

Fatores que influenciam a digestão anaeróbia(*)

Marcos Eduardo de Souza (**)

1. INTRODUÇÃO

A digestão anaeróbia é um processo fermentativo a que são submetidos diversos tipos de resíduos (urbanos, rurais ou industriais), com uma ou mais das seguintes finalidades: tratamento dos resíduos (remoção da matéria orgânica poluente e dos microrganismos patogênicos), produção de biogás e produção de biofertilizantes mais estáveis, mais ricos em nutrientes assimiláveis e com melhores qualidades sanitárias em relação ao material original.

De uma forma simplificada, o processo ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, a matéria orgânica complexa é transformada em compostos simples como ácidos orgânicos voláteis, CO₂, H₂ etc., pela ação de enzimas extracelulares, das bactérias acidogênicas e das bactérias acetogênicas (que transformam os demais ácidos voláteis em ácido acético, H₂ e CO₂). Na segunda etapa, estes produtos são transformados principalmente em CH₄ e CO₂, pela ação das bactérias metanogênicas.

As bactérias metanogênicas se reproduzem mais lentamente e são mais sensíveis a condições adversas ou a alterações das condições do ambiente, em relação às bactérias acidogênicas. Desta forma, o passo limitante do processo é a geração de metano, a menos de alguns casos específicos em que a hidrólise da matéria orgânica complexa é o passo limitante.⁽¹⁾

Pode-se considerar três grupos de fatores, na sua maioria passíveis de controle, que influenciam o processo de digestão anaeróbia: os relativos às características do digestor, às características do resíduo a ser digerido e à forma de operação do digestor.

2. FORMAS DE INFLUÊNCIA

A influência de fatores na digestão anaeróbia ocorre basicamente de três

formas: provocando desequilíbrios entre as populações bacterianas envolvidas no processo, afetando o rendimento e a velocidade do processo.

2.1 Desequilíbrios

Um determinado fator, em condições adversas, provoca desequilíbrios no processo devido à maior sensibilidade das bactérias metanogênicas. Nestas condições, os ácidos voláteis continuam a ser produzidos, e não são devidamente transformados em metano. O aumento da concentração de ácidos voláteis no material em digestão provoca uma queda no pH do meio, quando a alcalinidade do sistema não é suficientemente elevada. O maior problema reside nesta queda de pH, a valores inferiores a 6,8, pois isto acaba favorecendo ainda mais as bactérias acidogênicas (cujo pH ótimo é cerca de 5,5 a 6,0) e prejudicando ainda mais as bactérias metanogênicas (cujo pH ótimo é cerca de 6,8 a 7,2), podendo em casos mais drásticos provocar a perda total do digestor.

A alcalinidade total do sistema (AT) é a soma das alcalinidades devida ao bicarbonato (AB) e aos própri- os ácidos voláteis (AV): ⁽²⁾

$$AT = AB + 0,85 \times 0,833 AV$$

onde AT e AB são expressas em mgCaCO₃/l, e AV é expresso em mg CH₃COOH/l; 0,85 é o fator que leva em conta o fato de que até pH 4,0, ponto final da titulação para a determinação da alcalinidade, apenas 85% dos ácidos voláteis são detectados, e 0,833 é o fator de transformação da concentração de ácidos voláteis, de CH₃COOH para CaCO₃.

Quando a alcalinidade devida aos ácidos voláteis ultrapassa a alcalinidade devida ao bicarbonato, o sistema passa a ser instável, podendo sofrer sensíveis quedas de pH, a qualquer novo aumento na concentração de ácidos voláteis. Um valor de alcalinidade bicarbonato de 2.500 a 5 mil mgCaCO₃/l é desejável, pois confere um bom poder de tamponamento ao meio em digestão.

O nitrogênio amoniacal, presente em concentrações relativamente elevadas (600 a 900 mg/l) no material

em digestão, contribui para a formação da alcalinidade, e portanto para a estabilidade do processo, devendo ser mantido nesta faixa, sempre que possível⁽³⁾

Para o ajuste do pH, é conveniente a utilização de cal (mais barata) até se atingir pH 6,7 a 6,8. Caso se continue, a partir deste ponto, a adição de cal, haverá um acentuado consumo de CO₂ dos gases da digestão e a formação de carbonato de cálcio, insolúvel, havendo então pouco efeito na alcalinidade bicarbonato, e consequentemente no pH. Ao se atingir 10% ou menos de CO₂ nos gases, novas adições de cal podem provocar aumentos repentinos e descontrolados no pH.

A soda é mais eficiente, visto que mesmo consumindo também o CO₂ dos gases, não forma precipitados. O ideal seria, não fosse a questão do custo, a adição de bicarbonato, que eleva diretamente o valor da alcalinidade, e do pH, sem que ocorra dissolução do CO₂.

2.2 Rendimento e velocidade

O rendimento de um processo de digestão anaeróbia normalmente é medido em termos de Igás produzidos (CNTP)/g matéria orgânica adicionada ou em Igás produzidos (CNTP)/g matéria orgânica consumida.

A concentração de matéria orgânica geralmente é avaliada medindo-se a concentração de sólidos voláteis (para resíduos com elevadas concentrações de sólidos em suspensão) ou de DQO — demanda química de oxigênio e DBO — demanda bioquímica de oxigênio (para resíduos com reduzidas concentrações de sólidos em suspensão).

Os rendimentos observados variam de 0,2 a 0,7 IgásCNTP/g sólidos voláteis adicionados. Para lodos de esgoto, por exemplo, observam-se rendimentos de 0,5 a 0,6 Igás CNTP/g sólidos voláteis adicionados, correspondentes normalmente a 0,85 Igás CNTP/g sólidos voláteis consumidos.

Os gases produzidos normalmente contêm 50 a 70% de CH₄, sendo o restante constituído principalmente por CO₂, eventualmente pouca porcentagem de H₂S e traços de N₂ e H₂.

(*) Trabalho apresentado no V Simpósio Nacional de Fermentação, Viçosa, MG, 26 a 29 de julho de 1982

(**) Gerência de Pesquisas de Tratamento de Resíduos e Qualidade de Água — Cetesb-Cia. de Tecnologia de Saneamento Ambiental — São Paulo

Nos processos de digestão anaeróbia pode-se obter rendimentos de remoção de matéria orgânica desde 40 até 98%.

A velocidade em que o processo ocorre é de fundamental importância, visto que dela depende o volume dos digestores para tratar uma determinada quantidade de resíduos. O tempo de detenção hidráulica (θ_h) é o parâmetro que normalmente se usa para expressar a velocidade do processo, e é definido como:

$$\theta_h = \frac{\text{volume do digestor}}{\text{vazão de resíduo}}$$

Para um resíduo contendo uma determinada concentração de matéria orgânica, a carga orgânica aplicada ao digestor é inversamente proporcional ao tempo de detenção hidráulica:

$$\text{carga orgânica} = \frac{\text{Concentração de matéria orgânica}}{\theta_h}$$

Desta forma, como ocorre entre os resíduos uma enorme variação de concentração de matéria orgânica, a carga orgânica aplicada é o parâmetro mais indicado para se medir a velocidade em que ocorre a digestão anaeróbia. Não tem sentido, por exemplo, dizer que a velocidade de digestão de dois resíduos, sob os mesmos tempos de detenção hidráulica, é a mesma, se um dos resíduos contiver 1 g/l de matéria orgânica e o outro 10 g/l; na realidade, para que seja mantido o mesmo tempo de detenção hidráulica, a digestão do resíduo mais concentrado deve ocorrer a uma velocidade 10 vezes maior, em relação à digestão do resíduo menos concentrado, para se obter a mesma eficiência.

Há exemplos de processos de digestão anaeróbia operando com tempos de detenção hidráulica desde algumas dezenas de dias até algumas poucas horas. As cargas aplicadas variam desde 1 até 10 g sólidos voláteis/l reator.dia.

3. FATORES RELATIVOS ÀS CARACTERÍSTICAS DO DIGESTOR

3.1. Idade do lodo

Um parâmetro importante, cujo inverso indica de forma grosseira, mas simples, a velocidade específica de reprodução a que estão submetidas as bactérias, é o tempo de detenção celular ou idade do lodo (θ_c), definido como:

$$\theta_c = \frac{\text{massa de lodo no digestor}}{\text{massa de lodo descartada/ Unidade de tempo}}$$

O lodo neste caso corresponde aos sólidos em suspensão.

Se um sistema estiver submetido a um θ_c menor que o tempo de geração médio das bactérias limitantes do processo, ocorrerá lavagem das bactérias e a conseqüente impossibilidade de realização do processo.

Num digestor convencional, em que $\theta_c = \theta_h$, o mínimo θ_h possível de se utilizar (e portanto a máxima velocidade do processo) está limitado pelo mínimo θ_c em que as bactérias podem operar, sem que ocorra lavagem, o que no caso das bactérias metanogênicas corresponde, na prática, a um tempo de detenção de cerca de dez dias.

Nos digestores não convencionais, em que ocorre retorno ou retenção de lodo (ou seja, de bactérias), o θ_c passa a ser independente do θ_h ($\theta_c > \theta_h$); pode-se então operar o digestor com tempos de detenção hidráulica (θ_h) muito menores que dez dias (às vezes algumas poucas horas são suficientes), visto que o tempo de detenção celular (θ_c) poderá mesmo assim ser mantido elevado, seja pelo retorno de lodo (bactérias) ao digestor, seja pela retenção de lodo no digestor. Como conseqüência de se manter um

$\theta_c > \theta_h$, ocorre proporcionalmente um aumento na concentração de bactérias do digestor, com relação à que existiria, caso tivéssemos $\theta_c = \theta_h$.

A Figura 1 ilustra os tipos de digestores citados.

3.2. Grau de agitação ou grau de contato

Os digestores convencionais devem possuir algum sistema de agitação (por retorno de gás produzido, após compressão, por recirculação do lodo em digestão do fundo para o topo do digestor, ou por agitação mecânica), pois em caso contrário a velocidade do processo será bastante reduzida, visto que não ocorrerá o suficiente contacto entre as bactérias e a matéria orgânica, e que haverá zonas mortas, devido à sedimentação do lodo (e em parte das bactérias), ocasionando perda de parte da capacidade útil do digestor.

Há indícios de que uma demasiada agitação no digestor favorece as bactérias acidogênicas, podendo provocar desequilíbrios no processo.

Para os filtros anaeróbios e os digestores de fluxo ascendente, uma

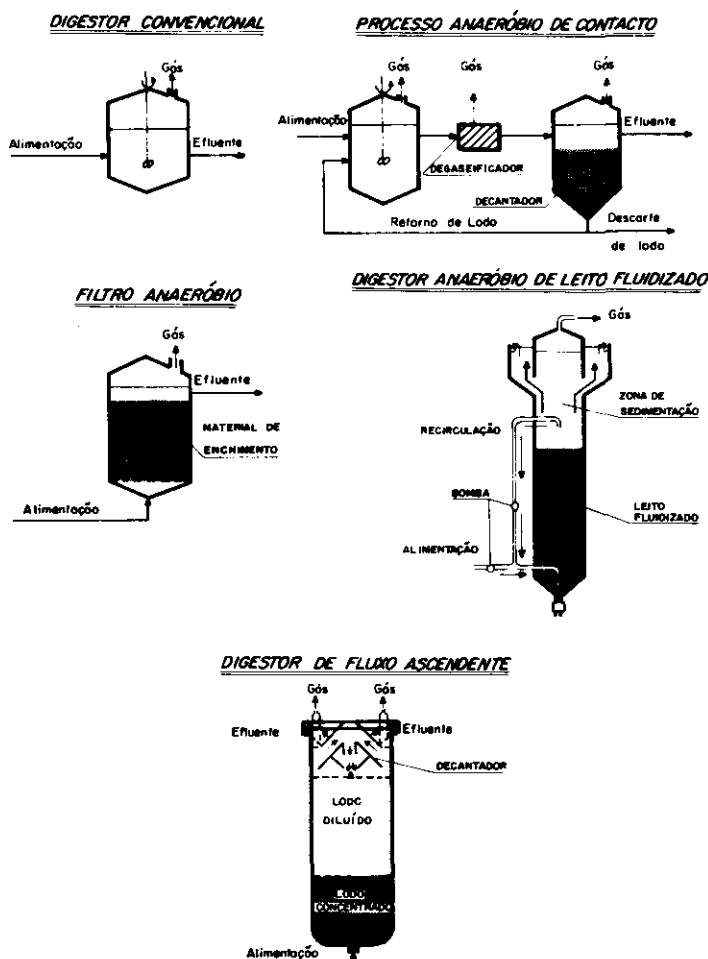


Figura 1 — Principais tipos de digestores contínuos existentes, para resíduos urbanos e industriais

adequada distribuição do despejo a ser digerido por toda a seção do digestor, normalmente já é suficiente para garantir o necessário contato matéria orgânica/bactérias.

3.3. Temperatura

As bactérias metanogênicas são bastante sensíveis a variações, especialmente a elevações de temperatura, as quais devem, portanto, sempre ser evitadas.

O processo pode ocorrer nas faixas mesofílica (15 a 45°C) ou termofílica (50 a 65°C) de temperatura. Na faixa mesofílica a digestão anaeróbia se desenvolve bem em temperaturas desde 30 até 40°C (temperatura ótima entre 35 e 37°C); muito mais importante do que operar na temperatura ótima, é operar sem variações significativas na temperatura. Na faixa termofílica, a temperatura ótima está entre 57 e 62°C.

Por outro lado, ensaios realizados em escala-piloto, com lodos de esgoto contendo elevadas concentrações de compostos tóxicos, pareceram indicar que a digestão anaeróbia resiste mais a cargas de choque de compostos tóxicos, quando é efetuada a temperaturas mais próximas da temperatura ótima (4).

A velocidade de digestão é maior a temperaturas termofílicas, em relação às mesofílicas; além disso, a operação na faixa termofílica resulta em lodos mais facilmente desidratáveis e em maior remoção de patogênicos. Porém, os custos relativos ao aquecimento em geral não compensam a utilização de temperaturas termofílicas; além disso, a temperaturas mais distantes da ambiente, problemas com os controladores de temperatura podem provocar variações muito grandes e, portanto, afetar mais seriamente o processo.

Para resíduos que já são gerados a temperaturas relativamente elevadas, pode ser bastante interessante a utilização do processo termofílico de digestão anaeróbia.

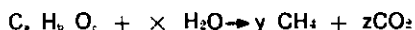
4. FATORES RELATIVOS ÀS CARACTERÍSTICAS DO RESÍDUO

4.1. Grau de biodegradabilidade da matéria orgânica

A máxima remoção de DQO, ou seja, a máxima produção de gases possível de ser obtida a partir de um determinado resíduo, depende do grau de biodegradabilidade da matéria orgânica contida neste resíduo.

Quando se conhece a composição química do despejo, é possível prever a quantidade e a composição dos gases que deverão ser produzidos

pela sua digestão anaeróbia, simplesmente através da formulação estequiométrica:(5)



Por outro lado, toda a DQO removida do sistema (alimentação-efluente) é transferida para os gases; visto que o CO₂ não exerce demanda de oxigênio, pois já se encontra totalmente oxidado, o que resta é a DQO correspondente ao metano:



Desta equação, conclui-se que 1 g de DQO removida corresponde à produção de 0,35 l de CH₄, nas condições normais de temperatura e pressão. Assim, é possível, conhecendo-se a DQO do despejo a ser digerido, e após se prever ou medir a produção de metano, calcular o consumo de DQO correspondente a este gás, e, portanto, estimar a remoção de DQO possível de ser obtida, ou vice-versa.

4.2. Diluição do material a ser digerido

Alguns materiais, como o lixo urbano, normalmente requerem uma diluição antes de serem submetidos à digestão anaeróbia. Para um digestor operando com um determinado resíduo, há sempre a opção de se operar com uma menor diluição (maior θ_{D_1}) ou uma maior diluição (menor θ_{D_1}). No caso de digestores convencionais ($\theta_{D_1} = \theta_{D_2}$), é conveniente operar com a mínima diluição possível de resíduo (máxima concentração de matéria orgânica), pois desta forma, para uma mesma carga orgânica aplicada, é necessário um maior θ_{D_1} . Para digestores não convencionais ($\theta_{D_1} > \theta_{D_2}$), não há até o momento uma definição sobre a melhor forma de operação.

Em qualquer dos casos, a diluição do material a ser digerido pode ser imprescindível, como forma de reduzir concentrações inibitórias de compostos tóxicos.

Para resíduos normalmente pouco concentrados, só é possível o tratamento efetivo por digestão anaeróbia quando se utilizam digestores não convencionais.

4.3. Estado da matéria orgânica

O estado da matéria orgânica no resíduo a ser digerido (em suspensão ou em solução), muitas vezes define, a priori, o tipo de digestor que pode ser utilizado.

Para resíduos contendo elevadas concentrações de sólidos em suspensão, normalmente se utilizam o digestor convencional ou o processo de contato.

Resíduos contendo principalmente elevadas concentrações de materiais dissolvidos são preferencialmente digeríveis em digestores de fluxo ascendente ou em filtros anaeróbios.

4.4. Tamanho das partículas de sólidos em suspensão

Quanto menor o tamanho das partículas de sólidos em suspensão de um resíduo, mais eficiente será o contato entre a matéria orgânica e as bactérias. Quando o resíduo contém partículas com mais de 1 cm de diâmetro, a utilização de picadores, moedores ou liquidificadores, pode conduzir a um aumento considerável na eficiência da digestão anaeróbia deste resíduo.

4.5. Nutrientes (nitrogênio e fósforo)

Para suprir as necessidades de nitrogênio e fósforo das bactérias responsáveis pelo processo de digestão anaeróbia, o resíduo deve conter concentrações destes componentes, em relação ao seu conteúdo de carbono, que satisfaçam as seguintes relações:

$$C/N \leq 30 \text{ e } C/P \leq 150$$

Os valores referem-se ao N e P efetivamente disponíveis para as bactérias, como o N-amoniaco e o ortofosfato; caso não se tenha certeza dessa disponibilidade, pode-se considerar suficientes as relações:

$$C/N \leq 20 \text{ e } C/P \leq 100$$

Quando um resíduo não contém quantidades suficientes de N e P, estes devem ser adicionados; por outro lado, resíduos contendo concentrações demasiado elevadas de nitrogênio total podem provocar inibição do processo de digestão, visto que uma parte considerável do nitrogênio total é transformada, nos digestores, em nitrogênio amoniacal.

A existência de compostos tóxicos nos resíduos a serem digeridos será discutida num item à parte, devido à sua importância na viabilidade dos processos de digestão anaeróbia.

5. INFLUENCIA DE COMPOSTOS TÓXICOS NA DIGESTÃO ANAERÓBIA

Antes de se examinar a toxicidade de compostos químicos à digestão anaeróbia, alguns fundamentos devem ser lembrados (6):

- Um composto só é biologicamente tóxico quando se encontra em solução;
- Toxicidade é um termo relativo. Dependendo da concentração em que

se encontra, uma mesma substância pode ser estimulante ou tóxica;

- Quando ocorre uma adequada aclimatação das bactérias ao composto tóxico, estas podem se adaptar até um certo limite a concentrações elevadas daqueles compostos.

- Há ainda a possibilidade de ocorrência de antagonismo (redução do efeito tóxico de uma substância pela presença de outra) ou sinergismo (aumento do efeito tóxico de uma substância pela presença de outra).

Para evitar que os compostos tóxicos atinjam concentrações inibidoras nos digestores, pode-se recorrer a modificações nos processos industriais, diluições dos despejos, precipitação ou complexação dos compostos tóxicos e antagonização daqueles compostos.

Um outro ponto importante a ser examinado é a ocorrência de cargas de choque de compostos tóxicos, que podem provocar maiores danos ao processo que as mesmas concentrações acumuladas gradualmente. A acumulação gradual dos tóxicos permite a sua lenta precipitação e uma certa aclimação dos microrganismos aos tóxicos. Quando uma dose de choque é administrada, uma concentração tóxica é transientemente produzida, e a inibição algumas vezes persiste, mesmo após os tóxicos terem sido neutralizados.

A consequência mais notável das cargas de choque de compostos tóxicos é a quase imediata parada na produção de gases; a segunda consequência, que também fica evidenciada rapidamente, é a elevação na concentração dos ácidos voláteis nos lodos em digestão (4).

5.1. Ácidos voláteis

Os ácidos voláteis podem se acumular nos digestores por diversos motivos:

- sobrecarga orgânica (aumentos súbitos na carga orgânica aplicada).
- sobrecarga hidráulica (aumentos repentinos na vazão de despejo, a níveis que resultem em lavagem das bactérias metanogênicas).
- sobrecarga tóxica (aumentos repentinos nas concentrações de compostos potencialmente tóxicos à digestão).
- outros fatores, como variações bruscas de temperatura, pH etc.

Os ácidos voláteis, até concentrações de 6 mil a 8 mil mg/l, não são tóxicos à digestão anaeróbia, desde que o pH do sistema seja mantido próximo da neutralidade (7).

A acumulação destes ácidos pode inibir, além das metanogênicas, as

próprias bactérias acidogênicas. Porém, estas últimas podem suportar concentrações de até 40 mil mg/l de ácidos voláteis (8).

A inibição de toda a ação bacteriana pode aumentar por qualquer diminuição de pH devida à própria produção de ácidos, visto que a parede celular das bactérias é muito mais permeável às moléculas não dissociadas (cuja formação é favorecida pela redução no pH) em comparação com suas formas ionizadas (9).

Quanto aos ácidos voláteis individuais, há indicações de que o ácido propiônico é bem mais tóxico que os demais (10).

5.2. Cianetos

Segundo Yang, as bactérias metanogênicas podem se aclimatar a concentrações de cianetos de até 20 a 40 mg/l, sem inibição da produção de metano (11); doses de choque de até 750 mg/l provocaram severa inibição do processo, mas o digestor se recuperou em poucos dias.

A toxicidade dos cianetos pode ser reduzida em certo grau pela adição de ferro, devido à formação de complexos não tóxicos (como, por ex., $K_3Fe(CN)_6$).

5.3 Fenóis

Neufeld verificou que a degradação anaeróbia de fenóis é efetiva a idades do lodo superiores a 40 dias; observou-se inibição do processo a concentrações acima de cerca de 700 mg/l, quando foi permitida uma adequada aclimação (12).

Para despejos contendo elevadas concentrações de compostos orgânicos adsorvíveis, como é o caso do fenol, tem sido pesquisada cada vez mais a utilização de carvão ativado em filtros anaeróbios de leite fluidizado (13). A retenção e o subsequente desprendimento lento dos materiais adsorvidos permite aclimação dos microrganismos ao substrato orgânico tóxico e reduz as possibilidades de cargas de choque.

5.4 Metais alcalinos e alcalino-terrosos

Os metais Na, K, Ca e Mg podem estar presentes nos resíduos ou serem adicionados aos digestores para a correção do pH.

A tabela 1 indica o efeito destes metais na digestão anaeróbia.

Quando estão presentes combinações destes cátions, podem ocorrer efeitos antagônicos ou sinérgicos. O sódio e o potássio são os melhores antagonistas, quando adicionados ou presentes nas concentrações listadas como estimulantes. O cálcio e o magnésio são maus antagonistas; no entanto, eles podem provocar estimulação do processo, se um outro antagonista já estiver presente.

5.5. Metais pesados

Somente as frações solúveis dos metais pesados são tóxicas à digestão anaeróbia e, portanto, a precipitação destes metais na forma de sulfetos ou carbonatos é uma maneira efetiva de evitar a inibição do processo.

Os sulfetos podem ser produzidos no digestor por uma variedade de compostos de enxofre, incluindo os sulfatos e alguns aminoácidos. O cromo é o mais importante metal pesado que não forma sulfetos suficientemente insolúveis para que o mecanismo de precipitação seja eficiente na proteção das bactérias metanogênicas contra a inibição pelo metal.

Para demonstrar a importância dos sulfetos, Lawrence e McCarty⁽¹⁵⁾ adicionaram diariamente a digestores de laboratório os metais Cu, Zn, Ni (a concentrações de cerca de 800 mg/l) e Fe (a concentrações de cerca de 1.400 mg/l), isoladamente e conjuntamente (soma das concentrações = 800 mg/l), inicialmente na forma de sulfatos, sem observarem qualquer inibição; quando os metais passaram a ser adicionados na forma de cloretos, observou-se em poucos dias inibição severa do processo, devida aos íons metálicos (já que os cloretos são

Tabela 1 — Efeitos do Sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio na Digestão Anaeróbia, segundo McCarty (14)

CATION	CONCENTRAÇÕES (mg/l)		
	Estimulante	Moderadamente Inibitória	Fortemente Inibitória
Sódio	100—200	3.500—5.500	8.000
Potássio	200—400	2.500—4.500	12.000
Cálcio	100—200	2.500—4.500	8.000
Magnésio	75—150	1.000—1.500	3.000

são tóxicos a concentrações acima de 8.300 mg/l), exceto no caso do ferro.

Mosey e Hughes⁽¹⁶⁾ definiram o parâmetro pS, à semelhança do pH, mensurável através de eletrodos de prata/sulfeto de prata, e verificaram que a inibição da digestão anaeróbia por metais pesados não ocorre quando tivermos $pS < 14$ (exceção feita ao cromo), visto que, nestas condições, haverá suficientes quantidades de sulfetos para precipitar os metais pesados. Os limites de toxicidade observados pelos autores, isto é, os limites acima dos quais ocorreu inibição total do processo, foram os seguintes, para a adição de cada metal individualmente:

Zn — 163 mg/l; Cd — 180 mg/l; Cu — 170 mg/l e Fe — 2.600 mg/l.

Além do pS, a presença de sulfetos solúveis nos lodos em digestão, ou de H_2S nos gases produzidos, invariavelmente indica a inexistência de concentrações tóxicas de metais pesados (exceto o cromo).

A adição a digestores de 1 mgS/l, na forma de sulfatos, precipita de 1,8 a 2 mg/l de metais pesados. Um dos compostos preferíveis, neste caso, é o sulfato de ferro, visto que o sulfeto formado no digestor pela redução do sulfato mantém-se precipitado na forma de sulfeto de ferro, evitando a inibição por sulfetos solúveis e a formação de quantidades excessivas de H_2S . O sulfeto ligado ao ferro fica disponível para a precipitação de outros metais mais tóxicos, visto que o sulfeto de ferro é mais solúvel que os demais sulfetos de metais tóxicos; por outro lado, o ferro liberado, dentro de certos limites, precipita como carbonato e é pouco tóxico à digestão anaeróbia.

Além dos sulfetos, os carbonatos de metais pesados são também pouco solúveis. A atividade dos íons carbonato presentes nos lodos em digestão é controlada pelo pH do lodo e pela pressão parcial do CO_2 nos gases.

Mosey⁽¹⁷⁾ propôs que a tolerância da digestão anaeróbia aos metais pesados é dependente do pH, da forma indicada na figura 2.

Abaixo de um certo valor crítico de pH, o único mecanismo de precipitação dos íons metálicos, relativamente independente do pH, seria através dos sulfetos. Acima do pH crítico, a partir do qual a concentração de íons carbonato disponíveis é suficientemente elevada, além do efeito dos sulfetos, os metais pesados passam a ser precipitados na forma de carbonatos e,

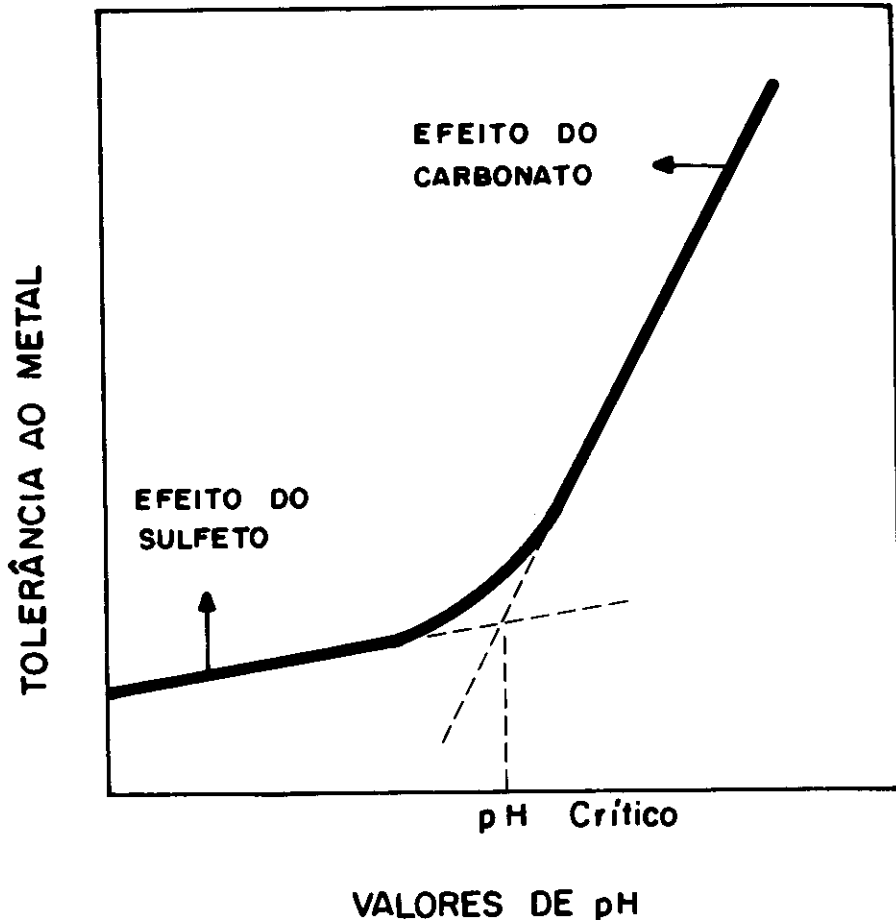


Figura 2 — Tolerância da digestão anaeróbia a doses de choque de metais pesados em função do pH, segundo Mosey (17)

neste caso, é acentuada a influência do pH (valores mais elevados de pH favorecem a precipitação dos metais).

O ferro é um dos metais pesados cujo pH crítico é baixo o suficiente, em relação ao pH neutro, de forma a permitir que a sua precipitação como carbonato efetivamente ocorra, na faixa normal de pH da digestão anaeróbia.

Mosey⁽¹⁸⁾ lembra, ainda, que para se estabelecer as concentrações máximas de metais pesados que podem estar presentes no material a ser digerido, é necessário se conhecer as concentrações totais destes metais (e não as solúveis), que elevariam as concentrações de íons metálicos dissolvidos nos lodos em digestão a níveis inibitórios.

O autor definiu o parâmetro K para representar o grau de toxicidade provocada pelo conjunto de metais pesados Zn, Ni, Pb, Cd e Cu, representado pela fórmula:

$$K \text{ (meq/Kg)} = \frac{Zn/32,7 + Ni/29,4 + Pb/103,6 + Cd/56,2 + 0,67 \text{ Cu}/31,8}{ST}$$

onde,
Zn, Ni, ... = concentrações totais dos metais nos lodos em digestão (mg/l).

$32,7 - 29,4 - \dots$ = massas equivalentes dos respectivos metais no estado divalente.

0,67 = fator devido à redução apenas parcial do cobre ao estado cuproso.

ST = concentração de sólidos totais no digestor (kg/l).

A partir de dados próprios e da literatura, o autor estabeleceu os seguintes valores representativos de K:

$K < 200$ meq/kg → inibição improvável

$K \geq 400$ meq/kg → inibição total provável

$K > 800$ meq/kg → inibição quase certa

Quanto ao cromo, suas concentrações devem ser consideradas inibitórias quando excederem 2,5% dos sólidos totais do lodo em digestão⁽¹⁸⁾.

Lingle e Herman⁽¹⁹⁾ verificaram, através de experiências em batelada, que o mercúrio, isoladamente, não foi tóxico a concentrações de 1.560 mg/l.

5.6. Nitratos

A adição de nitratos a digestores pode resultar em conversões elevadas

dos mesmos a N_2 , através da desnitrificação. A inibição da metanogênese geralmente é mínima a concentrações de nitrato correspondentes a 10 mgN/l, e completa a 50 mg/l.

5.7. Nitrogênio amoniacal

Deve-se considerar a toxicidade por nitrogênio amoniacal sempre que houver elevadas concentrações de nitrogênio total no material a ser digerido. O íon NH_4^+ é bem menos tóxico que o gás dissolvido NH_3 ; portanto, quando o pH do material em digestão é 7,2 ou menor, é menos provável a inibição por nitrogênio amoniacal, visto que nesta condição o equilíbrio da reação $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$ encontra-se quase totalmente deslocado para a esquerda.

A tabela 2 resume os efeitos do N-amoniacal (NH_3 dissolvido + NH_4^+) na digestão anaeróbia. Para concentrações de gás NH_3 dissolvido superiores a 150 mg/l a digestão é inibida.

Velsen⁽²¹⁾ mostrou que lodos bem aclimatados podem produzir metano mesmo a concentrações de N-amoniacal de até 5 mil mg/l.

5.8. Oxigênio

As bactérias metanogênicas são estritamente anaeróbias, e por isto, em culturas puras, qualquer traço de oxigênio molecular pode lhes ser extremamente prejudicial.

Num digestor, raras vezes o oxigênio pode conduzir a problemas, visto que uma grande variedade de bactérias facultativas está presente, as quais removem rapidamente, dentro de certos limites, qualquer traço de oxigênio dissolvido.

Fields e Agardy⁽²²⁾ mostraram que adições de até 0,01 volumes de ar por volume de lodo em digestão não afetam significativamente a performance do digestor. Adições, de uma só vez, de até 360 mgO₂/l, digestor, não afetaram o digestor, ao passo que houve inibição quando a adição foi de 1.300 mgO₂/l digestor.

5.9. Sulfetos e outros compostos de enxofre

Khan e Trottier⁽²³⁾ estudaram a inibição da digestão anaeróbia por compostos inorgânicos de enxofre, e verificaram que a inibição aumentava na seguinte ordem: sulfatos, tiosulfatos, sulfitos, sulfetos e H₂S. Com exceção dos sulfatos, todos os demais compostos de enxofre estudados inibiram a digestão anaeróbia a concentrações de 290 mgS/l.

Sheehan e Greenfield⁽²⁴⁾ verificaram que a digestão anaeróbia é inibida a concentrações de sulfatos acima de 6.750 mgSO₄²⁻/l.

Tabela 2 — Efeito do Nitrogênio Amoniacal na Digestão Anaeróbia, segundo McCarty⁽¹⁴⁾ (20)

Concentração de N-amoniacal (mg/l)	Efeito na digestão Anaeróbia
50 -- 200	Benéfico
200 -- 1.000	Sem efeitos adversos
1.500 -- 3.000	Inibitório a altos valores de pH
> 3.000	Tóxico em qualquer pH

Tabela 3 — Efeito dos Sulfetos Solúveis na Digestão Anaeróbia, segundo Lawrence e McCarty⁽²⁴⁾

Concentração de Sulfetos Solúveis (mg/l)	Efeito na Digestão Anaeróbia
50 a 100	tolerável com pouca ou nenhuma aclimação
até 200	tolerável com aclimação
acima de 200	bastante tóxico

Quanto aos sulfetos, os insolúveis não exercem efeitos tóxicos na digestão anaeróbia. A tabela 3 resume os efeitos dos sulfetos solúveis (H_2S dissolvido + HS^- + S^{2-}) na digestão anaeróbia.

A toxidez por sulfetos pode ser evitada por arraste gasoso, por adição de metais pesados (como o ferro) para precipitá-los, ou por redução ou transformação prévia dos compostos de enxofre contidos no material a ser digerido.

5.10. Surfactantes

Os surfactantes são os agentes ativos dos detergentes, sendo geralmente constituídos de alquilbenzeno sulfonatos — ABS (detergentes não biodegradáveis) ou de alquilbenzeno sulfonatos lineares — LAS, no caso de detergentes biodegradáveis.

Embora o LAS seja biodegradável aerobiamente, este não degrada em grau apreciável sob condições anaeróbias.

Tanto o ABS como o LAS provocam inibição da digestão anaeróbia a concentrações entre 600 e 900 mg/l⁽²⁴⁾.

6. FATORES RELATIVOS A OPERAÇÃO DO DIGESTOR

Mesmo quando todos os fatores que influenciam a digestão anaeróbia estão devidamente controlados, o processo pode não ocorrer satisfatoriamente, devido a falhas operacionais.

Esta situação se verifica, por exemplo, na partida (início de operação) dos digestores. Para uma partida adequada, é conveniente, antes de mais nada, preencher o digestor com a maior quantidade possível de lodos em digestão, ou na sua falta, com materiais que normalmente já conte-

nam bactérias anaeróbias (principalmente metanogênicas), convenientemente diluídos.

A alimentação dos digestores com o resíduo a ser digerido deve ser iniciada com pequenas cargas orgânicas, em relação à carga final prevista para o digestor; o aumento da carga orgânica aplicada deve ser efetuado lentamente, e somente quando o sistema mostrar que conseguiu digerir a carga que estava sendo anteriormente aplicada.

Após o digestor ter entrado em operação normal, deve-se tentar evitar, ou combater, alterações nas condições normais do ambiente e sobrecargas orgânica, hidráulica ou tóxica (ver item 2.1), através de determinações e controles de vazões, concentrações de matéria orgânica, compostos tóxicos compatíveis com o resíduo a ser digerido, temperatura, pH, ácidos voláteis, nitrogênio amoniacal, alcalinidade, carbono, nitrogênio total, fósforo total e volume e composição dos gases produzidos. Se o resíduo é bem caracterizado e não sofre variações significativas no decorrer do tempo, muitas destas determinações podem ser evitadas, ou efetuadas apenas eventualmente.

Vazamentos dos gases produzidos devem ser sempre verificados, pois podem levar a conclusões enganosas de que o processo não está funcionando adequadamente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. EASTMAN, J. A. & FERGUSON, J. F. — "Solubilization of Particulate Organic Carbon During the Acid Phase of Anaerobic Digestion". *Journal W. P. C. F., Washington* 53 (3): 352-366, mar. 1981.

2. McCARTY, P. L. — "Anaerobic Waste Treatment Fundamentals — Part Two: Environmental Requirements and Control". **Public Works**, 123-126, oct. 1964.
3. SNELLING, D. P. — "Resurrecting the Dead Anaerobic Digester". **Water & Sewage Works**, 126: 66-68, 1979.
4. SOUZA, Marcos E. — "Influência Simultânea de Elevadas Concentrações de Metais Pesados e Cianetos na Digestão Anaeróbia de Lodos de Esgotos". São Paulo, Escola Politécnica da USP, 1982. 199 págs. (Dissertação de Mestrado).
5. McCARTY, P. L. — "Anaerobic Waste Treatment Fundamentals — Part One: Chemistry and Microbiology". **Public Works**, 107-112, sept. 1964.
6. MIGNONE, N. A. — **Anaerobic Digestion of Municipal Wastewater Sludges**. U. S. Environmental Protection Agency — Environmental Information Center — Cincinnati, Ohio 45268, mar. 1978. 49 págs.
7. McCARTY, P. L. & McKINNEY, R. E. — "Volatile Acid Toxicity in anaerobic Digestion". **Journal W. P. C. F.**, Washington 33 (3): 223-232, 1961.
8. DE LA TORRE, I. & GOMA, G. — "Characterization of Anaerobic Microbial Culture with High Acidogenic Activity". **Biotechnology and Bioengineering**, New York 23: 185-199, 1981.
9. ANDREWS, J. F. — "Dynamic Model of the Anaerobic Digestion Process". **J. San. Eng. Div. — ASCE**. EUA 95: 95-116, 1969.
10. McCARTY, P. L. & BROSSEAU, M. H. — "Effect of High Concentrations of Individual Volatile Acids on Anaerobic Treatment", págs. 283-296. Proceedings 18 th Purdue Industrial Waste Conference, 1963.
11. YANG, J. et alii — "The Response of Methane Fermentation to Cyanide and Chloroform". **Progr. Wat. Tech.**, Toronto 12: 977-989. IAWPR/Pergamon Press Ltda. — 1980.
12. NEUFELD, R. D. et alii — "Anaerobic Phenol Biokinetics" **Journal W. P. C. F.**, Washington 52 (9): 2367-2377, Sept. 1980.
13. KHAN, K. A.; SUIDAN, M. T.; CROSS, W. H. — "Anaerobic Activated Carbon Filter for the Treatment of Phenol-Bearing Wastewater". **Journal W. P. C. F.**, Washington 53 (10): 1519-1532, oct. 1981.
14. McCARTY, P. L. — "Anaerobic Waste Treatment Fundamentals — Part Three: Toxic Materials and Their Control". **Public Works**, 91-94, nov. 1964.
15. LAWRENCE, A. W. & McCARTY, P. L. — "The Role of Sulfide in Preventing Heavy Metal Toxicity in Anaerobic Treatment". **Journal W. P. C. F.**, Washington 37 (3): 392-406, mar. 1965.
16. MOSEY, F. E. & HUGHES, D. A. — "The Toxicity of Heavy Metal Ions to Anaerobic Digestion". **Water Pollution Control**, London 74 (1): 18-39, 1975.
17. MOSEY, F. E. — "The Toxicity of Cadmium to Anaerobic Digestion: Its Modification by Inorganic Anions". **Water Pollution Control**, London 70 (4). 584-598, 1971.
18. MOSEY, F. E. — "Assessment of the Maximum Concentration of Heavy Metal in Crude Sewage which will not Inhibit the Anaerobic Digestion of Sludge". **Water Pollution Control**, London 75 (1): 10-20, 1976.
19. LINGLE, J. W. & HERMANN, E. R. — "Mercury in Anaerobic Sludge Digestion". **Journal W. P. C. F.**, Washington 47 (3): 466-471, mar. 1975.
20. McCARTY, P. L. & McKINNEY, R. E. — "Salt Toxicity in Anaerobic Digestion". **Journal W. P. C. F.**, Washington 33 (4): 399-415, apr. 1961.
21. van VELSEN, A. F. M. — "Adaptation of Methanogenic Sludge to High Ammonia-Nitrogen Concentrations". **Water Research**, Grã-Bretanha 13 (10): 995-999, oct. 1979.
22. FIELDS, M. & AGARDY, F. J. — "Oxygen Toxicity in Digesters" — págs. 284-293. Proceedings 26 th. Purdue Industrial Waste Conference, 1971.
23. KHAN, A. W. & TROTTIER, T. M. — "Effect of Sulfur-Containing Compounds on Anaerobic Degradation of Cellulose to Methane by Mixed Cultures Obtained from Sewage Sludge". **Applied and Environmental Microbiology**, E.U.A. 35 (6): 1027-1034, june 1978.
24. KLEIN, S. A. — "Monitoring for LAS in Northern California Sludge Digesters". SERL Report n.º 69-9, University of California-Berkeley, dec. 1969, 36 págs.