE (1981), celulose é a substância mais abundante da natureza e a mais versátil matéria-prima, ademais é produto natural renovável. É o principal constituinte dos resíduos sólidos por ser o componente de maior proporção em papéis e vegetais, qualquer processo de tratamento ou recuperação de resíduos sólidos, de alguma forma deve ser voltado à degradação da celulose.

A celulose e algumas gorduras constituem a maior porção orgânica do lixo, enquanto vidros, cinzas e latas formam a porção inorgânica. A celulose além de ser um dos principais componentes dos resíduos sólidos, representa a maior proporção de matéria orgânica, tanto no papel como no papelão. Na avaliação do comportamento da celulose é necessário considerar certos componentes a ela associados nos tecidos vegetais, como a hemicelulose e a lignina.

A Tabela 7 apresenta as composições químicas de algumas madeiras, papel sulfite, papel jornal e de resíduos sólidos retiradas de diferentes estudos. Os dados variam mas, em todos os trabalhos, a celulose apresenta o maior percentual, que varia de 30% a 50%.

REES (1980) discute a degradação da celulose em condições anaeróbias e cita que as celulasas — grupo enzimático responsável pela hidrólise da celulose em celobiose e glicose — é um sistema de enzimas que degrada e reduz a celulose com liberação de açúcar. A ação dos microrganismos fermentativos transforma esses produtos em valerato, butirato,

propionato, acetato, etanol e hidrogênio, os principais produtos finais são gás e metano, produtos da fase metanogênica do processo (Figura 2).

Tabela 7: Composição química da madeira, papéis sulfite e jornal e dos RSU.

Componentes	Madeira (%) ¹	Madeira (%) ²	Hard woods (%) ³	Soft woods (%) ³	Papel jornal (%) ⁴	Papel Sulfite (%) ⁴	Papel jornal (%) ⁵	RSU (%) ^{6,7}
Celulose	45	40 – 50	40 - 50	45 - 50	43,1	87,4	48,5	40-50
Lignina	20 - 35	20 – 30	18 - 25	25 - 35	29,6	8,4	23	10-15
Hemicelulose	20	20 – 30	20 - 35	25 - 35	—	2,3	9	5-12
Compostos orgânicos e extratos minerais	3 - 11	1 - 10	1,5 – 6	3 - 8,5	28 ⁸	—	—	30-60

1 - Sjöström, (1981); 2 - Scott (1996); 3 – Biermann (1993); 4 - Volokita *et.al.* (1997); 5 – Pareek *et. al.* (1998); 6 - Rees (1980); 7 - Pinto (2000);

8 – Inclui proteínas, hemicelulose e outras frações orgânicas.

A hemicelulose, com massa molecular menor e estrutura mais simples, é mais rapidamente degradada por microrganismos que a celulose, mas exige um grupo mais complexo de enzimas por apresentar maior variedade de monômeros.

A lignina, recalcitrante em condições anaeróbicas, dificulta a degradação de celulose, quando a ela associada (BARLAZ, 1988). O termo recalcitrante é derivado da palavra recalcitrar oriundo do latim *recalcitrare*, que significa resistir não ceder, demonstrar resistência para obedecer, replicar (FERREIRA, 1986).

Assim, os constituintes orgânicos com menores percentuais de lignina são mais facilmente degradados. TCHOBANOGLIOUS *et. al.* (1993) reportam uma relação direta entre o percentual de lignina presente no material e a fração biodegradável dos sólidos voláteis, determinado na Equação 1.

$$FB = 0,83 - (0,028 \times CL)$$

Equação 1;

FB = Fração biodegradável;

CL = Conteúdo de lignina.

A Tabela 8 apresenta o percentual de lignina em alguns componentes orgânicos e suas respectivas frações biodegradáveis, calculadas de acordo com a Equação 1, nela pode ser observada a relação inversa entre quantidade lignina e fração biodegradável.

Tabela 8: Biodegradabilidade dos constituintes orgânicos nos RSU.

Componente do Resíduo Orgânico	Conteúdo de Lignina (%)	Fração Biodegradável (%)
Alimentos	0,40	82
Jornal	21,9	22
Papel Ofício	0,40	82
Papelão	12,9	47
Resíduo de jardim	4,10	72

FONTE: TCHOBANOGLOUS *et al* (1993).

VAVILIN (1996) cita que a hidrólise de substratos que se encontram particulados, como é o caso dos resíduos sólidos, normalmente é a fase limitante no processo de digestão anaeróbia.

KIM (1997) comenta que embora entre diferentes países seja também diferente a composição dos RSU, papéis e podas de árvores representam parte considerável dos resíduos sólidos municipais e que materiais lignocelulósicos compõem a maior parte dos RSU.

O papel é basicamente composto de celulose, hemicelulose e lignina; a celulose é facilmente decomposta biologicamente, mas a lignina é recalcitrante em condições anaeróbias (HUNT, 1995).

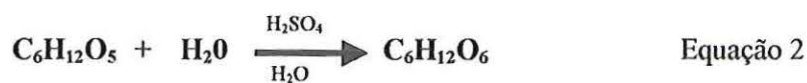
RATHJE⁵ (1991) *apud*. HILL (1994) relata que o papel não sofre rápida decomposição; foi encontrado jornal impresso legível que esteve enterrado por 40 anos. Devido ao alto custo para disposição e ao esgotamento de áreas para aterros, devem ser investigados métodos alternativos para tratamento de papel (HILL, 1994).

A observação em aterros mostra que demais produtos decompõem-se rapidamente, enquanto jornais, com alto conteúdo de lignina, podem permanecer por várias décadas com pouca variação na degradação (HUNT, 1995).

BENN & McAULIFFE (1981) reportam três formas de decomposição da celulose: decomposição bacteriológica, hidrólise e pirólise.

A decomposição bacteriológica da celulose pode ser efetuada por bactérias mesofílicas (30°C a 35°C) ou termofílicas (50°C a 55 °C) (actinomicetas e fungos). O tempo de degradação por bactérias mesofílicas é muito grande; quanto as termofílicas, em condições apropriadas, elas podem decompor a massa de celulose, em cerca de quatro semanas — transformação relativamente rápida.

A hidrólise pode ser definida como processo efetuado através de dois reagentes um dos quais é a água. A hidrólise da celulose pode ser assim esquematizada como apresentado na Equação 2:



A pirólise do material celulósico é realizada a seco, em retortas aquecidas à altas temperaturas. Seus produtos e suas respectivas porcentagens se encontram na Tabela 9.

Atualmente a maioria das pesquisas realizadas sobre decomposição dos RSU, utiliza tecnologia anaeróbia, principalmente por essa ser essa a condição no interior da massa de lixo nos aterros sanitários.

⁵ RATHJE, W. L. (1991). Once and future landfills. *Natl. Geogr.* 179 (5). 116-134.

Em condições favoráveis, multiplicam-se os microorganismos anaeróbios presentes no interior dos aterros sanitários, tal qual os reatores anaeróbios que fazem tratamento biológico. A digestão anaeróbia permite, também, o aproveitamento de subprodutos como gás metano (CH₄) e material bioestabilizado.

Tabela 9: Porcentagem dos produtos da pirólise de material celulósico.

Produtos	Percentagens (%)
Carvão	25 – 37
Água de pirólise	34
Acetona	0,3
Ácido acético	3,1
Óleos e alcatrão	10 – 15
Gases combustíveis	6 – 8
Gás carbônico	10 – 12

FONTE : BENN & MCAULIFFE , 1981.

VILLANE & NETO (1993), comentam a necessidade de se conhecer melhor a composição e a decomposição dos RSU e discutem problemas relacionados à ausência de informações dos mecanismos bioquímicos da compostagem, que pode ocasionar comprometimento do produto final. Essa carência de dados e informações a respeito de alguns processos e componentes do lixo, pode limitar o tratamento e gerenciamento dos resíduos sólidos, por isso, esses são temas desejáveis para trabalhos de pesquisa.

CLARKSON & XIAO (1999) avaliaram a degradação do papel jornal para comparar sua digestão anaeróbia com a do papel ofício. Utilizaram como inóculos para acelerar o processo de digestão anaeróbia: rúmex, percolado e lodo de esgoto. A máxima produção de metano no reator alimentado com papel ofício foi alcançada no 20º dia de experimento e permaneceu estável por 165 dias com taxa de conversão de DQO na faixa de 71-85%. Nos

reatores alimentados com papel jornal, as medições prolongaram-se por 300 dias com conversão total de DQO em metano na faixa de 32-41%.

Eles concluíram que processos de tratamento com longa duração ou em elevadas temperaturas aumentam a solubilização da lignina, mas não melhoram a bioconversão da fração orgânica do jornal em metano. Testaram o processo de pré-tratamento alcalino, o qual aumentou em 10% a biodegradabilidade do papel jornal. Não foram apresentadas diferenças referentes aos inóculos utilizados.

A Figura 5 apresenta os resultados obtidos no trabalho de CLARKSON & XIAO (1999), com produção de CH_4 e CO_2 durante o experimento, para os dois tipos de substrato. A produção de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) foi inferior e mais lenta que a produção em papel sulfite, como esperado, já que o papel sulfite apresenta menor percentual de lignina e conseqüentemente maior potencial de biodegradabilidade.

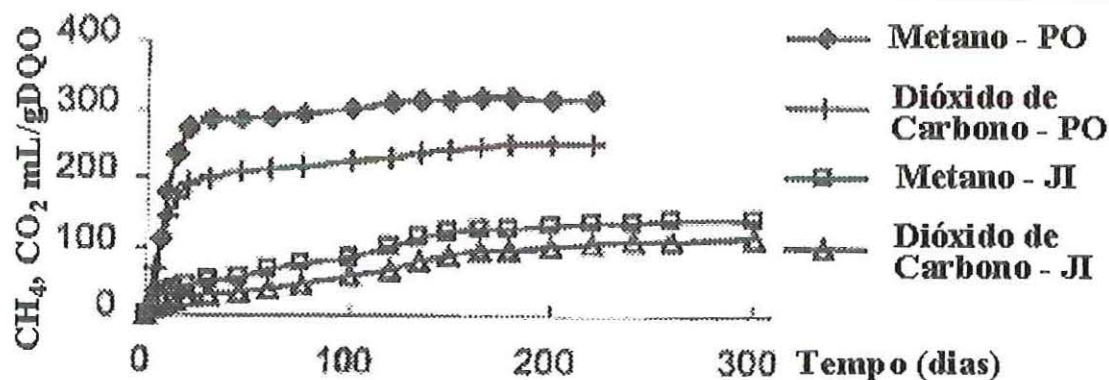


Figura 5: Produção de Metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) a partir da digestão anaeróbia do papel ofício (PO) e jornal impresso (JI).

FONTE: CLARKSON & XIAO, 1999.

KIM, S.K. *et. al* (1997) estudaram a degradação de materiais lignocelulósicos, com objetivos específicos de apresentar controle de biogás (gás metano) no aterro na Fase V da

digestão anaeróbia do lixo e degradar materiais lignocelulósicos em reatores metanogênicos e redutores de sulfato.

O trabalho foi realizado em duas fases. Na primeira fase foram utilizados quatro reatores alimentados com papel jornal. As principais características dos reatores foram: R1 - metanogênico (sem adição de sulfato), com recirculação, parcialmente saturado com água; R2 - redutores de sulfato com recirculação e parcialmente saturado com água; R3 - redutores de sulfato com recirculação e totalmente saturado com água; R4 - metanogênico, sem recirculação e totalmente saturado com água.

O início da produção de metano foi observado com mais de três meses de experimento, com percentual de metano em torno de 50 %, a qual estendeu-se por mais 700 dias. A produção de metano foi mais eficiente nos reatores em que foi adicionado sulfato. A Figura 6 apresenta os percentuais de produção de metano na degradação do jornal nos reatores da primeira fase do experimento.

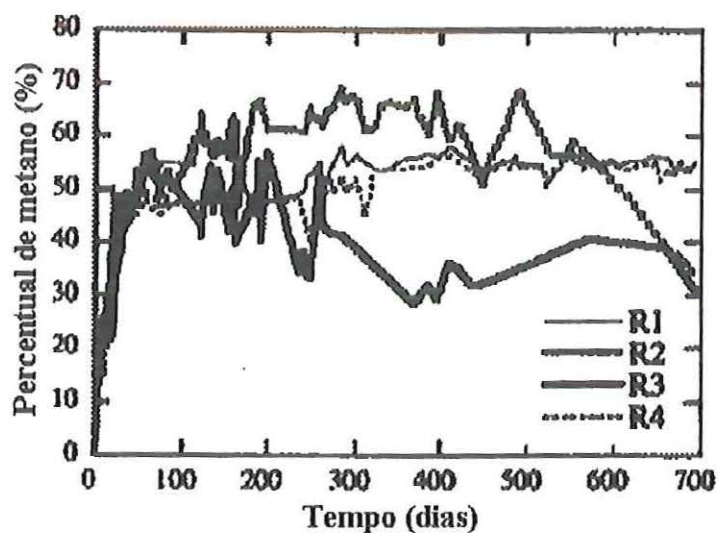


Figura 6: Composição de gás metano na primeira fase do trabalho.

FONTE: KIM, S.K. *et. al* (1997).

A segunda etapa do trabalho avaliou a digestão anaeróbia em reatores metanogênicos com volume de 100 mL, com 80mL de volume líquido (20 mL de headspace). Os autores utilizaram como substrato um composto formado por cerca de 5% de celulose pura, 42% de papel filtro e 53% de papel jornal. Foram montados dois reatores: um reator metanogênico (N1) e um redutor de sulfato no qual foi adicionado 1 g de sulfato (N2).

Os percentuais de biodegradação do carbono orgânico foram de 78,5% (N1) e 88,2 % (N2) para o substrato de celulose, 7,4% (N1) e 40,2 (N2) para o papel filtro e 5,4% (N1) e 18,9 (N2) para o papel jornal, a degradação do papel jornal nos reatores redutores de sulfato foi bem inferior comparado aos demais materiais lignocelulósicos, mas nos reatores metanogênicos o papel jornal e o papel filtro não apresentaram grandes diferenças.

A Figura 7 apresenta a degradação da celulose, degradação do carbono orgânico total (COT) e as produções de metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2) nos reatores metanogênicos, pois o maior interesse foi comparar dados dos sistemas metanogênicos.

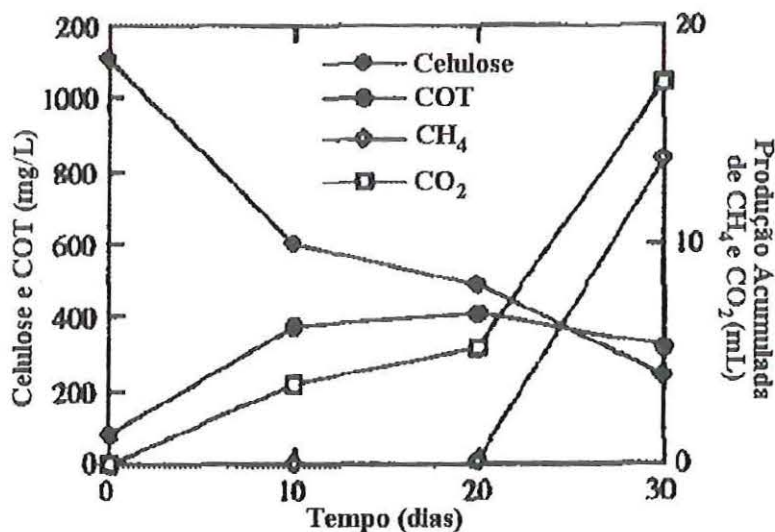


Figura 7: Características da degradação da celulose no reator metanogênico (Reator N1).

FONTE: KIM, S.K. et. al, 1997.

3.5.3. Possível influência da tinta de impressão na digestão anaeróbia do papel jornal

Tinta é uma composição líquida, geralmente viscosa, com um ou mais pigmentos dispersos em aglomerante líquido (FAZENDA, 1993).

A tinta de imprimir é uma dispersão fina de pigmentos ou corantes que pode ser um óleo secativo com ou sem resinas sintéticas, que se adicionam a diluentes (SHREVE & BRINK, 1980). Tinta é uma mistura de ingredientes que são combinados em uma formulação específica que determina características para a impressão e aplicação da mesma.

HOUAISS (2001) define tinta de impressão como tinta líquida ou pastosa utilizada nos diferentes processos de impressão e composta de uma substância colorante sólida (pigmento) de origem animal, vegetal ou mineral, e de um veículo fluido ou viscoso (verniz).

FAZENDA (1993) comenta que, devido ao grande número de processos de impressão e de tipos de papel, as tintas de impressão têm ampla variedade de composição. Novos tipos de tinta adequadas às novas formas de impressão aumentam ainda mais essas variações, em decorrência dos materiais apresentados com a evolução da tecnologia.

O processo de impressão é um complexo fenômeno coloidal; é a aplicação de um material líquido ou plástico a uma membrana fibrosa coloidal, sob determinadas condições, com o objetivo de produzir efeitos óticos no papel impresso (SCHULZ *et al.*, 1978). Resinas, pigmentos, aditivos e solventes são os componentes básicos das tintas.

A tinta *off-set*, a mais comumente utilizada na impressão de jornal, é composta de resinas como ésteres, maleícas e alquídicas; óleos vegetais refinados (plastificantes) hidrocarbonetos alifáticos (solventes) e pigmentos orgânicos e inorgânicos.

Segundo PETERS & FREEMAN (1991) pigmentos orgânicos são materiais de partículas sólidas extensivamente usadas na coloração de pinturas, plásticos e tinta de impressão. A função do pigmento é promover propriedades de coloração para a tinta.

WARING & GEOFFREY (1990) apresentam a estrutura química dos diferentes

pigmentos, mas não cita todos os metais envolvidos na composição. Cita o amarelo, o vermelho e o azul como principais pigmentos estudados.

Segundo GORDON & GREGORY (1987) a variação do íon metálico utilizado resulta em diferentes cores de tintas. O uso de pigmentos de cores distintas resultado do uso de diferentes íons metálicas envolvidos na produção de tintas, resultará não só cores diferentes, mas tonalidades também diferentes. A Tabela 10 apresenta os principais íons metálicos envolvidos na fabricação de alguns pigmentos.

Nas novas tintas pretas é usado carbono preto como pigmento, fabricado a partir do petróleo (SUN CHEMICAL CORPORATION, 2002). GORDON & GREGORY (1987) citam que a tinta preta também pode ser obtida da mistura de duas ou mais tintas. Nessa pesquisa foi utilizado papel impresso nas cores vermelho, azul e preto.

Tabela 10: Alguns elementos utilizados na fabricação de pigmentos

Cor de pigmentos	Íons metálicos envolvidos
branco	dióxido de titânio, óxido de zinco, litopônio.
negro	negro de carvão, grafita, negro de fumo.
azul	ftalocianina de cobre, azuis de ferro e bromo.
vermelho	óxidos de ferro, cádmio, cloro, alumínio.
roxo	bromo e selênio
alaranjado	Cromato de chumbo, alaranjado de molibdênio.
verdes	Óxido de cromo, ftalociana e cromato de zinco.

FONTE: SHREVE & BRINK (1980); GORDON & GREGORY (1987).

A presença desses pigmentos pode influenciar o desenvolvimento dos microrganismos responsáveis pela biodigestão dos resíduos sólidos. A presença de tintas gráficas, utilizadas na impressão, pode interferir na decomposição do papel jornal. A avaliação da influência de

produtos como tinta de impressão na biodigestão anaeróbia, pode ser importante subsídio para gestão e tratamento dos resíduos sólidos.

Segundo SUN CHEMICAL CORPORATION (2002) a composição da tinta de máquinas offset e das máquinas prensas podem ser apresentadas como se encontra na Tabela 11.

Tabela 11: Composição típica da tinta preta nas tintas offset e nas tintas utilizadas em máquina prensa.

Componentes	Tinta offset	Máquina prensa
Carbono Preto	17 – 20%	12 – 14 %
Resina	3 – 18 %	0 – 4 %
Óleos	50 – 65 %	70 – 85 %
Aditivos	1 – 5 %	0

FONTE: SUN CHEMICAL CORPORATION, 2002.

BHASKARWAR & CUSSLER (1997) citam que a poluição causada por tintas pode ser devida tanto ao descarte de resíduos com tinta como pelo descarte de solventes utilizados na lavagem das prensas. Eles citam que a impressão de jornal em uma gráfica de tamanho médio utiliza mais de 10.000 kg de tinta por ano e emitem mais de 8.000 kg de solventes voláteis.

Outros autores também fazem referência à presença de metais pesados no lixo doméstico, a Tabela 12 apresenta alguns desses metais e em que materiais são encontrados.

Tabela 12: Alguns materiais que são dispostos como RSU que contém metais pesados.

<i>Elemento</i>	<i>Onde é encontrado</i>
Mercúrio	Equipamentos e aparelhos elétricos, produtos farmacêuticos, lâmpadas fluorescentes, interruptores, baterias/pilhas, amaciantes, anti-sépticos, fungicidas, termômetros, <i>tintas</i> .
Cádmio	Baterias/pilhas, plásticos, ligas metálicas, resíduos de galvanoplastia, <i>pigmentos, papéis</i> .
Chumbo	Impermeabilizantes, anticorrosivos, cerâmica, vidros, plásticos, inseticidas, pilhas, <i>embalagens, tintas</i> .

FONTE: IPT, 1995.

ROUSSEAUX *et al.* (1989) quantificaram os metais pesados presentes nos componentes dos RSU: vidro, plástico, matéria orgânica, papel e demais constituintes. A Tabela 13 apresenta o percentual referente ao papel, porcentagem que pode estar relacionada à tinta de impressão presente no mesmo, pois grande parte do papel descartado é impressa.

Tabela 13: Percentual de metais pesados pertencentes ao papel em relação a quantidade total desses metais encontrado nos RSU.

Metal Pesado	Percentual (%)
Hg (Mercúrio)	14-16
Cd (Cádmio)	1
Pb (Chumbo)	10-14
Zn (Zinco)	7-9
Cu (Cobre)	2-8
Ni (Níquel)	4-7
Cr (Cromo)	32-37

FONTE: ROUSSEAUX *et al.*, 1989.

Do latim *toxicum* e pelo grego *toxikón*, que significa veneno, mais o sufixo *dade* formador de adjetivo e substantivos abstratos qualidade, toxicidade ou caráter de que é tóxico com seu grau de virulência (HOUAISS, 2001).

Toxicidade pode ser definida como a capacidade de moléculas ou substâncias químicas de produzir perturbações súbitas que se estendem por diferentes períodos, que comprometam a susceptibilidade dos organismos. Também pode ser definida como a capacidade de uma substância produzir danos a uma ou mais espécies do meio em que a mesma esteja inserida (CHALMERS, 1970). A toxicidade, aguda ou crônica, local ou sistêmica é, essencialmente, um fenômeno químico.

POVINELLI (1987) cita que para se referir a uma substância como tóxica, é necessário especificar concentração, tempo de contato, espécie em que foi testada e nível de toxicidade. Em um ecossistema, uma substância pode ser tóxica para uma determinada espécie e não para outras, pode ainda ser tóxica para várias espécies, mas com graus diferentes.

Além de possível inibição dos microrganismos, os metais podem causar vários danos aos seres vivos, inclusive ao ser humano: distúrbios renais e neurológicos, efeitos mutagênicos e teratogênicos, alterações no metabolismo, deficiências nos órgãos sensoriais, osteoporose, disfunção renal, perda de memória, dor de cabeça, irritabilidade, alucinação, anemia, depressão, paralisia, etc.

As tintas de impressão estão entre os produtos presentes no lixo que, devido à sua composição, podem ser tóxicos aos microrganismos e interferir na digestão anaeróbia dos RSU.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental deste trabalho foi desenvolvida em duas etapas: o principal objetivo da primeira foi testar quatro inóculos anaeróbios e escolher o que apresentasse melhor eficiência na degradação do papel jornal, consideradas as condições ambientais impostas. Na segunda etapa do trabalho o objetivo foi avaliar a influência da tinta de impressão na digestão anaeróbia do papel jornal.

A metodologia utilizada está apresentada em três sub-itens: o primeiro referente à caracterização dos inóculos testados e à montagem dos reatores da primeira etapa; o segundo, aos diferentes substratos utilizados e à montagem dos reatores da segunda etapa; e o terceiro item, às análises e exames realizados em ambas as etapas do trabalho.

4.1. Primeira Etapa – Teste de inóculos

4.1.1. Inóculos utilizados

A primeira etapa do trabalho, baseada no teste e avaliação de quatro inóculos anaeróbios para determinação do melhor adaptado às condições ambientais impostas ao sistema, resultou em maior índice de degradação. As referidas avaliações dizem respeito principalmente à temperatura do experimento, teor de umidade, processo de inoculação, tipo do reator, concentrações de nutrientes e tamponamento do sistema.

Inóculos testados: lodo de digestor anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) alimentado com esgoto sanitário de Piracicaba—SP - (LU); lodo granulado de digestor anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) proveniente do tratamento do esgoto da Avícola Dacar – Ltda, localizada na cidade de Tiête—SP - (LA); percolado do aterro sanitário da cidade de Jaboticabal—SP, operando há 11 meses - (PI); e percolado do aterro sanitário experimental de São Carlos—SP, em operação há cerca de 11 anos (PII).

No processo de inoculação foi utilizado o fator de inóculo de 20%, baseado nas metodologias sugeridas por BRUMELLER⁶ (1993) *apud*. BALDOCHI (1997); porém, ao invés de sólidos totais, foram utilizados sólidos totais voláteis, parâmetro que melhor representa a fração orgânica do substrato e a biomassa presente no inóculo. O sistema foi inoculado de acordo com Equação 3:

⁶ BRUMELLER, E. T. (1993). *Dry anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste*. 193 p. Tese (Doutorado) – Wageningen agricultural university; Wageningen, Netherlands.

$$F.I. = STVi / (STVi + STVs)$$

Equação 3

Em que: F.I. = Fator de Inóculo;

STVi = sólidos totais voláteis do inóculo;

STVs = sólidos totais voláteis do substrato;

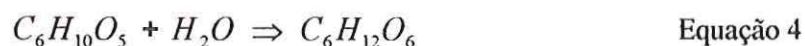
Nessa primeira etapa para cada reator foi utilizado um grama de papel jornal não impresso; quantidade correspondente a 0,933 g/g de sólidos voláteis do substrato (STVs). Para obtenção do fator de inóculo de 0,2 foi utilizado 0,233 grama de sólidos totais voláteis do inóculo (STVi) por grama de substrato.

Como os percolados apresentaram-se mais diluídos que os lodos de ETE, adicionou-se água destilada aos reatores inoculados com lodo de UASB (LU e LA) para que neles fossem atingidas as unidades de saturação, de forma tal que as unidades fossem semelhantes em todos os reatores.

4.1.2. Montagem dos reatores

Para montagem dos reatores foram utilizados frascos de vidro BOECO com volumes em torno de 500 mL, com tampas em butila de plástico, do tipo com rosca.

A escolha do volume dos frascos foi feita em função da quantidade de papel que seria utilizado; a estimativa da máxima produção de metano a partir da digestão do substrato, foi calculada através das equações 4 e 5, que representam, respectivamente, a hidrólise da celulose e a decomposição anaeróbia da glicose, respectivamente.



Na CNTP como 1 mol de celulose pura (162 g) produz 3 mols de metano (48 g), 1 grama de celulose produz 0,3 grama de metano, ou 420 mL.

Pelo fato de o percentual de lignina no papel jornal ser superior a 20% da massa total, como apresentado na Tabela 8, apenas 22% do papel jornal é biodegradável; por isso o volume teórico de *headspace* necessário no reator foi de apenas 22% do valor calculado, ou seja, 94,6 mL.

Somados os valores da produção de gás referentes a CH₄ e CO₂, principais gases produzidos no processo de digestão anaeróbia o *headspace* necessário foi de 185,8 mL.

Foram utilizados frascos com volumes de 500 mL, superior ao volume necessário para que não houvesse necessidade de realizar a purga dos gases nos reatores, ou seja, retirada do excesso de gás produzido no frasco o que permitiu, também o reuso dos frascos na segunda etapa do trabalho.

O papel umidecido com água destilada foi triturado em liquidificador doméstico e posteriormente desidratado em estufa a 70^o C. Pesou-se, então um grama de papel jornal para uso na montagem dos reatores.

Foram igualados os volumes dos inóculos LA, LU, PI até 100 mL; adicionou-se papel jornal e todos foram completados com água destilada até 120 mL para que fossem mantidos os mesmos volumes de meio de reação e de *headspace* em todos os reatores. Na Tabela 14 são apresentados os volumes referentes aos inóculos utilizados.

Tabela 14: Volumes de inóculo e do meio reacional dos reatores de 500 mL montados na primeira etapa do trabalho.

Inóculo	Volume de Inóculo	Volume do meio reacional (mL)
Lodo de avícola - LA	7,3 mL	120 mL
Lodo de UASB - LU	21,1 mL	120 mL
Percolado I - PI	96,6 mL	120 mL
Percolado II - PII	113,5 mL	120 mL

Os reatores foram montados em duas condições distintas: sem tamponamento (**Normais**) e com tamponamento (**Tamponados**). Os tamponados eram similares aos reatores normais, a diferença foi o fato de naqueles ser adicionado bicarbonato de sódio (NaHCO_3) na proporção de 60 g de NaHCO_3 / kg de STVsi (Substrato+Inóculo). Como todos os reatores apresentavam valores fixos de 0,933 g de STV de inóculo e 0,233 g STV de substrato, com total de 1,167 g de STVsi, consideradas as proporções apresentadas, em cada reator foi adicionados 70 mg de NaHCO_3 .

Foram montados reatores de controle (brancos), condições dos normais, porém sem adição de substrato, para determinação de produção de metano devida à matéria orgânica presente no inóculo.

Os reatores normais (N) foram montados em quadruplicata, os tamponados (T) e os controle (B), em triplicata, em um total de dez reatores para cada inóculo, como apresentado na Figura 8.



Figura 8: Reatores utilizados na primeira etapa do trabalho.

4.1.3. Adição de macro-nutrientes e metais traços

Os metais traços são àqueles necessários a certas espécies em quantidades mínimas. Para garantir a presença desses nutrientes necessários para desenvolvimento dos microrganismos presentes nos reatores, foram adicionados macro-nutrientes e metais traços.

Os nutrientes utilizados foram qualitativa e quantitativamente semelhantes aos utilizados por ZINDER *et. al.* (1984) para determinação da atividade metanogênica de inóculos. Como recomendado para a determinação de atividade metanogênica, foi adicionada 1,0 mL de solução de metais traços por litro de meio de reação.

A solução de metais traços foi preparada pela dissolução dos componentes apresentados na Tabela 16, em água ultra filtrada e transferida para frasco com fechamento hermético e autoclavada a 120^o C, durante 30 minutos.

Tabela 15: Composição da solução de metais traços.

Componentes	Massa (g) - q.s.p. 1000mL de água Milli-Q
Tritriplex III	4,5
FeSO ₄ . 7H ₂ O	0,556
MnSO ₄ . H ₂ O	0,086
CoCl ₂ . 6H ₂ O	0,17
ZnSO ₄ . 7H ₂ O	0,21
H ₃ BO ₃	0,19
NiCl ₂	0,02
Na ₂ MoO ₄	0,01

FONTE: ZINDER & KOCH, 1984.

Foi adotada neste trabalho, a quantidade de solução do meio de cultivo ZINDER com os macro-nutrientes, recomendada para ensaio de atividade metanogênica de 10 mL para 1 grama de STV do inóculo. A Tabela 17 apresenta os componentes da solução do meio de cultivo ZINDER.

Tabela 16: Solução do meio de cultivo ZINDER.

Componentes	Massa (g) - q.s.p. 1000mL de água Milli-Q
NH ₄ Cl	0,5 g
KH ₂ PO ₄	0,4 g
MgCl ₂ . 6H ₂ O	0,1 g
CaCl ₂ . 2H ₂ O	0,05 g
Resazurina 1%	1,0 mL

FONTE: ZINDER & KOCH, 1984.

Após montagem e vedação com tampas de silicone, a atmosfera dos frascos foi substituída por nitrogênio para garantir condições anaeróbias nos reatores. Eles foram, então, incubados à temperatura de $36\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ e agitados sempre que eram coletadas amostras para quantificar, por cromatografia gasosa a produção de gás metano.

A Tabela 15 apresenta um resumo dos componentes presentes nos reatores, com a nomenclatura utilizada na primeira etapa do trabalho.

Para referência aos reatores, a partir de agora, será utilizada a seguinte nomenclatura: normais (N), tamponados (T) e controle (Branco - B), serão citadas ao longo de todo o trabalho como referência a esses reatores.

Tabela 17: Composição do meio de reação dos reatores e nomenclaturas adotadas na primeira etapa do trabalho.

REATORES	MEIO DE REAÇÃO			
	<i>Inóculo</i>	Nutrientes	Substrato	Tampão(NaHCO ₃)
Normais	0,233 STVi	metais-traços e macro-nutrientes	0,933 STVs	
Tamponados	0,233 STVi	metais-traços e macro-nutrientes	0,933 STVs	70 mg
Branco	0,233 STVi	metais-traços e macro-nutrientes		

4.2. Segunda Etapa - Teste da influência da tinta de impressão na digestão anaeróbia do papel jornal

4.2.1. Substratos utilizados

Para avaliar-se a possível interferência da tinta de impressão na digestão anaeróbia do papel jornal, os reatores foram alimentados com papel jornal não impresso (JNI), papel jornal impresso em preto (JIP), papel jornal impresso com tinta colorida (JIC). Os substratos JNI, JIP e JIC foram escolhidos devido às diferenças das tintas utilizadas na impressão.

Nesta etapa, como na primeira, foi utilizado o fator de 20% de inóculo. Fixou-se a quantidade de STV do substrato em 20g e calculou-se o volume de percolado que atendesse a esse fator de inóculo, obtendo o valor de 250 mL. Foram adicionadas aos reatores diferentes massas de papel para diferentes tipos de papel, porque os mesmos apresentavam variados valores de STV.

A adição de metais traços, de macro-nutrientes e de bicarbonato de sódio (tampão), foi realizada em proporções semelhantes às da primeira etapa.

A Tabela 18 apresenta um resumo da composição do meio de reação nos reatores e a nomenclatura utilizada na segunda etapa do trabalho: B, JNI, JIP, JIC. Essa nomenclatura será citada ao longo de todo o trabalho, em referência a esses reatores.

Tabela 18: Composição do meio de reação dos reatores e nomenclaturas adotadas na segunda etapa do trabalho.

REATORES	MEIO DE REAÇÃO			
	Inóculo	Nutrientes	Substrato	Tampão (NAHCO ₃)
Jornal Não Impresso - JNI	250 mL	metais-traços e macro-nutrientes	JNI (22,17 g)	6,0 g
Jornal Impresso Preto - JIP	250 mL	metais-traços e macro-nutrientes	JIP (22,59 g)	6,0 g
Jornal Impresso Colorido - JIC	250 mL	metais-traços e macro-nutrientes	JIC (22,21 g)	6,0 g
Reator Branco - B	250 mL	metais-traços e macro-nutrientes		6,0 g

4.2.2. Montagem dos reatores

Os reatores utilizados na segunda etapa foram similares aos apresentados na primeira, com volumes de 500 mL. Os substratos umedecidos com água destilada foram triturados em liquidificador doméstico e posteriormente desidratados em estufa a 70^o C.

Foram preparados quatro conjuntos de 12 reatores e para cada um dos três substratos utilizados (JIC, JIP, JNI) e para o controle (B). Quinzenalmente, um reator de cada conjunto era descartado para realização das análises físico-químicas. Os reatores utilizados na segunda etapa podem ser observados em conjunto e separadamente nas Figuras 9 e 10, respectivamente.



Figura 9: Conjuntos dos reatores utilizados na segunda etapa do trabalho.

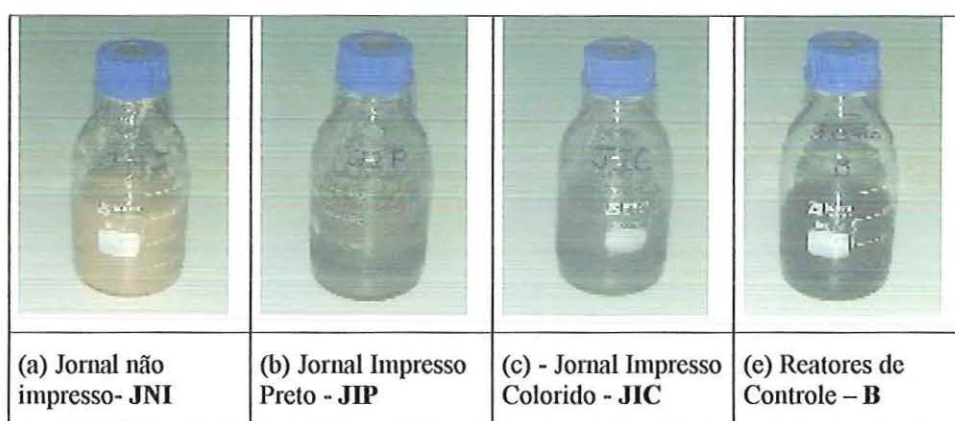


Figura 10: Reatores utilizados na segunda etapa do trabalho.

A partida dos reatores na segunda etapa foi semelhante ao da primeira: após a montagem, a atmosfera foi substituída por nitrogênio e os reatores foram incubados à temperatura de $36\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$. Os reatores foram agitados semanalmente, na coleta de amostras para as análises de metano.

4.3. Análises e Exames

4.3.1. Análises físico-químicas

Iniciou-se a primeira etapa com caracterização dos inóculos por análises de: pH, sólidos totais (ST), sólidos voláteis (STV), sólidos fixos (STF), alcalinidade parcial e total, nitrogênio total e Demanda Química de Oxigênio (DQO). Essas análises foram realizadas de acordo com as metodologias apresentadas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998). Após concluída a caracterização dos inóculos, foi realizada a montagem dos reatores da primeira fase.

Quando a produção de metano de cada reator atingiu um patamar, o teste foi interrompido e o meio foi caracterizado pelas seguintes análises físico-químicas: pH, alcalinidade parcial e total, nitrogênio total e DQO. Essas análises foram realizadas de acordo com as metodologias apresentadas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998).

Os métodos utilizados para determinação desses parâmetros e suas respectivas referências bibliográficas encontram-se na Tabela 19.

Tabela 19: Análises físico-químicas realizadas na primeira etapa do trabalho.

Parâmetros	Métodos	Referências
Sólidos Totais; Sólidos Voláteis	Gravimétrico	APHA, 1998,
pH	Potenciométrico	APHA, 1998,
Ácidos voláteis totais	Titulometria	APHA, 1998,
Alcalinidade parcial e total	Titulometria	APHA, 1998,
Nitrogênio total (NTK)	Kjheldal	APHA, 1998,
DQO (amostra líquida)	Colorimétrico (refluxo fechado)	APHA, 1998,

Para monitoramento dos reatores utilizados na segunda etapa, além dos parâmetros da primeira fase, foram avaliadas as concentrações dos metais (zinco, chumbo, cádmio, níquel, ferro, manganês, cobre e cromo). Todas as análises foram realizadas, quinzenalmente, após o descarte dos reatores, exceto nitrogênio total, quantificado mensalmente.

As análises de metais pesados e de DQO, foram realizadas com amostras sólidas e líquidas. A frequência das análises de DQO com amostra sólida foi semelhante a das análises da DQO com amostra líquida e realizadas de acordo com a metodologia apresentada por GOMES (1989). Quanto às análises de metais pesados, utilizando-se amostra sólida, a metodologia foi semelhante à utilizada para a amostra líquida e as análises foram realizadas no início e no final da segunda etapa do trabalho.

A Tabela 20 apresenta parâmetros físico-químicos determinados, métodos utilizados, frequência que foram realizadas e as referências bibliográficas.

Tabela 20: Análises físico-químicas realizadas na segunda etapa do trabalho.

Parâmetros	Métodos	Frequência (Segunda Etapa)	Referências
Sólidos Totais; Sólidos Voláteis; Sólidos Fixos	Gravimétrico	Quinzenal (De acordo com o descarte dos reatores)	APHA, 1998,
pH	Potenciométrico	Quinzenal	APHA, 1998,
Ácidos voláteis totais	Titulometria	Quinzenal	APHA, 1998,
Alcalinidade parcial e total	Titulometria	Quinzenal	APHA, 1998,
Metais (Zn, Pb, Cd, Ni, Fe, Ni, Mn, Cu, Cr)	Espectroscopia (Absorção atômica)	Quinzenal	APHA, 1998,
Nitrogênio total (NTK)	Kjheldal	Mensal	APHA, 1998,
DQO (amostra líquida)	Colorimétrico	Quinzenal	APHA, 1998,
DQO (amostra sólida)	Colorimétrico	Quinzenal	GOMES, 1989

4.3.2. Cromatografia Gasosa - Análise de Produção de Metano

Os reatores foram monitorados por meio de análises de cromatografia gasosa e quantificação do percentual de produção de gás metano (CH₄) no *head-space* dos reatores. As análises cromatográficas foram realizadas no cromatógrafo Gow Mac série 150, com detector de condutividade térmica de 150 mA e temperatura de 70^o C, com coluna de aço inox de 2,0 m x ¼”, empacotada com Porapak Q 80-100 Mesh. O gás utilizado para arraste foi hidrogênio, com fluxo de arraste de 60 mL/min, em forno a 50^o C.

O volume injetado foi de 1000 µL, proveniente do *head-space* dos reatores. As amostras gasosas foram coletadas no momento das análises, com seringa *gás tight* com trava (*pressure lock*). As análises de cromatografia foram realizadas semanalmente nas duas etapas do trabalho.

A primeira fase do trabalho foi monitorada apenas pela produção de metano; as análises eram realizadas em quadruplicata nos reatores normais e em triplicata nos reatores tamponados (T) e de controle (B).

Na segunda fase do trabalho a frequência de análises foi semanal nos quatro primeiros meses e duas vezes por semana nos dois últimos meses. A quantidade de réplicas era correspondente ao número de reatores não descartados.

4.3.3. Exames microbiológicos

Foram realizados exames através de microscopia ótica de contraste de fase em amostras diretamente coletadas nos reatores.

Nas duas etapas do trabalho, os exames de microscopia, foram realizados, utilizando-se microscópio Olympus modelo BHT (ocular 10, objetiva 100 zoom 1,25),

munido de um sistema de câmera de vídeo Optrsnics; as imagens foram observadas através do *software* Image Pró plus, versão 3.0 com unidade de controle de exposição Olympus.

As amostras foram coletadas dos reatores e diretamente aplicadas em lâminas preparadas com ágar, recobertas com lamínula e conservadas em placas de Petri até o momento de serem observadas, para evitar ressecamento. O material foi examinado por microscopia óptica de contraste de fase e de fluorescência. A epifluorescência foi verificada com luz ultravioleta conectada ao microscópio Olympus BX - 60.

Essa é a metodologia utilizada no Laboratório de Processos Biológicos – LPB, do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC – USP, onde o equipamento está instalado.

Na primeira etapa do trabalho, os exames microbiológicos foram realizados em amostras dos inóculos e nos reatores após o descarte dos mesmos.

Na segunda etapa os exames microbiológicos foram realizados com amostras do percolado antes da inoculação dos reatores e, a partir daí, com frequência de um, três e cinco meses.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Primeira Etapa

5.1.1. Caracterização dos inóculos

A primeira etapa do trabalho teve início com a caracterização dos inóculos testados, lodo de digestor anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) que trata esgoto sanitário da ETE de Piracicaba—SP (LU); lodo granulado de digestor anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) proveniente do tratamento do esgoto da Avícola Dacar – Ltda, localizada na cidade de Tiête—SP (LA); percolado do aterro sanitário da cidade de Jaboticabal—SP, que opera há 11 meses - (PI); e percolado do aterro sanitário experimental de São Carlos—SP, em operação há cerca de 11 anos (PII). Os resultados dos parâmetros físico-químicos dos inóculos encontram-se na Tabela 21.

Os percolados, PI e PII apresentaram valores superiores de pH e alcalinidade, comparados aos valores do LA e LU, esperado porque, normalmente, os percolados são inóculos que apresentam alto potencial de tamponamento em sistemas anaeróbios.

As concentrações de nitrogênio e de metais nos inóculos provenientes de UASB (LU e LA) apresentaram-se superiores às observadas nos percolados (PI e PII). Os valores de sólidos também foram superiores para os inóculos LA e LU, o que sugere maior concentração de biomassa.

Tabela 21: Caracterização dos inóculos utilizados na primeira etapa do projeto.

Parâmetros		LU	LA	PI	PII
pH		7,1	7,3	7,6	7,5
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)		1410	1850	7550	6210
Ácidos Voláteis (mg/L)		2730	378	705	453
NTK (mg/L)		3153	3952	1213	1196
DQO (mg/L)		2260	2640	4950	3460
Sólidos Totais (mg/L)		18330	37780	10200	5600
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)		11059	31960	2416	2056
Metais (mg/L)	Zn – Zinco	700	1750	0,52	0,13
	Pb – Chumbo	98,5	55	0,37	0,05
	Cd – Cádmio	ND	ND	ND	ND
	Ni – Níquel	350	36	0,28	0,29
	Fe - Ferro	41500	13750	32	8,75
	Mn - Mangânes	175	232,5	0,5	0,15
	Cu – Cobre	294	2400	0,03	0,06
	Cr - Cromo	375	130	0,005	ND

A Tabela 22 apresenta as faixas de variações dos parâmetros físico-químicos de percolado, reportados em trabalhos realizados com resíduos sólidos.

Tabela 22: Faixa de variação de alguns parâmetros físico-químico.

Parâmetros		Concentrações
pH		5,3 - 8,4
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ /L)		100 - 20850
DQO (mg/L)		246 - 75000
NTK (mg/L)		5,9 - 72000
Nitrogênio amoniacal (mg/L)		785 - 3110
Nitrogênio orgânico (mg/L)		0,2 - 2090
Fosfato total (mg/L)		0 - 154
Sólidos totais (mg/L)		10700 - 48080
Sólidos totais voláteis (mg/L)		2580 - 29655
Metais (mg/L)	Zinco - Zn	0 - 1344
	Chumbo - Pb	0 - 5
	Cádmio - Cd	0 - 0,024
	Níquel - Ni	0 - 1,04
	Ferro - Fe	0,09 - 5500
	Manganês -Mn	0,06 - 1400
	Cobre - Cu	0 - 9,9
	Cromo - Cr	0 - 4,28

FONTE: ROBINSON & MARIS⁷ *apud.* GOMES (1995), BALDOCHI, 1990, SENIOR⁸ (1987) *apud.* SCHALCH, 1992, SCHALCH, 1992.

⁷ ROBINSON, H. D. & MARIS, P. J. (1985) The treatment of leachates from domestic waste in landfill sites. *J. Water Pol. Contr. Fed.*, 57: p. 30-38.

Comparando os valores observados nas análises realizadas na caracterização dos inóculos (Tabela 21) com os apresentados na Tabela 22, observa-se que todos os parâmetros estão na faixa apresentada pela literatura.

5.1.2. Análises físico-químicas

A Tabela 23 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos, pH, alcalinidade e ácidos voláteis, no final do processo de inoculação; valores que permitiram observar e avaliar o desempenho dos reatores na primeira etapa do trabalho.

Tabela 23 : Parâmetros físico-químicos dos reatores no final da primeira etapa do trabalho.

REATORES	pH	Alcalinidade mg CaCO ₃ /L	Ácidos Voláteis (mg/L)
PIN	7,9	5111,0	176
PIT	8,1	6210,7	165
PIB	8,2	5955,1	154
LAN	7,1	619,5	142,5
LAT	7,4	890,6	98,8
LAB	7,1	271,0	81,7
LUN	7,1	580,8	104,5
LUT	7,6	1239,0	108,3
LUB	7,2	600,2	74,1
PIIN	7,8	3100,0	82,5
PIIT	8,1	3133,3	55
PIIB	8,4	3566,7	28,6

⁸ SENIOR, E.; BALBA, M. T. M. Landfill biotechnology. In: WISE, Donald L. Bioenvironmental Systems. Florida, CRC Press, 1987. v. 2. 217 p.

As análises das amostras coletadas no final da primeira etapa do trabalho mostraram que os reatores apresentavam boas condições para a digestão anaeróbia, com pH adequado e alta concentração de alcalinidade, o que indica que a queda na produção de metano não foi devida a colapso ou condições inadequadas no interior dos reatores.

Os reatores inoculados com percolado mostraram-se bem mais alcalinos que os inoculados com lodo de UASB. Todos os reatores apresentaram baixa concentração de ácidos, correspondente queda na produção de metano como pode ser observada na Figura 11.

As análises de DQO no final da primeira etapa do trabalho, realizadas com a metodologia para amostras líquidas, não apresentaram dados confiáveis. A forma como as amostras foram conservadas, enquanto eram montados os reatores da segunda etapa, não permitiu a realização das análises com amostras sólidas.

Na Figura 11 encontram-se os percentuais de metano determinados por cromatografia gasosa, desconsiderado o percentual produzido pela degradação da matéria orgânica remanescente encontrado no inóculo e determinado por análises do reator de controle (B).

Os maiores percentuais de metano no *head-space* foram encontrados no reator inoculado com o percolado de Jaboticabal com idade de 11 meses, com valores superiores a 20% ao final de 90 dias de experimento.

A produção de metano nos reatores inoculados com percolado, tamponados e normais PIN e PIT foi bastante semelhante com diferença em 2% a mais para os reatores tamponados. Esse percentual não justificaria o uso do sistema tamponado, devido aos custos adicionais pela utilização do bicarbonato de sódio, e os percolados geralmente apresentam alto valor de tamponamento. Para a segunda etapa do trabalho foi escolhida a condição tamponada para garantir a não ocorrência do processo de acidificação nos reatores.

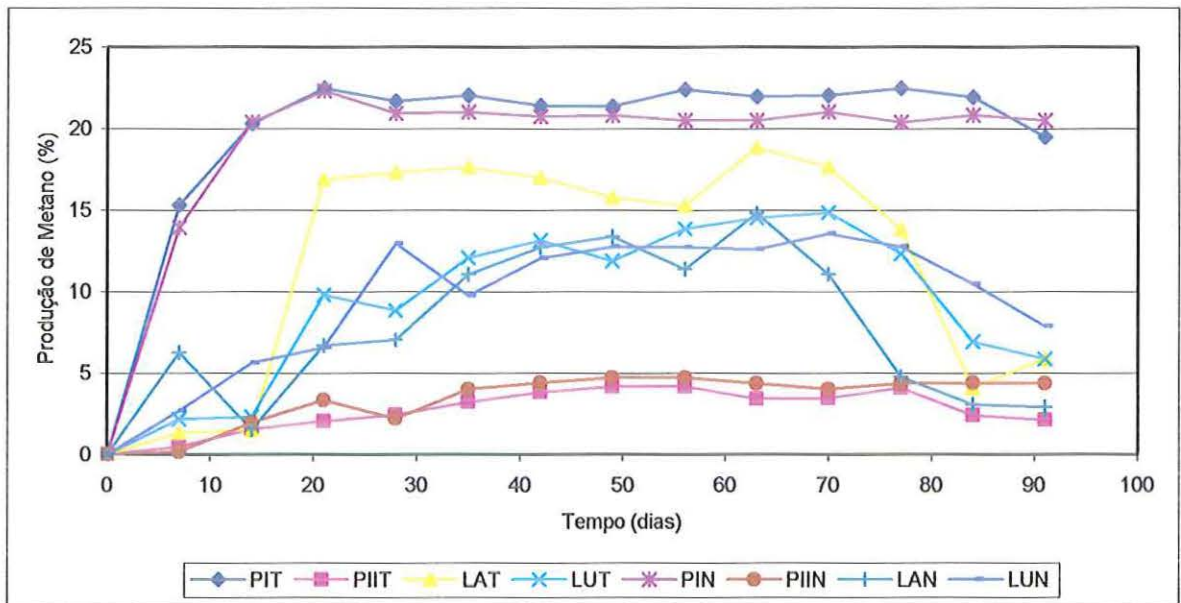


Figura 11: Produção de metano na primeira etapa do trabalho (PI - Percolado do aterro de Jaboticabal, PII - Percolado do aterro experimental de São Carlos, LU - Lodo de UASB, LA - Lodo de UASB no tratamento anaeróbico de uma avicultura, N - Condições normais (inóculo, substrato, nutrientes), T - Tamponado (inóculo, substrato, nutrientes, tampão).

Todos os sistemas tamponados, comparados a sistemas similares não tamponados (normais), mostraram maior produção de metano.

Os lodos de UASB, LU e LA foram utilizados da forma como coletados nos reatores, ou seja, granulados. O substrato em estado sólido pode ter dificultado o acesso dos microrganismos os quais podem ter encontrado dificuldade em permear o interior dos grânulos.

Nas duas últimas semanas de experimento — exceto os reatores inoculados com percolado proveniente de Jaboticabal — todos os demais reatores apresentaram queda na produção de metano o que possibilitou a finalização da primeira etapa e escolha do inóculo para a segunda.

5.1.3. Exames microbiológicos

Os exames microbiológicos foram realizados em amostras retiradas dos inóculos, antes da montagem dos reatores da primeira etapa. Quando essa etapa de trabalho foi encerrada e os reatores foram descartados, foram coletadas amostras em todos os reatores: não-tamponados (normal), tamponados e nos reatores de controle (branco), referente a todos os inóculos testados para a realização de novos exames microbiológicos.

Para comparar a evolução e decaimento das morfologias microbianas nas amostras do inóculo examinadas antes da inoculação às do final da primeira etapa do trabalho, os resultados serão apresentados, separadamente, para cada inóculo. Serão discutidas ainda as diferenças observadas entre os reatores e, em seguida, serão comparadas aos resultados encontrados nos diferentes sistemas.

O lodo proveniente do tratamento da avícola será chamado “lodo de avícola - LA”, o lodo proveniente do tratamento da ETE de Piracicaba-SP, será chamado de “lodo de UASB - LU”, embora os dois lodos sejam provenientes de reatores de UASB.

5.1.3.1. Exames microbiológicos nos reatores inoculados com lodo de Avícola (LA).

Os exames microbiológicos realizados com amostras provenientes de lodo de avícola foi o que apresentou maior frequência e diversidade de morfologias microbianas. Foram encontrados cocos, cocos fluorescentes e morfologias semelhantes a *Methanoseta sp.* (Figura 12).

As morfologias encontradas nas amostras provenientes dos reatores no final do experimento não foram semelhantes às observadas no lodo.

Não houve diferença significativa nas comunidades bacterianas observadas nos três reatores: normal (Figura 13), tamponado (Figura 14) e branco (Figura 15). Nos três casos

predominaram bacilos e cocos fluorescentes. Foram observados ainda: microrganismos aderidos à fibra de papel no reator normal, filamento no reator tamponado, sarcina fluorescente no reator branco. Os cocos encontrados apresentaram morfologias semelhantes às encontradas no lodo de avícola.

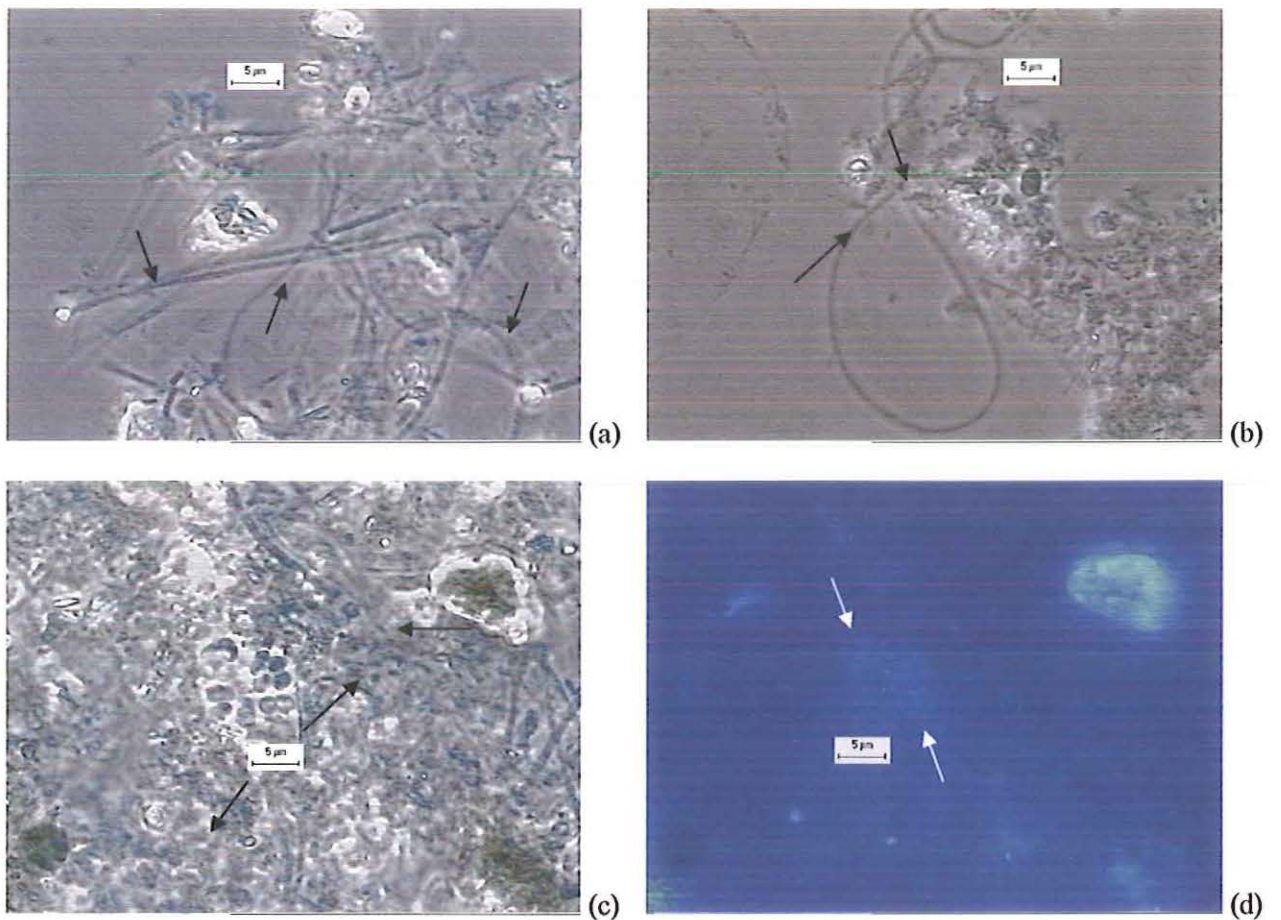


Figura 12: Morfologias observadas no Lodo de Avícola (LA) antes da montagem dos reatores. (a) *Methanoseta sp.* ; (b) Cocos; (c) Cocos e *Methanoseta sp.*; (d) Fluorescência de cocos.

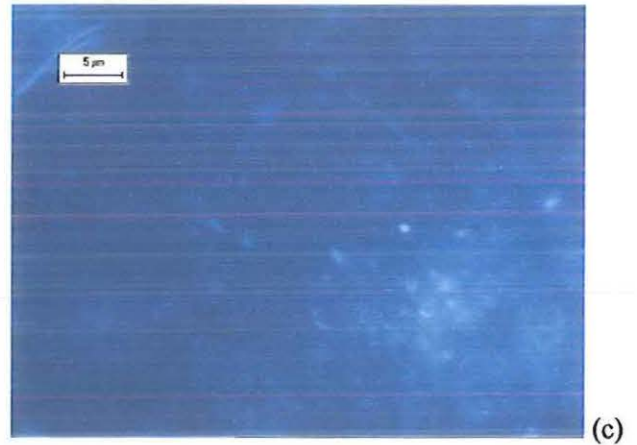
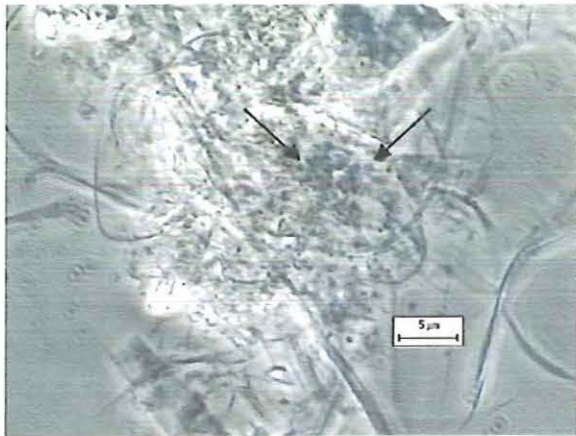
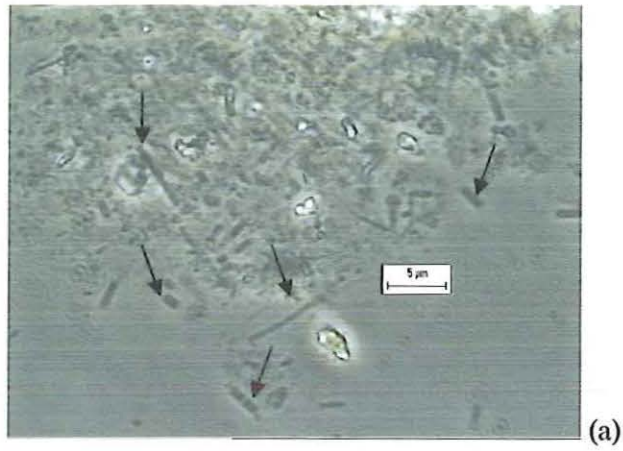


Figura 13: Morfologias observadas no LA no reator normal no final do processo de inoculação. a) Bacilos de diversas dimensões; b) Microrganismos nas proximidades das fibras do papel; c) Fluorescência de Bacilos.

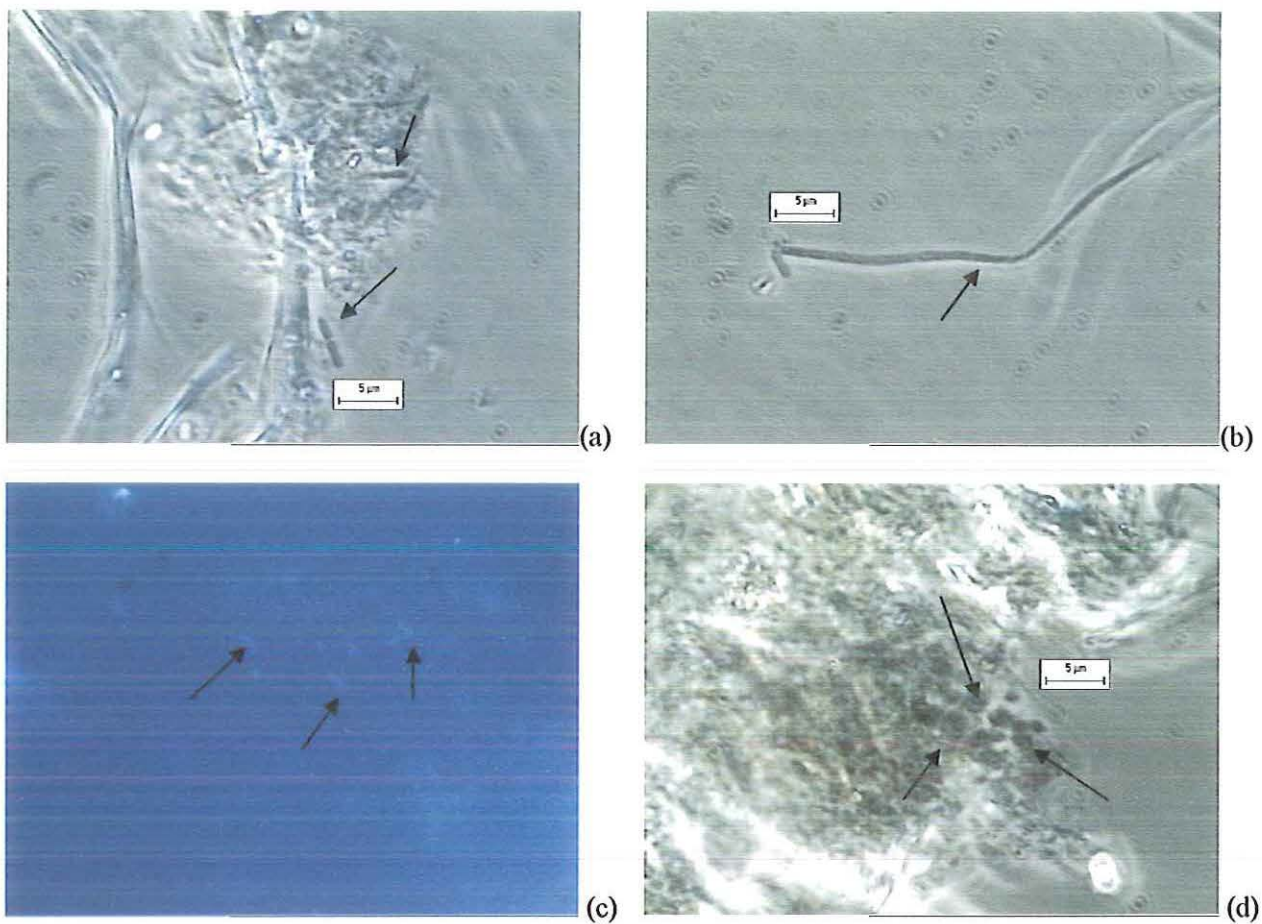


Figura 14: Morfologias observadas no inoculo lodo de avícola no reator tamponado no final do processo de inoculação. a) Bacilos; b) Filamento; c) Fluorescência de Bacilos; d) Cocos.

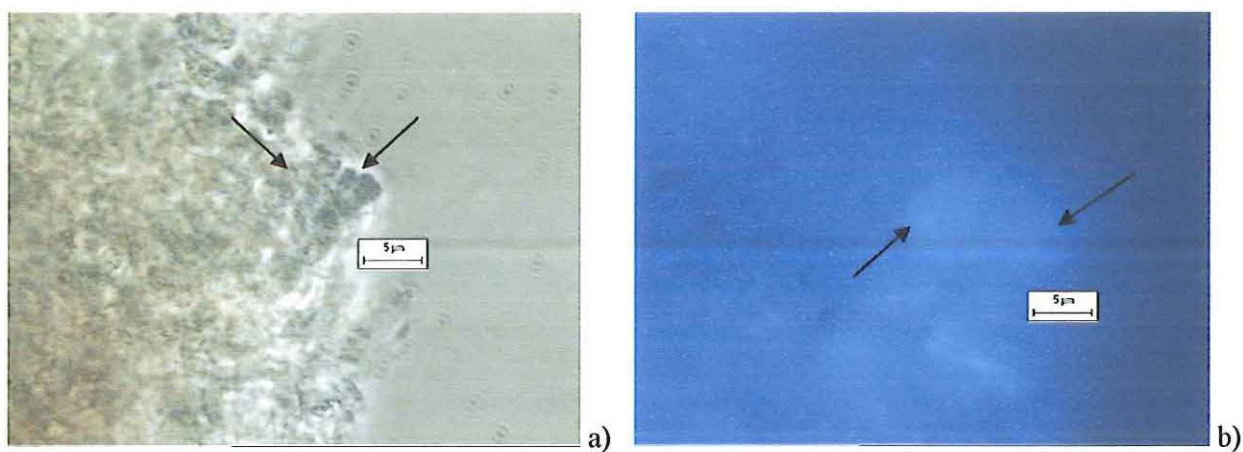


Figura 15: Morfologias observadas no inoculo lodo de avícola no reator de controle (B) no final do processo de inoculação; a) Sarcina e cocos; b) Fluorescência de sarcina.

5.1.3.2. Exames microbiológicos nos reatores inoculados com lodo de UASB.

Nos exames microbiológicos realizados no lodo de UASB, antes da inoculação dos reatores, foram encontradas cadeias de bacilos, bacilos curvos e retos, cocos e filamento. Mesmo com boa diversidade de morfologias microbianas esses microrganismos foram encontrados com frequência muito baixa (Figura 16).

No final do experimento houve decaimento da comunidade microbiana nas amostras provenientes dos reatores LUN, LUT, LUB.

A comunidade microbiana observada no inóculo foi superior à observada no final da primeira fase. Nos reatores predominaram cocos e bacilos fluorescentes.

No reator de controle (branco) os microrganismos foram encontrados em menor frequência (Figura 17). A evolução desses microrganismos foi menor tanto no sistema sem tamponamento (normal) como no sistema tamponado, como pode ser observado na Figura 18 e 19, respectivamente.

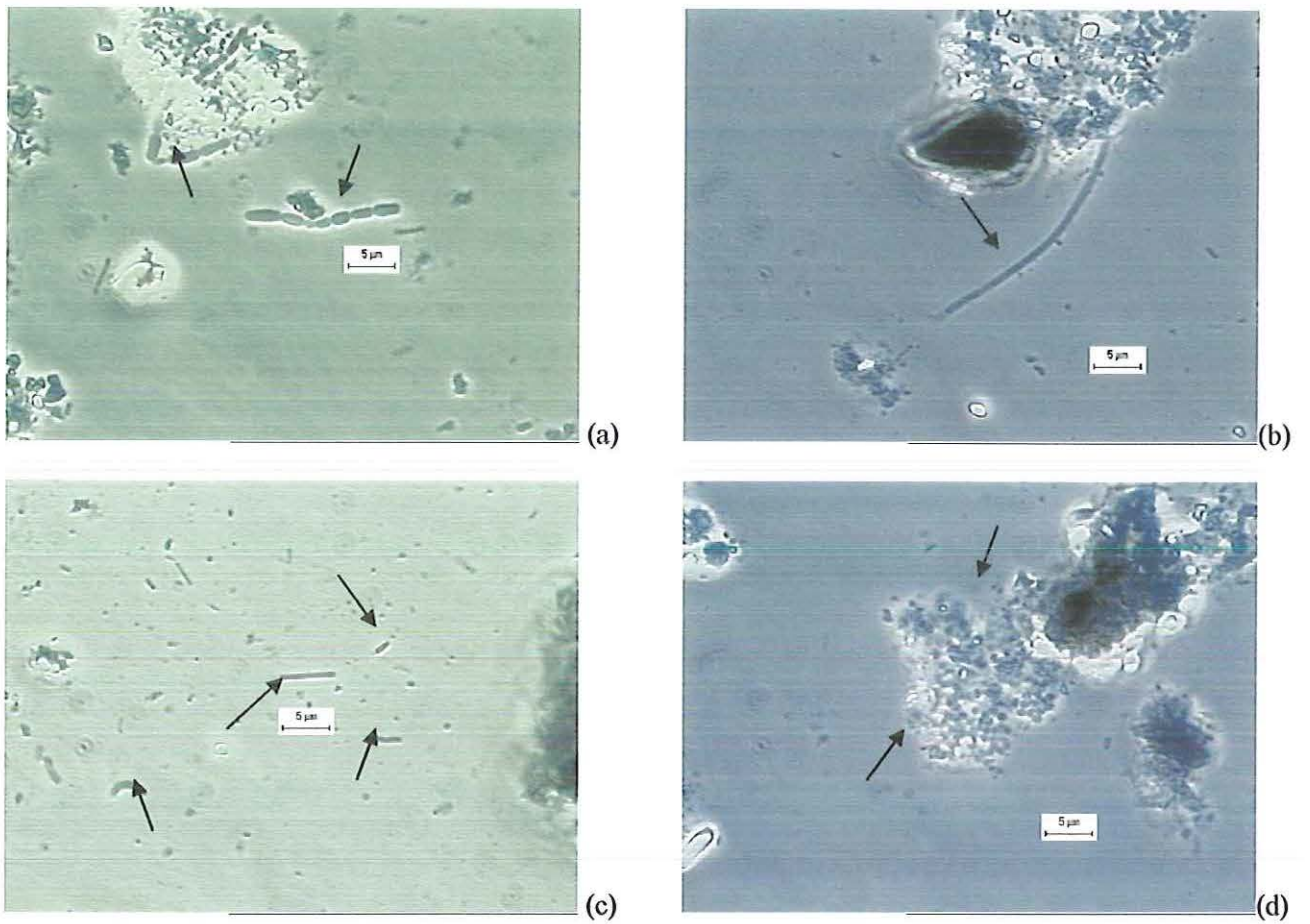


Figura 16: Morfologias observadas no Lodo de UASB (LU) antes da montagem dos reatores. (a) Cadeia de bacilos; (b) *Methanoseta sp.*; (c) Bacilos curvos e retos; (d) Cocos próximos à matéria orgânica.

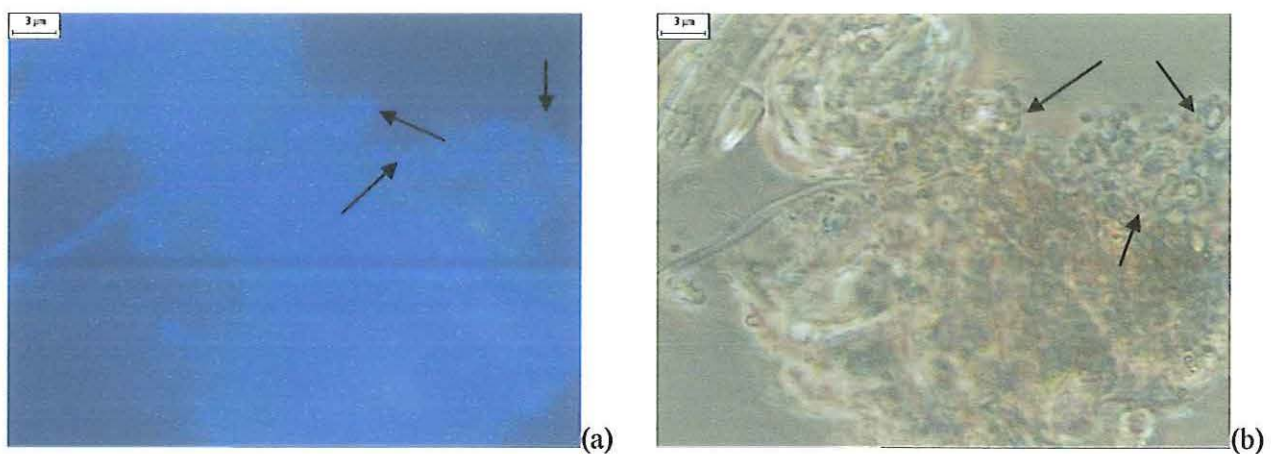


Figura 17: Morfologias observadas no LU no reator normal (N) no final do processo de inoculação: (a) Cocos e bacilos fluorescentes; (b) Cocos.



Figura 18: Morfologias observadas no LU no reator tamponado (T) no final do processo de inoculação - Bacilos e cocos

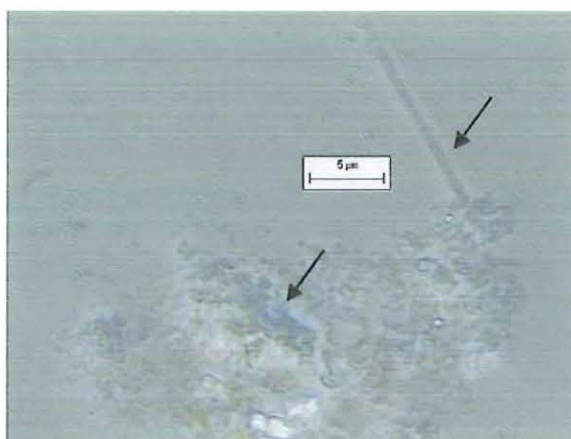


Figura 19 – Morfologias observadas no LU no reator de controle (B) no final do processo de inoculação – Filamento cocos e bacilos

5.1.3.3. Exames microbiológicos nos reatores inoculados com o percolato do aterro de Jaboticabal – PI.

Os exames realizados no percolato proveniente do aterro de Jaboticabal mostraram a presença de poucos microrganismos; foram encontrados apenas cocos e bacilos, sem fluorescência (Figura 20).

Nos três meses de experimento houve aumento de microrganismos nos sistemas tanto no reator inoculado normal (sem tampão) (Figura 21), como no sistema tamponado, Figura 22. Na amostra do reator de controle (B) não foi encontrado microrganismo.

Os resultados dos exames realizados no final da primeira etapa mostraram que houve adaptação dos microrganismos nos reatores inoculados com o PI, pois os microrganismos foram encontrados com frequência bem maior em relação às morfologias observadas nos exames realizados com amostras do percolado antes da inoculação.

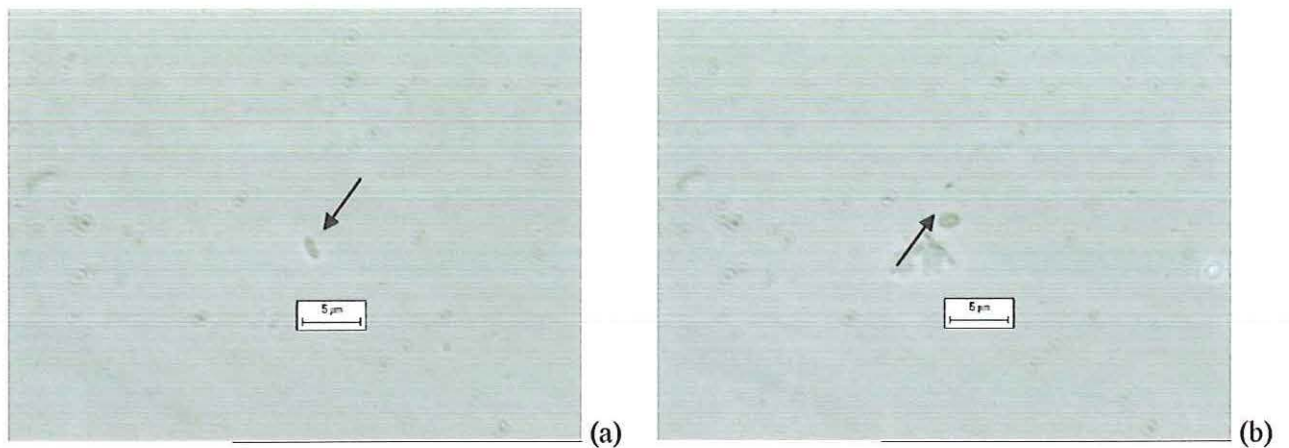


Figura 20: Morfologias observadas no Percolado de 11 meses (PI) antes da montagem dos reatores. (a) bacilo; b) coco.

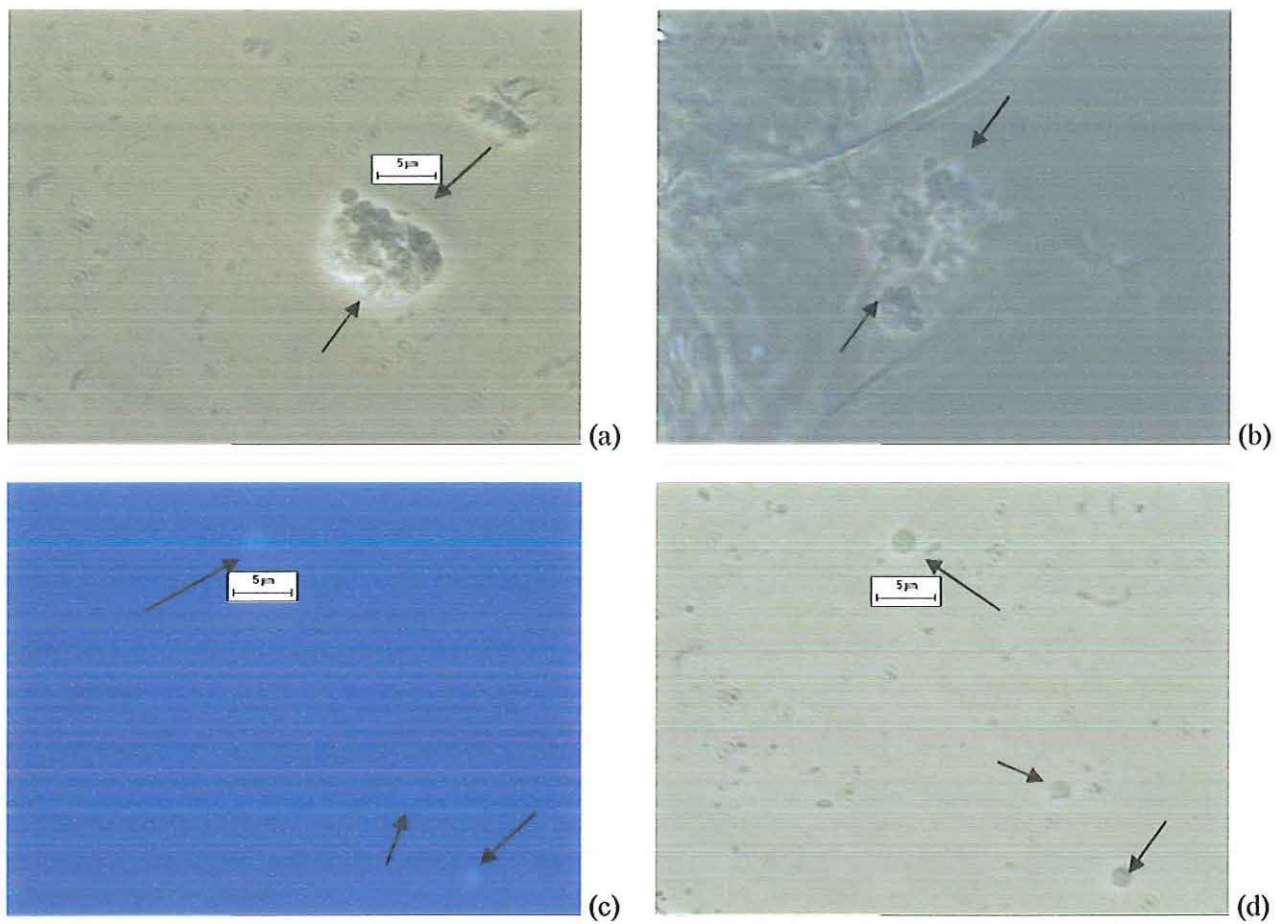


Figura 21: Morfologias observadas no PI no reator normal no final do processo de inoculação. (a) Cocos; (b) Fluorescência de Cocos.

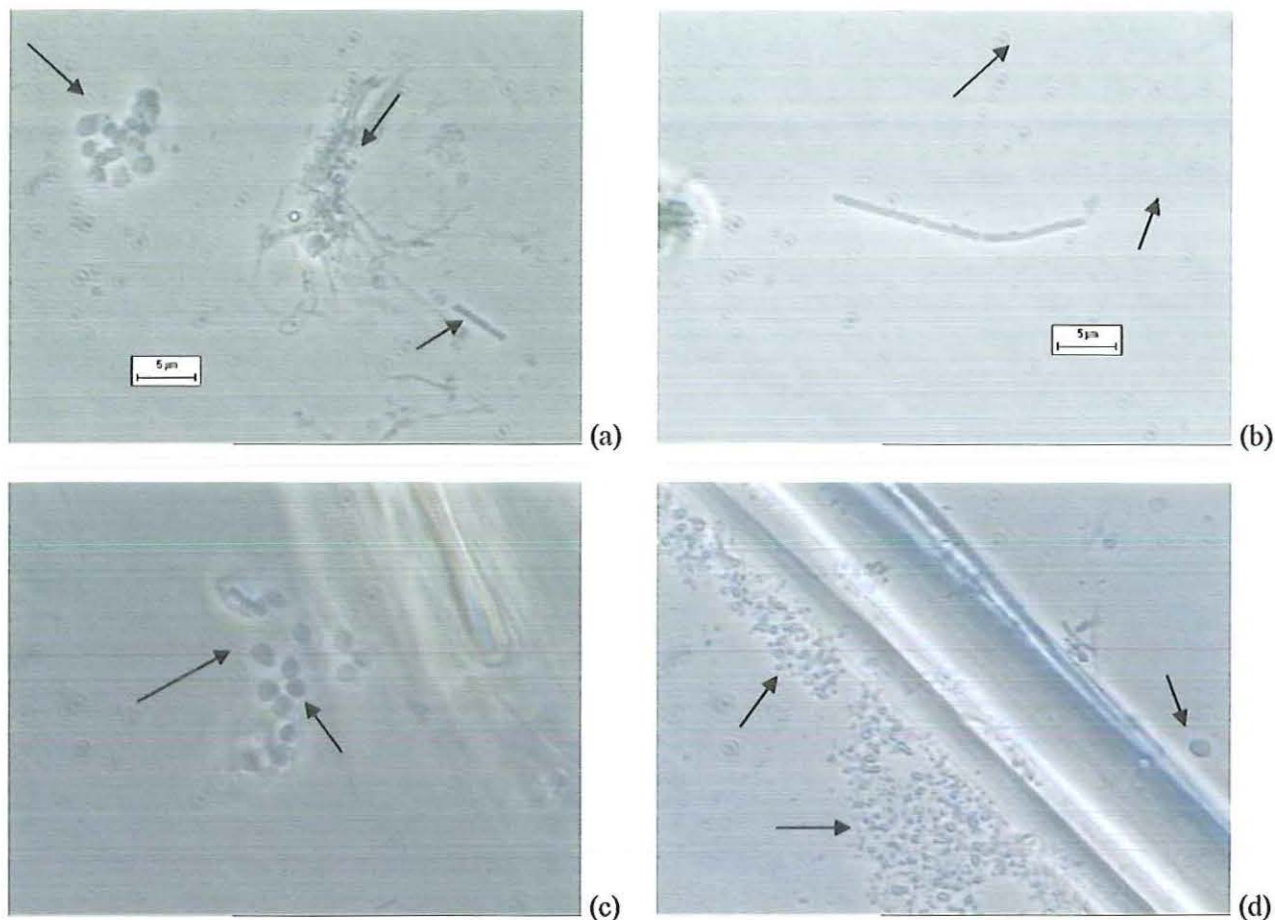


Figura 22: Morfologias observadas no PI no reator tamponado no final do processo de inoculação. (a) cocos e bacilos; (b) filamento; (c) cocos (d) grumos.

5.1.3.4. Exames microbiológicos nos reatores inoculados com percolado do aterro experimental de São Carlos - PII.

Os exames microscópios realizados na amostra do percolado do aterro experimental antes da inoculação dos reatores, revelaram presença de apenas alguns cocos com frequência muito reduzida (Figura 23).

No percolado do aterro experimental também foi observada evolução das morfologias microbianas, porém inferior a evolução observada no percolado de Jaboticabal. O sistema não tamponado (normal) apresentou cocos e bacilos, como pode ser observado na Figura 24

e, no reator tamponado, além dessas morfologias foram, também, observados grumos (Figura 25). Na amostra do PII do reator de controle (B) não foi encontrado microrganismo.

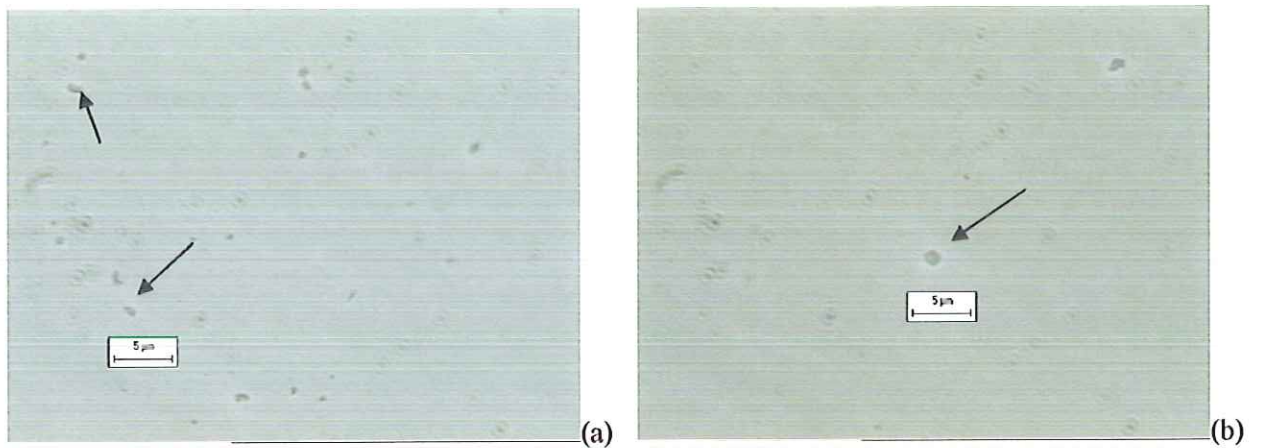


Figura 23: Morfologias observadas no Percolado de 11 anos (PII) em amostra coletada antes da montagem dos reatores. (a) pequenos bacilos; (b) cocos.

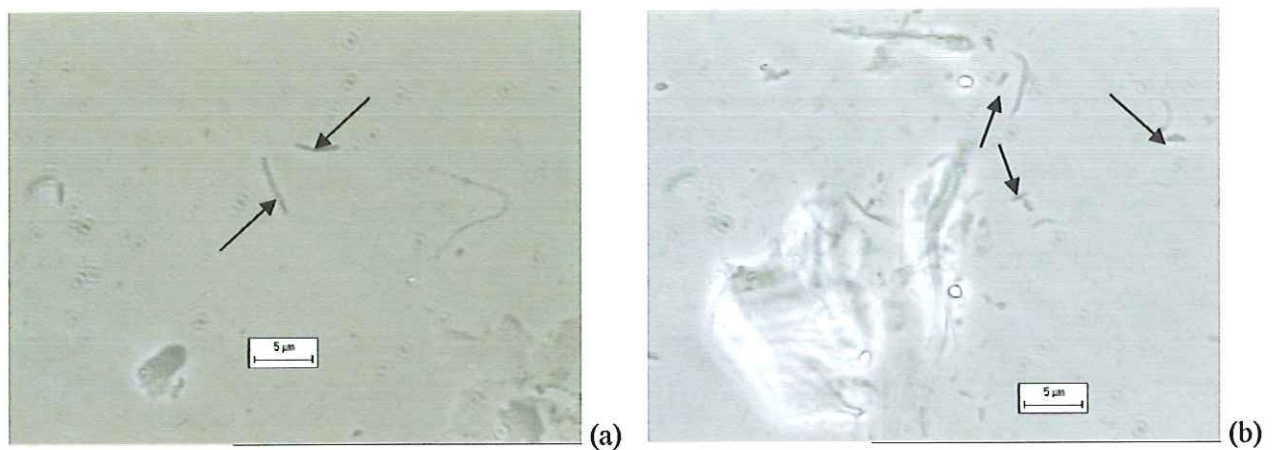


Figura 24: Morfologias observadas no reator PII no reator normal no final do processo de inoculação: (a ; b) bacilos.

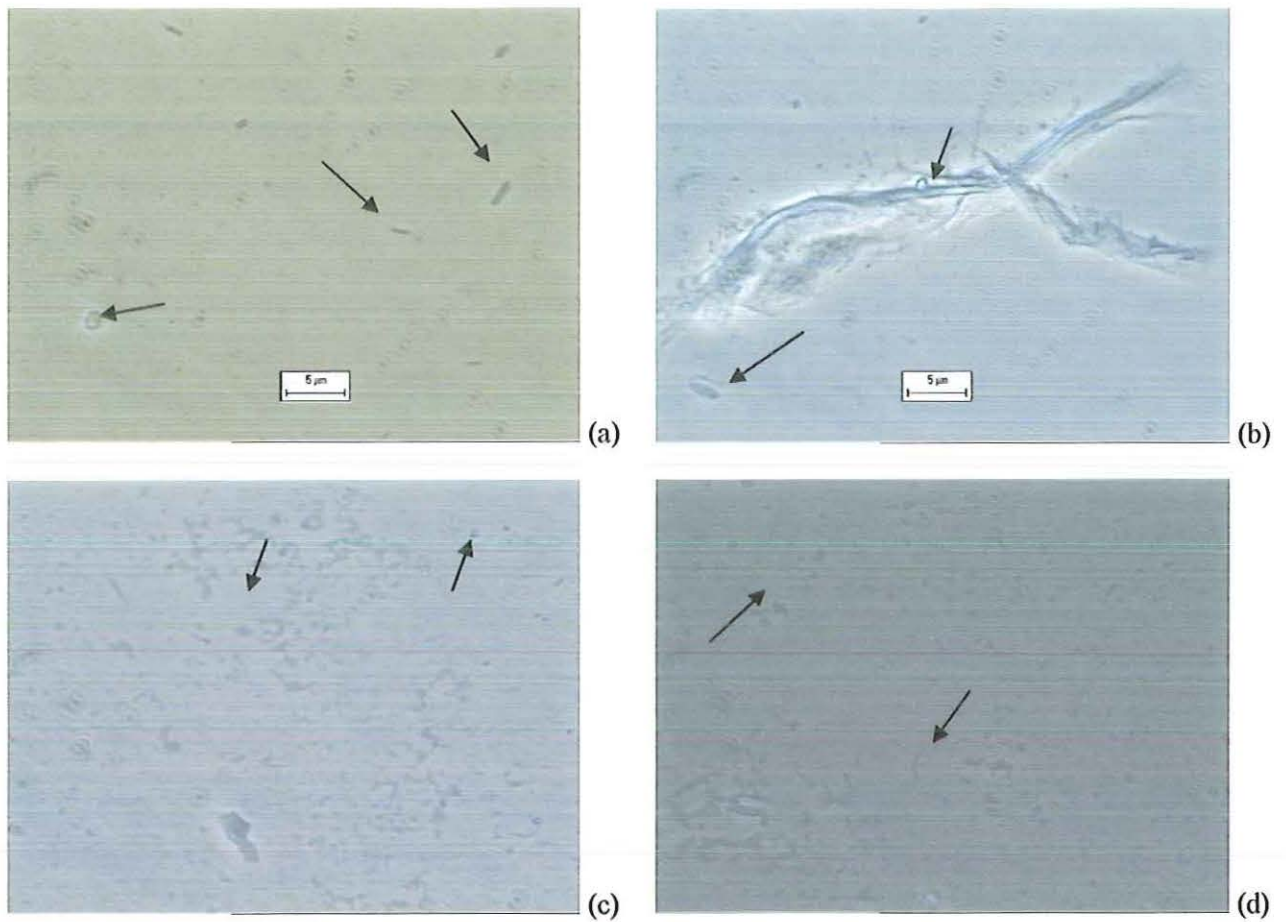


Figura 25: Morfologias observadas no reator PII no reator tamponado no final do processo de inoculação – (a; b) bacilos, (c; b) cocos e grumos;

A Tabela 24 apresenta um resumo dos resultados dos exames microbiológicos realizados nas amostras dos inóculos utilizados e dos reatores no final da primeira etapa de trabalho.

Todos os exames microbiológicos realizados nas amostras provenientes do lodo de UASB apresentaram maior frequência e diversidade de morfologias microbianas em relação aos exames realizados nos percolados.

Mesmo quando observada maior diversidade de morfologias nos reatores inoculados com lodo de UASB, principalmente o proveniente da avícola, esses valores não corresponderam a maiores produções de metano.

Os reatores foram inoculados com lodo de UASB granulado sem maceração, isso pode ter dificultado o contato entre microrganismos e substrato.

Comparados os exames realizados em amostras de percolado aos realizados em amostras de reatores inoculados com percolado, houve boa evolução nas morfologias observadas; verificou-se que os microrganismos se adaptaram as condições ambientais impostas.

O percolado do aterro de Jaboticabal apresentou evolução bem maior que a do percolado do aterro experimental.

Mesmo com aumento na frequência de microrganismos encontrados nos reatores inoculados com percolado do aterro experimental, a evolução foi pequena e a produção de metano foi baixa, que sugere não ser este um inóculo adequado para digestão anaeróbia do papel jornal.

Tabela 24: Comparação entre as morfologias observados nos inóculos e reatores utilizados na primeira etapa do trabalho.

	Inóculo	Normal	Tamponado	Branco
Lodo de UASB da ETE de Avícola	Cocos (+++), bacilos (+++), sarcina (++) <i>Methanoseta sp.</i>	Cocos (++) bacilos (++) sarcina (++)	Cocos e bacilos fluorescentes (++)	Filamento (+) cocos (++) bacilos fluorescentes (++)
Lodo de UASB da ETE de Piracicaba-SP.	Cadeia de bacilos (++) filamento (+) bacilos e cocos (++)	Filamento (+) cocos (+)	Cocos e bacilos fluorescentes (++)	Cocos e bacilos (++)
Percolado de aterro operando a 11 meses	Cocos e bacilos (-)	Agrupamento de cocos (+) cocos fluorescentes (+)	Cocos (+) cocos fluorescentes (+) filamento (+) grumos (+)	Não observados
Percolado de aterro operando a 11 anos	Coco e bacilo (-)	Coco e bacilo (-)	Coco e bacilo (-)	Não observados

Legenda:

(+++) microrganismos encontrados com grande frequência;

(++) microrganismos encontrados com frequência média;

(+) microrganismos encontrados com pequena frequência;

(-) microrganismos encontrados com frequência muito pequena;

5.2. Segunda Etapa

A segunda etapa de trabalho teve início com base nos resultados obtidos na primeira e foi decidido o uso do percolado de Jaboticabal – PI como melhor inóculo por apresentar maior produção de gás metano na digestão anaeróbia do papel jornal.

Nos resultados desta etapa foram considerados cinco principais itens: a dinâmica dos reatores será avaliada individualmente através de parâmetros físico-químicos — pH, alcalinidade e ácidos voláteis nos reatores: B, JN1, JIP e JIC. Com isso foi possível avaliar a ocorrência de mudanças nas condições ambientais internas que possam ter comprometido a eficiência do sistema.

Em seguida, foram comparados os parâmetros físico-químicos: pH, alcalinidade, produção de ácidos, nitrogênio, DQO e sólidos totais. Essa comparação permitiu avaliar se as diferenças nas características do substrato utilizado — principalmente presença de tinta — produziram diferentes valores para tais parâmetros de análise.

Os demais tópicos apresentados serão referentes à concentração de metais pesados, em amostras líquidas e sólidas; discussão sobre os resultados das análises cromatográficas e, finalmente, exames microbiológicos.

5.2.1. Dinâmica dos reatores avaliados individualmente

A análise da dinâmica dos reatores refere-se à forma como cada reator se comportou ao longo do experimento. Essa análise permitiu avaliar se as condições internas impostas e monitoradas através dos parâmetros de controle foram adequadas à digestão anaeróbia do substrato utilizado. Serão discutidos como variam entre si os parâmetros de controle, pH,

alcalinidade e ácidos voláteis nos reatores: B, JNI, JIP e JIC. Os gráficos estão apresentados na Figura 26.

Todos os reatores alimentados com papel jornal apresentaram variações semelhantes às observadas no reator de controle (B). As formas como os parâmetros pH, alcalinidade e ácidos voláteis variaram entre si, mostraram que as condições nos reatores foram adequadas para degradação do substrato por digestão anaeróbia.

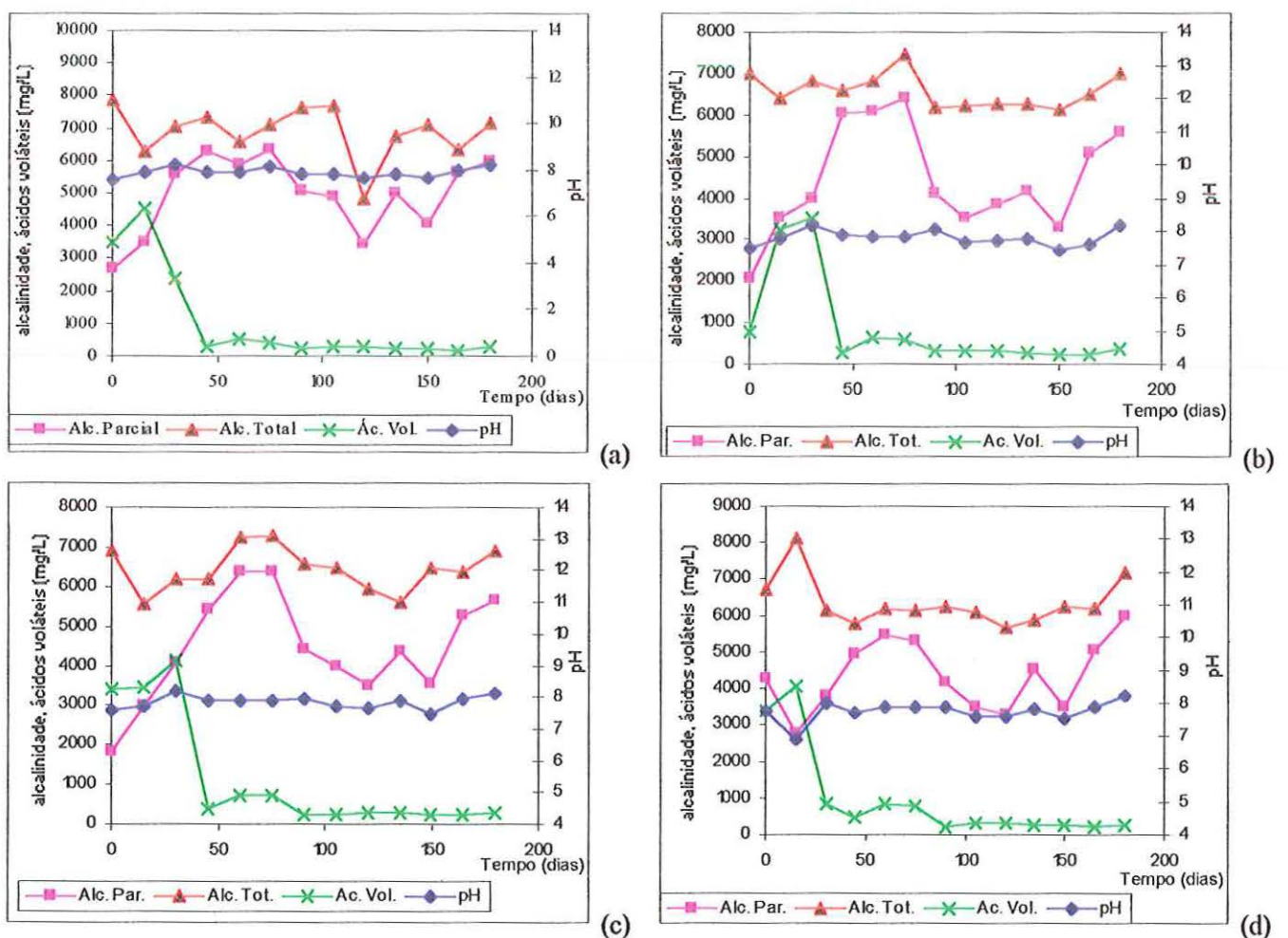


Figura 26: Comportamento dos parâmetros físico-químico nos reatores utilizados na segunda etapa do trabalho: (a) controle (B); (b) alimentado com papel jornal não impresso (JNI); (c) alimentado com papel jornal impresso com tinta preta (JIP); (d) alimentado com papel jornal impresso com tinta colorida (JIC);

5.2.2. Parâmetros físico-químicos — temperatura, pH, alcalinidade, ácidos voláteis, DQO, sólidos e nitrogênio — nos reatores B, JN1, JIP e JIC.

Temperatura é o parâmetro utilizado para medir a intensidade de calor no sistema. Se a faixa limite de temperatura não for ultrapassada, o aumento da temperatura acelera a taxa das reações bioquímicas, mas a queda de temperatura pode aumentar a solubilidade de alguns gases. A temperatura é importante no tratamento biológico na faixa que otimiza reações bioquímicas de remoção da matéria orgânica.

O sistema foi operado à temperatura de $36^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, — favorável ao desenvolvimento das arqueas metanogênicas — na faixa mesofílica, que abrange as temperaturas entre 30°C e 40°C .

Foram discutidos como variaram os parâmetros físico-químicos: pH, alcalinidade, ácidos voláteis, DQO, sólidos e nitrogênio, nos reatores estudados.

5.2.2.1. Comportamento do pH nos reatores B, JN1, JIP e JIC.

O potencial hidrogeniônico de uma solução aquosa, pH, representa a concentração de íons hidrogênio H^+ (em escala antilogarítmica), e indica se o sistema se encontra em condição de acidez, alcalinidade ou de neutralidade, em escala de 0 a 14. Valores afastados da neutralidade podem afetar as taxas de crescimento dos microrganismos responsáveis pelo tratamento biológico.

O bom desempenho das arqueas metanogênicas depende do pH do sistema; segundo SPEECE (1996), é importante que o sistema seja operado na faixa de pH entre 6,5 a 8,5 para não haver inibição desses microrganismos com conseqüente queda na produção de metano.

Nos reatores o pH variou entre 6,9 e 8,2, ou seja, se encontra na faixa recomendada, como pode ser observado na Figura 27.

Segundo ZEHNDER⁹ *et. al.* (1981) *apud.* PINTO (2000), as arqueas *Methanotrix sp.* pode se adaptar a pH que varia entre 7,0 e 8,2, enquanto as arqueas *Methanosarcina sp.*, menos exigentes, desenvolvem-se bem em faixa mais ampla.

As arqueas metanogênicas são mais sensíveis à acidez (baixos pHs). Normalmente, valores de pH que ultrapassem a neutralidade não são considerados fator limitante para esses microrganismos. PINTO (2000) utilizou reatores anaeróbios alimentados com fração orgânica de resíduos sólidos inoculados com percolado e encontrou altos valores de pH; reatores trabalhando com pH 8,6, alcançaram produção de 68% de metano. A alcalinidade à bicarbonato nesse sistema representou 90% da alcalinidade total, evidenciando o alto potencial de tamponamento do percolado.

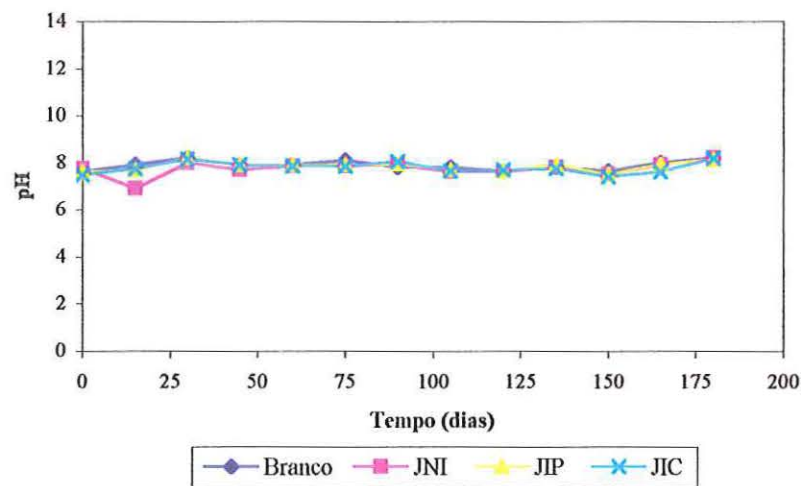


Figura 27: Comportamento do potencial hidrogeniônico (pH) nos reatores B, JNI, JIP e JIC.

⁹ ZEHNDER, A.J.B.; INGVORSEN, K.; MARTY, T. (1981). Microbiology of Methane Bacteria. In: *Anaerobic Digestion* - Hughes et al. Eds, p. 45-69.

5.2.2.2. *Comportamento da alcalinidade nos reatores B, JIN, JIP e JIC.*

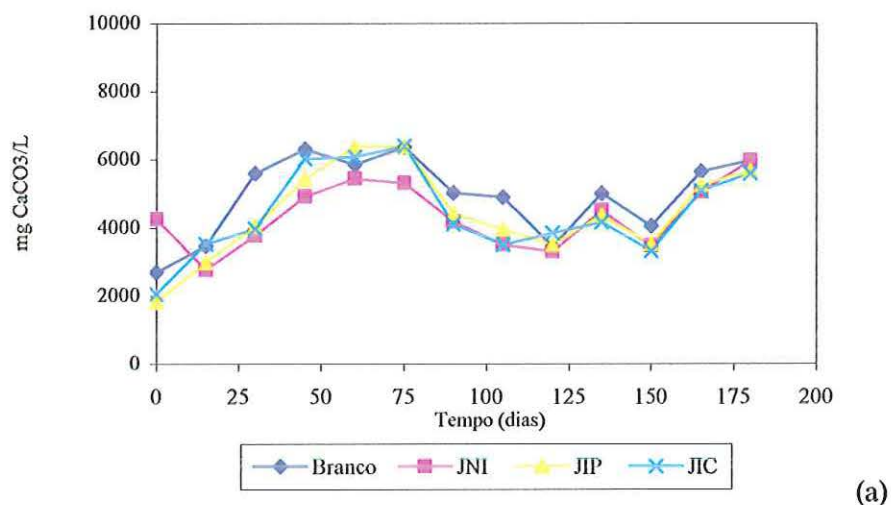
A alcalinidade estima a quantidade de íons presentes na água que reagirão para neutralizar íons hidrogênio; é uma medição da capacidade da água de neutralizar os ácidos. O principal gerador de alcalinidade em reatores anaeróbios são os íons bicarbonatos (HCO_3^-), responsáveis pelo tamponamento da solução (capacidade de resistir às mudanças de pH, conhecida como “efeito tampão”).

Os sistemas anaeróbios possuem capacidade natural de tamponamento. Essa capacidade é devida principalmente à formação de bicarbonato, que é produzido quando a amônia, oriunda de degradação anaeróbia, reage com CO_2 . Ânions de ácidos orgânicos, gerados durante a digestão anaeróbia, também produzem alcalinidade. A presença de CO_2 no sistema tende a baixar o pH, no entanto, grande formação de ácidos voláteis no meio também produz o mesmo efeito.

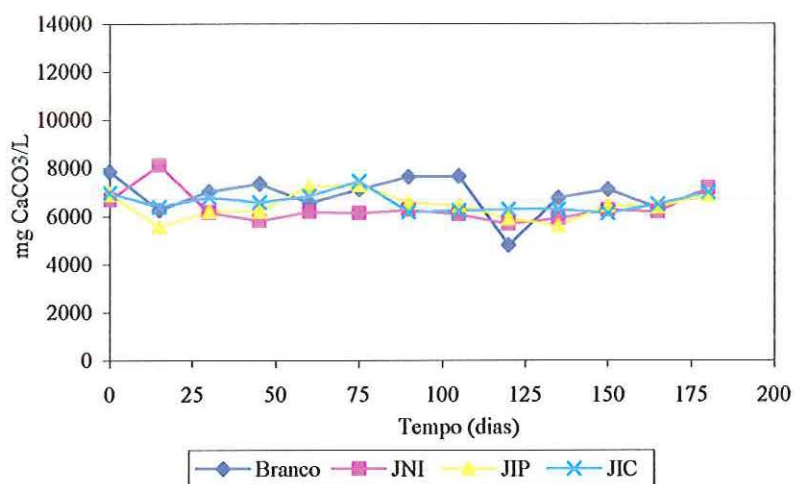
Nos 75 primeiros dias de experimento, houve aumento da alcalinidade parcial em todos os reatores, provavelmente devido à decomposição de compostos orgânicos. Parte dessa alcalinidade foi consumida no terceiro e no quarto mês de experimento (Figura 28 a).

A alcalinidade total se manteve em torno de 7000 mg/L durante todo o experimento. O reator de controle (B) foi o que apresentou maior alcalinidade total; com queda a partir de 4 meses de experimento; queda que não refletiu nos valores de pH e ácidos voláteis. Entre os demais reatores a maior concentração foi observada no reator JIC seguido do JIP e JIN (Figura 28 b).

A alcalinidade deve provir da matéria orgânica remanescente no inóculo, uma vez que a concentração foi semelhante em todos os reatores, inclusive no reator B.



(a)



(b)

Figura 28: Comportamento da alcalinidade nos reatores B, JNJ, JJP, JIC (a) parcial e (b) total.

5.2.2.3. Comportamento dos ácidos voláteis nos reatores B, JNJ, JJP e JIC.

No reator de controle (B) e nos reatores alimentados com papel jornal houve considerável formação de ácidos voláteis nas seis primeiras semanas de experimento, com concentração superior a 3000 mg/L e decaindo para concentração inferior a 100 mg/L nas demais semanas (Figura 29).

A pequena formação de ácidos nos reatores alimentados com papel jornal pode ter ocorrido devido por problemas na fase de hidrólise. Como o papel jornal apresenta alto percentual de lignina e por a mesma ser recalcitrante em condições anaeróbias, a hidrólise torna-se fator limitante no processo, com pouca formação de ácidos oriundo da degradação do papel jornal.

A principal preocupação em relação aos reatores anaeróbios quanto à grande formação de ácidos no sistema é o consumo da alcalinidade que pode levar à “acidificação” do sistema com queda brusca do pH. Isso não foi observado, pois houve baixa produção de ácidos voláteis na maior parte do experimento.

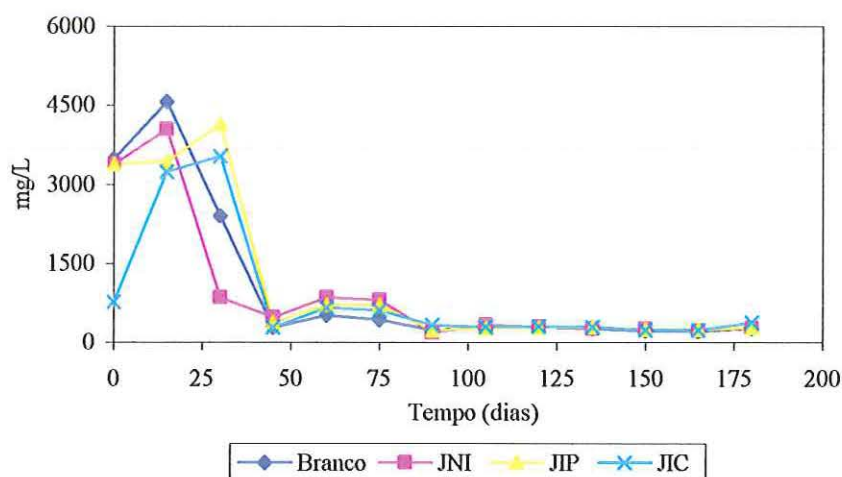


Figura 29: Comportamento dos ácidos voláteis nos reatores B, JNI, JIP, JIC.

5.2.2.4. Comportamento da DQO nos reatores B, JNI, JIP e JIC.

Como observado por MENDONÇA (1999), a realização de análises de DQO utilizando metodologia apresentada no Standard Methods for Examination for Water Wastewater (APHA, 1998), com amostras com grande quantidade de sólidos, não

apresentaram reprodutibilidade dos resultados. DEUS *et. al.* (1993), que trabalharam com amostras de lodo de esgoto, também reportaram que nas análises de DQO com amostras sólidas, essa metodologia apresenta resultados que parecem não representativos por não condizerem com os reais valores.

As análises realizadas com amostras líquidas exceto para o reator de controle (B) também apresentaram resultados pouco confiáveis, tal como observado pelos autores antes citados. Os resultados das análises com amostras líquidas encontram-se na Figura 30. O reator de controle apresentou eficiência em torno de 80% com maiores quedas nos dois primeiros meses de experimento.

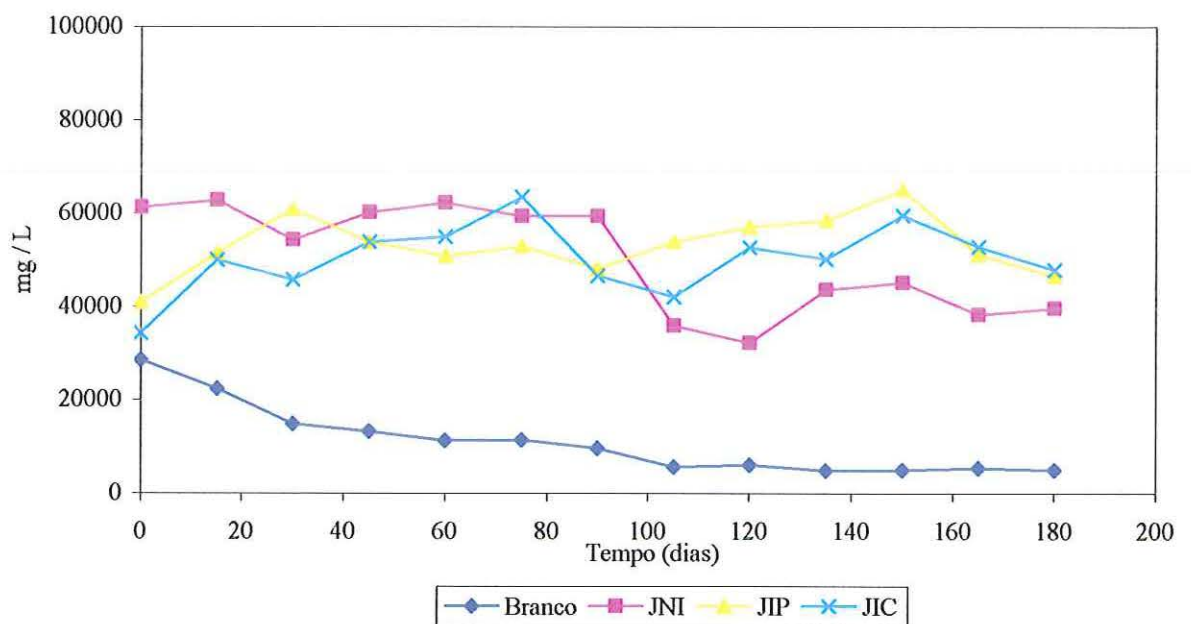


Figura 30: Comportamento da DQO com amostra líquida nos reatores B, JNI, JIP e JIC.

Neste trabalho as amostras provieram de reatores alimentados com papel jornal com umidade em torno de 98%, em meio de reação com consistência semi-sólida. Por esse motivo as análises de DQO foram refeitas, nos reatores JIC, JIP e JNI com metodologia

proposta para amostras sólidas. Essa metodologia foi sugerida por GOMES (1989), com amostras sólidas provenientes de tratamento de resíduos sólidos urbanos.

A eficiência da remoção de DQO em amostras sólidas dos reatores alimentados com papel jornal JNI, JIP e JIC foi superior a 50% nos 30 primeiros dias, com eficiência total no final do experimento em torno de 80 %.

A eficiência de remoção da DQO do substrato dos reatores alimentados com papel jornal foi quantitativa e qualitativamente bastante semelhante (Figura 31). Para o reator de controle (B) as análises realizadas com amostras líquidas representaram melhor a degradação do substrato.

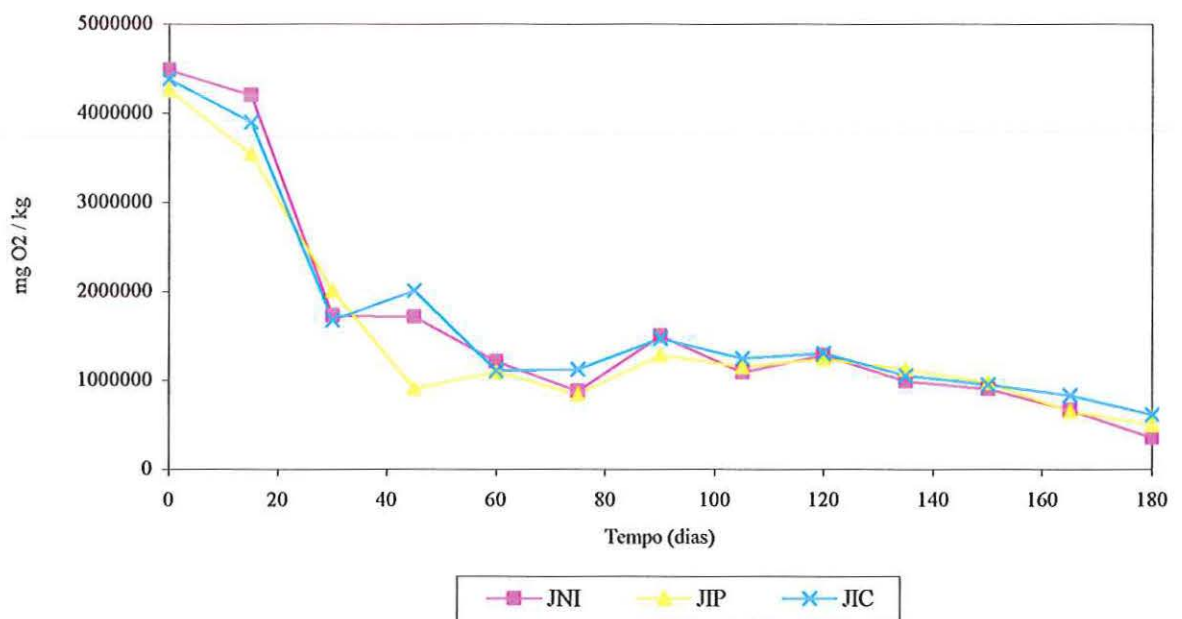


Figura 31: Comportamento da DQO com amostras sólidas nos reatores JNI, JIP e JIC.

5.2.2.5. Comportamento dos sólidos totais e voláteis nos reatores B, JNI, JIP e JIC.

Os sólidos totais apresentaram redução de 30% no reator de controle (B), nos dois primeiros meses de experimento, com pequenas variações até o final do experimento. O percentual de queda dos sólidos totais no reator com tinta colorida (JIC) ficou próximo ao observado no reator B. O JNI apresentou a menor queda de sólidos totais (Figura 32).

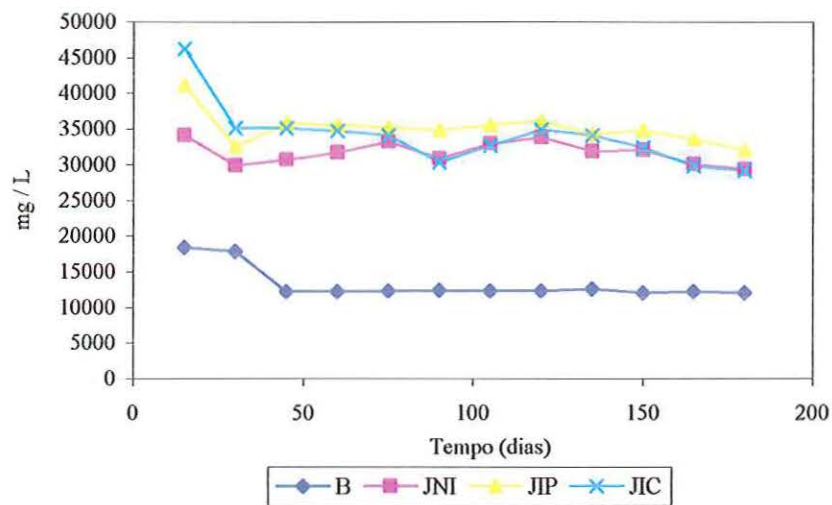


Figura 32: Comportamento dos sólidos totais na segunda fase do experimento nos reatores B, JNI, JIP, JIC e SNI.

A eficiência de remoção de sólidos totais voláteis no reator de controle (B) ficou em torno de 95%. Nos reatores alimentados com papel jornal o que apresentou maior percentual de degradação foi o JIC, seguido do JIP e JNI. De acordo com os valores apresentados na Figura 33 a presença de tinta de impressão *off-set* não se apresentou como fator limitante de degradação.

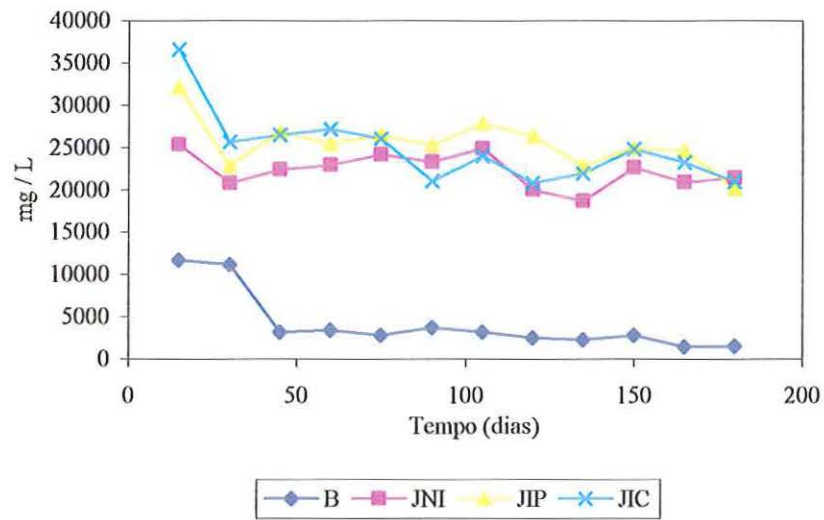


Figura 33: Comportamento dos sólidos totais voláteis nos reatores B, JNI, JIP e JIC.

5.2.2.6. Comportamento do nitrogênio total nos reatores B, JNI, JIP, JIC.

O nitrogênio total apresentou pequenas variações ao longo do experimento com concentrações em torno de 1200 mg/L, com variação média de 200 mg/L nos reatores durante todo o experimento, como apresentado na Figura 34. MERBACH (1989) apresenta dados de monitoramento de aterro o qual a concentração de nitrogênio no percolado apresenta variações entre 200 mg/L e 5000 mg/L e não cita tais valores como comprometedores ao processo.

MERBACH (1989) cita que devido a carência de estudos específicos, torna-se difícil estabelecer concentrações ideais de nutrientes requeridas pelos microrganismos presentes responsáveis pela digestão anaeróbia nos resíduos sólidos essa falha pode ser justificada pela complexidade do processo.

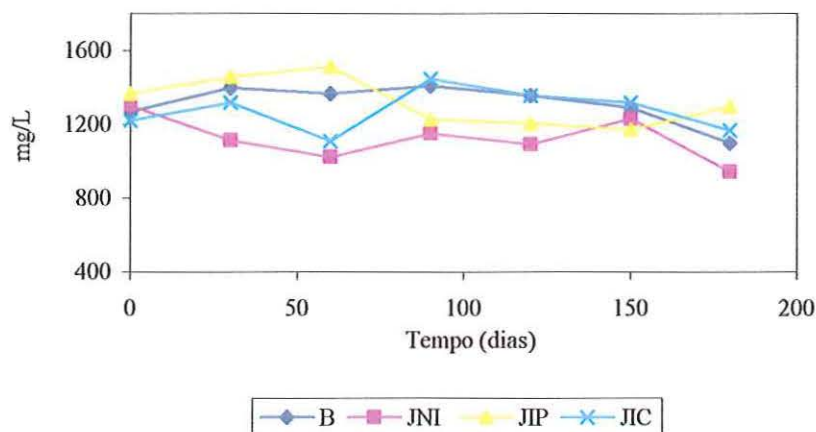


Figura 34: Comportamento do nitrogênio total nos reatores B, JN1, JIP e JIC.

5.2.3. Metais Pesados

Para as análises de metais pesados, com metodologia para amostra líquida, foram realizadas diluições das amostras para que as características físicas fossem adequadas à realização dessas análises.

Foi observada a presença de níquel em pequenas concentrações e de forma aleatória em todos os reatores estudados. O chumbo foi detectado apenas em seis análises; uma no reator B, uma no JN1 e quatro ocorrências no reator JIC. Os resultados nas análises de níquel e chumbo encontram-se na Tabela 25.

Os principais metais observados nos reatores estudados em ordem decrescente de concentração foram: ferro, manganês, zinco, cobre e cromo. Exceto para o cromo foram pequenas as diferenças de concentração, com variações semelhantes em todos os reatores.

Tabela 25: Comportamento dos metais níquel e chumbo nos reatores B, JNI, JIP e JIC.

Tempo	NÍQUEL (mg/L)				CHUMBO (mg/L)			
	B	JNI	JIP	JIC	B	JNI	JIP	JIC
15	nd	Nd	nd	0,3	nd	nd	nd	0,1
30	1,7	nd	nd	0,1	nd	nd	nd	nd
45	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
60	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
75	4,6	0,4	1,1	nd	nd	nd	1,2	nd
90	nd	nd	0,2	nd	nd	nd	nd	nd
105	nd	0,9	0,9	2,1	nd	nd	nd	nd
120	3,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,6
135	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
150	nd	nd	nd	1,1	nd	nd	nd	0,5
165	6,6	nd	nd	nd	0,7	nd	nd	nd
180	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,6

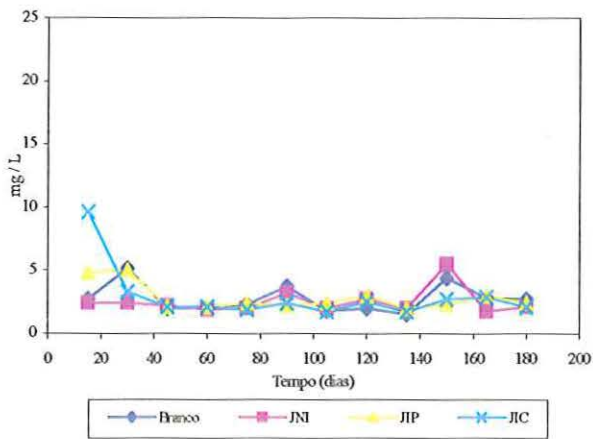
O zinco variou de 0 a 6 mg/L; apenas uma amostra do reator JIC teve concentração superior a esse valor (Figura 35 a). As concentrações de cromo, em todos os reatores, variaram entre 0 e 10 mg/L, com vários picos ao longo do experimento. Entre os metais analisados foi o cromo que apresentou maiores variações (Figura 35 b).

O ferro foi o metal que apresentou maior concentração, com faixa de variação entre 40 a 250 mg/L (Figura 35 c), com concentração média em ordem decrescente nos reatores JIC, JIP, JNI e B.

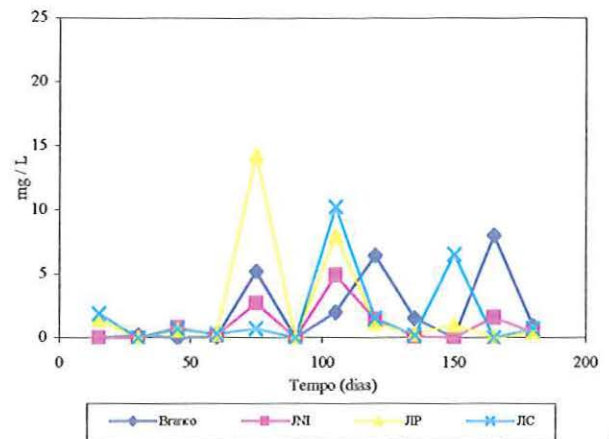
As concentrações de manganês, variaram entre 0 a 15 mg/L (Figura 35 d), com os maiores valores observados no reator JIC, seguido de JIP, JNI, e B.

O cobre apresentou os maiores valores para o reator JIC. O JIP também apresentou concentração maior que a concentração dos demais reatores, como apresentado na Figura 35 e, o que indica presença desse metal nas tintas de impressão.

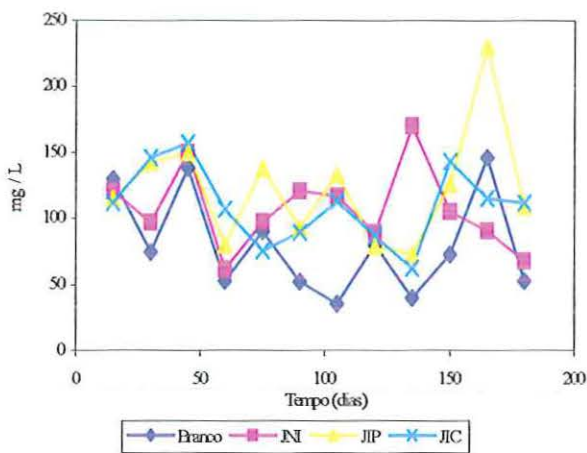
Independente do metal analisado, amostras do reator de B foram as que apresentaram as menores concentrações. Os reatores JNI, JIP e JIC apresentaram nessa sequência maiores concentrações de metais. Eles podem ter proveniência tanto do papel quanto da tinta.



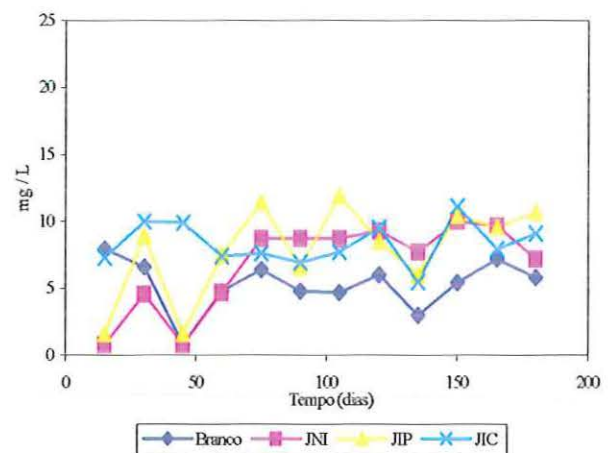
(a)



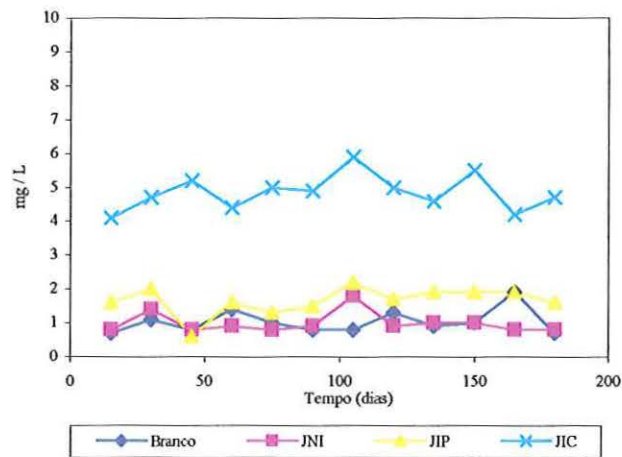
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 35: Comportamento dos metais pesados nos reatores B, JNI, JIP e JIC, análises realizadas com amostras líquidas; (a) Zinco (Zn); (b) Cromo (Cr); (c) Ferro (Fe); (d) Manganês (Mn); (e) Cobre (Cu).

MOSEY & HUGHES¹⁰ (1975) *apud*. POVINELLI (1987) avaliaram a relação entre concentração de metais e inibição do processo de digestão anaeróbia de lodo de esgoto em reatores de bancada. Concentrações que se apresentaram inibitórias para microrganismos responsáveis pelo processo de digestão anaeróbia: 200 mg/L de zinco, 250 mg/L de cádmio, 150 mg/L de cromo e 2000 mg/L de ferro.

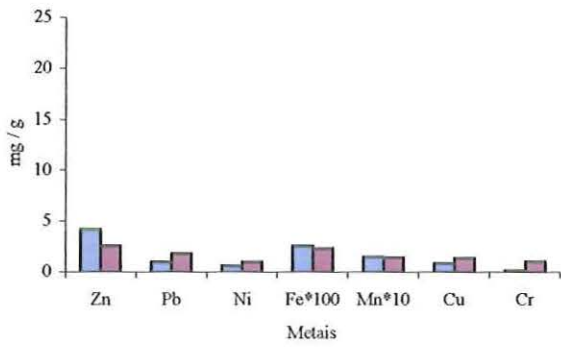
POVINELLI (1987) avaliou a influência de alguns metais na digestão anaeróbia de esgoto sanitário, em diferentes concentrações: as que se mostraram inibitórias para o processo foram superiores 20 mg/L para cobre e 50 mg/L para zinco.

Nesta investigação, durante todo o experimento, os máximos valores observados nos reatores B, JN1, JIP e JIC foram: 1,2 mg/L para chumbo, 5,9 mg/L para cobre, 6,6 mg/L para níquel, 9,6 mg/L para zinco, 11,9 mg/L para mangânes, 14,3 mg/L para cromo e 230 mg/L para ferro. A comparação dessas concentrações indica que os valores encontrados são inferiores às concentrações inibitórias reportadas por MOSEY & HUGHES (1975) e POVINELLI (1987).

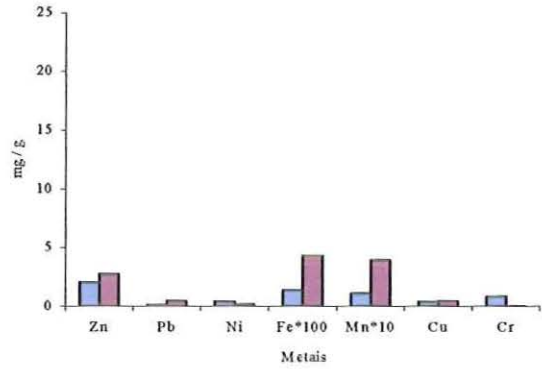
O reator JIP (Figura 36c) e JIC (Figura 36d) foram os que apresentaram maiores concentrações de metais nas análises realizadas com amostras sólidas. As concentração dos metais no reator B (Figura 36a) e JN1 (Figura 36b) foram inferiores a 5 mg/g, enquanto nos reatores impressos com tinta preta e em cores (JIP e JIC) apresentaram concentrações próximas a 25 mg/g, como pode ser observado na Figura 34.

As concentradas encontradas nas análises realizadas com amostras sólidas não foram comparadas com os valores reportados da literatura por apresentarem unidades diferentes.

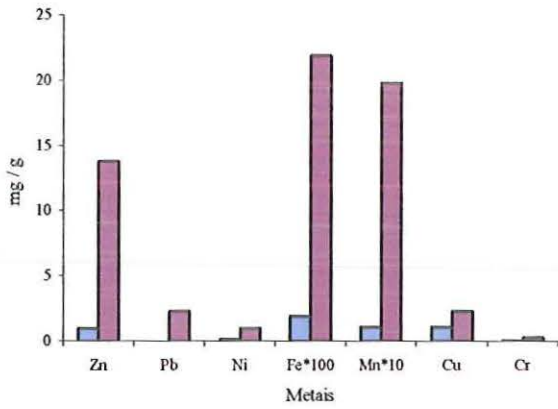
¹⁰ MOSEY, F. E. (1976). Assessment of the maximum concentration of heavy metals in crude sewage which will not inhibit the anaerobic digestion of sludge. *Water Pollution Control*, v. 75 (1) p. 10-20.



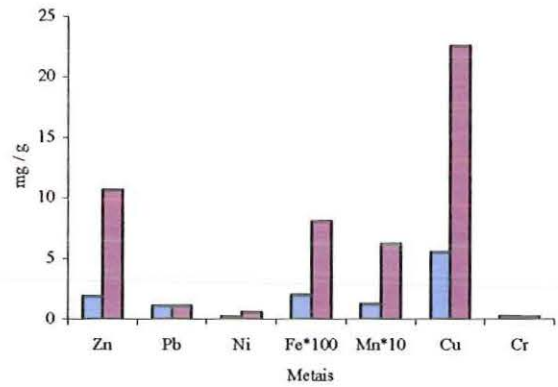
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 36: Comportamento dos metais pesados, zinco, chumbo, níquel, ferro, manganês, cobre e cromo, com amostras sólidas nos reatores: (a) B; (b) JNI; (c) JIP; (d) JIC.

5.2.4. Análises Cromatográficas – Produção de metano nos reatores

Nesse projeto não foi determinada a curva acumulada de moles de metano, devido a problemas de medição da pressão interna dos reatores. A produção de metano será apresentada em percentual detectado no *head-space* dos reatores B, JNI, JIP e JIC por cromatografia gasosa. Os resultados da produção de metano ao longo do tempo se encontram na Figura 37.

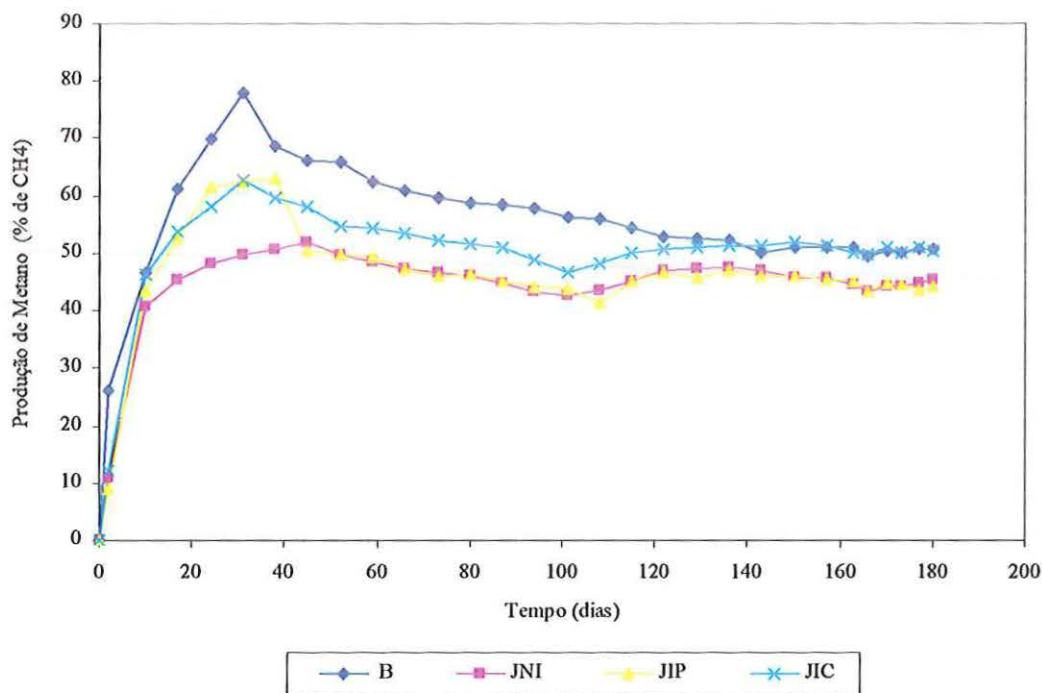


Figura 37: Percentual de metano produzido nos reatores B, JNI, JIP e JIC.

Os maiores percentuais de produção de metano foram observados nos 40 primeiros dias de experimento em todos os reatores. Nesses dias, nos reatores JIC e JIP os percentuais eram próximos, indicando que os reatores alimentados com jornal impresso se comportariam de forma semelhante, o que não foi observado, pois a partir dos primeiros 40 dias os reatores

JIP e JNI é que apresentaram valores semelhantes de produção de metano, porém valores inferiores ao observado no reator JIC.

É provável que a presença do jornal tenha sido fator limitante na partida do reator por influência química ou física, e que possivelmente comprometeu o contato entre microrganismos e substrato, inibiu o processo e resultou em menores percentuais de metano quando comparados ao reator de B.

Em todas as análises que indicavam degradação da matéria orgânica — ácidos voláteis, DQO, sólidos — os maiores percentuais também foram observados no primeiro mês de experimento.

Os dados desta pesquisa mostraram que os 180 dias de experimento não foram suficientes para a degradação do substrato. A produção de metano observado no final do experimento nos reatores alimentados com papel jornal pode ser devido a degradação do jornal, já que houve redução na produção de metano no reator de controle (B). Houve, provavelmente, o consumo da matéria orgânica remanescente presente no inóculo nesse período e os microrganismos possivelmente se adaptaram as condições internas dos reatores JIC, JIP e JNI, pois ocorreu uma pequena tendência de crescimento na produção de metano nos mesmos.

Foi utilizado fator de 20%, o uso de diferentes quantidades de inóculo corresponde a concentrações maiores ou menores de matéria orgânica provida do inóculo. Essas observações foram muito importantes já que o reator de B apresentou maior produção de metano, devido, provavelmente a matéria orgânica remanescente presente no inóculo.

Nos trabalhos citados por KIM, S.K. *et. al.* (1997) e CLARKSON & XIAO (1999) não é citado sobre o fator de inóculo utilizado e nem sobre o comportamento de reatores de controle. Diante disso, o que pode ser comparado entre esses trabalhos são os grandes tempos necessários para a degradação do papel jornal observado pelos autores e corroborado na presente pesquisa.

Esses trabalhos mostram que a degradação do papel jornal é lenta e apresenta baixos percentuais de metano no período de degradação. A celulose e o papel ofício degradam-se mais rapidamente que o papel jornal, como apresentado por KIM, S.K. *et. al.* (1997) e CLARKSON & XIAO (2000).

Segundo os dados apresentados por esses autores, é necessário tempo superior a 200 dias para a degradação do papel jornal, superior ao tempo de experimento desta pesquisa. Mas esse fator não comprometeu o objetivo principal da mesma que era testar a influência da tinta no processo.

A hipótese inicial da influência negativa da tinta de impressão no processo de digestão anaeróbia, nas condições específicas testadas, não foi confirmada, pois a tinta não se mostrou inibitória ao processo.

Na verdade, o reator alimentado com tinta de impressão colorida JIC apresentou uma produção de metano superior aos demais reatores alimentados com papel jornal. Os metais presentes na tinta podem ter sido usados como nutrientes pelos microrganismos, uma vez que se encontravam em pequenas concentrações como apresentado pelas análises de metais.

5.2.5. Exames Microbiológicos

Os resultados e discussões dos exames microbiológicos serão iniciados com a apresentação dos microrganismos encontrados no percolado proveniente do aterro de Jaboticabal - SP. Em seguida será apresentada a evolução microbiana nos reatores B, JN1, JIP e JIC nos seis meses de experimento. Os exames foram realizados com um, três e seis meses de experimento.

A Figura 38 apresenta a comunidade microbiana encontrada no percolado utilizado como inóculo na segunda etapa do trabalho. Foi observada a presença de *Methanosarcina sp.* e predominância de cocos e bacilos com diversas dimensões. Aparentemente o percolado apresentou boa diversidade de morfologias microbianas, mostrando-se adequado como inóculo.

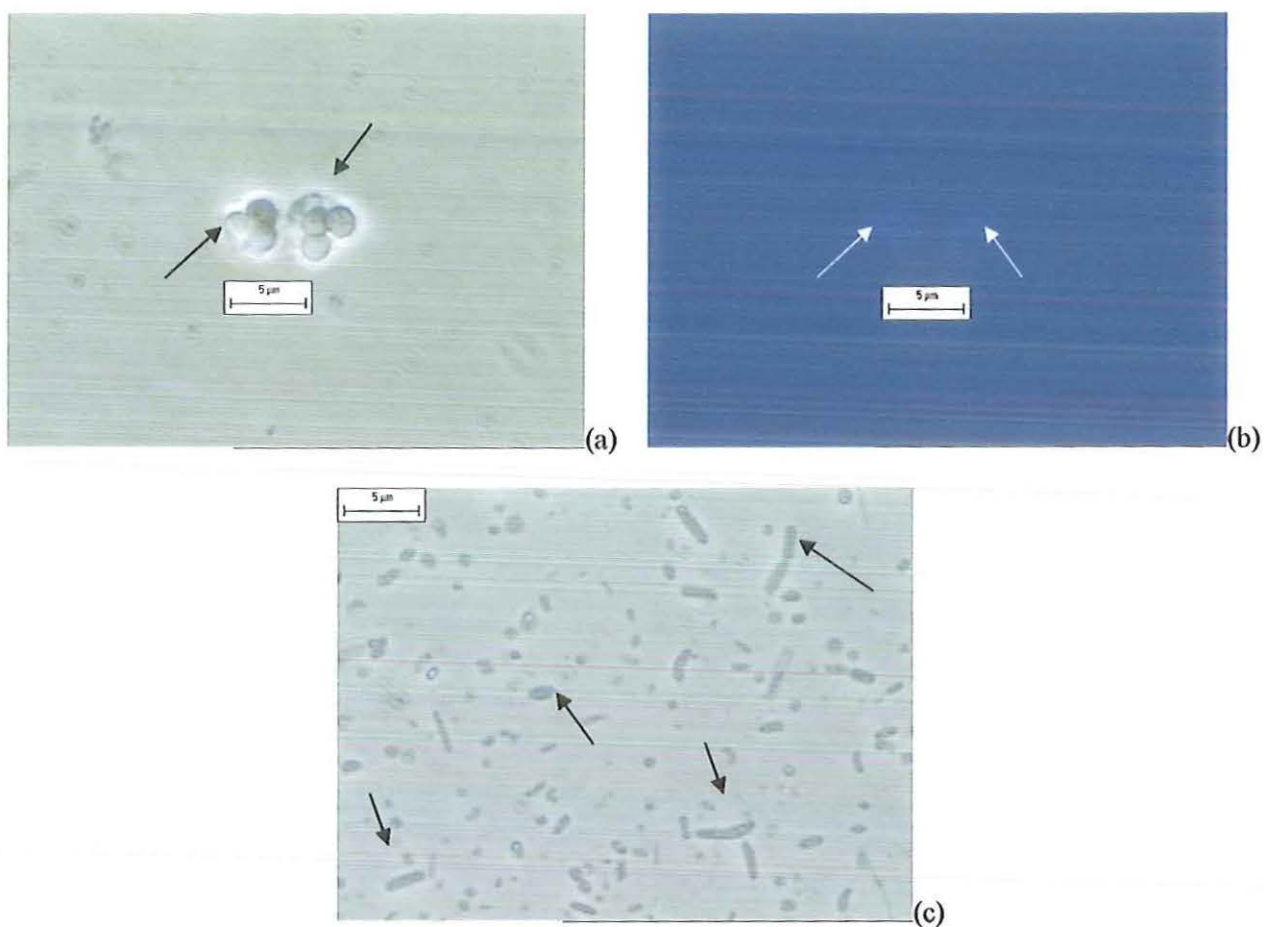


Figura 38: Morfologias observadas na amostra de inóculo dos reatores utilizados na segunda etapa do trabalho: (a) *Methanosarcina sp.* (b) fluorescência da *Methanosarcina sp.* (c) Cocos, bacilos retos com diversas dimensões e bacilos curvos.

5.2.5.1. Exames microbiológicos no reator de controle - B

Os microrganismos predominantes no reator de B foram os cocos fluorescentes que se apresentavam agrupados e isolados.

Nos exames realizados no início do experimento, observou-se a presença de células semelhantes a *Methanosarcina sp.*, bacilos fluorescentes e cocos, Figuras 39a e 39b. Foram observados vários agrupamentos de cocos com fluorescência bem definida, Figuras 39c e 39d.



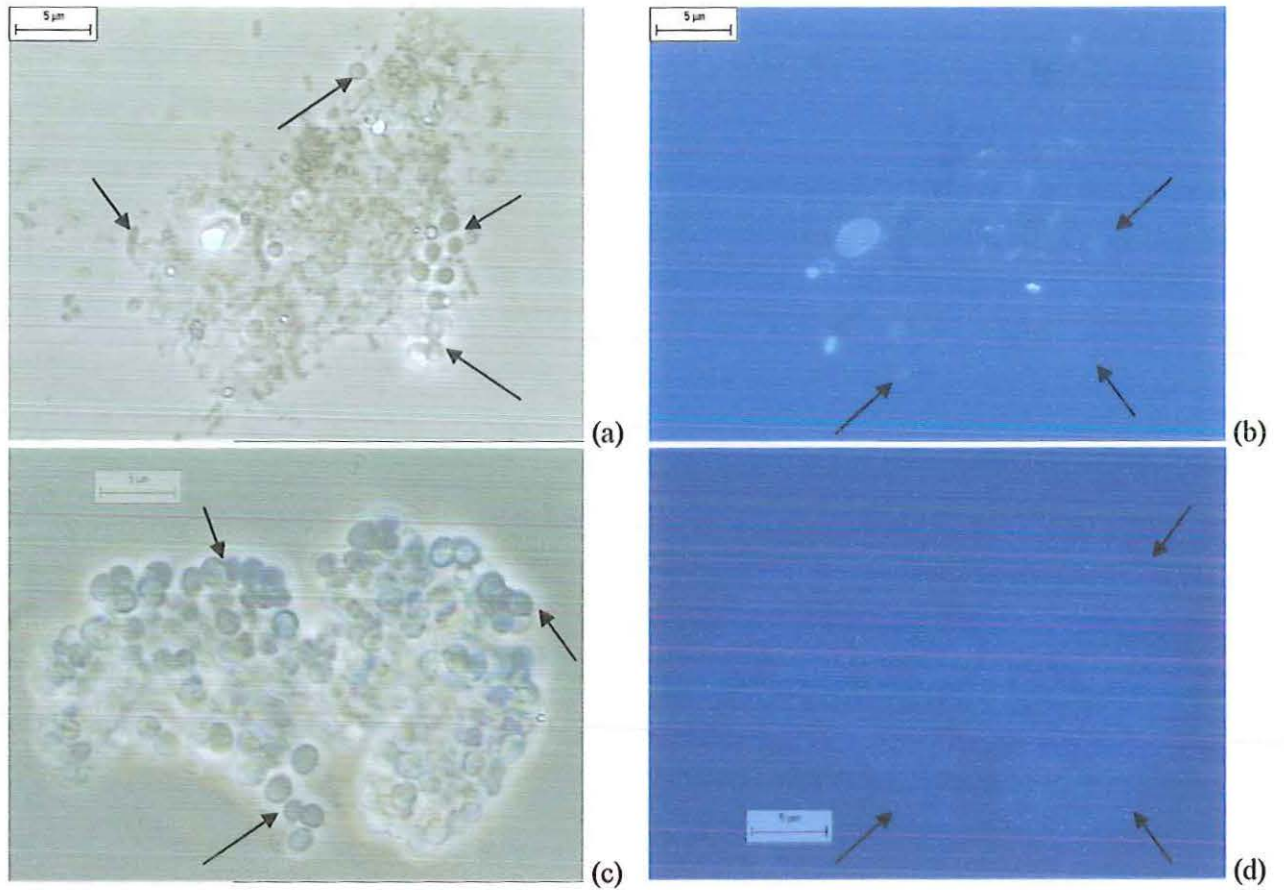


Figura 39: Morfologias observadas no reator B com um mês de experimento – Início da segunda etapa do trabalho: a) Bacilos, cocos; b) Fluorescência de cocos e bacilos. c)Agrupamento de cocos; d) Fluorescência do agrupamento de cocos.

No quarto mês do experimento, também foram predominantes, os agrupamentos de cocos fluorescentes, encontrados com boa frequência, mas com definição de contorno inferior à observada no início do experimento, como está apresentado na Figura 40a e 40b.

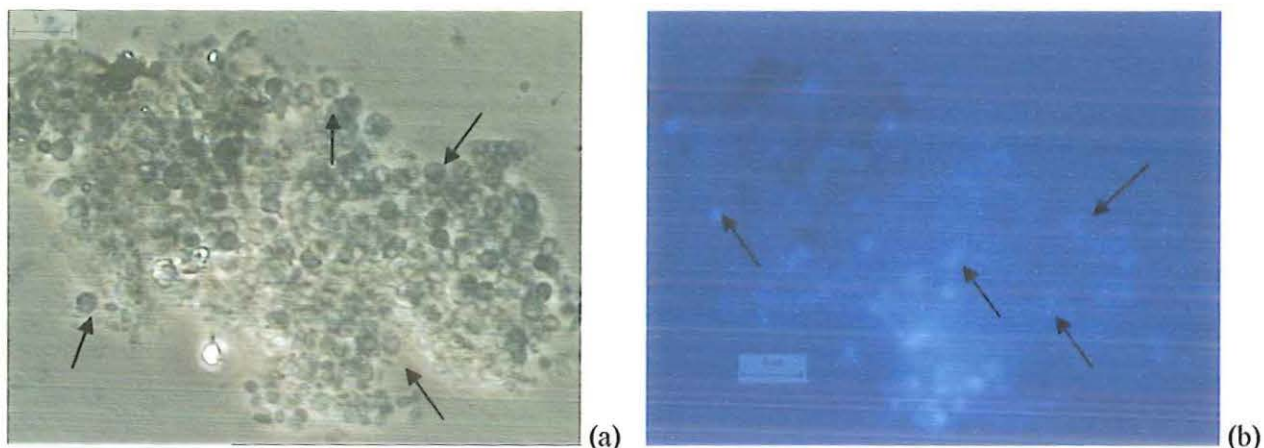


Figura 40: Morfologias observadas no reator B com três meses de experimento. Metade da segunda etapa de trabalho. a) Agrupamento de cocos; b) Fluorescência — agrupamento de cocos.

Acreditava-se que, com cinco meses de experimento, os microrganismos estariam em condições vitais não satisfatórias, devido à possível escassez de substrato no meio, mas foram observados cocos bem definidos como apresentado na Figura 41a e 41b, e agrupamentos de cocos, Figura 41c. Em alguns agrupamentos e cocos, as células aparentemente não tinham contorno bem definido, o que pode indicar início da perda de integridade celular.

Isso sugere o início da fase endógena do sistema, esses resultados, comparados às análises físico-químicas, mostram que essa é, também, a fase de baixa produção de ácidos voláteis, baixa concentração de DQO e queda na produção de metano, como pode ser observado nas Figuras 28, 30 e 34, respectivamente.

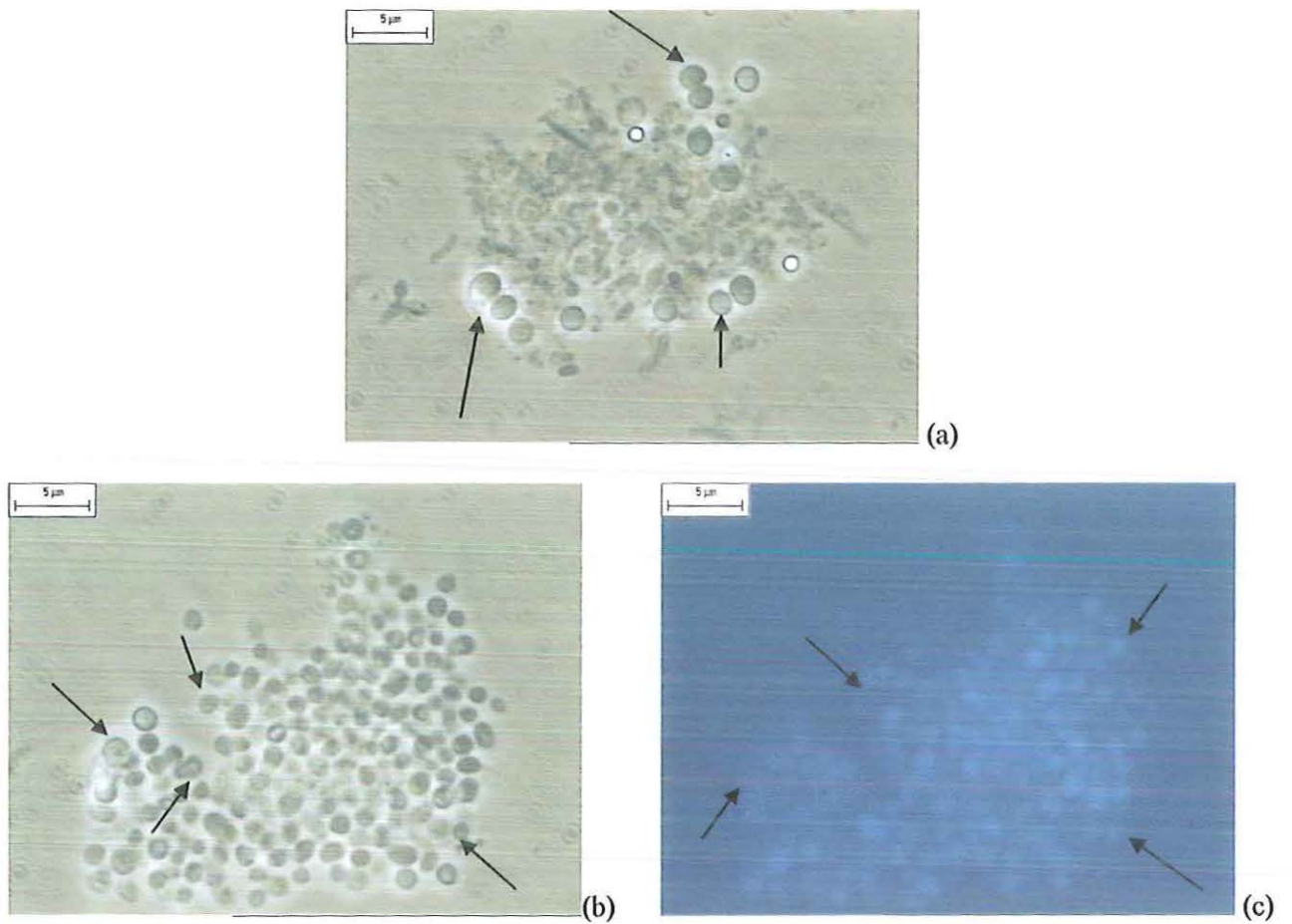


Figura 41: Morfologias observadas no reator B com seis meses de experimento. Final da segunda etapa de trabalho. a) Cocos e bacilos; b) Agrupamento de cocos com início da perda da integridade celular; c) Fluorescência de agrupamento de cocos.

5.2.5.2. Exames microbiológicos no reator JN1.

No primeiro mês do experimento observou-se aparente variedade de morfologias microbianas com presença de bacilos, cocos e morfologias semelhantes a *Methanococcus sp.* e *Methanosarcina sp.*, como pode ser observado na Figura 42a , 42b , 42c, respectivamente. A Figura 42 d apresenta a fluorescência *Methanosarcina sp.*.

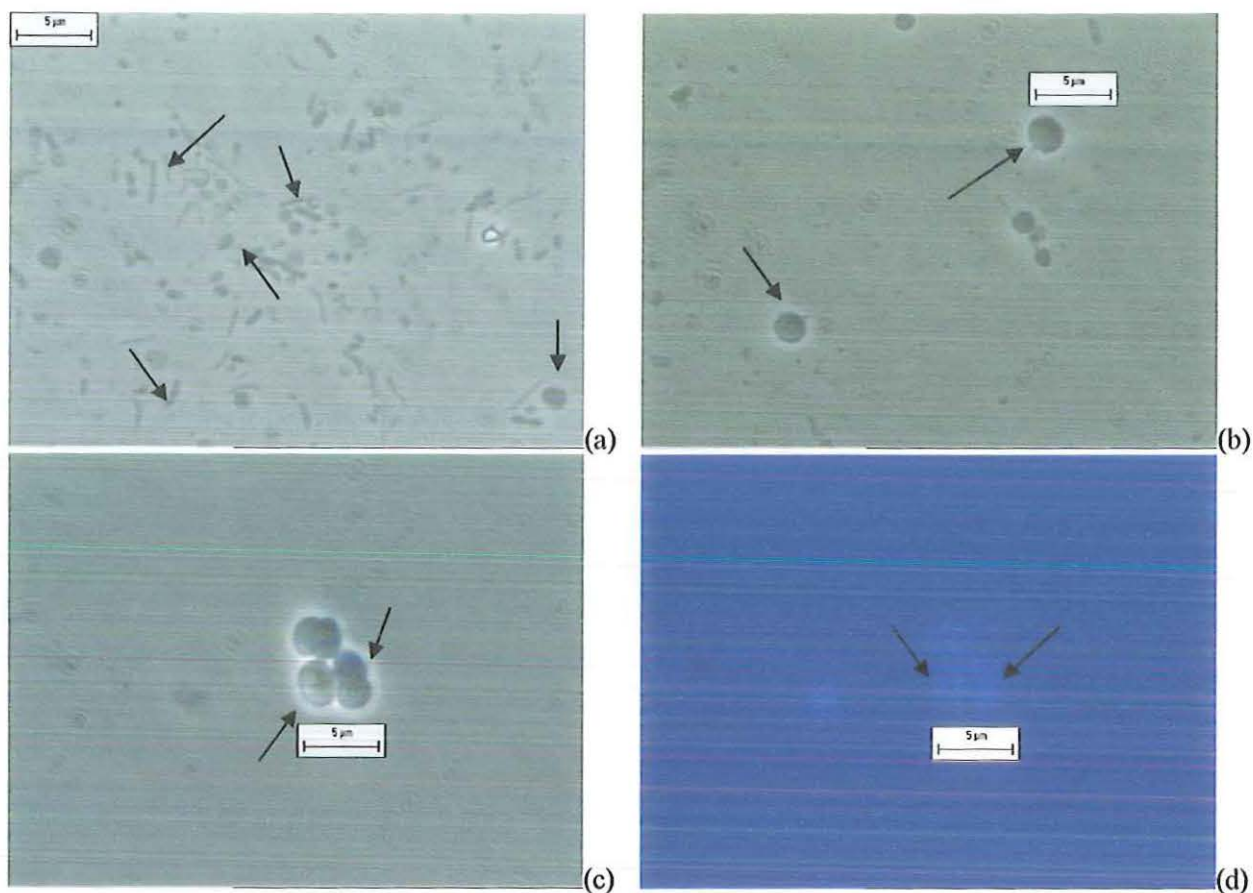


Figura 42: Morfologias observadas no reator JNI com um mês de experimento. Início da segunda etapa de trabalho. a) Bacilos retos e curvos com dimensões variadas e cocos; b) Cocos grandes isolados fluorescentes, semelhantes a *Methanococcus.sp.* c) *Methanosarcina sp.*; d) Fluorescência de *Methanosarcina sp.*

Na segunda análise, foram observadas arqueas metanogênicas semelhantes a *Methanosarcina sp.* com indicação de perda da integridade celular, como pode ser observado nas Figuras 43a e 43b. Além dessas morfologias, foram encontrados cocos e bacilos, tal como na primeira análise (Figura 43).

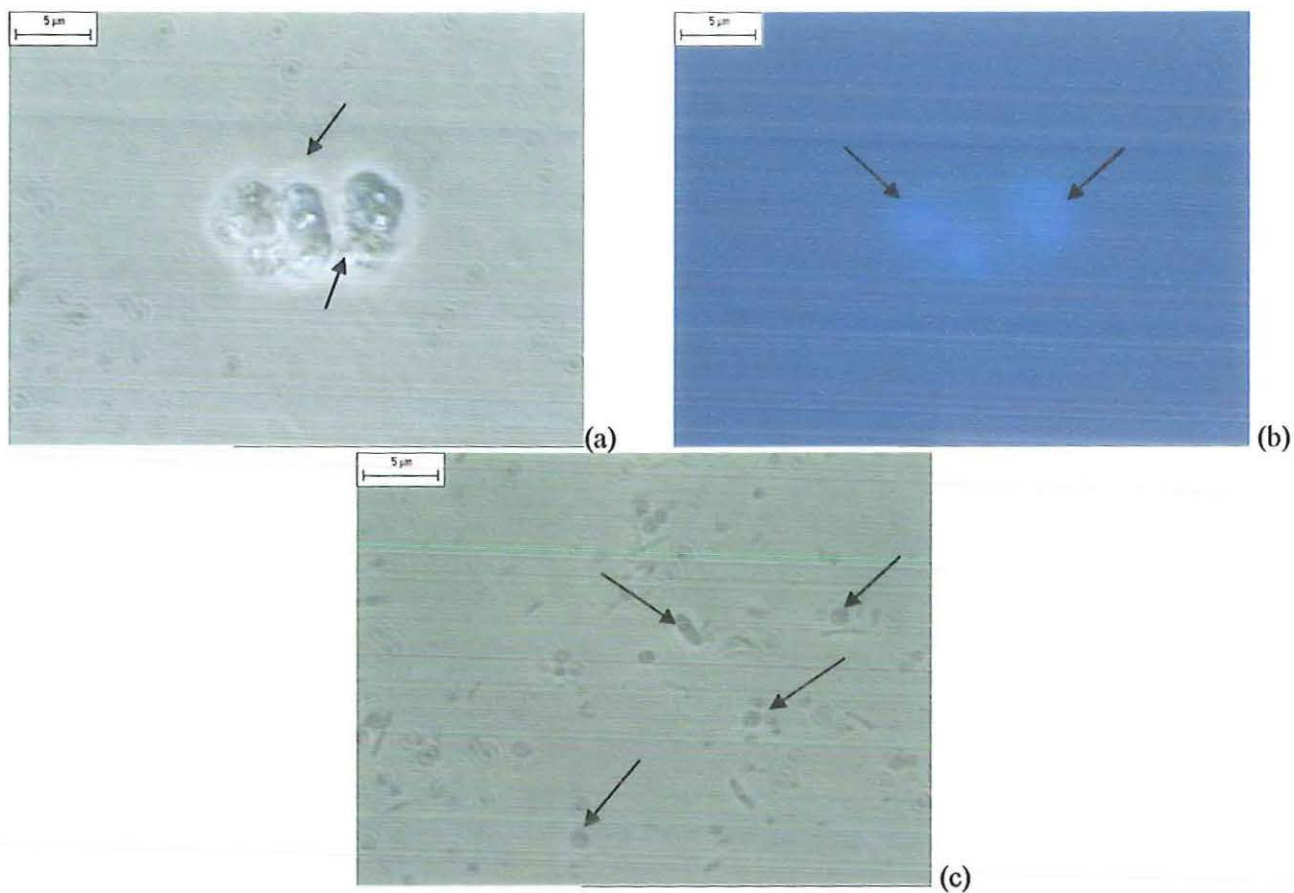


Figura 43: Morfologias observadas no reator JNI com três meses de experimento. Metade da segunda etapa do trabalho. (a) *Methanosarcina sp.* com perda da integridade celular (b) Fluorescência da *Methanosarcina sp.* (c) Bacilos retos e curvos com dimensões variadas e cocos.

No último mês de experimento foram encontrados apenas pequenos cocos e bacilos, como apresentado na Figura 44a; observou-se aparente decaimento da diversidade de morfologias microbianas e frequência dos microrganismos nesse sistema. Foram encontrados alguns cocos aderidos às fibras do papel (Figura 44b).

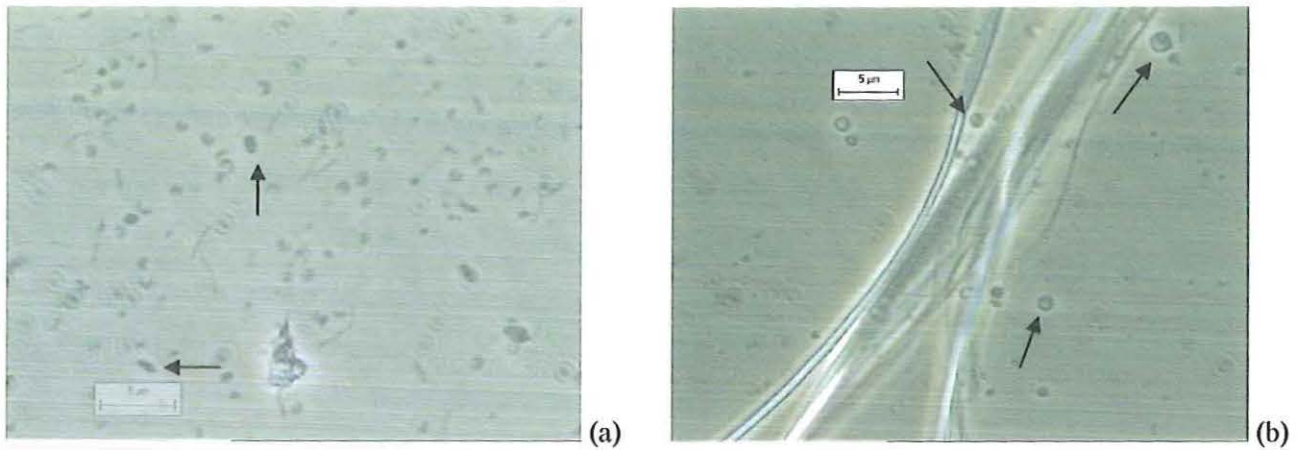


Figura 44: Morfologias observadas no reator JN1 com seis meses de experimento. Final da segunda etapa do trabalho. (a) Pequenos cocos e bacilos; (b) Cocos nas proximidades das fibras.

5.2.5.3. Exames microbiológicos no reator J1P.

No início do experimento houve predominância de bacilos, com dimensões variadas com inclusões e bordas arredondadas (Figura 45a e 45b).

Foi observada, também, a presença de microrganismo com morfologia semelhante a *Methanosarcina sp.* (Figura 45c e 45d).

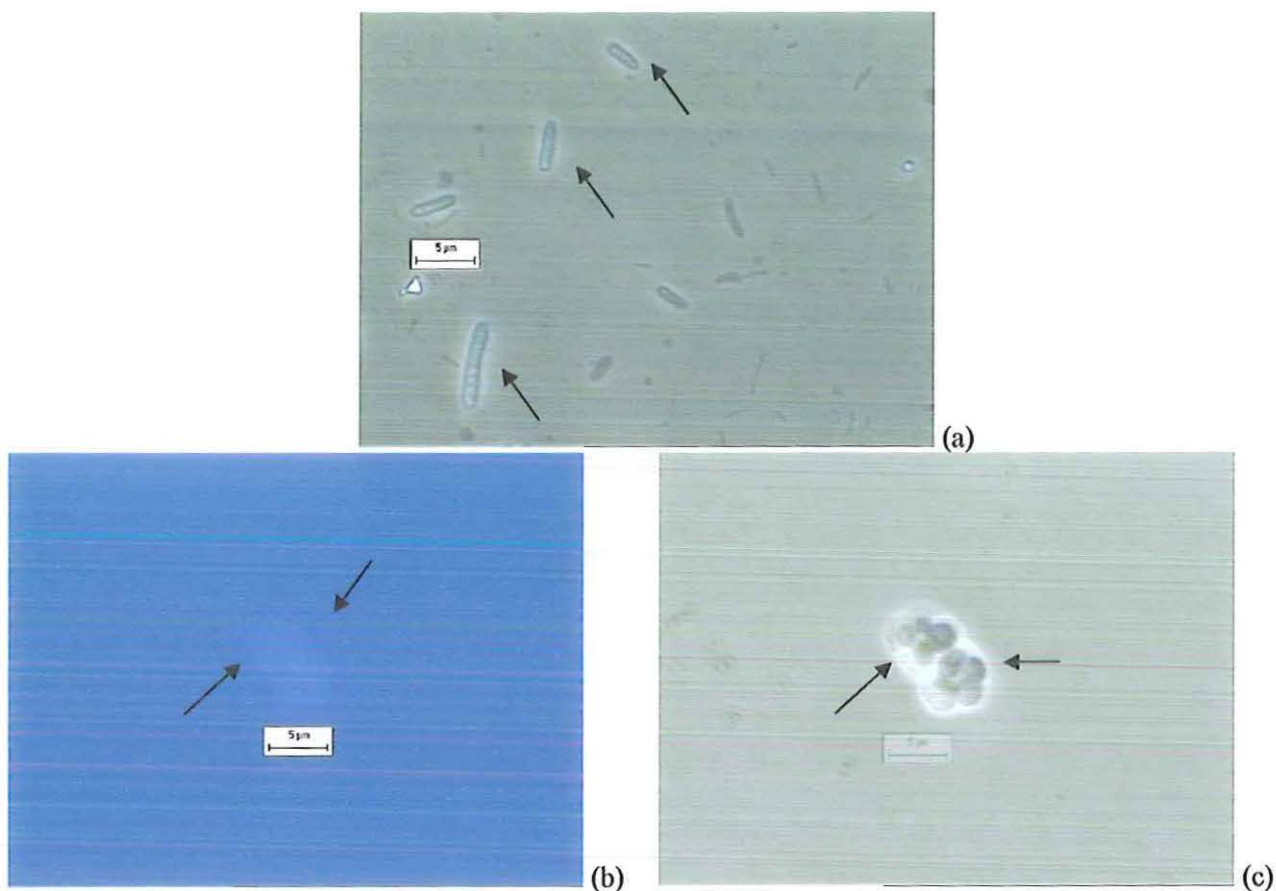


Figura 45: Morfologias observadas no reator JIP com um mês de experimento. Início da segunda etapa do trabalho. a) Bacilos com dimensões variadas; b) *Methanosarcina sp.* c) Fluorescência da *Methanosarcina sp.*

No quarto mês de experimento observou-se grande variedade de microrganismos, com predomínio de cocos fluorescentes semelhantes a *Methanococcus sp.*, Figura 46a e 46b e filamento 46d..

Foram encontrados com grande frequência bacilos e cocos (Figura 46c e morfologias semelhantes a *Methanosarcina sp.*, Figura 46e e 46f, tal como nas análises anteriores.

Nestes experimentos a variedade de morfologias microbianas foram superiores às encontradas no primeiro mês de experimento, o que sugere melhor adaptação desses microrganismos.

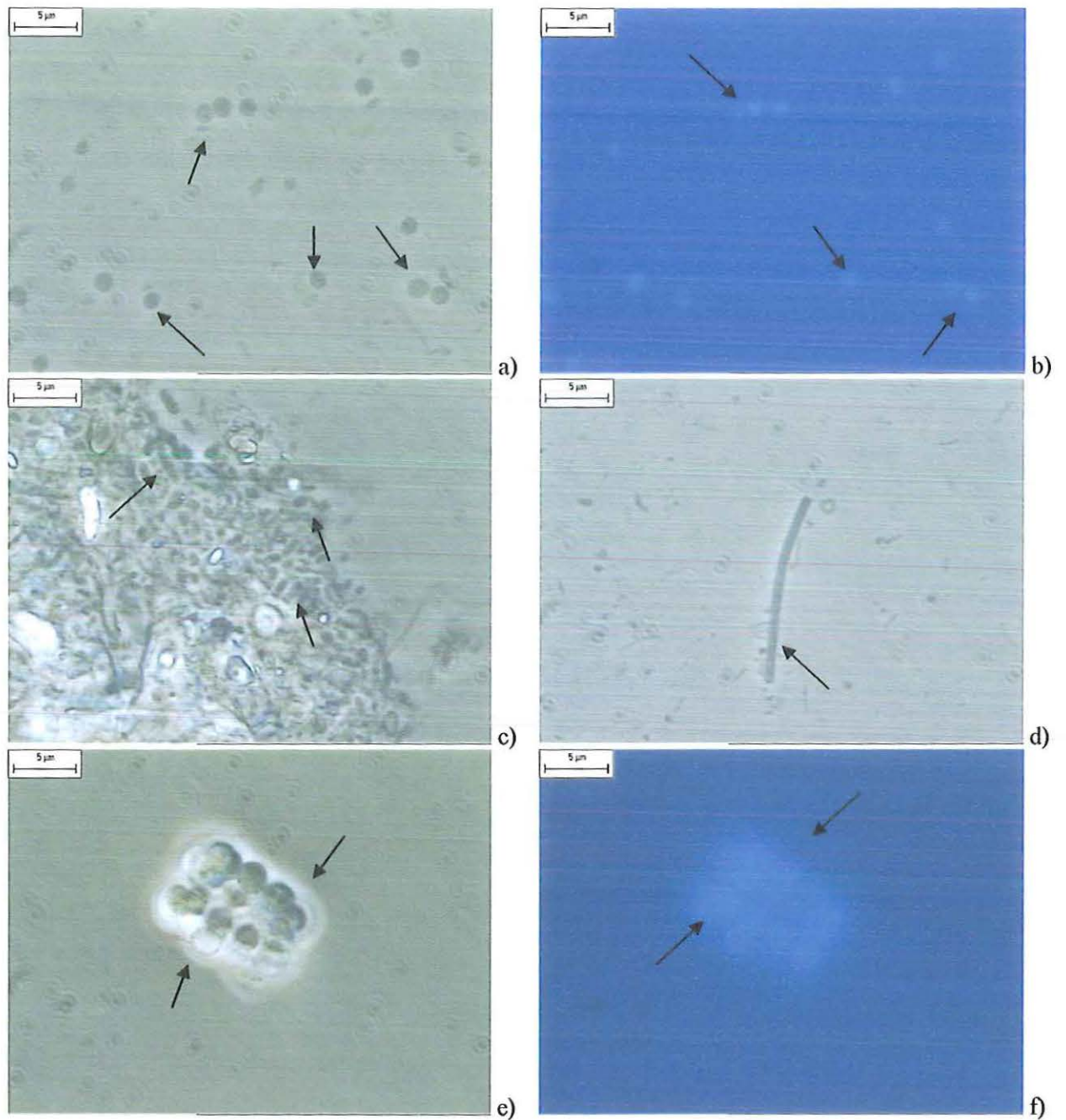


Figura 46: Morfologias observadas no reator JIP com três meses de experimento. Metade da segunda etapa de trabalho. a) Cocos semelhantes a *Methanococcus* sp. b) Cocos fluorescentes semelhantes *Methanococcus* sp. c) Cocos e bacilos; d) Filamento; e) *Methanosarcina* sp.; f) Fluorescência de *Methanosarcina* sp..

No final do experimento foi observado um aparente decaimento da comunidade microbiana, com poucas células de *Methanococcus sp.* (Figura 47a) e *Methanosarcina sp.* apresentando perda da integridade celular (Figura 47b).

A baixa produção de metano associado aos resultados dos exames microbiológicos realizados nos reatores nessa fase do trabalho consolida a possibilidade de os microrganismos estarem em condições vitais inadequadas, com morfologias não perfeitamente definidas.

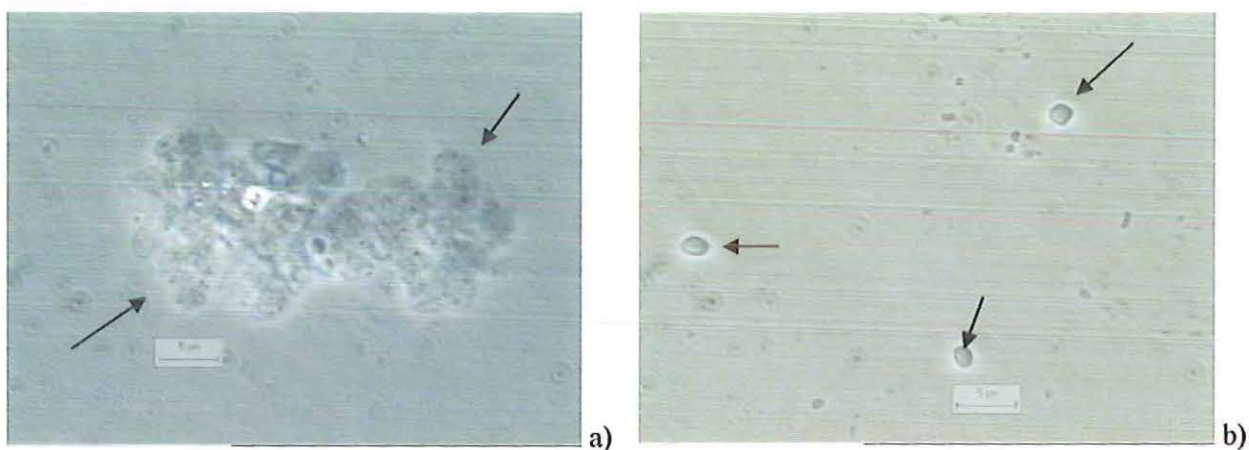


Figura 47: Morfologias observadas no reator JIP com seis meses de experimento. Final da segunda etapa de trabalho. a) *Methanosarcina sp.*; b) Cocos grandes semelhantes a *Methanococcus sp.*

5.2.5.4. Exames microbiológicos no reator JIC.

Na primeira análise realizada nos reatores alimentados com papel jornal impresso colorido foram aparentemente encontrados poucos bacilos e cocos (Figura 48a e 48b), e com maior frequência, morfologias semelhantes a *Methanosarcina sp.* (Figura 48c).

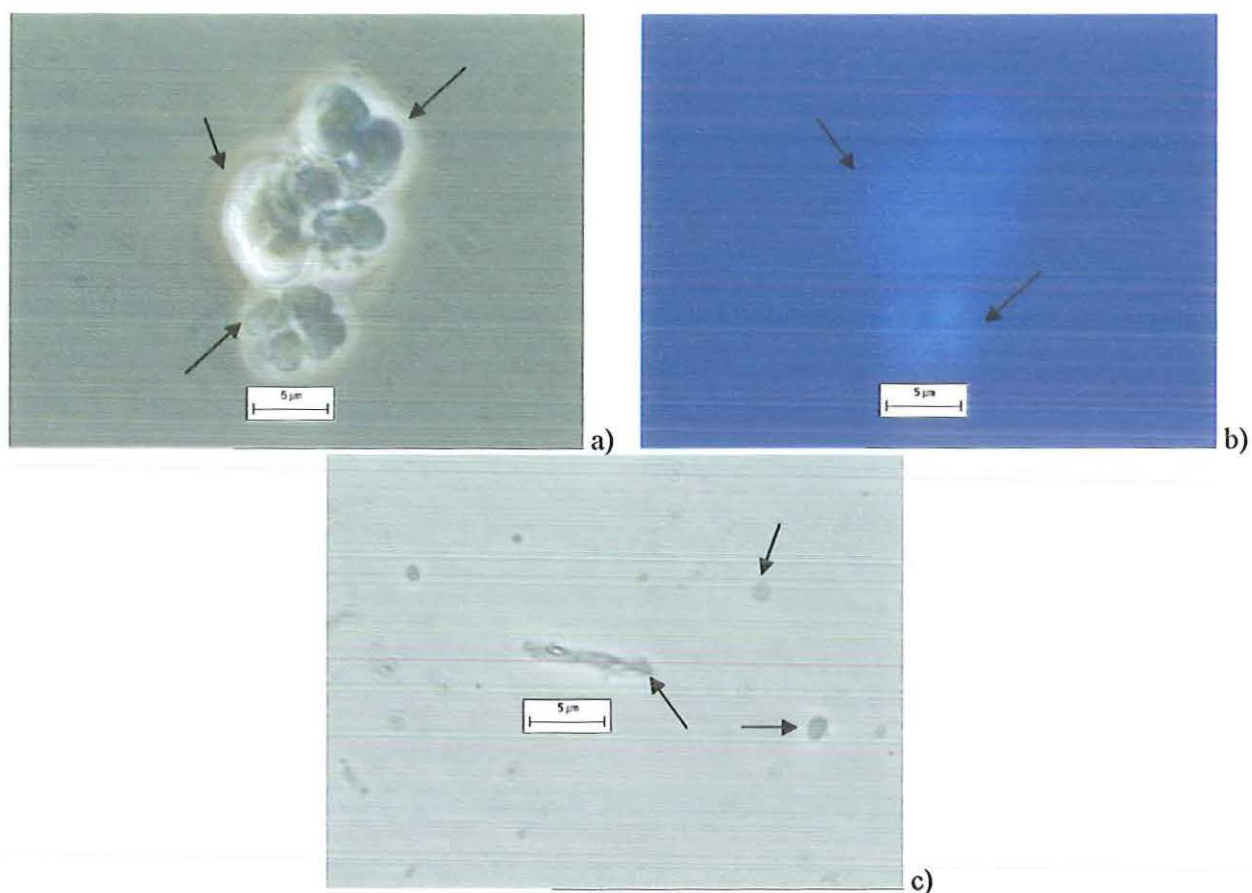


Figura 48: Morfologias observadas no reator JIC com um mês de experimento. Início da primeira etapa de trabalho. a) *Methanosarcina sp.* b) Fluorescência da *Methanosarcina sp.* ; c) Cocos e bacilos.

No quarto mês de experimento no reator JIC houve predominância de *Methanococcus sp.*, Figura 49a. Foram observadas também morfologias semelhantes a *Methanosarcina sp.* com perda de integridade celular, devido, provavelmente, à baixa disponibilidade de substrato para esses microrganismos, tal como observado nos outros reatores, Figura 49b e 49c.

No sexto mês foi observado alto decaimento das morfologias microbianas, com apenas alguns cocos e bacilos pouco definidos no reator, como apresentado na Figura 50.

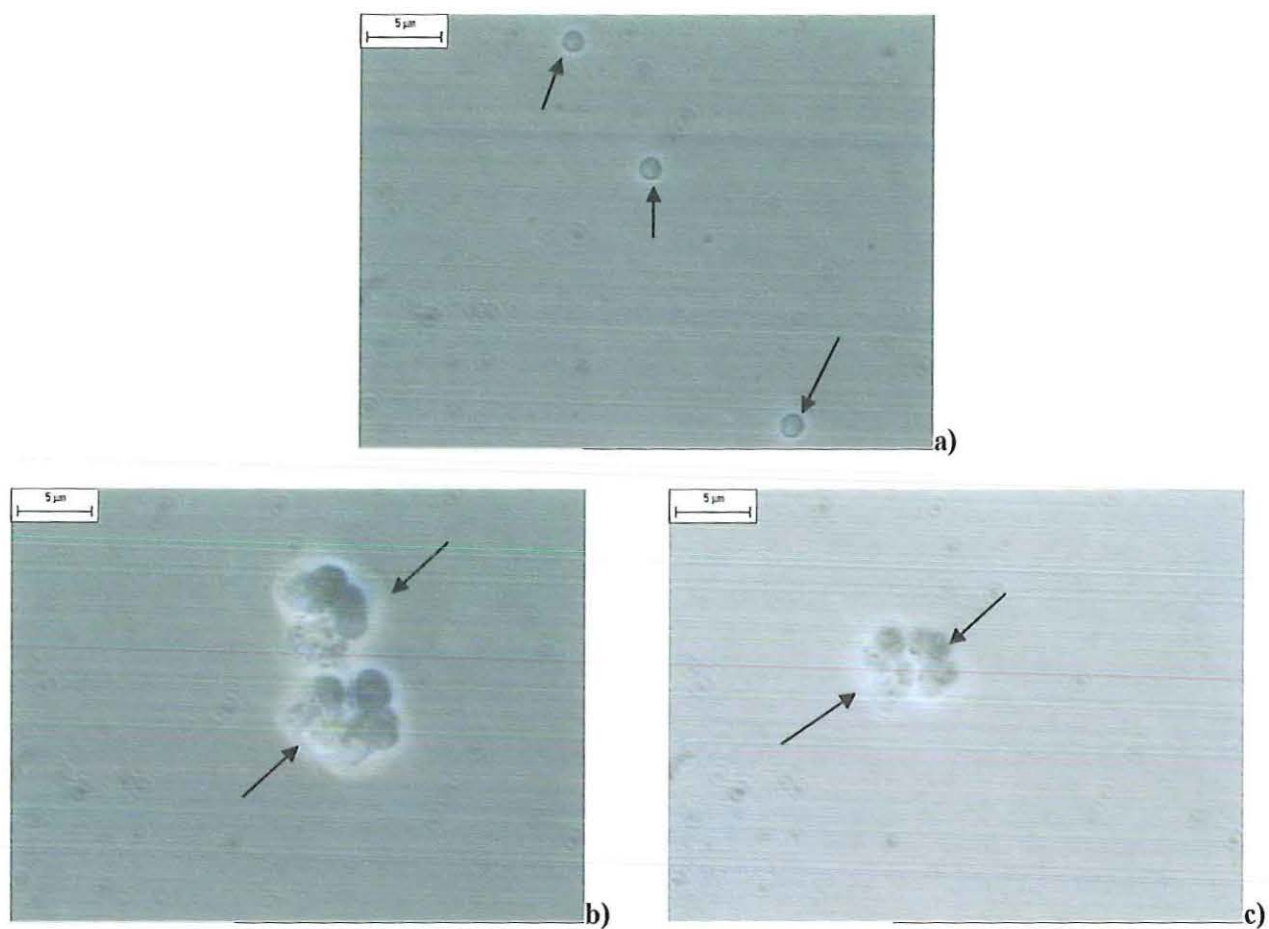


Figura 49: Morfologias observadas no reator JIC com três meses de experimento. Meio da segunda etapa de trabalho. a) *Methanococcus* sp. (predominantes); b e c) *Methanosarcina* sp. com perda da integridade celular.

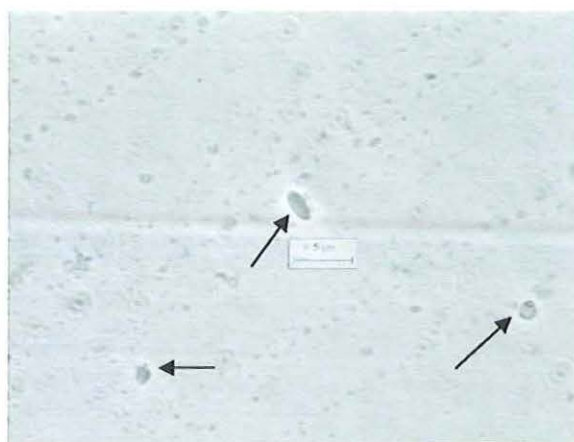


Figura 50: Morfologias observadas no reator JIC com seis meses de experimento. Final da segunda etapa de trabalho. Decaimento da comunidade microbiana.

A aparente diversidade de morfologias microbianas e a frequência com que foram observadas nos exames microbiológicos do percolado, realizados antes da inoculação dos reatores diferiram das morfologias e da frequência daquelas encontradas nas amostras dos reatores ao longo do experimento.

Os resultados dos exames microbiológicos realizados com amostras dos reatores B, JNI, JIP e JIC reatores podem ser resumidos como apresentado na Tabela 26.

Tabela 26: Comparação entre os microrganismos observados na segunda etapa do trabalho nos reatores B, JNI, JIP, JIC.

	Início (30 dias de experimento)	Meio (90 dias de experimento)	Final (180 dias de experimento)
Controle (B)	Agrupamento de cocos (+++), cocos (++) , bacilos fluorescentes (+)	Bacilos (+), agrupamento de cocos (+++).	Bacilos (+) e cocos fluorescentes (++)
JNI	Cocos e bacilos (+++), <i>Methanosarcina sp.</i> (++) , <i>Methanococcus sp.</i> (++) .	<i>Methanococcus sp.</i> (+), cocos e bacilos (++) .	<i>Methanococcus sp.</i> (+), cocos e bacilos (+).
JIP	<i>Methanosarcina sp.</i> (+++), bacilos fluorescentes (++)	<i>Methanosarcina</i> (+), bacilos (+) e cocos (+).	<i>Methanococcus sp.</i> (+), <i>Methanosarcina sp.</i> (+), cocos(+).
JIC	<i>Methanosarcina sp.</i> (+), cocos (+), bacilos (+).	<i>Methanosarcina sp.</i> (+), cocos (+), bacilos (+).	cocos (+) e bacilos (+).

Legenda:

(+++) microrganismos encontrados em grande frequência;

(++) microrganismos encontrados em frequência média;

(+) microrganismos encontrados em pouca frequência;

Foi observada boa diversidade de morfologias microbianas; nos diferentes reatores houve diversificada predominância de morfologias. No reator de controle B parece ter havido predominância de agrupamento de cocos; no JNI de microrganismos com morfologia semelhante a *Methanococcus sp.* e nos reatores alimentados com jornal impresso com tinta preta e jornal impresso com tinta colorida, JIP e JIC, aparentemente predominaram morfologias semelhantes a *Methanosarcina sp.* Cocos e bacilos foram observados em todos os reatores ao longo dos seis meses de experimento.

Em todos os reatores, nos seis meses de experimento, parece ter havido, pequena diminuição na diversidade de morfologias microbianas. No entanto observou-se maior queda na frequência de microrganismos encontrados, o que pode ter ocorrido devido a diminuição de material facilmente degradável nos reatores que correspondia a matéria orgânica remanescente presente no inóculo.

Acredita-se que no final do experimento o material orgânico era o papel jornal, por ser material moderadamente degradável e por apresentar limitações na hidrólise, pode ter ocorrido escassez de substrato para os microrganismos, pelo fato de o mesmo estar menos disponível. Com isso houve diminuição nas frequências com que os microrganismos eram encontrados, com morfologias de contorno pouco definido, possivelmente por estarem em condições vitais não satisfatórias.

6. CONCLUSÕES

Com as condições impostas aos sistemas testados conclui-se que:

- A tinta de impressão não se apresentou inibitória na digestão anaeróbia do papel jornal;
- Para a degradação de papel jornal o inóculo mais adequado foi o percolado proveniente de aterro com pouco tempo de operação;
- Os sistemas tamponados se mostraram mais eficientes que os não tamponados;
- Apenas exames de microscopia não são suficientes para a escolha de inóculo;
- Para tratamento de resíduos sólidos não é recomendada a utilização de inóculos granulados;

- O início da produção de metano na digestão anaeróbia em sistemas inoculados pode ser devida à matéria orgânica remanescente, principalmente se o substrato utilizado apresentar menor potencial de biodegradabilidade do que o inóculo;
- A presença de papel foi inibitória ao processo de degradação, possivelmente devido à influências físicas ou químicas;
- A maior eficiência na degradação do papel jornal ocorreu ao final de 180 dias de experimento;
- Algumas análises apresentaram variações temporais não esperadas. Foi o caso dos metais e sólidos, provavelmente pelo fato de as amostras não serem retiradas do mesmo reator, o que talvez indique que a montagem de reatores em série, pode não ser uma boa metodologia para sistemas biológicos, porque embora todo o conjunto de reatores tenha sido montado de forma semelhante, os microrganismos podem ter se desenvolvido de formas diferenciadas;

7. SUGESTÕES

Baseado nos resultados obtidos sugere-se:

- Montar experimentos que contemplem variações na concentração e tipos de tintas de impressão para ser possível avaliar-se quais concentrações seriam inibitórias para digestão anaeróbia do papel jornal;
- Utilizar reatores em escala maior para possibilitar a retirada das amostras da mesma unidade de tratamento;
- Testar a eficiência de sistemas inoculados com lodos granulados e macerados;
- Testar sistemas inoculados com percolados com diferentes idades;
- Montar experimentos similares com tempo superior a 180 dias;
- Testar tecnologias de tratamentos biológicos para materiais com diferentes potenciais de biodegradabilidade;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- D'ALMEIDA, M.L.O.; VILHENA, A. (Coord.). (2000). *Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado*. 2.ed. São Paulo: IPT/CEMPRE. (Publicação IPT, 2622).
- D'ALMEIDA, M.L.O. (1988). Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: *CELULOSE e papel: tecnologia de fabricação da pasta cclulósica*. 2.ed. São Paulo: SENAI; IPT. v.1, cap.3, p.45-106.
- AMERICAN FIELD SERVICE (2003). *Dados de população de alguns países - 2000*. Disponível em: <www.afsniteroi.hpg.ig.com.br/paises>. Acesso em: 18 fev. 2003.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20th ed. Washington.
- ASSIS, J.F. (1999). *Avaliação do uso de aterros, como alternativa para disposição de resíduos domiciliares e industriais*. 126 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1987). *NBR - 10004: Resíduos sólidos – classificação*. Rio de Janeiro.
- BAHASKARWAR, A.N.; CUSSLER, E.L. (1997). Pollution-preventing lithographic inks. *Chemical Engineering Science*, London, v.52, n.19, p.3327– 3231.
- BALDOCHI, V.M.Z. (1990). *Comportamento dos ácidos voláteis no processo de estabilização anaeróbia dos resíduos sólidos urbanos em aterro sanitário*. 172 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990.
- _____. (1997). *Resíduos sólidos urbanos: aspectos básicos das transformações de compostos orgânicos em sistemas anaeróbios mesofílicos com elevada concentração de sólidos totais*. 136 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- BARLAZ, M.A. (1988). Microbial studies of landfills and anaerobic refuse decomposition. In: HURST, C.J. (Ed.). *Manual of environmental microbiology*. Washington: ASM PRESS. Cap.60.
- BARROTTI, S.L.B. (1988). Tipos de papel. In: CELULOSE e papel: tecnologia de fabricação do papel. 2.ed. São Paulo: SENAI; IPT. v.2, cap.8, p.843-855.
- BENN, F.R.; McAULIFFE, C.A. (1981). *Química e poluição*. Tradução de Luiz Roberto Moraes Pitombo e Sérgio Massaro. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos.
- BIERMANN, C.J. (1993). *Handbook of pulping and papermaking*. 2.ed. San Diego: Academic Press.
- CARBONO ORGÂNICO DEGRADÁVEL - COD (1998). Disponível em: http://www.mct.gov.br/clima/comunic_old/res7_1_5.htm. Acesso em: 20 abr. 2001.
- CASEY, J.P. (1980). *Pulp and paper: chemistry and chemical technology*. 3.ed. New York: Wiley.

- CEMPRE (1997). Ficha técnica n.1 - papel de escritório. Disponível em:
<http://www.cempre.org.br>. Acesso em: 25 abr. 2001.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL E LIMPEZA PÚBLICA (1993). *Resíduos sólidos industriais*. 2.ed. São Paulo.
- CHALMERS, R.K. (1970). Pretreatment of toxic wastes. *Water Pollution Control*, London, v.69, n3, p.281-291.
- CLARKSON, W.W.; XIAO, W. (1999). *Anaerobic bioconversion of waste paper*. Oklahoma: School of Civil and Environmental Engineering, Oklahoma State University. p.75-82.
- CHOUDENS, C.; LACHENAL, D. (1999). Perspectives in pulping and bleaching processes at the crossing of the millenium frontier. *Water Science Technology*, Oxford, v.40, n.11-12, p.11-19.
- COD - CARBONO ORGÂNICO DEGRADÁVEL (1998). Disponível em:
http://www.mct.gov.br/clima/comunic_old/res7_1_5.htm. Acesso em: 20 abr. 2000.
- CORREIA, R.C. (2000). *Avaliação de procedimentos para determinação do número e atividade de microrganismos anaeróbios procariontes em amostras de biorreatores operados para a estabilização de resíduos sólidos urbanos padronizados*. 173 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- COTRIM, S.L. (1997). *Filtro aeróbios percoladores aplicados ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários antigos*. 98 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- D'ALMEIDA, M.L.O. (1976). *Tecnologia e fabricação de pasta celulósica*. São Paulo: SENAI; IPT. v.1.

- DEOBALD L.A.; CRAWFORD, D.L. (1988). Lignocellulose biodegradation. In: HURST, C.J. (Ed.). *Manual of environmental microbiology*. Washington: ASM PRESS. Cap.79, p.730-737.
- DEUS, A.B.S. et al. (1993). Contribuição à padronização de análises de lodos domésticos e industriais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 17., 1993, Natal. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES. v.2, Tomo 1, p.347-360.
- FAZENDA, J.M.R. (Org.). (1993). *Tintas e vernizes: ciência e tecnologia*. São Paulo: ABRAFATI.
- FERREIRA, A.B.H. (1986). *Novo dicionário da língua portuguesa*. 2.ed. ver. e amp. Rio de Janeiro: Nova Fronteira.
- GODOI, M.O. (2000). *Origem e destino dos resíduos sólidos domiciliares em São Paulo*. 223 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- GOMES, J.A.; OGURA, S.K. (1993). *Considerações sobre os componentes potencialmente perigosos do lixo domiciliar*. Apresentado no Seminário *Componentes Potencialmente Perigosos Presentes no Lixo Doméstico*, São Paulo, 1993.
- GOMES, L.P. (1995). *Avaliação da atividade bacteriana anaeróbia celulótica do chorume originado em sistemas de disposição de resíduos sólidos urbanos a céu aberto*. 210 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.
- _____. (1989). *Estudo da caracterização físico e biodegradabilidade dos resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários*. 167 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.
- GORDON, P.F.; GREGORY, P. (1987). *Organic chemistry in color*. Berlin: Springer-Verlag.

- GUAGLIANONI, L.G. (1998). *A Remoção de compostos organoclorados tetraclorocatecol e tetracloroguaicol contidos em efluentes da indústria de papel e celulose*. 103 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.
- HILL, D.T. et al. (1995). Root-zone water quality as affected by incorporation of shredded newsprint. *Ecological engineering*, Amsterdam, v.4, n.1, p.45-52, Jan.
- HOUAISS, A.; VILLAR, M.S. (2001). *Dicionário da língua portuguesa*. Rio de Janeiro: Objetiva; Instituto Antônio Houaiss.
- HUNT, R.G. (1995). LCA Considerations of solid waste management alternatives for paper and plastic. *Resources, conservation and recycling*, Amsterdam, v.14, n.3/4, p.226-231, Sept.
- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICO (2000). Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 12 ago. 2001.
- JARDIM, N.S.; WELLS, C. (Coord.). (1995). *Lixo municipal - manual de gerenciamento integrado*. São Paulo: IPT.
- KIEHL, E.J. (1978). *Metodologia da compostagem e ações fertilizantes do composto de resíduos domiciliares*. Piracicaba: ESALQ-USP.
- KIM, S.K. et al. (1997). Biodegradation of recalcitrant organic matter under sulfate reducing and methanogenic conditions in the landfill column reactors. *Water Science Technology*, Oxford, v.36, n.6-7, p.91-98.
- LEITÃO, R.C. (1991). *Avaliação do processo eletrolítico para remoção de cor devida à lignina*. 178 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991.
- LEITE, V.D. (1996). *Processo de tratamento anaeróbio de resíduos sólidos urbanos inoculados com lodo de esgoto industrial*. 251 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

- LEITE, W.C.A. (1991). *Estudo do comportamento da temperatura, pH e teor de umidade na decomposição de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários*. 180 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991.
- LIMA, L.M.Q. (1988). *Influência da recirculação de chorume na aceleração da metanogênese em aterro sanitário*. 2v. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.
- _____. (1995). *Lixo - tratamento e biorremediação*. 3.ed. São Paulo: HEMUS.
- LUZ, F.X.R. (1981). *Aterro sanitário, características, limitações, tecnologia para a implantação e a operação*. São Paulo: CETESB.
- MENDONÇA, L.C. (1999). *Desidratação térmica e desinfecção química com cal de lodo de reator anaeróbio de manta de lodo (UASP) tratando esgotos sanitários*. 130 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
- MENEZES, D.B. (1995). *Diagnóstico dos impactos do depósito de resíduos sólidos de São Carlos - SP, no meio físico*. 103 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.
- MERBACH, P.S.J. (1989). *Estudos de avaliação de metais pesados em percolado de aterro sanitário em função do tempo de disposição*. 83 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.
- PALMISANO, A.C.; BARLAZ, M.A. (1996). Introduction to solid waste decomposition. In: _____ (Eds.). *Microbiology of solid waste*. Boca Raton: CRC PRESS. Cap.1, p.1-30.
- PAREEK, S. et al. (1998). Hydrolysis of (ligno)cellulosic materials under sulfidogenic and methanogenic conditions. *Water Science Technology*, Oxford, v.38, n.2, p.193-200.

- PENNA, J.A. (1994). *Estudo da metodologia de teste de atividade metanogênica específica*. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.
- PESSIN, N. (1997). *Avaliação de uma metodologia para obtenção de fungos anaeróbios celulolíticos a partir de amostras provenientes de dois ecossistemas distintos: rúmex e aterro sanitário*. 168 p. Tese (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- PETERS, A.T.; FREEMAN, H.S. (1991). *Colour chemistry*. New York: Elsevier Applied Science.
- PHILIIPPI JR., A. et al. (Eds.). (1999). *Municípios e meio ambiente - perspectivas para a municipalização da gestão ambiental no Brasil*. São Paulo: ANAMMA.
- PINTO, D.M.C.L. (2000). *Avaliação da partida da digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos inoculados com percolado*. 175 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- PINTO, M.A.S. (Org.). (1979). *A Coleta e a disposição do lixo no Brasil*. Rio de Janeiro: Fundação Getúlio Vargas.
- POVINELLI, J. (1987). *Ação dos metais pesados nos processos biológicos de tratamento de águas residuárias*. 83 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1987.
- REES, J.F. (1980). Optimization of methane production and refuse decomposition in landfills by temperature control. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, London, v.30, , p.458-465.
- ROSA, J. (1997). *Avaliação da atividade metanogênica de efluentes de indústrias de celulose determinada por ensaios de curta duração com "Salmonella typhimurium" – teste de Ames*. 215 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

- ROUSSEAU, P. et al. (1989). Estimativa da distribuição e dos teores dos metais pesados nas diversas frações dos resíduos urbanos no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 15., 1989, Belém. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES. v.2, tomo 2, p.523-534.
- SCHALCH, V. (1984). *Produção e características do chorume em processo de decomposição de lixo urbano*. 103 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1984.
- _____. (1992). *Análise de comportamento de dois aterros sanitários semelhantes e correlações dos parâmetros de processo de digestão anaeróbia*. 220 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.
- SCHALCH, V.; ALMEIDA, W.C. (1992). Aterro sanitário: operação e parâmetros que influenciam na digestão anaeróbia. In: CONGRESSO DE LA ASSOCIATION INTERAMERICANA DE INGINIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 23., 1992, Havana. *Anais...* Havana: Aidis. V.4, p.40-52.
- SCHULZ, C.B.; SANCHEZ, C.; MURER, V. (1978). Painel das matérias primas - tintas, papel e outros suportes. In: SEMANA TECNOLÓGICA DE ARTES GRÁFICAS, 1978, São Paulo. *Anais...* São Paulo: SENAI.
- SCOTT, W.E. (1996). *Principles of wet end chemistry*. Atlanta: Tappi Press.
- SHREVE, R.N.; BRINK, J.A. (1980). *Indústrias de processos químicos*. Tradução de Horácio Macedo. 4.ed. Rio de Janeiro: Guanabara.
- SIMON, J. et al. (1998). Thermoplastic and biodegradable polymers of cellulose. *Polymer degradation and stability*, Barking, v.59, n.1/3, p.107-115, Jan.
- SJÖSTRÖM, E. (1981). *Wood chemistry – fundamentals and applications*. Orlando: Academic Press.

- SMOOK, G.A. (1992). *Handbook for pulp & paper technologists*. 2th ed. Vancouver: Angus Wilde.
- SPARLING, R.; RISBEY, D.; POGGI-VARALDO, H.M. (1997). Hydrogen production from inhibited anaerobic composters. *International Journal of Hydrogen Energy*, Oxford, v.22, n.6, p.563-566.
- SPEECE, R.E. (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*. Nashville, Tennessee: Archae Press.
- SUN CHEMICAL CORPORATION (2002). *Biblioteca técnica – describing color*. Disponível em: <www.tintas.com>. Acesso em: 10 out. 2002.
- TABASSUM, R.; RAJOKA, M.I. (2000). Methanogenesis of carbohydrates and their fermentation products by syntrophic methane producing bacteria isolated from freshwater sediments. *Bioresource Technology*, Essex, v.72., n.3, p.199-205, May.
- TCHOBANOGLIOUS, G.; THEINSEN, H.; VIGIL, S.A. (1993). *Integrated solid waste management: engineering principles and management uses*. New York: McGraw-Hill.
- VAVILIN, V.A.; RYTOV, S.V.; LOKSHINA, L.YA. (1996). A Description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technology*, Essex, v.56, n.2/3, p.229-237, May.
- VILLANE, F.T.; NETO, J.T.P. (1993). Estudo e avaliação de métodos químicos para determinar o grau de maturação na compostagem do lixo urbano domiciliar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 17., 1993, Natal. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES. p.3-21.
- VILLAS-BOAS, D.M.F. (1990). *Estudo da microbiótica anaeróbia hidrolítica – fermentativa em aterro sanitário*. 157 p. Tese (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990.
- VOLOKITA, M. et al. (1996). Biological denitrification of drinking water using newspaper. *Water Research*, New York, v.30, n.4, p.965–971.

ZINDER, S.H. et al. (1984). Methanogenesis in a thermophilic (58°) anaerobic digester:
Methanotherix sp. As an important acetodlastic methanogen. *Applied Environmental
Microbiology*, Baltimore, v.47, n.4, p.796 – 807, Apr.